

(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2012-512195

(P2012-512195A)

(43) 公表日 平成24年5月31日(2012.5.31)

(51) Int.Cl.
C07F 9/38 (2006.01)F I
C O 7 F 9/38テーマコード (参考)
4 H O 5 O

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 56 頁)

(21) 出願番号 特願2011-541122 (P2011-541122)
 (86) (22) 出願日 平成21年10月6日 (2009.10.6)
 (85) 翻訳文提出日 平成23年7月5日 (2011.7.5)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2009/007142
 (87) 国際公開番号 W02010/069418
 (87) 国際公開日 平成22年6月24日 (2010.6.24)
 (31) 優先権主張番号 102008063668.1
 (32) 優先日 平成20年12月18日 (2008.12.18)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

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

最終頁に続く

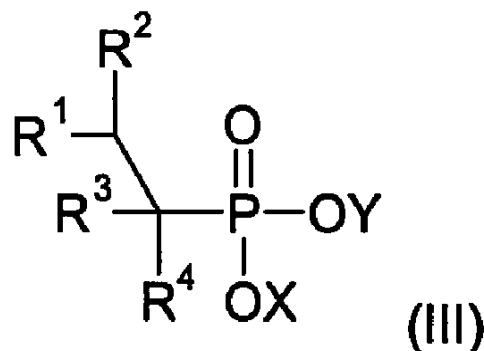
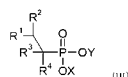
(54) 【発明の名称】 アルキル亜ホスホン酸の酸化を用いたアルキルホスホン酸、アルキルホスホン酸エステル、アルキルホスホン酸塩の製造方法およびそれらの使用

(57) 【要約】

本発明は、アルキルホスホン酸、アルキルホスホン酸エステル、およびアルキルホスホン酸塩を製造する方法であって、

a) ホスフィン酸源 (I) をオレフィン (IV) と、触媒Aの存在下で、アルキル亜ホスホン酸、その塩またはエステル (II) に転化し、
 b) それにより生じたアルキル亜ホスホン酸、その塩またはエステル (II) を、酸化剤でもって、または酸化剤および水でもって、または触媒Bの存在下で酸素および水でもって、アルキルホスホン酸誘導体 (III) に転化することを特徴とする、上記方法に関する。

【化1】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、同一または異なっていて、そして相互に独立して、 H 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ -アルキル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ -アリール、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ -アラールキル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ -アルキルアリール等であり、そ

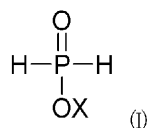
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルキルホスホン酸、アルキルホスホン酸エステル、およびアルキルホスホン酸塩を製造する方法であって、

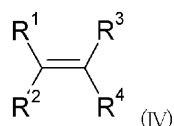
a) ホスフィン酸源 (I) をオレフィン (IV) と、触媒 A の存在下で、アルキル亜ホスホン酸、その塩またはエステル (II) に転化し、

【化 1】

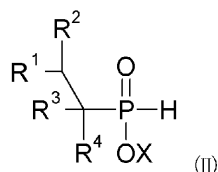


10

【化 2】



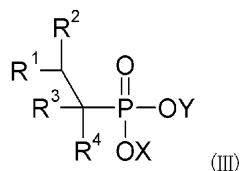
【化 3】



20

b) それにより生じたアルキル亜ホスホン酸、その塩またはエステル (II) を、酸化剤をもって、または酸化剤および水をもって、または触媒 B の存在下で酸素および水をもって、アルキルホスホン酸誘導体 (III) に転化することを特徴とする、上記方法。

【化 4】



30

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、同一または異なっていて、そして相互に独立して、 H 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ -アルキル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ -アリール、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ -アラルキル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ -アルキルアリール、 CN 、 CHO 、 $\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN}$ 、 $\text{CH}(\text{OH})\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ 、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、 $(\text{CH}_2)_m\text{SiMe}_3$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{R}^5$ 、 $(\text{CH}_2)_m\text{C}(\text{O})\text{R}^5$ 、 $\text{CH}=\text{CHR}^5$ 、および／または $\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{R}^5$ を意味し、そして R^5 は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ -アルキルまたは $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ -アリールを示し、そして m は、0～10の整数を意味し、そして X および Y は、同一または異なっていて、そして相互に独立して、 H 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ -アルキル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ -アリール、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ -アラルキル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ -アルキルアリール、 $(\text{CH}_2)_k\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $(\text{CH}_2)_k\text{O}(\text{CH}_2)_k\text{H}$ 、 $(\text{CH}_2)_k-\text{CH}(\text{OH})-(\text{CH}_2)_k\text{H}$ 、 $(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_k\text{H}$ 、 $(\text{CH}_2-\text{C}[\text{CH}_3]\text{HO})_k\text{H}$ 、 $(\text{CH}_2-\text{C}[\text{CH}_3]\text{HO})_k(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_k\text{H}$ 、 $(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_k(\text{CH}_2-\text{C}[\text{CH}_3]\text{HO})\text{H}$ 、 $(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_k$ -アルキル、 $(\text{CH}_2-\text{C}[\text{CH}_3]\text{HO})_k$ -アルキル、 $(\text{CH}_2-\text{C}[\text{CH}_3]\text{HO})_k(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_k$ -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、 $(\text{CH}_2)_k-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_k\text{H}$ 、 $(\text{CH}_2)_k\text{NH}_2$ 、および／または $(\text{CH}_2)_k\text{N}[(\text{CH}_2)_k\text{H}]_2$ を示し、ここで、 k は0～10の整数を意味し、および／または、

40

50

Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Fe、Zr、Zn、Ce、Bi、Sr、Mn、Cu、Ni、Li、Na、K、および／またはプロトン化窒素塩基を示し、そして触媒AおよびBは、遷移金属および／または遷移金属化合物および／または一つの遷移金属および／または一つの遷移金属化合物および少なくとも一つの配位子から構成された触媒系である。)

【請求項2】

工程b)にしたがって得られる前記アルキルホスホン酸、その塩またはそのエステル(III)を、引き続く工程c)において、Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Fe、Zr、Zn、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na、Kの金属化合物および／またはプロトン化窒素塩基でもって、これらの金属の対応するアルキルホスホン酸塩(III)および／または窒素化合物に転化することを特徴とする、請求項1に記載の方法。

10

【請求項3】

工程a)にしたがって得られる前記アルキル亜ホスホン酸、その塩またはそのエステル(II)、および／または、工程b)にしたがって得られる前記アルキルホスホン酸、その塩またはそのエステル(III)、および／または、それぞれ結果として生じるそれらの反応溶液を、アルキレン酸化物またはアルコールM-OHおよび／またはM'-OHでエステル化し、そしてそれぞれ生じるアルキル亜ホスホン酸エステル(II)および／またはアルキルホスホン酸エステル(III)を、さらなる反応工程b)またはc)に供することを特徴とする、請求項1に記載の方法。

20

【請求項4】

前記基C₆～C₁₈-アリール、C₆～C₁₈-アラルキル、およびC₆～C₁₈-アルキルアリールが、SO₃X₂、C(O)CH₃、OH、CH₂OH、CH₃SO₃X₂、PO₃X₂、NH₂、NO₂、OCH₃、SHおよび／またはOC(O)CH₃で置換されていることを特徴とする、請求項1～3のいずれか一つに記載の方法。

【請求項5】

R¹、R²、R³、R⁴が、同一または異なっていて、そして相互に独立して、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／またはフェニルを意味することを特徴とする、請求項1～4のいずれか一つに記載の方法。

30

【請求項6】

XおよびYが、同一または異なっていて、そしてそれぞれが、H、Li、Na、K、Ca、Mg、Al、Zn、Ti、Fe、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、tert.-ブチル、フェニル、エチレングリコール、プロピルグリコール、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、アリールおよび／またはグリセリンを意味することを特徴とする、請求項1～5のいずれか一つに記載の方法。

【請求項7】

前記遷移金属および／または前記遷移金属化合物が、第1亜族、第7亜族および第8亜族由来のものであることを特徴とする、請求項1～6のいずれか一つに記載の方法。

【請求項8】

前記遷移金属および／または前記遷移金属化合物が、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、ルテニウムおよび／または金であることを特徴とする、請求項1～7のいずれか一つに記載の方法。

40

【請求項9】

前記酸化剤が、過マンガン酸カリウム、二酸化マンガン(Braunstein)、三酸化クロム、重クロム酸カリウム、重クロム酸ピリジン、クロロクロム酸ピリジン、コリンズ試薬、ジョーンズ試薬、コーリー-ギルマン-ガーネム試薬、デスマーチン-ペルヨージナン、o-ヨードキシ安息香酸、四酸化ルテニウム、二酸化ルテニウム、テトラ-n-プロピル-ペルルテナート、三塩化ルテニウム／過ヨウ素酸ナトリウム、二酸化ルテニウム／過ヨウ素酸ナトリウム、塩素、次亜塩素酸塩、過酸および／またはペルオキシ化

50

合物であることを特徴とする、請求項 1～8 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 10】

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直鎖状または分枝状の、飽和されたおよび飽和されていない一価の有機アルコールであり、そして一般式 $M'-OH$ のアルコールが、 $C_1 \sim C_{18}$ の炭素鎖長を有する直鎖状または分枝状の、飽和されたおよび飽和されていない多価有機アルコールであることを特徴とする、請求項 1～10 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 11】

請求項 1～10 のいずれか一つにしたがって製造されたアルキルホスホン酸、アルキルホスホン酸エステル、およびアルキルホスホン酸の塩の、さらに別の合成のための中間生成物としての使用、バインダーとしての使用、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反応時の架橋剤または促進剤としての使用、ポリマー安定剤としての使用、植物保護薬剤としての使用、ヒトおよび動物用の治療薬または治療薬における添加剤としての使用、金属イオン封鎖剤としての使用、鉱油添加剤としての使用、防食剤としての使用、酸補足剤としての使用、消炎剤としての使用、洗剤およびクリーニング剤用途における使用、ならびにエレクトロニクス用途における使用。

10

【請求項 12】

請求項 1～10 のいずれか一つにしたがって製造されたアルキルホスホン酸塩 (III) の、一つのポリマー中における“典型的酸捕捉剤”での、そして該ポリマーに基づいて 0.0001～5 重量%の割合での、酸捕捉剤としての使用。

20

【請求項 13】

請求項 1～10 のいずれか一つにしたがって製造されたアルキルホスホン酸塩 (III) および該アルキルホスホン酸塩 (III) の混合物の、一つのポリマー中における“典型的酸捕捉剤”での、そして該ポリマーに基づいて 0.0001～5 重量%の割合での、酸捕捉剤としての使用。

【請求項 14】

請求項 1～10 のいずれか一つにしたがって製造されたアルキルホスホン酸／アルキルホスホン酸エステル／アルキルホスホン酸塩 (III) の、難燃化された熱可塑性または熱硬化性の成形体および成形材料、成形フィルム、成形糸、および成形繊維中における、該アルキルホスホン酸／アルキルホスホン酸エステル／アルキルホスホン酸塩 (III) を 5～30 重量%、ポリマーまたはその混合物を 5～80 重量%、添加剤を 5～40 重量%およびフィラーを 5～40 重量%の割合での使用であり、その際、成分の合計は 100 重量%である、上記の使用。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アルキル亜ホスホン酸の酸化を用いたアルキルホスホン酸、アルキルホスホン酸エステルおよびアルキルホスホン酸塩の製造方法、およびその使用に関する。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0002】

これまで、経済的におよび大規模に使用でき、そして特に、高い空／時収率を可能にする、アルキルホスホン酸、アルキルホスホン酸エステル、およびアルキルホスホン酸塩の製造方法がなかった。出発材料として妨げとなるハロゲン化合物類を用いなくとも十分に効率的な方法も、そしてその上最終生成物が、容易に得られる、あるいは単離できる、または目的にかなった反応条件（例えば、エステル交換など）下で、目指す通りかつ所望通りに製造できる方法もまたなかった。

【課題を解決するための手段】

【0003】

本発明の課題は、

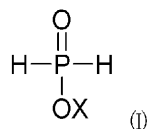
50

アルキルホスホン酸、アルキルホスホン酸エステル、およびアルキルホスホン酸塩を製造する方法であって、

a) ホスフィン酸源 (I) をオレフィン (IV) と、触媒 A の存在下で、アルキル亜ホスホン酸、その塩またはエステル (II) に転化し、そして

【0004】

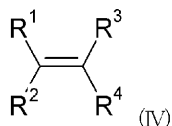
【化1】



10

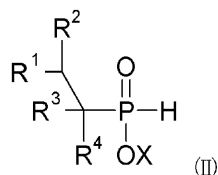
【0005】

【化2】



【0006】

【化3】



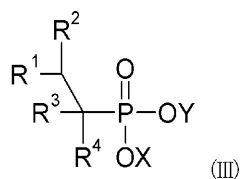
20

【0007】

b) それにより生じたアルキル亜ホスホン酸、その塩またはエステル (II) を、酸化剤をもって、または酸化剤および水をもって、または触媒 B の存在下で酸素および水をもって、アルキルホスホン酸誘導体 (III) に転化することを特徴とする、上記方法によって解決される。

【0008】

【化4】



30

【0009】

式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、同一または異なっていて、そして相互に独立して、 H 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ -アルキル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ -アリール、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ -アラルキル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ -アルキルアリール、 CN 、 CHO 、 $\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN}$ 、 $\text{CH}(\text{OH})\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ 、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、 $(\text{CH}_2)_m\text{SiMe}_3$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{R}^5$ 、 $(\text{CH}_2)_m\text{C}(\text{O})\text{R}^5$ 、 $\text{CH}=\text{CHR}^5$ 、および/または $\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{R}^5$ を意味し、そして R^5 は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ -アルキルまたは $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ -アリールを示し、そして m は $0 \sim 10$ の整数を意味し、そして X および Y は、同一または異なっていて、そして相互に独立して、 H 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ -アルキル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ -アリール、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ -アラルキル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ -アルキルアリール、 $(\text{CH}_2)_k\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $(\text{CH}_2)_k\text{O}(\text{CH}_2)_k\text{H}$ 、 $(\text{CH}_2)_k-\text{CH}(\text{OH})-(\text{CH}_2)_k\text{H}$ 、 $(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_k\text{H}$ 、 $(\text{CH}_2-\text{C}[\text{CH}_3]\text{HO})_k\text{H}$ 、 $(\text{CH}_2-\text{C}[\text{CH}_3]\text{HO})_k(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_k\text{H}$ 、 $(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_k(\text{CH}$

40

50

$_2 - C [CH_3] HO) H$ 、 $(CH_2 - CH_2 O)_k$ - アルキル、 $(CH_2 - C [CH_3] HO)_k$ - アルキル、 $(CH_2 - C [CH_3] HO)_k (CH_2 - CH_2 O)_k$ - アルキル、 $(CH_2 - CH_2 O)_k (CH_2 - C [CH_3] HO) O$ - アルキル、 $(CH_2)_k - CH = CH (CH_2)_k H$ 、 $(CH_2)_k NH_2$ 、および／または $(CH_2)_k N [(CH_2)_k H]_2$ を示し、ここで、 k は 0 ～ 10 の整数を意味し、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、および／またはプロトン化窒素塩基を示し、そして触媒 A および B は、遷移金属および／または遷移金属化合物および／または一つの遷移金属および／または一つの遷移金属化合物および少なくとも一つの配位子から構成された触媒系である。

10

【0010】

工程 b) に従って得られるアルキルホスホン酸、アルキルホスホン酸塩、またはアルキルホスホン酸エステル (I I I) は、引き続き工程 c) において、これを、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でもって、対応するアルキルホスホン酸塩 (I I I) および／または窒素化合物に転化するのが好ましい。

工程 b) にしたがって得られるアルキルホスホン酸、アルキルホスホン酸塩、またはアルキルホスホン酸エステル (I I I) は、引き続き工程 c) において、これを、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を用いて、これらの金属の相応のアルキルホスホン酸塩 (I I I) および／または窒素化合物に変換することが好ましい。

20

【0011】

工程 a) に従って得られるアルキル亜ホスホン酸、その塩またはエステル (I I)、および／または、工程 b) に従って得られるエチレンジアルキルホスホン酸、その塩、またはエステル (I I I)、および／または、それぞれ結果として生じるそれらの反応液は、酸化アルキレンまたはアルコールの $M - OH$ および／または $M' - OH$ でもってエステル化され、そしてそれぞれ生じるアルキル亜ホスホン酸エステル (I I) および／またはアルキルホスホン酸エステル (I I I) を、さらなる反応工程 b) または c) に供することが好ましい。

30

【0012】

基 $C_6 \sim C_{18}$ - アリール、 $C_6 \sim C_{18}$ - アラルキル、および $C_6 \sim C_{18}$ - アルキルアリールは、 $SO_3 X_2$ 、 $-C(O)CH_3$ 、 OH 、 CH_2OH 、 $CH_3SO_3 X_2$ 、 $PO_3 X_2$ 、 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が好ましい。

【0013】

好ましくは、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は同じであるか、または異なっており、相互に独立して、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／またはフェニルを意味する。

【0014】

好ましくは、X および Y は、同一又は異なっていて、それぞれが、H、Li、Na、K、Ca、Mg、Al、Zn、Ti、Fe、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 $tert$ -ブチル、フェニル、エチレングリコール、プロピルグリコール、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、アリールおよび／またはグリセリンを意味する。

40

【0015】

$m = 1 \sim 10$ および $k = 2 \sim 10$ であることが好ましい。

【0016】

触媒系 A および B はそれぞれ、基 $C_6 \sim C_{18}$ - アリール、 $C_6 \sim C_{18}$ - アラルキル、および $C_6 \sim C_{18}$ - アルキルアリールは、 $SO_3 X_2$ 、 $-C(O)CH_3$ 、 OH 、C

50

H_2OH 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{X}_2$ 、 PO_3X_2 、 NH_2 、 NO_2 、 OCH_3 、 SH 、および／または $\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$ で置換されていることが好ましい。

【0017】

遷移金属および／または遷移金属化合物は、第7亜族および第8族（*der siebten und achten Nebengruppe*）由来のものであることが好ましい。

【0018】

遷移金属および／または遷移金属化合物は、ロジウム、ニッケル、白金、ルテニウムおよび／または金であることが好ましい。

【0019】

酸化剤は、好ましくは、過マンガン酸カリウム、二酸化マンガン、三酸化クロム、重クロム酸カリウム、重クロム酸ピリジン、クロロクロム酸ピリジン、コリンズ試薬、ジョーンズ試薬、コーリー・ギルマン・ガーネム（*Ganem*）試薬、デスーマーチン・ペルヨージナン、 α -ヨードキシ安息香酸、四酸化ルテニウム、二酸化ルテニウム、テトラ- n -プロピル-ペルルテネート、三塩化ルテニウム／過ヨウ素酸ナトリウム、二酸化ルテニウム／過ヨウ素酸ナトリウム、塩素、次亜塩素酸塩、過酸および／またはペルオキシ化合物である。

【0020】

一般式 $\text{M}-\text{OH}$ のアルコールは、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ の炭素鎖長を有する直鎖状または分枝状の、飽和および不飽和の一価有機アルコールであり、一般式 $\text{M}'-\text{OH}$ のアルコールは、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ の炭素鎖長を有する直鎖状または分枝状の、飽和および不飽和の多価有機アルコールであることが好ましい。

【0021】

本発明はまた、請求項1～10のいずれか一つにしたがって製造されるアルキルホスホン酸、アルキルホスホン酸エステル、およびアルキルホスホン酸塩（*III*）の、さらに別の合成のための中間生成物としての使用、結合剤としての使用、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反応時の架橋剤もしくは促進剤としての使用、ポリマー安定剤としての使用、植物保護薬剤としての使用、ヒトおよび動物用の治療薬または治療薬添加剤としての使用、金属イオン封鎖剤としての使用、鉱油添加剤としての使用、防食剤としての使用、酸捕捉剤としての使用、消炎剤としての使用、洗剤およびクリーニング剤用途における使用、ならびにエレクトロニクス用途における使用にも関する。

【0022】

本発明はまた、請求項1～10のいずれか一つにしたがって製造されたアルキルホスホン酸塩（*III*）の、0.0001～5重量%、好ましくは0.01～2重量%、より好ましくは0.025～1重量%、特に好ましくは0.05～0.5重量%の量でポリマー中に含有される酸捕捉剤としての使用にも関し、それぞれの量はポリマーに基づいている。

【0023】

本発明は、同様に、請求項1～10のいずれか一つにしたがって製造されたアルキルホスホン酸塩（*III*）の、“典型的酸捕捉剤”との混合物の形態で、0.0001～5重量%、好ましくは0.01～2重量%、より好ましくは0.025～1重量%、特に好ましくは0.05～0.5重量%の該混合物量でポリマー中に含有される酸捕捉剤としての使用にも関し、それぞれの量はポリマーに基づいている。

【0024】

本発明は、同様に、請求項1～10のいずれか一つにしたがって製造されたアルキルホスホン酸／アルキルホスホン酸エステル／アルキルホスホン酸塩（*III*）を5～30重量%、ポリマーまたはその混合物を5～80重量%、添加剤を5～40重量%、およびフィラーを5～40重量%を含有する難燃化された熱可塑性または熱硬化性成形体、および成形材料、成形フィルム、成形糸、および成形繊維における使用にも関する。

【0025】

上述した反応の全ては、段階的に遂行することもでき、同様に、様々な処理工程でその都度結果として生じる反応液を使用することもできる。

【0026】

工程b)によるアルキルホスホン酸(III)がエステルである場合は、遊離アルキルホスホン酸またはその塩を得るために、酸性またはアルカリ性加水分解を行うことができるのが好ましい。

【0027】

アルキルホスホン酸は、好ましくは、エチルホスホン酸、プロピルホスホン酸、i-プロピルホスホン酸、ブチルホスホン酸、sec-ブチルホスホン酸、i-ブチルホスホン酸、ペンチルホスホン酸、ヘキシルホスホン酸、ヘプチルホスホン酸、オクチルホスホン酸、デシルホスホン酸、ドデシルホスホン酸、ヘキサデシルホスホン酸、ヘプタデシルホスホン酸、オクタデシルホスホン酸および/またはエイコシルホスホン酸である。

【0028】

アルキルホスホン酸エステルは、好ましくは、前述のアルキルホスホン酸またはその混合物の、モノプロピオン酸エステルまたはジプロピオン酸エステル、メチルエステル、エチルエステル；i-プロピルエステル；ブチルエステル、フェニルエステル；2-ヒドロキシエチルエステル、2-ヒドロキシプロピルエステル、3-ヒドロキシプロピルエステル、4-ヒドロキシブチルエステル、および/または2,3-ジヒドロキシプロピルエステルであることが好ましい。

【0029】

アルキルホスホン酸塩は、上述のアルキルホスホン酸またはアルキルホスホン酸エステルの、ナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、バリウム塩、アルミニウム(III)塩、セリウム(III)塩、チタン(IV)塩および/または亜鉛(II)塩であることが好ましい。

【0030】

触媒Aの遷移金属は、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、白金のような、第7亜族および第8族の元素(より最新の命名法によれば、7族、8族、9族または10族の金属)であることが好ましい。

【0031】

遷移金属および遷移金属化合物の源としてそれらの金属を使用することが好ましい。適切な塩は、アニオンの、フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物、フッ素酸塩、塩素酸塩、臭素酸塩、ヨウ素酸塩、亜フッ素酸塩、亜塩素酸塩、亜臭素酸塩、亜ヨウ素酸塩、次亜フッ素酸塩、次亜塩素酸塩、次亜臭素酸塩、次亜ヨウ素酸塩、過フッ素酸塩、過塩素酸塩、過臭素酸塩、過ヨウ素酸塩、シアン化物、シアン酸塩、硝酸塩、窒化物、亜硝酸塩、酸化物、水酸化物、ホウ酸塩、硫酸塩、亜硫酸塩、硫化物、過硫酸塩、チオ硫酸塩、スルファミン酸塩、リン酸塩、亜リン酸塩、次亜リン酸塩、リン化物、炭酸塩、および、例えばメタンスルホン酸塩、クロロスルホン酸塩、フルオロスルホン酸塩、トリフルオロメタンスルホン酸塩、ベンゼンスルホン酸塩、ナフチルスルホン酸塩、トルエンスルホン酸塩、t-ブチルスルホン酸塩、2-ヒドロキシプロパンスルホン酸塩などのスルホン酸塩のような鉱酸類の塩、およびスルホン化されたイオン交換体樹脂；および/または、例えばアセチルアセトン酸塩、および、例えばトリフルオロアセテート、トリクロロアセテートのような20個までの炭素原子を有するハロゲン化カルボン酸を含む、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、およびクエン酸塩などの20個までの炭素原子を有するカルボン酸の塩などの有機塩である。

【0032】

遷移金属および遷移金属化合物のさらに別の源は、テトラフェニルボレートアニオンおよびハロゲン化テトラフェニルボレートアニオンを持つ、遷移金属の塩、例えばパーフルオロフェニルボレートである。

【0033】

適切な塩には、同様に、一つまたは複数の遷移金属イオン、および相互に独立して、一つまたは複数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、および有機ホスホニウムイオン、および相互に独立して、一つまたは複数の上記のアニオンからなる、複塩および錯塩が含まれる。適切な複塩は、例えば、ヘキサクロロパラジウム酸アンモニウムおよびテトラクロロパラジウム酸アンモニウムである。

【0034】

遷移金属の源の一つは、元素としての遷移金属、および／または、ゼロ価状態にある遷移金属化合物であることが好ましい。

【0035】

遷移金属は、金属として、またはさらに別の金属との合金として使用されることが好ましく、その際、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、白金および／または金が好ましい。

【0036】

その際には、使用される合金の遷移金属含有率は45～99.95重量%であることが好ましい。

【0037】

好ましくは、遷移金属はマイクロ分散物（粒径0.1mm～100μm）で使用される。

【0038】

遷移金属は、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）、珪藻土のような金属酸化物上、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のような金属炭酸塩上、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のような金属硫酸塩上、例えばリン酸アルミニウム、リン酸バナジウムのような金属リン酸塩上、例えば炭化ケイ素のような金属炭化物上、例えばアルミン酸カルシウムのような金属アルミン酸塩上、例えばケイ酸アルミニウム、チョーク、ゼオライト、ベントナイト、モンモリロナイト、ヘクトライトのような金属シリケート上、例えばSiliaBond（登録商標）、Quadrasil（商標）のような、官能基化されたシリケート、機能性シリカゲル上、例えばDelloxan（登録商標）のような官能基化されたポリシロキサン上、金属窒化物上、石炭、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、ハイドロタルサイト、ヘテロポリアニオン上、官能基化されたおよび官能基化されていない、セルロース、キトサン、ケラチン、ヘテロポリアニオン上、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）のようなイオン交換体上、例えばChellex（登録商標）、Quadrapure（商標）、Smopex（登録商標）、PolyOrgs（登録商標）のような官能基化ポリマー上、ポリマー固定化ホスファン、ホスファン酸化物、ホスフィン酸塩、ホスホン酸塩、リン酸塩、アミン、アンモニウム塩、アミド、チオアミド、尿素、チオ尿素、トリアジン、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、チオール、チオールエーテル、チオールエステル、アルコール、アルコキシド、エーテル、エステル、カルボン酸、アセテート、アセタール、ペプチド、ヘタレン、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上に担持させた状態で使用するのが好ましい。

【0039】

これらの錯化合物も、同様に、金属塩および／または遷移金属の適切な源である。金属塩および／または遷移金属の錯化合物は、複数の金属塩または遷移金属、および一つまたは複数の錯化剤から一緒に生じる。適切な錯化剤は、例えば、オレフィン、ジオレフィン、ニトリル、ジニトリル、一酸化炭素、ホスフィン、ジホスフィン、亜リン酸塩、ジ亜リン酸塩、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／または遷移金属の適切な錯化合物は、上記担持材料上に担持され

10

20

30

40

50

たものであることができる。

【0040】

上記の担持される遷移金属の含有率は、担体材料の全質量に基づいて、0.01～20重量%、好ましくは0.1～10重量%、特に0.2～5重量%であることが好ましい。

【0041】

遷移金属および遷移金属化合物の適切な源は、例えば、パラジウム、白金、ニッケル、ロジウム；アルミナ上、シリカ上、炭酸バリウム上、硫酸バリウム上、炭酸カルシウム上、炭酸ストロンチウム上、石炭上、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-金合金、アルミニウム-ニッケル合金、鉄-ニッケル合金、ランタノイド-ニッケル合金、ジルコニウム-ニッケル合金、白金-イリジウム合金、白金-ロジウム合金；Raney（登録商標）-ニッケル、ニッケル-亜鉛-鉄酸化物；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）クロム酸化物、パラジウム（II）コバルト酸化物、パラジウム（II）炭酸水酸化物、シクロヘキサン酪酸パラジウム（II）、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-オクタブトキシ-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）、2-エチルヘキサン酸パラジウム（II）、アセチルアセトン酸パラジウム（II）、ヘキサフルオロアセチルアセトン酸パラジウム（II）、テトラフルオロホウ酸パラジウム（II）、チオ硫酸パラジウム（II）、トリフルオロ酢酸パラジウム（II）、フタロシアニントラスルホン酸パラジウム（II）テトラナトリウム塩、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）、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）ブタン錯体、1, 3-ビス（ジフェニルホスフィノ）プロパン錯体、2-(2'-tert-ブチルホスフィン)ビフェニル錯体、アセトニトリル錯体、ベンゾニトリル錯体、エチレンジアミン錯体、クロロホルム錯体、1, 2-ビス（フェニルスルフィニル）エタン錯体、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）錯体、2'-(ジメチルアミノ)-2-ビフェニル錯体、ジノルボルニルホスフィン錯体、2-(ジメチルアミノメチル)フェロセン錯体、アリル錯体、ビス（ジフェニルホスフィノ）ブタン錯体、（N-スクシンイミジル）ビス（トリフェニルホスフィン）錯体、ジメチルフェニルホスフィン錯体、メチルジフェニルホスフィン錯体、1, 10-フェナントロリン錯体、1, 5-シクロオクタジエン錯体、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン錯体、トリフェニルホスフィン錯体、トリ-ortho-トリルホスフィン錯体、トリシクロヘキシルホスフィン錯体、トリブチルホスフィン錯体、トリエチルホスフィン錯体、2, 2'-ビス（ジフェニルホスフィノ）-1, 1'-ビナフチル錯体、1, 3-ビス（2, 6-ジイソプロピル

10

20

30

40

50

フェニル) イミダゾール-2-イリデン錯体、1, 3-ビス(メシチル) イミダゾール-2-イリデン錯体、1, 1'-ビス(ジフェニル-ホスフィノ) フェロセン錯体、1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ) エタン錯体、N-メチルイミダゾール錯体、2, 2'-ビピリジン錯体、(ビシクロ[2. 2. 1]-ヘプター-2, 5-ジエン) 錯体、ビス(tert-ブチル(4-ジメチル-アミノフェニル) ホスフィン) 錯体、ビス(tert-ブチルイソシアニド)、2-メトキシエチルエーテル錯体、エチレングリコールジメチルエーテル錯体、1, 2-ジメトキシエタン錯体、ビス(1, 3-ジアミノ-2-プロパノール) 錯体、ビス(N, N-ジエチルエチレンジアミン) 錯体、1, 2-ジアミノシクロヘキサン錯体、ピリジン錯体、2, 2': 6', 2''-テルピリジン錯体、ジエチルスルフィド錯体、エチレン錯体、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)クロム酸化物、ニッケル(II)コバルト酸化物、ニッケル(II)炭酸水酸化物、シクロヘキサン酪酸ニッケル(II)、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, 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-ヘプタンジオネート)、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)、2-エチルヘキサン酸ニッケル(II)、アセチルアセトン酸ニッケル(II)、ヘキサフルオロアセチルアセトン酸ニッケル(II)、テトラフルオロホウ酸ニッケル(II)、チオ硫酸ニッケル(II)、トリフルオロ酢酸ニッケル(II)、フタロシアニンテトラスルホン酸ニッケル(II)テトラナトリウム塩、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)、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)ブタン錯体、1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン錯体、2-(2'-ジ-tert-ブチルホスフィン)ピフェニル錯体、アセトニトリル錯体、ベンゾニトリル錯体、エチレンジアミン錯体、クロロホルム錯体、1, 2-ビス(フェニルスルフィニル)エタン錯体、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)錯体、2'-(ジメチルアミノ)-2-ビフェニル錯体、ジノルボルニルホスフィン錯体、2-(ジメチルアミノメチル)フェロセン錯体、アリル錯体、ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン錯体、(N-スクシンイミジル)ビス(トリフェニルホスフィン)錯体、ジメチルフェニルホスフィン錯体、メチルジフェニルホスフィン錯体、1, 10-フェナントロリン錯体、1, 5-シクロオクタジエン錯体、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン錯体、トリフェニルホスフィン錯体、トリ-ortho-トリルホスフィン錯体、トリシクロヘキシルホスフィン錯体、トリブチルホスフィン錯体、トリエチルホスフィン錯体、2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1, 1'-ビナフチル錯体、1, 3-ビス(2, 6-ジイソプロピルフェニル)イミダゾール-2-イリデン錯体、1, 3-ビス(メシチル)イミダゾール-2-イリデン錯体、1, 1'-ビス(ジフェニル-ホスフィノ)フェロセン錯体、1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン錯体、N-メチル

イミダゾール錯体、2, 2'-ビピリジン錯体、(ビシクロ [2. 2. 1] -ヘプター 2, 5-ジエン) 錯体、ビス (ジ-tert-ブチル (4-ジメチル-アミノフェニル) ホスフィン) 錯体、ビス (tert-ブチルイソシアニド)、2-メトキシエチルエーテル錯体、エチレングリコールジメチルエーテル錯体、1, 2-ジメトキシエタン錯体、ビス (1, 3-ジアミノ-2-プロパノール) 錯体、ビス (N, N-ジエチルエチレンジアミン) 錯体、1, 2-ジアミノシクロヘキサン錯体、ピリジン錯体、2, 2': 6', 2'-テルピリジン錯体、ジエチルスルフィド錯体、エチレン錯体、アミン錯体、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) クロム酸化物、白金 (I I) コバルト酸化物、白金 (I I) 炭酸水酸化物、シクロヘキサン酪酸白金 (I I)、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、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)、2-エチルヘキサン酸白金 (I I)、アセチルアセトン酸白金 (I I)、ヘキサフルオロアセチルアセトン酸白金 (I I)、テトラフルオロホウ酸白金 (I I)、チオ硫酸白金 (I I)、トリフルオロ酢酸白金 (I I)、フタロシアニントラスルホン酸白金 (I I) テトラナトリウム塩、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)、白金 (I I) 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタエチル-21H, 23H-ポルフィン、白金 (I I) 5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン、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-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) ブタン錯体、1, 3-ビス (ジフェニルホスフィノ) プロパン錯体、2-(2'-ジ-tert-ブチルホスフィン) ビフェニル錯体、アセトニトリル錯体、ベンゾニトリル錯体、エチレンジアミン錯体、クロホルム錯体、1, 2-ビス (フェニルスルフィニル) エタン錯体、1, 3-ビス (2, 6-ジイソプロ

10

20

30

ピルフェニル) イミダゾリデン) (3-クロロピリジル) 錯体、2'-(ジメチルアミノ)-2-ビフェニル錯体、ジノルボルニルホスフィン錯体、2-(ジメチルアミノメチル) フェロセン錯体、アリル錯体、ビス (ジフェニルホスフィノ) ブタン錯体、(N-スクシンイミジル) ビス (トリフェニルホスフィン) 錯体、ジメチルフェニルホスフィン錯体、メチルジフェニルホスフィン錯体、1, 10-フェナントロリン錯体、1, 5-シクロオクタジエン錯体、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン錯体、トリフェニルホスフィン錯体、トリ-ortho-トリルホスフィン錯体、トリシクロヘキシルホスフィン錯体、トリブチルホスフィン錯体、トリエチルホスフィン錯体、2, 2'-ビス (ジフェニルホスフィノ)-1, 1'-ビナフチル錯体、1, 3-ビス (2, 6-ジイソプロピルフェニル) イミダゾール-2-イリデン錯体、1, 3-ビス (メシチル) イミダゾール-2-イリデン錯体、1, 1'-ビス (ジフェニル-ホスフィノ) フェロセン錯体、1, 2-ビス (ジフェニルホスフィノ) エタン錯体、N-メチルイミダゾール錯体、2, 2'-ビピリジン錯体、(ビシクロ [2. 2. 1] -ヘプター 2, 5-ジエン) 錯体、ビス (ジ-tert-ブチル (4-ジメチル-アミノフェニル) ホスフィン) 錯体、ビス (tert

40

50

t. ーブチルイソシアニド)、2-メトキシエチルエーテル錯体、エチレングリコールジメチルエーテル錯体、1, 2-ジメトキシエタン錯体、ビス(1, 3-ジアミノ-2-プロパノール)錯体、ビス(N, N-ジエチルエチレンジアミン)錯体、1, 2-ジアミノシクロヘキサン錯体、ピリジン錯体、2, 2': 6', 2''-テルピリジン錯体、ジエチルスルフィド錯体、エチレン錯体、アミン錯体、塩化ロジウム、臭化ロジウム、ヨウ化ロジウム、フッ化ロジウム、水素化ロジウム、酸化ロジウム、過酸化ロジウム、シアン化ロジウム、硫酸ロジウム、硝酸ロジウム、リン化ロジウム、ホウ化ロジウム、ロジウムクロム酸化物、ロジウムコバルト酸化物、ロジウム炭酸水酸化物、シクロヘキサン酪酸ロジウム、水酸化ロジウム、モリブデン酸ロジウム、オクタン酸ロジウム、シュウ酸ロジウム、過塩素酸ロジウム、ロジウムフタロシアニン、ロジウム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、スルファミン酸ロジウム、過塩素酸ロジウム、チオシアン酸ロジウム、ロジウムビス(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、酢酸ロジウム、ステアリン酸ロジウム、2-エチルヘキサン酸ロジウム、アセチルアセトン酸ロジウム、ヘキサフルオロアセチルアセトン酸ロジウム、テトラフルオロホウ酸ロジウム、チオ硫酸ロジウム、トリフルオロ酢酸ロジウム、フタロシアニントラシルホン酸ロジウムテトラナトリウム塩、メチルロジウム、シクロペンタジエニルロジウム、メチルシクロペンタジエニルロジウム、エチルシクロペンタジエニルロジウム、ペンタメチルシクロペンタジエニルロジウム、ロジウム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5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン、ロジウムビス(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2, 9, 16, 23-テトラフェノキシ-29H, 31H-フタロシアニン、ロジウム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)ブタン錯体、1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン錯体、2-(2'-ジ-tert-ブチルホスフィン)ビフェニル錯体、アセトニトリル錯体、ベンゾニトリル錯体、エチレンジアミン錯体、クロロホルム錯体、1, 2-ビス(フェニルスルフィニル)エタン錯体、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)錯体、2'-(ジメチルアミノ)-2-ビフェニル錯体、ジノルボルニルホスフィン錯体、2-(ジメチルアミノメチル)フェロセン錯体、アリル錯体、ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン錯体、(N-スクシンイミジル)ビス(トリフェニルホスフィン)錯体、ジメチルフェニルホスフィン錯体、メチルジフェニルホスフィン錯体、1, 10-フェナントロリン錯体、1, 5-シクロオクタジエン錯体、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン錯体、トリフェニルホスフィン錯体、トリ-ortho-リルホスフィン錯体、トリシクロヘキシルホスフィン錯体、トリブチルホスフィン錯体、トリエチルホスフィン錯体、2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1, 1'-ビナフチル錯体、1, 3-ビス(2, 6-ジイソプロピルフェニル)イミダゾール-2-イリデン錯体、1, 3-ビス(メシチル)イミダゾール-2-イリデン錯体、1, 1'-ビス(ジフェニル-ホスフィノ)フェロセン錯体、1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン錯体、N-メチルイミダゾール錯体、2, 2'-ビピリジン錯体、(ビシクロ[2. 2. 1]-ヘプタ-2, 5-ジエン)錯体、ビス(ジ-tert-ブチル(4-ジメチルアミノフェニル)ホスフィン)錯体、ビス(tert. ーブチルイソシアニド)、2-メトキシエチルエーテル錯体、エチレングリコールジメチルエーテル錯体、1, 2-ジメトキシエタン錯体、ビス(1, 3-ジアミノ-2-プロパノール)錯体、ビス(N, N-ジエチルエチレンジアミン)錯体、1, 2-ジアミノシクロヘキサン錯体、ピリジン錯体、2, 2': 6', 2''-テルピリジン錯体、ジエチルスルフィド錯体、エチレン錯体、アミン錯体; ヘキサクロロパラジウム酸(IV)カリウム、ヘキサクロロパラジウム酸(IV)ナトリウム、ヘキサクロロパラジウム酸(IV)アンモニウム、テトラクロロパラジウム酸(II)カリウム、テトラクロロパラジウム酸(II)ナトリウム、テトラクロロ

10

20

30

40

50

パラジウム酸 (I I) アンモニウム、プロモ (トリート 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) クロリドダイマー、ビス (ジベンジリデンアセトン) パラジウム (0)、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (0)、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0)、テトラキス (トリシクロヘキシルホスフィン) パラジウム (0)、ビス [1, 2-ビス (ジフェニルホスフィン) エタン] パラジウム (0)、ビス (3, 5, 3', 5'-ジメトキシジベンジリデンアセトン) パラジウム (0)、ビス (トリート 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''-ホスフィニジンートリス (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

10

ン) パラジウム (0)、1, 3-ビス (2, 6-ジイソプロピルフェニル) イミダゾール-2-イリデン (1, 4-ナフトキノン) パラジウム (0)、およびそれらのクロロホルム錯体；
 アリルニッケル (I I) クロリドダイマー、硫酸ニッケル (I I) アンモニウム、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 (亜リン酸トリフェニル) ニッケル (0)、ヘキサフルオロニッケル (I V) 酸カリウム、テトラシアノニッケル (I I) 酸カリウム、パラ過ヨウ素酸ニッケル (I V) カリウム、テトラブロモニッケル (I I) 酸ジリチウム、テトラシアノニッケル (I I) 酸カリウム；

20

塩化白金 (I V)、酸化白金 (I V)、硫化白金 (I V)、ヘキサクロロ白金 (I V) 酸カリウム、ヘキサクロロ白金 (I V) 酸ナトリウム、ヘキサクロロ白金 (I V) 酸アンモニウム、テトラクロロ白金 (I I) 酸カリウム、テトラクロロ白金 (I I) 酸アンモニウム、テトラシアノ白金 (I I) 酸カリウム、トリメチル (メチルシクロペンタジエニル) 白金 (I V)、シス-ジアミンテトラクロロ白金 (I V)、トリクロロ (エチレン) 白金 (I I) 酸カリウム、ヘキサヒドロキシ白金 (I V) 酸ナトリウム、テトラクロロ白金 (I I) 酸テトラアミン白金 (I I)、ヘキサクロロ白金 (I V) 酸テトラブチルアンモニウム、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 (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；

30

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 (ノルボルナジエン) ロジウムダイマー、クロロ (1, 5-ヘキサジエン) ロジウムダイマーである。

【0042】

配位子は、次式 (V I) のホスフィンであることが好ましい。



(式中、残基 R^8 は、相互に独立して、水素、直鎖状、分枝状、または環式の、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ -アルキル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ -アルキルアリール、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ -アルケニル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ -アルキニル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ -カルボキシレート、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ -アルコキシ、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ -アルケニルオキシ、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ -アルキニルオキシ、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ -アルコキシカルボニル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ -アルキルチオ、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ -アルキルスルホニル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ -アルキルスルフィニル、シリル、および/またはこれらの誘導体、および/または、少なくとも1つの R^7 によって置換されたフェニル、または少なくとも1つの R^7 により置換されたナフチルを示す。 R^7 は、相互に独立して、水素、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、 NH_2 、ニトロ、ヒドロキシ、シアノ、ホルミル、直鎖状、分枝状、または環式の、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ -アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ -アルコキシ、 $\text{HN}(\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ -アルキル)、 $\text{N}(\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ -アルキル)₂、 $-\text{CO}_2-(\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ -アルキル)

40

50

、 $-\text{CON}(\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}\text{-アルキル})_2$ 、 $-\text{OCO}(\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}\text{-アルキル})$ 、 $\text{NHCO}(\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}\text{-アルキル})$ 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}\text{-アシル}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^8)\text{M}$ 、 $-\text{CO}_2\text{M}$ 、 $-\text{PO}_3\text{M}_2$ 、 $-\text{AsO}_3\text{M}_2$ 、 $-\text{SiO}_2\text{M}$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OM}(\text{M}=\text{H}, \text{Li}, \text{Na} \text{ または } \text{K})$ を示し、その際、 R^8 は、水素、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、直鎖状、分枝状、または環式の、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}\text{-アルキル}$ 、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}\text{-アルケニル}$ 、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}\text{-アルキニル}$ 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}\text{-カルボキシレート}$ 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}\text{-アルコキシ}$ 、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}\text{-アルケニルオキシ}$ 、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}\text{-アルキニルオキシ}$ 、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}\text{-アルコキシカルボニル}$ 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}\text{-アルキルチオ}$ 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}\text{-アルキルスルホニル}$ 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}\text{-アルキルスルフィニル}$ 、シリル、および／またはそれらの誘導体、アリール、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}\text{-アリールアルキル}$ 、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}\text{-アルキルアリール}$ 、フェニル、および／またはビフェニルを示す。) 好ましくは、全部の基 R^6 が同一である。

10

【0043】

適切なホスフィン(VI)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)トリルホスフィン、トリ(p-tri)トリルホスフィン、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)ホスフィンのカリウム塩、ナトリウム塩およびアンモニウム塩、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)ホスフィンのカリウム塩、ナトリウム塩およびアンモニウム塩、ビス(3-スルホナトフェニル)フェニルホスフィン類のカリウム塩、ナトリウム塩およびアンモニウム塩、トリス(4, 6-ジメチル-3-スルホナトフェニル)ホスフィン類のカリウム塩、ナトリウム塩およびアンモニウム塩、トリス(2-スルホナトフェニル)ホスフィン類のカリウム塩、ナトリウム塩およびアンモニウム塩、トリス(3-スルホナトフェニル)ホスフィン類のカリウム塩、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ウ化物、2'-ジシクロヘキシルホスフィノ-2, 6-ジメトキシ-3-スルホナト-1, 1'-ビフェニルナトリウム塩、亜リン酸トリメチル、および／または亜リン酸トリフェニルである。

20

30

【0044】

配位子は、下記一般式で表される二座配位子であることが非常に好ましい。



(式中、 M'' は、相互に独立して、N、P、As または Sb を意味する。) 両方の M'' が、同じであることが好ましく、そして M'' は、一個のリン原子であることが好ましい。

【0045】

基 R^6 は、それぞれ相互に独立して、式(V)について説明されている残基を示す。基 R^6 は全て同一であることが好ましい。

40

【0046】

Z は、好ましくは、少なくとも1個の架橋原子を含む二価の架橋基であり、その際、好ましくは2～6個の架橋原子を含む。

【0047】

架橋原子は、C、N、O、Si および S 原子から選択することができる。Z は、少なくとも1個の炭素原子を含む有機架橋基であることが好ましい。Z は、1～6個の架橋原子を含むことが好ましく、そのうちの少なくとも2個が、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炭素原子である。

【0048】

50

好ましい基 Z は、 $-\text{CH}_2$ 残基、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ 残基、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ 残基、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2$ 残基、 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2$ 残基、 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2$ 残基、 $-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2$ 残基、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$ 残基、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ 残基、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2$ 残基、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{n-Pr})-\text{CH}$ 、および $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{n-Bu})-\text{CH}_2$ 残基、置換されていない、または置換されている、1, 2-フェニル残基、1, 2-シクロヘキシル残基、1, 1'-または 1, 2-フェロセニル残基、2, 2'-(1, 1'-ビフェニル) 残基、4, 5-キサンテン残基、および/またはオキシジ-2, 1-フェニレン残基である。

【0049】

適切な二座ホスフィン配位子 (V I I) 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ノ)、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) ベンゼンのカリウム塩、ナトリウム塩およびアンモニウム塩、(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'-ビナフチルのカリウム塩、ナトリウム塩およびアンモニウム塩、(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'-ビフェニルのカリウム塩、ナトリウム塩およびアンモニウム塩、(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'-ビナフチルのカリウム塩、ナトリウム塩およびアンモニウム塩、(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'-ビフェニルのカリウム塩、ナトリウム塩およびアンモニウム塩、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のカリウム塩、ナトリウム

10

20

30

40

50

塩およびアンモニウム塩、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のカリウム塩、ナトリウム塩およびアンモニウム塩、1, 2-ビス（ジ-4-スルホナトフェニルホスフィノ）ベンゼンのカリウム塩、ナトリウム塩およびアンモニウム塩、メソーテトラキス（4-スルホナトフェニル）ポル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、メソーテトラキス（2, 6-ジクロロ-3-スルホナトフェニル）ポルフィンのカリウム塩、ナトリウム塩およびアンモニウム塩、メソーテトラキス（3-スルホナトメシチル）ポル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、テトラキス（4-カルボキシフェニル）ポル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、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〕アレーンのカリウム塩、ナトリウム塩およびアンモニウム塩である。

10

【0050】

さらに、式（VI）および（VII）の配位子は、残基R⁶および／または架橋基を介して、適切なポリマーまたは無機基材に結合されることができる。

【0051】

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

【0052】

方法工程a)、b)およびc)における反応が、選択的に、例えば窒素、酸素、アルゴン、二酸化炭素などのさらに別のガス状成分を含む雰囲気中で遂行されることが好ましく、その温度は、-20~340℃、特に20~180℃であり、そして全圧は、1~100バールである。

20

【0053】

処理工程a)、b)およびc)後に、生成物および／または遷移金属および／または遷移金属化合物および／または触媒系および／または配位子および／または出発材料の単離を、蒸留または精留によって、結晶化または析出によって、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によって、または他の公知の方法によって選択的に行われる。

【0054】

本発明によれば、溶媒、補助剤、および場合により他の揮発性成分は、例えば蒸留、ろ過および／または抽出によって分離される。

30

【0055】

処理工程a)、b)およびc)における反応は、吸収カラム、噴霧塔、気泡塔、攪拌タンク、流動床反応器、管型流通式反応器、ループ管型反応器、および／または混練機中で選択的に行われることが好ましい。

【0056】

適切な混合機関は、例えば、アンカーミキサー、ブレードミキサー、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、クロスビーター（Kreuzer-Ruehrer）、ディスパーザードиск、中空攪拌機（Hohl-（Begassung）-Ruehrer）、ローターステーター式ミキサー、静的ミキサー、ベンチュリノズル、および／またはマンモスポンプである。

40

【0057】

その際には、反応液／反応混合物が、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さらされることが好ましい。

【0058】

それぞれの反応相手の集約的な全体にわたる混合が、0.080~10kW/m³、好ましくは0.30~1.65kW/m³のエネルギー下で遂行されることが好ましい。

【0059】

好ましくは、反応の間、触媒AまたはBのそれぞれが、均一および／または不均一に作用する。したがって、不均一に作用を呈する触媒はいずれも、反応の間には懸濁液として

50

、あるいはある種の固相に結合させた状態で作用させる。

【0060】

それぞれの触媒 A または B は、反応の前、および／または反応の開始まで、および／または反応の間に、その場で生成されることが好ましい。

【0061】

好ましくは、それぞれの反応は、単相系としての溶媒中における均質または不均質な混合物中で、および／または気相中で行われる。

【0062】

多相系を使用する場合、それに加えて、相間移動触媒を使用できる。

【0063】

本発明による反応は、液相中、気相中、または超臨界相中でも行うことができる。その際に、触媒 A または B のそれぞれは、液体の場合、好ましくは均一系触媒または懸濁液として使用されるのに対して、反応が気相操作方式または超臨界操作方式で行われる場合、固定床配置が有利である。

【0064】

適切な溶媒は、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。好ましくは、それ以外に、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；脂肪族炭化水素類、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、および石油エーテル、石油ベンジン、ケロシン、石油、パラフィン油など；芳香族炭化水素類、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類、例えば、塩化メチレン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、四塩化炭素、テトラブromoエチレンなど；脂環式炭化水素類、例えば、シクロペンタン、シクロヘキサン、およびメチルシクロヘキサンなど；エーテル類、例えば、アニソール（メチルフェニルエーテル）、t-ブチルメチルエーテル、ジベンジルエーテル、ジエチルエーテル、ジオキサン、ジフェニルエーテル、メチルビニルエーテル、テトラヒドロフラン、トリイソプロピルエーテルなど；グリコエーテル類、例えば、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル（ジグリム）、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、1, 2-ジメトキシエタン（DMEモノグリム）、エチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル（トリグリム）、トリエチレングリコールモノメチルエーテルなど；ケトン類、例えば、アセトン、ジイソブチルケトン、メチル-n-プロピルケトンなど；カルボン酸類、例えば、メチルエチルケトン、メチル-i-ブチルケトンなど；ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、および酢酸n-ブチルなどのエステル；ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸などであり、単独で、または相互に組み合わせられる。

【0065】

使用されるオレフィンおよびホスフィン酸源もまた、適切な溶媒である。これらは、空時収率の増大という形で利点をもたらす。

【0066】

好ましくは、オレフィンおよび／または溶媒に固有の蒸気圧下で反応が実行される。

【0067】

好ましくは、オレフィン（IV）の R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、同一または異なっていて、相互に独立して、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／またはフェニルである。

【0068】

官能化オレフィン類、例えば、イソチオシアン酸アリル、メタクリル酸アリル、2-ア

10

20

30

40

50

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、シアニ化アリル、シアノ酢酸アリル、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／または1-ビニル-2-ピロリドンも、好ましく使用される。

【0069】

反応は、0.01~100バールのオレフィン分圧で、特に好ましくは0.1~10バールのオレフィン分圧で行われることが好ましい。

【0070】

反応は、1:10, 000~1:0.001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の比で行われることが好ましい。

【0071】

反応は、1:1~1:0.00000001のホスフィン酸：触媒のモル比で、特に好ましくは1:0.01~1:0.0000001で行われることが好ましい。

【0072】

反応は、1:10, 000~1:0のホスフィン酸：溶媒のモル比で、特に好ましくは1:50~1:1で行われることが好ましい。

【0073】

本発明による式(I I)の化合物を製造する方法は、触媒の存在下でホスフィン酸源をオレフィンと反応させ、そして生成物(I I)(アルキル亜ホスホン酸、またはアルキル亜ホスホン酸塩、またはアルキル亜ホスホン酸エステル)を、触媒、遷移金属および／または遷移金属化合物、配位子、錯化剤、塩、および副生成物から単離することを特徴とする。

【0074】

本発明によれば、触媒、触媒系、遷移金属および／または遷移金属化合物は、補助剤1を添加することによって分離され、そして抽出および／またはろ過によって触媒、触媒系、遷移金属および／または遷移金属化合物が除去される。

【0075】

本発明によれば、補助剤2による抽出および／または補助剤2による蒸留により、配位子および／または錯化剤が分離される。

【0076】

補助剤1は、好ましくは、水および／または、少なくとも一つの金属捕捉剤(Metal Scavenger)のファミリーを代表物質である。好ましい金属捕捉剤は、金属酸化物類、例えば酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、二酸化チタン、二酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化ニッケル、酸化バナジウム、酸化クロム、酸化マグネシウム、Celite(登録商標)、珪藻土；金属炭酸塩類、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；金属アルミン類、例えばアルミン酸カルシウム；金属シリケート類、例えばケイ酸アルミニウム、チョーク、ゼオライト、ベントナイト、モンモリロナイト、ヘクトライト；機能性シリケート類、機能性シリカゲル類、例えばSiliaBond(登録商標)、Quadrasil(商標)；機能性ポリシロキサン類、例えばDeloxan(登録商標)；金属窒化物類、石炭、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、ハイドロタルサイト、機能性および非機能性セルロース、キトサン、ケラチン、ヘテロポリアニオン、イオン交換体類、例えばAmberlite(商標)、Amberjet(商標)、Ambersep(商標)、Dowex

10

20

30

40

50

(登録商標)、Lewatit (登録商標)、ScavNet (登録商標) ; 機能性ポリマー類、例えばChellex (登録商標)、QuadraPure (商標)、Smopex (登録商標)、PolyOrgs (登録商標) ; ポリマー固定化ホスファン、ホスファン酸化物類、ホスフィネート類、ホスホナート類、ホスフェート類、アミン類、アンモニウム塩類、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、エーテル類、エステル類、カルボン酸類、アセテート類、アセタール類、ペプチド類、ヘタレン類、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である。

【0077】

10

補助剤1は、補助剤1上の金属充填量、0.1~40重量%濃度に相当する量で添加するのが好ましい。

【0078】

補助剤1は、20~90℃の温度で使用されるのが好ましい。

【0079】

補助剤1の滞留時間は、0.5~360分であるのが好ましい。

【0080】

助剤2は、処理工程a)において好ましく使用されるような、上述の本発明による溶媒であることが好ましい。

【0081】

20

アルキルホスホン酸 (III) および/またはアルキル亜ホスホン酸誘導体 (II)、ならびにホスフィン酸源 (I) の、対応するエステルへのエステル化は、例えば、形成される水を共沸蒸留により除去しながら高沸点アルコールでもって転化することにより、またはエポキシド (酸化アルキレン) でもって転化することにより達成できる。

【0082】

この際、以下で引用するように、工程a)後に、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のアルコールと、または酸化アルキレンと反応させて、直接エステル化することが好ましい。

【0083】

好ましくは、M-OHは、C₁~C₁₈の炭素鎖長を有する、第一、第二または第三のアルコールである。特に好ましいのは、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、2-ブタノール、tert.-ブタノール、アミルアルコール、および/またはヘキサノールである。

30

【0084】

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-シクロヘキサジメタノール、グリセリン、トリスヒドロキシメチルエタン、トリスヒドロキシメチルプロパン、ペンタエリトリール、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ことが好ましい。

40

【0085】

M-OHおよびM'-OHとしては、ほかにも、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などの、C₁~C₁₈の炭素鎖長を有する一価または多価の不飽和アルコールも適している。

【0086】

M-OHおよびM'-OHとしては、ほかにも、一価アルコールと、一つまたは複数の酸化アルキレン分子との、好ましくは、酸化エチレンおよび/または酸化プロピレンとの反応生成物も適している。好ましいのは、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-n-ブトキシエタノール、2-(2'-エチルヘキシルオキシ)-エタノール

50

、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、脂肪族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である。

【0087】

M-OHおよびM'-OHは、多価アルコールと、一つまたは複数の酸化アルキレン分子との反応生成物、特にジグリコールおよびトリグリコール、ならびに1～6個の酸化エチレンまたは酸化プロピレン分子を、グリセリン、トリスヒドロキシメチルプロパン、またはペンタエリトリールに付加した、付加物であることが好ましい。

【0088】

M-OHおよびM'-OHとしては、水と一つまたは複数の酸化アルキレン分子との反応生成物も使用することができる。好ましいのは、平均モル重量が100～1000 g/mol、特に好ましくは150～350 g/molである、さまざまな分子サイズ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である。

【0089】

M-OHおよびM'-OHとしては、酸化エチレンと、ポリ-1, 2-プロピレングリコールまたは脂肪族アルコールプロピレングリコールとの反応生成物も好ましく、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族アルコールエトキシレートとの反応生成物も同様である。好ましいのは、平均モル重量が100～1000 g/mol、特に好ましくは150～450 g/molであるような変換反応生成物である。

【0090】

M-OHおよびM'-OHとしては、酸化アルキレン類と、アンモニア、第一または第二アミン、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使用可能である。酸化エチレンと窒素化合物との適切な反応生成物は、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。

【0091】

好ましい酸化アルキレン類は、酸化エチレン、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。

【0092】

処理工程a)で挙げた溶媒、及び使用されるアルコールM-OH、M'-OHおよび酸化アルキレン類は適切な溶媒である。これらは空時収率の増大という形で利点をもたらす。

【0093】

で挙げた溶媒、及び使用されるアルコールM-OHおよびM'-OHおよび酸化アルキレン類は適切な溶媒である。これらは空時収率の増大という形で利点をもたらす。

【0094】

好ましくは、使用されるアルコールM-OH、M'-OHおよび酸化アルキレンの分圧0.01～100バールで、特に好ましくはアルコールの分圧0.1～10バールで反応が行われる。

【0095】

好ましくは、-20～340℃の温度で、特に好ましくは20～180℃の温度で反応が遂行される。

【0096】

1～100バールの全圧で反応が行われることが好ましい。

【0097】

10

20

30

40

50

反応は、アルコールおよび／または酸化アルキレン成分の、ホスフィン酸源（I）および／またはアルキル亜ホスホン酸（II）および／またはアルキルホスホン酸（III）に対するモル比10,000:1~0.001:1、特に好ましくは1,000:1~0.01:1の比で行われることが好ましい。

【0098】

ホスフィン酸源（I）および／またはアルキル亜ホスホン酸（II）および／またはアルキルホスホン酸（III）の、溶媒に対するモル比1:10,000~1:0で、特に好ましくは1:50~1:1のホスフィン酸:溶媒のモル比で反応が行われることが好ましい。

【0099】

工程b)に記載されているアルキルホスホン酸、その塩およびエステル（III）への反応は、触媒Bの存在下で、酸化剤、酸化剤および水、または酸素および水による、アルキル亜ホスホン酸、その塩およびエステル（II）の選択的酸化により達成される。

【0100】

好ましい酸化剤および／または酸素発生剤は、過マンガン酸カリウム、二酸化マンガン、三酸化クロム、重クロム酸カリウム、重クロム酸ピリジン、クロロクロム酸ピリジン、コリンズ試薬、ジョーンズ試薬、コーリーーギルマンーガーネム試薬、デスーマーチンーペルヨージナン、o-ヨードキシ安息香酸、四酸化ルテニウム、二酸化ルテニウム、テトラ-n-プロピル-ペルルテネート、三塩化ルテニウム／過ヨウ素酸ナトリウム、二酸化ルテニウム／過ヨウ素酸ナトリウム、塩素、次亜塩素酸塩、例えば過酸化水素、過ギ酸および過酢酸などの過酸、例えば2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシド（TEMPO）などのニトロキシラジカルである。

【0101】

上記の酸化剤および／または酸素発生剤に加えて、ペルオキシ化合物類、例えば、ペルオキシ-硫酸、一過硫酸カリウム（ペルオキシ-硫酸カリウム）、Caroat（商標）、Oxone（商標）、ペルオキシ二硫酸、過硫酸カリウム（ペルオキシ二硫酸カリウム）、過硫酸ナトリウム（ペルオキシ二硫酸ナトリウム）、過硫酸アンモニウム（ペルオキシ二硫酸アンモニウム）も適している。

【0102】

特に好ましい酸化剤および／または酸素発生剤は、溶媒系中で過酸化物を生成することができる化合物類、例えば、過酸化ナトリウム、過酸化ナトリウム水和物、過酸化ナトリウム二ペルオキシ水和物、過酸化ナトリウム二ペルオキシ水化物、過酸化リチウム、過酸化リチウム水和物、過酸化カルシウム、過酸化ストロンチウム、過酸化バリウム、過酸化マグネシウム、過酸化亜鉛、超酸化カリウム、超酸化カリウム水和物、ペルオキシホウ酸ナトリウム、ペルオキシホウ酸ナトリウム水和物、ペルオキシホウ酸カリウムペルオキシ水和物、ペルオキシホウ酸マグネシウム、ペルオキシホウ酸カルシウム、ペルオキシホウ酸バリウム、ペルオキシホウ酸ストロンチウム、ペルオキシホウ酸カリウム、ペルオキシ-リン酸、ペルオキシ二リン酸、ペルオキシ二リン酸カリウム、ペルオキシ二リン酸アンモニウム、ペルオキシ二リン酸カリウムアンモニウム、炭酸ナトリウムペルオキシ水和物、尿素ペルオキシ水和物、シュウ酸アンモニウムペルオキシド、過酸化バリウムペルオキシ水和物、過酸化バリウムペルオキシ水和物、過酸化水素カルシウム、過酸化カルシウムペルオキシ水和物、アンモニウムトリホスフェートジペルオキシホスフェート水和物、フッ化カリウムペルオキシ水和物、フッ化カリウム三ペルオキシ水和物、フッ化カリウム二ペルオキシ水和物、ピロリン酸ナトリウム二ペルオキシ水和物、ピロリン酸ナトリウム二ペルオキシ水和物八水和物、酢酸カリウムペルオキシ水和物、リン酸ナトリウムペルオキシ水和物、ケイ酸ナトリウムペルオキシ水和物のような、溶媒系中で過酸化物を生成できる化合物類である。

【0103】

好ましい酸化剤および／または酸素発生剤は、過酸化水素、過ギ酸、過酢酸、過酸化ベンゾイル、過酸化ジ-tert-ブチル、過酸化ジクミル、過酸化2,4-ジクロロベン

10

20

30

40

50

ゾイル、過酸化デカノイル、過酸化ラウリル、クメンヒドロペルオキシド、ピネンヒドロペルオキシド、p-メンタンヒドロペルオキシド、t-ブチルヒドロペルオキシド、過酸化アセチルアセトン、過酸化メチルエチルケトン、過酸化コハク酸、ペルオキシ二炭酸ジセチル、ペルオキシ酢酸t-ブチル、ペルオキシマレイン酸t-ブチル、ペルオキシ安息香酸t-ブチル、過酸化アセチルシクロヘキシルスルホニルである。

【0104】

好ましくは、1：10～1：0.1のジアルキルホスホン酸-酸化剤モル比で、特に好ましくは1：2～1：0.25のジアルキルホスホン酸-酸化剤モル比で反応が行われる。

【0105】

処理工程b)で、酸素と水を用いてアルキル亜ホスホン酸誘導体(II)を最終生成物であるアルキルホスホン酸誘導体(III)に転化するため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。

【0106】

それに加えて、触媒Cの遷移金属は、例えば金などの第1亜族の元素であることが好ましい。

【0107】

触媒Aの範疇で挙げた遷移金属および遷移金属化合物の源物質に加えて、次の遷移金属および遷移金属化合物も使用することができる：

金、コロイド金、ルテニウム、活性炭上のルテニウム、炭素上のルテニウム、アルミナ上のルテニウム、白金-パラジウム-金合金、金-ニッケル合金、金-ゲルマニウム合金、金-白金合金、金-パラジウム合金、金-ベリリウム合金、白金-ルテニウム合金、パラジウム-ルテニウム合金、塩化金(I)、臭化金(I)、ヨウ化金(I)、酸化金(I)、シアン化金(I)、カリウムシアン化金(I)、ナトリウムシアン化金(I)、硫化金(I)、硫酸金(I)、水素化金(I)、ニトロシル塩化金(I)、ニトロシル硝酸金(I)、金(I)バソフェナントロリン二スルホン酸ナトリウム塩(gold(I) bathophenanthroline disulfonate sodium salt)、チオ硫酸金(I)、過塩素酸金(I)、シクロペンタジエニル金(I)、エチルシクロペンタジエニル金(I)、ペンタメチルシクロペンタジエニル金(I)、置換インデニル含有金(I)、(2-メチルアリル)金(I)、プロピオン酸金(I)、酢酸金(I)、アセチルアセトン酸金(I)、ヘキサフルオロアセチルアセトン酸金(I)、テトラフルオロホウ酸金(I)、カリウムチオシアン酸金(I)、ナトリウムチオシアン酸金(I)、トリフルオロ酢酸金(I)、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド酸金(I)、ヘキサフルオロアンチモン酸金(I)、2-ピリジンカルボン酸金(I)、塩、およびそれらの1,4-ビス(ジフェニルホスフィン)ブタン錯体、1,3-ビス(ジフェニルホスフィン)プロパン錯体、2-(2'-ジ-tert-ブチルホスフィン)ビフェニル錯体、アセトニトリル錯体、ベンゾニトリル錯体、ジノルボルニルホスフィン錯体、1,4-ビス(ジフェニルホスフィン)ブタン錯体、ジメチルフェニルホスフィン錯体、メチルジフェニルホスフィン錯体、トリフェニルホスフィン錯体、トリ-ortho-トリルホスフィン錯体、トリシクロヘキシルホスフィン錯体、トリブチルホスフィン錯体、トリ-tert-ブチルホスフィン錯体、トリメチルホスフィン錯体、トリエチルホスフィン錯体、2,2'-ビス(ジフェニルホスフィン)-1,1'-ビナフチル錯体、1,3-ビス(メシチル)イミダゾール-2-イリデン錯体、1,1'-ビス(ジフェニルホスフィン)フェロセン錯体、(1,1'-ビフェニル-2-イル)ジ-tert-ブチルホスフィン錯体、1,3-ビス(2,6-ジイソプロピルフェニル)イミダゾール-2-イリデン錯体、2-ジシクロヘキシル(2',4',6'-トリイソプロピルビフェニル)ホスフィン錯体、ジメチルスルフィド錯体、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスフィット錯体、トリス(パラ-トリフルオロメチルフェニル)ホスフィン錯体、ビス(ジフェニルホスフィン)メタン錯体、1,2-ビス(ジフェニルホスフィン)エタン錯体、N-メチルイミダゾール錯体、1,10-フェナントロリン錯体、4,7-ジフェニ

10

20

30

40

50

ルー 1, 10-フェナントロリン錯体、1, 5-シクロオクタジエン錯体、1, 3, 5-シクロオクタトリエン錯体、ナフタレン錯体、p-シメン錯体、3-メチル-2-ブテニリデン錯体、ベンジリデン錯体、ピリジン錯体、2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタエチル-21H, 23H-ポルフィン錯体、5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン錯体、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン錯体、トリ-ortho-トリルホスフィン錯体、2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1, 1'-ビナフチル錯体、1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン錯体、2, 2'-ビピリジン錯体、(ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2, 5-ジエン)錯体、ビス(ジ-tert-ブチル(4-ジメチルアミノフェニル)ホスフィン)錯体、2-(ジ-tert-ブチルホスフィノ)エチルアミン錯体、(2-(ジフェニルホスフィノ)エチルアミン錯体、1, 3-ビス(2, 4, 6-トリメチルフェニル)-2-イミダゾリジニリデン錯体、1, 2-ジアミノシクロヘキサン錯体、ピリジン錯体、カルボニル錯体、エチレンジアミン錯体、アミン錯体、および/または、塩化金(III)、臭化金(III)、ヨウ化金(III)、酸化金(III)、シアン化金(III)、カリウムシアン化金(III)、ナトリウムシアン化金(III)、硫化金(III)、硫酸金(III)、水素化金(III)、ニトロシル塩化金(III)、ニトロシル硝酸金(III)、金(III)バソフェナントロリンニスルホン酸ナトリウム塩、チオ硫酸金(III)、過塩素酸金(III)、シクロペンタジエニル金(III)、エチルシクロペンタジエニル金(III)、ペンタメチルシクロペンタジエニル金(III)、置換インデニル含有金(III)、(2-メチルアリル)金(III)、プロピオン酸金(III)、酢酸金(III)、アセチルアセトン酸金(III)、ヘキサフルオロアセチルアセトン酸金(III)、テトラフルオロホウ酸金(III)、カリウムチオシアン酸金(III)、ナトリウムチオシアン酸金(III)、トリフルオロ酢酸金(III)、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド酸金(III)、ヘキサフルオロアンチモン酸金(III)、2-ピリジンカルボン酸金(III)、塩、およびそれらの1, 4-ビス(ジフェニルホスフィン)ブタン錯体、1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン錯体、2-(2'-ジ-tert-ブチルホスフィン)ビフェニル錯体、アセトニトリル錯体、ベンゾニトリル錯体、ジノルボルニルホスフィン錯体、1, 4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン錯体、ジメチルフェニルホスフィン錯体、メチルジフェニルホスフィン錯体、トリフェニルホスフィン錯体、トリ-ortho-トリルホスフィン錯体、トリシクロヘキシルホスフィン錯体、トリブチルホスフィン錯体、トリ-tert-ブチルホスフィン錯体、トリメチルホスフィン錯体、トリエチルホスフィン錯体、2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1, 1'-ビナフチル錯体、1, 3-ビス(メシチル)イミダゾール-2-イリデン錯体、1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン錯体、(1, 1'-ビフェニル-2-イル)ジ-tert-ブチルホスフィン錯体、1, 3-ビス(2, 6-ジイソプロピルフェニル)イミダゾール-2-イリデン錯体、2-ジシクロヘキシル(2', 4', 6'-トリイソプロピルビフェニル)ホスフィン錯体、ジメチルスルフィド錯体、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスフィット錯体、トリス(パラ-トリフルオロメチルフェニル)ホスフィン錯体、ビス(ジフェニルホスフィノ)メタン錯体、1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン錯体、N-メチルイミダゾール錯体、1, 10-フェナントロリン錯体、4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン錯体、1, 5-シクロオクタジエン錯体、1, 3, 5-シクロオクタトリエン錯体、ナフタレン錯体、p-シメン錯体、3-メチル-2-ブテニリデン錯体、ベンジリデン錯体、ピリジン錯体、2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタエチル-21H, 23H-ポルフィン錯体、5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン錯体、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン錯体、トリ-ortho-トリルホスフィン錯体、2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1, 1'-ビナフチル錯体、1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン錯体、2, 2'-ビピリジン錯体、(ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2, 5-ジエン)錯体、ビス(ジ-tert-ブチル(4-ジメチルアミノフェニル)ホスフィン)錯体、2-(ジ-tert-ブチル

10

20

30

40

50

ホスフィノ) エチルアミン錯体、(2-(ジフェニルホスフィノ) エチルアミン錯体、1, 3-ビス(2, 4, 6-トリメチルフェニル)-2-イミダゾリジニリデン錯体、1, 2-ジアミノシクロヘキサン錯体、ピリジン錯体、カルボニル錯体、エチレンジアミン錯体、アミン錯体、塩化ルテニウム(II)、臭化ルテニウム(II)、ヨウ化ルテニウム(II)、酸化ルテニウム(II)、シアン化ルテニウム(II)、カリウムシアン化ルテニウム(II)、ナトリウムシアン化ルテニウム(II)、硫化ルテニウム(II)、硫酸ルテニウム(II)、水素化ルテニウム(II)、ニトロシル塩化ルテニウム(II)、ニトロシル硝酸ルテニウム(II)、ルテニウム(II) パソフェナントロリンスルホン酸ナトリウム塩、チオ硫酸ルテニウム(II)、過塩素酸ルテニウム(II)、シクロペンタジエニルルテニウム(II)、エチルシクロペンタジエニルルテニウム(II)、ペンタメチルシクロペンタジエニルルテニウム(II)、置換インデニル含有ルテニウム(II)、(2-メチルアリル)ルテニウム(II)、プロピオン酸ルテニウム(II)、酢酸ルテニウム(II)、アセチルアセトン酸ルテニウム(II)、ヘキサフルオロアセチルアセトン酸ルテニウム(II)、テトラフルオロホウ酸ルテニウム(II)、カリウムチオシアン酸ルテニウム(II)、ナトリウムチオシアン酸ルテニウム(II)、トリフルオロ酢酸ルテニウム(II)、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド酸ルテニウム(II)、ヘキサフルオロアンチモン酸ルテニウム(II)、2-ピリジンカルボン酸ルテニウム(II)、およびそれらの1, 4-ビス(ジフェニルホスフィン)ブタン錯体、1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン錯体、2-(2'-ジ-tert-ブチルホスフィン)ビフェニル錯体、アセトニトリル錯体、ベンゾニトリル錯体、ジノルボルニルホスフィン錯体、1, 4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン錯体、ジメチルフェニルホスフィン錯体、メチルジフェニルホスフィン錯体、トリフェニルホスフィン錯体、トリ-ortho-トリルホスフィン錯体、トリシクロヘキシルホスフィン錯体、トリブチルホスフィン錯体、トリ-tert-ブチルホスフィン錯体、トリメチルホスフィン錯体、トリエチルホスフィン錯体、2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1, 1'-ビナフチル錯体、1, 3-ビス(メシチル)イミダゾール-2-イリデン錯体、1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン錯体、(1, 1'-ビフェニル-2-イル)ジ-tert-ブチルホスフィン錯体、1, 3-ビス(2, 6-ジイソプロピルフェニル)イミダゾール-2-イリデン錯体、2-ジシクロヘキシル(2', 4', 6'-トリイソプロピルビフェニル)ホスフィン錯体、ジメチルスルフィド錯体、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスフィット錯体、トリス(パラ-トリフルオロメチルフェニル)ホスフィン錯体、ビス(ジフェニルホスフィノ)メタン錯体、1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン錯体、N-メチルイミダゾール錯体、1, 10-フェナントロリン錯体、4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン錯体、1, 5-シクロオクタジエン錯体、1, 3, 5-シクロオクタトリエン錯体、ナフタレン錯体、p-シメン錯体、3-メチル-2-ブテニリデン錯体、ベンジリデン錯体、ピリジン錯体、2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタエチル-21H, 23H-ポルフィン錯体、5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン錯体、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン錯体、トリ-ortho-トリルホスフィン錯体、2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1, 1'-ビナフチル錯体、1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン錯体、2, 2'-ビピリジン錯体、(ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2, 5-ジエン)錯体、ビス(ジ-tert-ブチル(4-ジメチルアミノフェニル)ホスフィン)錯体、2-(ジ-tert-ブチルホスフィノ)エチルアミン錯体、(2-(ジフェニルホスフィノ)エチルアミン錯体、1, 3-ビス(2, 4, 6-トリメチルフェニル)-2-イミダゾリジニリデン錯体、1, 2-ジアミノシクロヘキサン錯体、ピリジン錯体、カルボニル錯体、エチレンジアミン錯体、アミン錯体、および/または、塩化ルテニウム(III)、臭化ルテニウム(III)、ヨウ化ルテニウム(III)、酸化ルテニウム(III)、シアン化ルテニウム(III)、カリウムシアン化

10

20

30

40

50

ルテニウム (I I I)、ナトリウムシアン化ルテニウム (I I I)、硫化ルテニウム (I I I)、硫酸ルテニウム (I I I)、水素化ルテニウム (I I I)、ニトロシル塩化ルテニウム (I I I)、ニトロシル硝酸ルテニウム (I I I)、ルテニウム (I I I) バソフェナントロリンニスルホン酸ナトリウム塩、チオ硫酸ルテニウム (I I I)、過塩素酸ルテニウム (I I I)、シクロペンタジエニルルテニウム (I I I)、エチルシクロペンタジエニルルテニウム (I I I)、ペンタメチルシクロペンタジエニルルテニウム (I I I)、置換インデニル含有ルテニウム (I I I)、(2-メチルアリル)ルテニウム (I I I)、プロピオン酸ルテニウム (I I I)、酢酸ルテニウム (I I I)、アセチルアセトン酸ルテニウム (I I I)、ヘキサフルオロアセチルアセトン酸ルテニウム (I I I)、テトラフルオロホウ酸ルテニウム (I I I)、カリウムチオシアン酸ルテニウム (I I I)、ナトリウムチオシアン酸ルテニウム (I I I)、トリフルオロ酢酸ルテニウム (I I I)、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド酸ルテニウム (I I I)、ヘキサフルオロアンチモン酸ルテニウム (I I I)、2-ピリジんカルボン酸ルテニウム (I I I)、およびそれらの1, 4-ビス(ジフェニルホスフィン)ブタン錯体、1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン錯体、2-(2'-ジ-tert-ブチルホスフィン)ビフェニル錯体、アセトニトリル錯体、ベンゾニトリル錯体、ジノルボルニルホスフィン錯体、1, 4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン錯体、ジメチルフェニルホスフィン錯体、メチルジフェニルホスフィン錯体、トリフェニルホスフィン錯体、トリ-ortho-トリルホスフィン錯体、トリシクロヘキシルホスフィン錯体、トリブチルホスフィン錯体、トリ-tert-ブチルホスフィン錯体、トリメチルホスフィン錯体、トリエチルホスフィン錯体、2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1, 1'-ビナフチル錯体、1, 3-ビス(メシチル)イミダゾール-2-イリデン錯体、1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン錯体、(1, 1'-ビフェニル-2-イル)ジ-tert-ブチルホスフィン錯体、1, 3-ビス(2, 6-ジイソプロピルフェニル)イミダゾール-2-イリデン錯体、2-ジシクロヘキシル(2', 4', 6'-トリイソプロピルビフェニル)ホスフィン錯体、ジメチルスルフィド錯体、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスフィット錯体、トリス(パラトリフルオロメチルフェニル)ホスフィン錯体、ビス(ジフェニルホスフィノ)メタン錯体、1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン錯体、N-メチルイミダゾール錯体、1, 10-フェナントロリン錯体、4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン錯体、1, 5-シクロオクタジエン錯体、1, 3, 5-シクロオクタトリエン錯体、ナフタレン錯体、p-シメン錯体、3-メチル-2-ブテニリデン錯体、ベンジリデン錯体、ピリジン錯体、2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタエチル-21H, 23H-ポルフィン錯体、5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン錯体、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン錯体、トリ-ortho-トリルホスフィン錯体、2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1, 1'-ビナフチル錯体、1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン錯体、2, 2'-ビピリジン錯体、(ビスクロ[2.2.1]ヘプター-2, 5-ジエン)錯体、ビス(ジ-tert-ブチル(4-ジメチルアミノフェニル)ホスフィン)錯体、2-(ジ-tert-ブチルホスフィノ)エチルアミン錯体、(2-(ジフェニルホスフィノ)エチルアミン)錯体、1, 3-ビス(2, 4, 6-トリメチルフェニル)-2-イミダゾリジニリデン錯体、1, 2-ジアミノシクロヘキサン錯体、ピリジン錯体、カルボニル錯体、エチレンジアミン錯体、アミン錯体、および/または、塩化ルテニウム (I V)、臭化ルテニウム (I V)、ヨウ化ルテニウム (I V)、酸化ルテニウム (I V)、シアン化ルテニウム (I V)、カリウムシアン化ルテニウム (I V)、ナトリウムシアン化ルテニウム (I V)、硫化ルテニウム (I V)、硫酸ルテニウム (I V)、水素化ルテニウム (I V)、ニトロシル塩化ルテニウム (I V)、ニトロシル硝酸ルテニウム (I V)、ルテニウム (I V) バソフェナントロリンニスルホン酸ナトリウム塩、チオ硫酸ルテニウム (I V)、過塩素酸ルテニウム (I V)、シクロペンタジエニルルテニウム (I V)、エチルシクロペンタジエニルルテニウム (I V)、ペンタメチルシクロペンタジエニルルテニウム (I V)、置換インデニル含有ルテニウム (I V)、(2-メチルアリル

10

20

30

40

50

) ルテニウム (I V) 、プロピオン酸ルテニウム (I V) 、酢酸ルテニウム (I V) 、アセチルアセトン酸ルテニウム (I V) 、ヘキサフルオロアセチルアセトン酸ルテニウム (I V) 、テトラフルオロホウ酸ルテニウム (I V) 、カリウムチオシアン酸ルテニウム (I V) 、ナトリウムチオシアン酸ルテニウム (I V) 、トリフルオロ酢酸ルテニウム (I V) 、ビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド酸ルテニウム (I V) 、ヘキサフルオロアンチモン酸ルテニウム (I V) 、2-ピリジンカルボン酸ルテニウム (I V) 、およびそれらの 1, 4-ビス (ジフェニルホスフィン) ブタン錯体、1, 3-ビス (ジフェニルホスフィノ) プロパン錯体、2- (2'-ジ-tert-ブチルホスフィン) ビフェニル錯体、アセトニトリル錯体、ベンゾニトリル錯体、ジノルボルニルホスフィン錯体、1, 4-ビス (ジフェニルホスフィノ) ブタン錯体、ジメチルフェニルホスフィン錯体、メチルジフェニルホスフィン錯体、トリフェニルホスフィン錯体、トリ-ortho-トリルホスフィン錯体、トリシクロヘキシルホスフィン錯体、トリブチルホスフィン錯体、トリ-tert-ブチルホスフィン錯体、トリメチルホスフィン錯体、トリエチルホスフィン錯体、2, 2'-ビス (ジフェニルホスフィノ) -1, 1'-ビナフチル錯体、1, 3-ビス (メシチル) イミダゾール-2-イリデン錯体、1, 1'-ビス (ジフェニルホスフィノ) フェロセン錯体、(1, 1'-ビフェニル-2-イル) ジ-tert-ブチルホスフィン錯体、1, 3-ビス (2, 6-ジイソプロピルフェニル) イミダゾール-2-イリデン錯体、2-ジシクロヘキシル (2', 4', 6'-トリイソプロピルビフェニル) ホスフィン錯体、ジメチルスルフィド錯体、トリス (2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスフィット錯体、トリス (パラ-トリフルオロメチルフェニル) ホスフィン錯体、ビス (ジフェニルホスフィノ) メタン錯体、1, 2-ビス (ジフェニルホスフィノ) エタン錯体、N-メチルイミダゾール錯体、1, 10-フェナントロリン錯体、4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン錯体、1, 5-シクロオクタジエン錯体、1, 3, 5-シクロオクタトリエン錯体、ナフタレン錯体、p-シメン錯体、3-メチル-2-ブテニリデン錯体、ベンジリデン錯体、ピリジン錯体、2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタエチル-21H, 23H-ポルフィン錯体、5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン錯体、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン錯体、トリ-ortho-トリルホスフィン錯体、2, 2'-ビス (ジフェニルホスフィノ) -1, 1'-ビナフチル錯体、1, 1'-ビス (ジフェニルホスフィノ) フェロセン錯体、2, 2'-ビピリジン錯体、(ビスクロ [2. 2. 1] ヘプタ-2, 5-ジエン) 錯体、ビス (ジ-tert-ブチル (4-ジメチルアミノフェニル) ホスフィン) 錯体、2- (ジ-tert-ブチルホスフィノ) エチルアミン錯体、(2- (ジフェニルホスフィノ) エチルアミン錯体、1, 3-ビス (2, 4, 6-トリメチルフェニル) -2-イミダゾリジニリデン錯体、1, 2-ジアミノシクロヘキサン錯体、ピリジン錯体、カルボニル錯体、エチレンジアミン錯体、アミン錯体；ジシアノ金酸 (I) カリウム、テトラクロロ金酸 (I I I) ナトリウム、塩化カリウム金 (I I I) 、金チオリンゴ酸ナトリウム、テトラフルオロホウ酸トリス (トリフェニルホスフィン金) オキシニウム、テトラプロモ金酸 (I I I) 水素；ヘキサクロルルテニウム酸 (I V) アンモニウム、アクアペンタクロルルテニウム酸 (I I I) カリウム、(1, 5-シクロ-オクタジエン) - (1, 3, 5-シクロオクタトリエン) ルテニウム、トリルルテニウムドデカカルボニル、グラブス触媒。

10

20

30

40

【0108】

アルキル亜ホスホン酸 (I I) に対する触媒 B の比率は、好ましくは 0. 00001 ~ 20 mol %、特に好ましくは 0. 00001 ~ 10 mol % である。

【0109】

反応は、1 : 10, 000 ~ 1 : 0 のホスフィン酸-溶媒モル比で、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ことが好ましい。

【0110】

酸化は、30 ~ 120 °C、特に好ましくは 50 ~ 90 °C の温度で行われることが好ましい。

50

【0111】

反応時間は、0.1～20時間であることが好ましい。

【0112】

反応は、1～100バールの全圧で行われることが好ましい。

【0113】

処理工程b)のための適切な溶媒は、その前の処理工程a)において使用されるような溶媒である。

【0114】

反応は、0.01～100バール、特に好ましくは0.1～10バールの酸素分圧で行われることが好ましい。

10

【0115】

酸化は、液相中、気相中、または超臨界相中でも実行することができる。その際触媒は、液性の場合には、均一触媒系または懸濁液として使用されると好適であるのに対して、反応が気相または超臨界操作用で行われる場合は、固定床配置が有利である。

【0116】

反応液のpHは、アルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物を添加することにより、pH6～12の範囲に、特に好ましくはpH6～9の範囲に維持されることが好ましい。

【0117】

好ましいアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属は、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウムである。

20

【0118】

好ましいアルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物は、それらの酸化物、水酸化物、炭酸塩およびカルボン酸塩である。

【0119】

好ましいアルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物は、水酸化リチウム、水素化リチウム、水酸化ナトリウム、水素化ナトリウム、水酸化カリウムである。

【0120】

好ましくは、酸素は、純粋な酸素として、あるいはその代わりに、例えば空気または酸素でリッチ化された空気のような、酸素含有混合物として使用するのが好ましい。

30

【0121】

酸素は、例えば過酸化水素などの酸素発生剤の形態で使用されることが好ましい。

【0122】

酸素とリン含有化合物(II)の比は、1:1～1500:1であることが好ましい。

【0123】

アルキルホスホン酸、アルキルホスホン酸エステルまたはアルキルホスホン酸塩(III)は、次にさらに別の金属塩に転化できる。

【0124】

処理工程c)の使用金属化合物は、好ましくは、金属、Mg、Ca、Ba、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Fe、Zr、Zn、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na、K、特に好ましくはLi、Na、K、Mg、Ca、Al、Ti、Zn、Feの化合物である。

40

【0125】

処理工程c)のための適切な溶媒は、その前の処理工程a)で使用されるような溶媒である。

【0126】

処理工程c)における反応は、水性媒体中で行われることが好ましい。

【0127】

処理工程c)においては、処理工程b)にしたがって得られるアルキルホスホン酸、そのエステルおよび／またはアルカリ塩(III)を、Li、Na、K、Mg、Ca、Al、Ti、ZnまたはFeの金属化合物でもって、その金属のアルキルホスホン酸塩(III)

50

I) に転化することが好ましい。

【0128】

その際、この転化は、アルキルホスホン酸／アルキルホスホン酸エステル／アルキルホスホン酸塩（I I I）と金属のモル比、8：1～1：3（四価金属イオン、または、安定した四価の酸化状態を有する金属の場合）、6：1から1：3（三価金属イオン、または、安定した三価の酸化状態を有する金属の場合）、4：1から1：3（二価金属イオン、または、安定した二価の酸化状態を有する金属の場合）、および3：1から1：4（一価金属イオン、または、安定した一価の酸化状態を有する金属）で遂行される行。

【0129】

処理工程b) で得られたアルキルホスホン酸エステル／アルキルホスホン酸塩（I I I）は、対応するアルキルホスホン酸に転化され、そして、処理工程c) で、Li、Na、K、Mg、Ca、Al、Ti、ZnまたはFeの金属化合物で、これらの金属のアルキルホスホン酸塩（I I I）に転化されることが好ましい。

【0130】

処理工程b) で得られたアルキルホスホン酸／アルキルホスホン酸エステルは、アルキルホスホン酸－アルカリ塩に転化され、そして処理工程c) で、Li、Na、K、Mg、Ca、Al、Ti、Zn、またはFeの金属化合物でもって、これらの金属のアルキルホスホン酸塩（I I I）に転化されることが好ましい。

【0131】

処理工程c) のための、Li、Na、K、Mg、Ca、Al、Ti、Zn、またはFeの金属化合物は、各種金属、金属酸化物、金属水酸化物、金属水酸化酸化物、金属ホウ酸塩、金属炭酸塩、金属ヒドロキシ炭酸塩、金属ヒドロキシ炭酸塩水和物、混合金属ヒドロキシ炭酸塩、金属の混合ヒドロキシ炭酸塩水和物、金属リン酸塩、金属硫酸塩、金属硫酸塩水和物、金属ヒドロキシ硫酸塩水和物、混合金属ヒドロキシ硫酸塩水和物、金属オキシ硫酸塩、金属酢酸塩、金属硝酸塩、金属フッ化物、フッ化金属水和物、金属塩化物、塩化金属水和物、金属オキシ塩化物、金属臭化物、金属ヨウ化物、ヨウ化金属水和物、金属カルボン酸誘導体、および／または金属アルコキシドであることが好ましい。

【0132】

処理工程c) における、アルキルホスホン酸および／またはその塩と、Li、Na、K、Mg、Ca、Al、Ti、ZnまたはFeの金属化合物との、金属のアルキルホスホン酸塩への転化は、好ましくは、その金属のアルキルホスホン酸塩の固形分含有率0.1～95重量%、好ましくは5～70重量%で遂行される。

【0133】

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

【0134】

処理工程c) における反応は、好ましくは0.01～1000バール、好ましくは0.1～100バールの圧力で行われる。

【0135】

処理工程c) における反応は、好ましくは 1×10^{-7} ～1000時間の反応時間の間、行われる。

【0136】

処理工程c) の後には、反応混合物からろ過および／または遠心分離により分離されたアルキルホスホン酸塩（I I I）を乾燥させることが好ましい。

【0137】

処理工程b) にしたがって得られる生成混合物は、更に精製することなく、金属化合物で転化されることが好ましい。

【0138】

好ましい溶媒は、処理工程a) において言及された溶媒である。

【0139】

10

20

30

40

50

好ましくは、処理工程 b) および／または c) における反応は、工程 a) を介して所与の溶媒系中で行われる。

【0140】

処理工程 c) における反応は、好ましくは、変性された所与の溶媒系中で行われる。そのために、酸性成分、可溶化剤、消泡剤などが添加される。

【0141】

方法のさらなる実施形態において、処理工程 a) および／または b) にしたがって得られた生成混合物は処理される。

【0142】

方法のさらに別の実施形態において、処理工程 b) にしたがって得られる生成混合物は処理され、そしてその後、処理工程 b) にしたがって得られたアルキルホスホン酸および／またはその塩またはエステル (III) が、処理工程 c) において、金属化合物で転化される。

【0143】

好ましくは、生成混合物は、処理工程 b) の後に、例えば蒸発により、溶媒系を除去することによってアルキルホスホン酸および／またはその塩またはエステル (III) を単離して処理される。

【0144】

金属、Li、Na、K、Mg、Ca、Al、Ti、Zn または Fe のアルキルホスホン酸塩 (III) は、選択的に、

0.01～10重量%、好ましくは0.1～1重量%の残留水分、
0.1～2000 μm、好ましくは10～500 μmの平均粒度、
80～800 g/l、好ましくは200～700 g/lのかさ密度、
0.5～10、好ましくは1～5のフレングル (Pfrengle) 流動性を有することが好ましい。

【0145】

特に、本発明は、本発明によるアルキルホスホン酸／アルキルホスホン酸エステル／アルキルホスホン酸塩 (III) の酸捕捉剤としての使用に関する。

【0146】

アルキルホスホン酸塩 (III) と“典型的酸捕捉剤”との混合物を使用する場合、これらの“典型的酸捕捉剤”は、好ましくは、例えばハイドロタルサイト、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化亜鉛、または炭酸カルシウムなどの、ハイドロタルサイト、金属Na、Mg、Ca、またはZnの、C₁₂～C₃₆カルボン酸塩、酸化物、水酸化物および／または炭酸塩である。

【0147】

アルキルホスホン酸塩 (III) と“典型的酸捕捉剤”との混合物は、アルキルホスホン酸塩 (III) 5～95重量%および“典型的酸捕捉剤”95～5重量%、好ましくはアルキルホスホン酸塩 (III) 20～80重量%および“典型的酸捕捉剤”80～20重量%、より好ましくはアルキルホスホン酸塩 (III) 30～70重量%および“典型的酸捕捉剤”70～30重量%、特に好ましくはアルキルホスホン酸塩 (III) 40～60重量%および“典型的酸捕捉剤”60～40重量%の割合で使用される。

【0148】

アルキルホスホン酸塩 (III)、およびアルキルホスホン酸塩 (III) と“典型的酸捕捉剤”との混合物は、それぞれのポリマーに対して0.0001～5重量%、好ましくは0.01～2重量%、より好ましくは0.025～1重量%、特に好ましくは0.05～0.5重量%の割合でポリマーに添加される。

【0149】

アルキルホスホン酸塩 (III)、およびアルキルホスホン酸塩 (III) と“典型的酸捕捉剤”との混合物は、好ましくは、製造プロセスの終了時に、処理および精製時に、

10

20

30

40

50

成形体および成形材料の製造時に、ポリマーに添加される。

【0150】

アルキルホスホン酸塩（ⅠⅠⅠ）、およびアルキルホスホン酸塩（ⅠⅠⅠ）と“典型的酸捕捉剤”との混合物は、好ましくは、粉末、顆粒、圧縮物または押出物として、固形状で、液状で、溶融化された状態、溶解された状態または分散された状態で、場合によって、例えば抗酸化剤、帯電防止剤、発泡剤、さらなる難燃剤、熱安定剤、耐衝撃性改良剤、加工助剤、滑剤、光安定剤、防滴剤、相容剤、強化剤、フィラー、核生成剤、核剤、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、防炎剤および／または可塑剤、および溶媒などの他の添加剤と一緒に使用される。

【0151】

本発明によるアルキルホスホン酸塩（ⅠⅠⅠ）は、同時的に、均質性、およびエフロレンセス、斑点、条痕、またはフローマークが形成される徴候を全く示さないことに関する加工特性が高められたポリマーの場合に、ポリマーのための効率的な酸捕捉剤であることが判明している。その上さらに、押出ダイやカーリングダイスにおける付着物形成が最小限化される。

【0152】

それに加えて本発明は、本発明によるアルキルホスホン酸／アルキルホスホン酸エステル／アルキルホスホン酸塩（ⅠⅠⅠ）の、難燃剤としての使用、またはポリマー用の難燃剤を製造するための中間体としての使用にも関する。

【0153】

アルキルホスホン酸／アルキルホスホン酸エステル／アルキルホスホン酸塩（ⅠⅠⅠ）によって難燃化された熱可塑性または熱硬化性の成形体、ならびに成形材料、成形フィルム、成形糸、および成形繊維は、好ましくは、請求項1～10のいずれか一つに従って製造されたアルキルホスホン酸／アルキルホスホン酸エステル／アルキルホスホン酸塩（ⅠⅠⅠ）を5～30重量%、ポリマーまたはその混合物を5～80重量%、添加剤を5～40重量%、およびフィラーを5～40重量%含有し、成分の合計は常に100重量%である。

【0154】

好ましくは、アルキルホスホン酸／アルキルホスホン酸エステル／アルキルホスホン酸塩（ⅠⅠⅠ）を0.1～90重量%、およびそれ以外の添加剤を0.1～50重量%含有する難燃剤である。

【0155】

添加剤は、抗酸化剤、帯電防止剤、発泡剤、別の難燃剤、熱安定剤、耐衝撃性改良剤、加工助剤、滑剤、光安定剤、防滴剤、相容剤、強化剤、フィラー、核生成剤、核剤、レーザーマーキング用の添加剤、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ことが好ましい。

【0156】

好ましい添加剤は、ほかに、アルミニウム三水和物、酸化アンチモン、臭素化した芳香族炭化水素、または脂環式炭化水素、フェノール、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、赤リン、メラミン誘導体、シアヌル酸メラミン、ポリリン酸アンモニウム、および水酸化マグネシウムである。また、それ以外の難燃剤、特にジアルキルホスホン酸の塩も、好ましい添加剤である。

【0157】

好ましいポリマーの例：

1. モノオレフィンおよびジオレフィン（例えばエチレン、プロピレン、イソブチレン、ブテン、4-メチルペンテン、イソプレン、ブタジエン、スチレン）のポリマー、例えば、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリブト-1-エン、ポリ-4-メチルペント-1-エン、ポリスチレン、ポリ（p-メチルスチレン）および／またはポリ（アルファ-メチルスチレン）、ポリイソプレン、またはポリブタジエン、および、ポリエチレン（場合によって架橋された）、例えば高密度ポリエチレン（HDPE）、高密度および

10

20

30

40

50

高分子量ポリエチレン（HDPE-HMW）、高密度および超高分子量ポリエチレン（HDPE-UHMW）、中密度ポリエチレン（HMDPE）、低密度ポリエチレン（LDPE）、線状低密度ポリエチレン（LLDPE）、超低密度ポリエチレン（VLDPE）、分枝鎖低密度ポリエチレン（BLDPE）、シクロオレフィンのポリマー、例えばシクロペンテンまたはノルボルネン。

【0158】

2. 上記の1で挙げられたポリマーの混合物（ブレンド）、例えば、ポリプロピレンとポリイソブチレン、ポリエチレンとポリイソブチレン、ポリプロピレンとポリエチレン（例えばPP/HDPE/LDPE）、および、さまざまなポリエチレン種の混合物（例えばLDPE/HDPE）。

【0159】

3. モノオレフィン同士のコポリマーおよびジオレフィン同士のコポリマー、および、モノオレフィンとジオレフィンと他のビニル系モノマーとのコポリマー、例えば、エチレン-プロピレンコポリマー；LLDPE、VLDPE、およびこれらとLDPEとの混合物；プロピレン-ブト-1-エンコポリマー、プロピレン-イソブチレンコポリマー、エチレン-ブト-1-エンコポリマー、エチレン-ヘキセンコポリマー、エチレン-メチルペンテンコポリマー、エチレン-ヘプテンコポリマー、エチレン-オクテンコポリマー、プロピレン-ブタジエンコポリマー、イソブチレン-イソプレンコポリマー、エチレン-アルキルアクリレートコポリマー、エチレン-アルキルメタクリレートコポリマー、エチレン-酢酸ビニルコポリマー、スチレンまたは α -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、およびスチレン-ブタジエン-アルキルメタクリレート、スチレン-マレイン酸無水物、スチレン-アクリロニトリル-メチルアクリレート；複数のスチレンコポリマーと、それ以外の一つのポリマー、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、耐衝撃性に優れた混合物；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、またほかにも、スチレンまたは α -メチルスチレンのグラフトコポリマー、例えばポリブタジエンにグラフト重合したスチレン、ポリブタジエン-スチレンまたはポリブタジエン-アクリロニトリルコポリマーにグラフト重合したスチレン、ポリブタジエンにグラフト重合した、スチレンおよびアクリロニトリル（またはメタアクリロニトリル）；ポリブタジエンにグラフト重合した、スチレン、アクリロニトリル、およびメチルメタクリレート；ポリブタジエンにグラフト重合した、スチレンおよび無水マレイン酸；ポリブタジエンにグラフト重合した、スチレン、アクリロニトリル、および無水マレイン酸、またはマレイン酸イミド；ポリブタジエンにグラフト重合した、スチレンおよびマレイン酸イミド、ポリブタジエンにグラフト重合した、スチレン、およびアルキルアクリレートもしくはアルキルメタクリレート、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマーにグラフト重合した、スチレンおよびアクリロニトリル、ポリアルキルアクリレートまたはポリアルキルメタクリレートにグラフト重合した、スチレンおよびアクリロニトリル、アクリレート-ブタジエンコポリマーにグラフト重合した、スチレンおよびアクリロニトリル、ならびにこれらの（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ような）混合物；またほかにも、これらと一酸化炭素とのコポリマー、または、エチレン-アクリル酸コポリマーおよびそれらの塩（イオノマー）、およびほかにも、エチレンと、複数のプロピレンおよび一つのジエン、例えばヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、またはエチリデンノルボルネンなどとのターポリマー；および、そのようなコポリマー同士の混合物、および/または、そのようなコポリマーと、1. 項に記載したポリマーとの混合物、例えばポリプロピレン-エチレン-プロピレンコポリマー、LDPE-エチレン-酢酸ビニルコポリマー、LDPE-エチレン-アクリル酸コポリマー、LLDPE-エチレン-酢酸ビニルコポリマー、LL

10

20

30

40

50

D P Eーエチレンーアクリル酸コポリマー、および、ポリアルキレンー酸化炭素交互コポリマーまたはポリアルキレンー酸化炭素ランダムコポリマー、および、これらと、例えばポリアミドなどの他のポリマーとの混合物。

【0160】

4. 不飽和アルコール、またはアミン、またはアシル誘導体、またはそれらのアセタールのポリマー、例えば、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリステアリン酸ビニル、ポリ安息香酸ビニル、ポリマレイン酸ビニル、ポリ酪酸ビニル、ポリフタル酸アリル、またはポリアリルメラミン；およびほかにも、これらと、上記の1で挙げたオレフィンとのコポリマー。

【0161】

5. ポリアセタール、例えば、ポリオキシメチレン、および、例えばエチレンオキシドなどのコモノマーを含有するポリオキシメチレン；またほかにも、熱可塑性ポリウレタン、アクリレート、またはMBSで変性されポリアセタール。

【0162】

6. ポリフェニレンオキシド、およびポリフェニレンスルフィド、および、これらと、スチレンポリマーまたはポリアミドとの混合物。

【0163】

7. 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これに相当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, 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；m-キシレン、ジアミン、およびアジピン酸を出発材料とする芳香族ポリアミド；ヘキサメチレンジアミン、およびイソフタル酸および／またはテレフタル酸、および場合により改質剤として使用されるエラストマーから製造されたポリアミド、例えば、ポリ-2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンテレフタルアミド、またはポリ-m-フェニレンイソフタルアミド、前記各ポリアミドと、ポリオレフィン、オレフィンコポリマー、イオノマー、または、化学結合あるいはグラフト重合されたエラストマーとのブロックコポリマー、または、前述のポリアミドと、各種ポリエーテル、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、またはポリテトラメチレングリコールとのブロックコポリマー。さらに、EPDMまたはABSで変性されたポリアミドまたはコポリアミド；ならびに、加工中に縮合されたポリアミド（“RIMポリアミド系”）。

【0164】

8. ポリ尿素、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエステルアミド、ポリヒダントインおよびポリベンゾイミダゾール。

【0165】

9. ジカルボン酸、およびそのエステルおよびジオールの、および／またはヒドロキシカルボン酸、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、およびブタン-1, 3-ジオール、またはこれに相当するラクトンから誘導されるポリエステル、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、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、ならびに、ヒドロキシル末端基を持つポリエーテルから誘導されるブロックポリエーテルエステル；さらに、ポリカーボネートまたはMBSで変性されたポリエステル。

【0166】

10. ポリカーボネートおよびポリエステルカーボネート。

【0167】

11. ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、およびポリエーテルケトン。

【0168】

12. アルデヒドと、フェノール、尿素、またはメラミンから誘導される架橋ポリマ

10

20

30

40

50

一、例えば、フェノール／ホルムアルデヒド樹脂、尿素／ホルムアルデヒド樹脂、およびメラミン／ホルムアルデヒド樹脂。

【0169】

13. アルキド樹脂。

【0170】

14. 飽和ジカルボン酸または不飽和ジカルボン酸と、多価アルコールとのコポリマー、および架橋剤としてのビニル系化合物とから誘導される、不飽和ポリエステル樹脂。

【0171】

15. 前述のポリマー類の混合物（ブレンド）、例えば、PP／EPDM、ポリアミド／EPDMまたはABS、PVC／EVA、PVC／ABS、PVC／MBS、PC／ABS、PBT／ABS、PC／ASA、PC／PBT、PVC／CPE、PVC／アクリレート、POM／熱可塑性PUR、PC／熱可塑性PUR、POM／アクリレート、POM／MBS、PPO／MBS、PPO／HIPS、PPO／PA6.6、およびコポリマー、PA／HDPE、PA／PP、PA／PPO、PBT／ABS、またはPBT／PET／PC。

10

【0172】

16. 単一のモノマーまたはその混合物を形成する、天然および合成の有機物質、例えば、鉱油、獣脂、または植物脂肪および油、およびワックス、合成エステルをベースとするワックスおよび脂肪（例えば、フタル酸エステル、アジピン酸エステル、リン酸エステル、またはトリメリト酸エステル）、およびほかにも、あらゆる所望の組成の合成エステルと鉱油とのブレンド。

20

【発明を実施するための形態】

【0173】

本発明を下記の例により詳述する。

【0174】

難燃化されたポリマー成形材料および難燃化されたポリマー成形体の製造、加工および試験

難燃性成分を、ポリマーペレットおよび場合により添加剤と混ぜ合わせ、そして二軸スクリュウ押出機（Leistritz LSM（登録商標）30／34型）に、230～260℃（PBT-GV）もしくは260～280℃（PA66-GV）の温度で投入する。均質化されたポリマーstrandを引き出して、水浴中で冷却し、次いでペレット化した。

30

【0175】

十分な乾燥後、その成形材料を、射出成形機（Aarburg Allrounder型）で、240～270℃（PBT-GV）または260～290℃（PA66-GV）のマッス温度（Massetemperaturen）で試験片に加工した。これらの試験片を、耐燃性（難燃性）について、UL94試験（Underwriter Laboratories、UL規格）に基づいて試験し、そして分類する。

【0176】

それぞれの混合物からの試験片について、燃焼等級UL94（Underwriter Laboratories）を厚さ1.5mmの試験片で測定した。

40

【0177】

UL94の燃焼等級は次のとおりである：

V-0： 10秒間超の後燃焼（Nachbrennen）がなく、10回の接炎時の後燃焼時間の合計が50秒間未満であり、燃焼滴下物がなく、試料の完全燃焼がなく、接炎終了後の30秒間超の試料の後有炎燃焼がない。

V-1： 接炎燃焼完了後の30秒超の後燃焼がなく、10回の接炎時の後燃焼時間の合計が250秒間未満であり、接炎燃焼後の試料の60秒超の後有炎燃焼がなく、残りの基準はV-0と同様。

V-2： 燃焼滴下物による綿の発火がなく、残りの基準はV-1と同様である。

50

分類不可 (n k l) : 燃焼等級 V-2 を満たしていない。

【0178】

使用化学物質と略名

【0179】

【表1】

VE-Wasser	完全に脱塩された水
AIBN	アゾビスー(イソブチロニトリル) (WAKO Chemicals GmbH)
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 I	金属捕捉剤(Evonik Industries AG)
I	

10

【0180】

例1

攪拌機およびインテンシブクーラー (i n t e n s i v k u e h l e r) を備えた三口フラスコ中に、室温で水 188 g を投入し、そして攪拌下で窒素を通して脱気する。それから窒素下で硫酸パラジウム (I I) 0. 2 mg およびトリス (3-スルホフェニル) ホスフィン三ナトリウム塩 2. 3 mg をこれに加えて攪拌した後、水 66 g 中のホスフィン酸 66 g を添加する。この反応液を、2 l ビュッヒ (B u e c h i) 反応器に移し替え、そして攪拌下および加圧下でエチレンを装填し、そしてその反応混合物を 80 °C に加熱する。エチレン 28 g が導入された後、冷却して、遊離されたエチレンを排出させる。その反応混合物から、回転蒸発器で溶媒を除去する。残滓を V E - W a s s e r 100 g と混合し、そして室温、窒素雰囲気下で攪拌した後これをろ過し、そしてそのろ液をトルエンで抽出し、それから、回転蒸発器で溶媒を除去して、得られたエチル亜ホスホン酸を回収する。92 g (理論量の 98 %) のエチル亜ホスホン酸が得られる。

20

【0181】

例2

例1と同様に、ホスフィン酸 99 g、プロペン 63 g、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム 6. 9 mg および 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 9. 5 mg を、テトラヒドロフラン 400 g 中で反応させる。プロピル亜ホスホン酸 157 g (理論量の 97 %) が得られる。

【0182】

例3

例1と同様に、ホスフィン酸 99 g、ブテン 84 g、ビス (ジベンジリデンアセトン) パラジウム 8. 7 mg および 1, 1'-ビス (ジフェニルホスフィノ) フェロセン 9. 1 mg を、ブタノール 400 g 中で反応させる。ブチル亜ホスホン酸 173 g (理論量の 96 %) が得られる。

【0183】

例4

例1と同様に、ホスフィン酸 99 g、スチレン 156 g、ビス (ジベンジリデンアセトン) パラジウム 8. 7 mg および 4, 6-ビス (ジフェニルホスフィノ) フェノキサジン 5. 7 mg を、アセトニトリル 400 g 中で反応させる。2-フェニルエチル亜ホスホン酸 240 g (理論量の 94 %) が得られる。

40

【0184】

例5

例1と同様に、ホスフィン酸 99 g、i-ブテン 84 g、ビス (ジベンジリデンアセトン) パラジウム 8. 7 mg および 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 9. 5 mg を、ブタノール 400 g 中で反応させる。i-ブチル亜ホスホン酸 151 g (理論量の 84 %) が得られる。

【0185】

例6

ホスフィン酸 99 g (0. 75 mol)、オクテン 86 g (0. 76 mol)、トリス

50

(ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム 34 mg および 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 48 mg を、テトラヒドロフラン 750 g 中で 9 時間、約 70℃ で反応させ、それから精製のために Deloxan (登録商標) THP II が装填されたカラムを通し、そして回転蒸発機で溶媒を除去する。残渣を 500 g の VE-Wasser と混合して攪拌した後、これをろ過し、そしてそのろ液を酢酸エチルで抽出する。その後、回転蒸発機で溶媒を除去する。オクチル亜ホスホン酸 117 g (理論量の 84%) が得られる。

【0186】

例 7

例 6 と同様に、ホスフィン酸 66 g (0.5 mol)、ヘキサデセン 114.5 g (0.5 mol)、トリス(ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム 23 mg および 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 32 mg を、テトラヒドロフラン 500 g 中で反応させ、それから精製のために Deloxan (登録商標) THP II が装填されたカラムを通し、そして回転蒸発機で溶媒を除去する。残渣を 500 g の VE-Wasser と混合して攪拌した後、これをろ過し、そしてその残滓を冷水およびアセトンで洗浄する。ヘキサデシル亜ホスホン酸 127 g (理論量の 81%) が得られる。

【0187】

例 8

例 7 と同様に、ホスフィン酸 66 g (0.5 mol)、オクタデセン 140.0 g (0.5 mol)、トリス(ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム 23 mg および 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 32 mg を、テトラヒドロフラン 500 g 中で反応させて加工する。オクタデシル亜ホスホン酸 157 g (理論量の 85%) が得られる。

【0188】

例 9

例 1 と同様に、ホスフィン酸 99 g、ブタノール 396 g、エチレン 42 g、トリス(ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム 6.9 mg および 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 9.5 mg を反応させ、その後、精製のために Deloxan (登録商標) THP II を装填したカラムを介した後、n-ブタノールを再度添加する。80~110℃ の反応温度で、生成された水を共沸蒸留により除去する。その生成物(エチル亜ホスホン酸ブチルエステル)を、低減された圧力で蒸留することにより、精製する。収量: 189 g (理論量の 84%)。

【0189】

例 10

例 1 と同様に、ホスフィン酸 198 g、水 198 g、エチレン 84 g、硫酸パラジウム(II) 6.1 mg および 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 25.8 mg を反応させ、その後精製のために Deloxan (登録商標) THP II を装填したカラムを介した後、n-ブタノールを添加する。80~110℃ の反応温度で、生成された水を共沸蒸留により除去する。その生成物(エチル亜ホスホン酸ブチルエステル)を、低減された圧力で蒸留することにより、精製する。収量: 374 g (理論量の 83%)。

【0190】

例 11

ガス導入管、温度計、強力攪拌機およびガス燃焼式還流冷却器を備えた 500 ml 五つ口フラスコに、(例 1 と同様にして製造した) エチル亜ホスホン酸 94 g (1 mol) を投入する。室温で、エチレンオキシドを導入する。冷却下で、反応温度を 70℃ に調節して、そして 80℃ でさらに 1 時間、後反応させる。エチレンオキシドの取り込み量は、65.7 g である。生成物の酸価は 1 mg KOH/g 未満である。エチル亜ホスホン酸 2-ヒドロキシエチルエステル 129 g (理論量の 94%) が、色のない、無色透明の生成物

として得られる。

【0191】

例 1 2

(例 1 と同様にして製造した) エチル亜ホスホン酸 9.4 g (0.1 mol) を水 150 ml に溶解し、そして 2 N の NaOH 溶液で pH 9 にする。引き続いてこれに、Pt を 5 %、Bi を 1 % 有する活性炭 0.45 g を追加し、そしてその懸濁液を 70 °C に加熱し、その懸濁液を通じて空気 (10 l / 時) を送り込む。その際に、懸濁液の pH は、2 N の NaOH 溶液を加えることにより pH = 9 に維持される。反応の終了後に、反応液から触媒をろ別し、洗浄し、塩酸で酸性に調整し、そして真空中で水を留去する。残渣をテトラヒドロフラン中に導入して抽出する。不溶性の塩をろ別する。エチルホスホン酸 10.7 g (理論量の 97 %) が無色の固体として得られる。

10

【0192】

例 1 3

(例 7 と同様にして製造した) ヘキサデシル亜ホスホン酸 29.0 g (0.1 mol) を、水 150 ml 中に懸濁させ、そして約 30 °C で、30 % 濃度の過酸化水素溶液を 1 時間当たり 1 モル当量の流量で、懸濁液中に送入する。6 時間後に反応が終了した後、反応液をろ過し、そして残渣を真空中で乾燥させる。ヘキサデシルホスホン酸 29.7 g (理論量の 97 %) が無色の固体として得られる。

【0193】

例 1 4

アセトン 500 ml 中の (例 5 と同様にして製造した) i-ブチル亜ホスホン酸 15.0 g (0.1 mol) を、ジョーンズ試薬 0.11 mol (水 36.7 ml および濃硫酸 11.0 ml 中に三酸化クロム 12.7 g) を 0 °C で滴下して混合する。反応混合物を氷冷で、更に 3 時間半攪拌し、そして室温で 1 時間攪拌する。イソプロパノール 12 ml を添加した後に、氷/水に加える。引き続き、揮発性成分を真空中で留去する。残渣をテトラヒドロフランに導入して抽出する。不溶性の塩をろ別し、ろ液の溶媒を真空中で分離する。クロマトグラフィーによる精製後に、i-ブチルホスホン酸 13.8 g (理論量の 83 %) が油として得られる。

20

【0194】

例 1 5

(例 6 と同様にして製造した) オクチル亜ホスホン酸 20.6 g (0.1 mol) および水酸化ナトリウム 8 g (0.2 mol) を、水 250 ml 中で懸濁させ、そして強く攪拌下で過マンガン酸カリウム 23.7 g (0.15 mol) を少量ずつ混合する。反応温度は、全反応の間、氷水で冷却することにより 15 °C 未満に維持する。反応混合物を攪拌し、そして 5 時間の反応時間の後に、イソプロパノール 12 ml を混合する。生じた二酸化マンガン (Braunstein) をろ過して、ろ液を希塩酸で酸性にし、引き続き揮発性成分を真空中で留去する。残渣をテトラヒドロフランに導入して抽出する。不溶性の塩をろ別し、ろ液の溶媒を真空中で分離する。オクチルホスホン酸 20.7 g (理論量の 94 %) が得られる。

30

【0195】

例 1 6

(例 1 2 と同様にして製造した) エチルホスホン酸 220 g (2 mol) の水溶液を、水酸化ナトリウムの 50 % 濃度水性溶液約 160 g で転化し、そして水を真空中で留去する。エチルホスホン酸二ナトリウム塩 302 g (理論量の 98 %) が無色の固体として得られた。

【0196】

例 1 7

(例 1 3 と同様にして製造した) ヘキサデシルホスホン酸 306 g (1 mol) を、ヘキサン 1.5 l 中で懸濁させ、そして水酸化ナトリウムの 10 モル溶液 200 ml を追加する；この懸濁液を 2 時間、還流下で加熱し、そして共沸蒸留により水を除去する。反応

50

液をろ過し、水およびヘキサンで残渣を洗浄して、真空中で乾燥させる。ヘキサデシルホスホン酸二ナトリウム塩 340 g（理論量の 97%）が無色の固体として得られる。

【0197】

例 18

例 17と同様に、（例 13と同様にして製造した）ヘキサデシルホスホン酸 306 g（1 mol）および水酸化ナトリウムの 10 モル溶液 100 ml を、ヘキサン 1.5 l 中で反応させる。ヘキサデシルホスホン酸一ナトリウム塩 320 g（理論量の 98%）が無色の固体として得られる。

【0198】

例 19

（例 13と同様にして製造した）ヘキサデシルホスホン酸 306 g（1 mol）を、ヘキサン 1.5 l 中で懸濁させ、これに水酸化ナトリウムの 10 モル溶液 200 ml を追加し、この懸濁液を 2 時間、還流下で加熱する。引き続いてこれに塩化カルシウムの 1 モル溶液 500 ml を加え、懸濁液を 4 時間、還流下で加熱して、そして共沸蒸留により水を除去する。反応液をろ過し、水およびヘキサンで残渣を洗浄し、真空中で乾燥させる。ヘキサデシルホスホン酸カルシウム塩 313 g（理論量の 96%）が無色の固体として得られる。

【0199】

例 20

（例 12と同様にして製造した）エチルホスホン酸 660 g（6 mol）を水 860 g に溶解し、そして温度計、還流冷却器、強力攪拌機および滴下ろうとを備えた 5 l の五つ口フラスコに仕込み、そして 50% 濃度の水酸化ナトリウム溶液約 960 g（12 mol）で中和する。85℃で、 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$ の 46% 濃度水溶液の混合物 2583 g を加える。引き続いて得られた固形物質をろ別して、熱水で洗浄し、そして真空中で 130℃で乾燥させる。収量：無色の塩としてのエチルホスホン酸アルミニウム（III）塩 718 g（理論量の 95%）。

【0200】

例 21

（例 12と同様にして製造した）エチルホスホン酸 165 g（1.5 mol）を 85℃でトルエン 400 ml 中に溶解し、そしてブタノール 444 g（6 mol）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。減圧下で蒸留することにより、エチルホスホン酸ブチルエステル 296 g（理論量の 89%）が得られる。

【0201】

例 22

ヘキサデシルホスホン酸一ナトリウム塩およびヘキサデシルホスホン酸二ナトリウム塩（酸捕捉剤）を、下記の表に記載の濃度で、（チーグラ―ナッタ重合により得た）LLDPE 溶融物に、アイソパー中の懸濁液として添加する。得られたポリマーを押出成形してペレット化した。酸捕捉剤の効率を表示するために、ドレーガー管（Draeger-Roehren）により LLDPE 製造プロセスの排ガス中の HCl 濃度を、粉碎したポリマーのアルカリ滴定によりポリマーの酸性度を、そして、腐食指数の測定により銅板に対するポリマーの腐食性を測定した。

【0202】

10

20

30

40

【表 2】

生成物	酸捕捉剤濃度 [重量%]	排ガス中のHC l濃度 [ppm]	ポリマーの酸 性度 [ppm HCl]	腐食指数
ヘキサデシルホスホン酸二ナトリウム塩、例17	0.05	19	0.05	0
ヘキサデシルホスホン酸二ナトリウム塩、例17	0.10	3.5	0.05	0.03
ヘキサデシルホスホン酸一ナトリウム塩、例18	0.10	1.8	0.01	0
ヘキサデシルホスホン酸カルシウム塩、例19	0.10	4.5	0.05	0.06
ステアリン酸カルシウム	0.10	32	0.2	0.3

10

【0203】

排ガス中、ポリマー中のいずれも、HCl濃度に関するこれらの結果から明らかであるように、本発明によるヘキサデシルホスホン酸ナトリウム塩は、“典型的酸捕捉剤”であるステアリン酸カルシウムに対して、著しく優れた中和特性を有している。さらにそれに加えて、より低い腐食指数から、従来技術と比べてはるかに、装置をより傷めないことが明らかである。

20

【0204】

例 23

ポリブチレンテレフタレート50重量%、（例20と同様にして製造した）エチルホスホン酸アルミニウム（III）塩20重量%、およびガラス繊維30重量%の混合物を、二軸スクリュウ押出機（Leistritz LSM 30/34型）で、230～260℃の温度でポリマー成形材料に配合する。均質化されたポリマースtrandを引き出して、水浴中で冷却した後、続いてペレット化した。乾燥後に、成形材料を射出成形装置（Arburg Allrounder型）で240～270℃でポリマー成形体に加工し、そしてV-1のUL-94等級が測定される。

30

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/007142

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07F9/30 C07F9/48 C08K5/53 C09K21/12 C07F9/38
C07F9/40

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.
Y	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 ----- -/-	1-10

☒ 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

27 January 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/EP2009/007142

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	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	1-8,10
Y	the whole document -----	9
X	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	1-8,10
Y	Scheme 1.; page 5756; tables 1,2 -----	9
Y	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 -----	1-10
Y	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 -----	1-10
Y	SASSE K ED - SASSE K: "Houben -Weyl Methoden der Organischen Chemie" 1 January 1963 (1963-01-01), ORGANISCHE PHOSPHOR-VERBINDUNGEN; [METHODEN DER ORGANISCHEN CHEMIE], STUTTGART, G. THIEME VERLAG, DE, PAGE(S) 257-259,261,294-301 , XP002500739 B. Umwandlung ; page 301 -----	1-10
	----- -/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/007142

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	"1" In: SASSE K ED - SASSE K: "Houben -Weyl Methoden der Organischen Chemie" 1 January 1963 (1963-01-01), ORGANISCHE PHOSPHOR-VERBINDUNGEN; [METHODEN DER ORGANISCHEN CHEMIE], STUTTGART, G. THIEME VERLAG, DE , XP002564325 vol. XII, , page 358 the whole document	1-10
Y	M. Regitz: "Houben -Weyl Methoden der Organischen Chemie" 1 January 1982 (1982-01-01), ORGANISCHE PHOSPHOR-VERBINDUNGEN; [METHODEN DER ORGANISCHEN CHEMIE], STUTTGART, G. THIEME VERLAG, DE , XP002564334 vol. E2, , pages 308-309 Kapitel 2.2	1-10
Y	YAMAGISHI T ET AL: "Lipase-catalyzed kinetic resolution of alpha-hydroxy-H-phosphinates" TETRAHEDRON LETTERS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 45, no. 36, 30 August 2004 (2004-08-30), pages 6713-6716, XP004556626 ISSN: 0040-4039 Scheme 5; page 6175	1-10
X	ANDERSON ET AL.: "Antidiabetic agents: a new class of reversible carnitine palmitoyltransferase I inhibitors" J. MED. CHEM., vol. 38, no. 18, 1995, pages 3448-3450, XP002564326	11
Y	Scheme 2 ; page 3349	1-10
Y	KARANEWSKY D S ET AL: "SYNTHESIS OF PHOSPHONIC MONOESTERS FROM PHOSPHONOUS ACIDS" TETRAHEDRON LETTERS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 27, no. 16, 1 January 1986 (1986-01-01), pages 1751-1754, XP001084930 ISSN: 0040-4039 tables 1,2	1-10
X	DE 14 94 922 A1 (AMERICAN CYANAMID CO) 26 June 1969 (1969-06-26) claims 5,12-15; examples 3,9,19,20,22,23,28,29,31,32	11,14
	-/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/007142

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	AT 243 952 B (HOECHST AG [DE]) 10 December 1965 (1965-12-10) Rostschutzmittel; page 1, paragraph 1 - paragraph 3; example 1 -----	11
X	DE 24 41 878 A1 (HOECHST AG) 11 March 1976 (1976-03-11) page 6, paragraph 5; examples 2,7 -----	11
X	WO 2005/014604 A2 (CLARIANT GMBH [DE]; WEHNER MARK [DE]; KIRSCHBAUM BETTINA [DE]; DEUTSCH) 17 February 2005 (2005-02-17) claim 1; examples 1-4 -----	11
X	US 4 235 991 A (DIGIACOMO PETER M [US] ET AL) 25 November 1980 (1980-11-25) Verwendung von Na-diethyl 2-(sulfofenyl) ethylphosphonat als Zwischenprodukt; Verwendung von Zirkonium 2-(sulfofenyl) ethylphosphonat als Monomerclaims 7-9; example 4 -----	11
X	US 5 391 743 A (EBETINO FRANK H [US] ET AL) 21 February 1995 (1995-02-21) example 16.II -----	11
X	EP 0 906 915 A1 (LILLY CO ELI [US]) 7 April 1999 (1999-04-07) page 21; compounds B, C page 22; example 5 page 23; example 7 -----	11
X	US 6 214 812 B1 (KARPEISKY MARAT [US] ET AL) 10 April 2001 (2001-04-10) examples 7-9 -----	11
X	DE 26 23 775 A1 (ICI LTD) 9 December 1976 (1976-12-09) Formylethylphosphonsäure example 21 -----	11
X	WO 2005/032494 A2 (UNIV TENNESSEE RES FOUNDATION [US]) 14 April 2005 (2005-04-14) example 7; table 3 -----	11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2009/007142

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.: 12-13 (as a whole); 11, 14 (partly)
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:
see ADDITIONAL SHEET PCT/ISA/210

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/EP2009/007142

Continuation of Box II.2

Claims 12-13 (in full); 11, 14 (in part)

In its initial stages, the search yielded a very large number of documents which are important for the assessment of novelty. This number is so large that it becomes impossible to identify which parts of claim 11 define the subject matter for which protection might justifiably be sought (PCT Article 6). For these reasons, the failure to meet the relevant requirements was taken into consideration in determining the scope of protection of claim 11. The search with respect to claim 11 was restricted to some uses of some alkylphosphonic acids of the IPC class C07F 9/38.

The applicant is advised that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established cannot normally be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as International Preliminary Examining Authority the EPO generally will not carry out a preliminary examination for subject matter that has not been searched. This also applies in cases where the claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or where the applicant submits new claims in the course of the procedure under PCT Chapter II. However, after entry into the regional phase before the EPO an additional search may be carried out in the course of the examination (cf. EPO Guidelines, C-VI, 8.5) if the deficiencies that led to the declaration under PCT Article 17(2) have been corrected.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2009/007142

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

1. Claims 1-10

Method for producing alkylphosphonic acids, salts and esters thereof.

2. Claims 11-14

Use of alkylphosphonic acids and salts and esters thereof.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/007142

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 1494922	A1	26-06-1969	GB 1039448 A US 3345432 A US 3322716 A	17-08-1966 03-10-1967 30-05-1967
AT 243952	B	10-12-1965	BE 632264 A GB 1045684 A NL 292604 A	19-10-1966
DE 2441878	A1	11-03-1976	US 4069245 A	17-01-1978
WO 2005014604	A2	17-02-2005	AT 443710 T AU 2004263226 A1 BR PI0412747 A CA 2533173 A1 CN 1823079 A DE 10333042 A1 EP 1658299 A2 ES 2331074 T3 HK 1093989 A1 JP 2006528140 T KR 20060063906 A MX PA06000788 A US 2008183009 A1 US 2006264654 A1	15-10-2009 17-02-2005 26-09-2006 17-02-2005 23-08-2006 03-03-2005 24-05-2006 21-12-2009 08-05-2009 14-12-2006 12-06-2006 18-04-2006 31-07-2008 23-11-2006
US 4235991	A	25-11-1980	NONE	
US 5391743	A	21-02-1995	ZA 9303763 A ZA 9303768 A ZA 9303800 A	20-01-1994 20-01-1994 20-05-1994
EP 0906915	A1	07-04-1999	AU 8687798 A CA 2301184 A1 WO 9906062 A1	22-02-1999 11-02-1999 11-02-1999
US 6214812	B1	10-04-2001	US 2001041689 A1	15-11-2001
DE 2623775	A1	09-12-1976	FR 2312543 A1 GB 1491608 A IT 1061363 B JP 52003626 A US 4079049 A	24-12-1976 09-11-1977 28-02-1983 12-01-1977 14-03-1978
WO 2005032494	A2	14-04-2005	AU 2004278042 A1 CA 2540809 A1 EP 1678096 A2	14-04-2005 14-04-2005 12-07-2006
WO 2005032494	A2		JP 2007508324 T KR 20060118469 A US 2006009507 A1	05-04-2007 23-11-2006 12-01-2006

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/007142

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C07F9/30 C07F9/48 C08K5/53 C09K21/12 C07F9/38
C07F9/40

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	Beir. Anspruch Nr.
Y	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 ----- -/--	1-10

☒ 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

27. Januar 2010

Abschließdatum 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 Beauftragter

Richter, Herbert

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/007142

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	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	1-8,10
Y	das ganze Dokument	9
X	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	1-8,10
Y	Scheme 1,; Seite 5756; Tabellen 1,2	9
Y	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	1-10
Y	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	1-10
Y	SASSE K ED - SASSE K: "Houben -Weyl Methoden der Organischen Chemie" 1. Januar 1963 (1963-01-01), ORGANISCHE PHOSPHOR-VERBINDUNGEN; [METHODEN DER ORGANISCHEN CHEMIE], STUTTGART, G. THIEME VERLAG, DE, PAGE(S) 257-259,261,294-301 , XP002500739 B. Umwandlung ; Seite 301	1-10
	-/--	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/007142

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
Y	"1" In: SASSE K ED - SASSE K: "Houben -Weyl Methoden der Organischen Chemie" 1. Januar 1963 (1963-01-01), ORGANISCHE PHOSPHOR-VERBINDUNGEN; [METHODEN DER ORGANISCHEN CHEMIE], STUTTGART, G. THIEME VERLAG, DE , XP002564325 Bd. XII, , Seite 358 das ganze Dokument	1-10
Y	M. Regitz: "Houben -Weyl Methoden der Organischen Chemie" 1. Januar 1982 (1982-01-01), ORGANISCHE PHOSPHOR-VERBINDUNGEN; [METHODEN DER ORGANISCHEN CHEMIE], STUTTGART, G. THIEME VERLAG, DE , XP002564334 Bd. E2, , Seiten 308-309 Kapitel 2.2	1-10
Y	YAMAGISHI T ET AL: "Lipase-catalyzed kinetic resolution of alpha-hydroxy-H-phosphinates" TETRAHEDRON LETTERS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, Bd. 45, Nr. 36, 30. August 2004 (2004-08-30), Seiten 6713-6716, XP004556626 ISSN: 0040-4039 Scheme 5; Seite 6175	1-10
X	ANDERSON ET AL.: "Antidiabetic agents: a new class of reversible carnitine palmitoyltransferase I inhibitors" J. MED. CHEM., Bd. 38, Nr. 18, 1995, Seiten 3448-3450, XP002564326	11
Y	Scheme 2 ; Seite 3349	1-10
Y	KARANEWSKY D S ET AL: "SYNTHESIS OF PHOSPHONIC MONOESTERS FROM PHOSPHONOUS ACIDS" TETRAHEDRON LETTERS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, Bd. 27, Nr. 16, 1. Januar 1986 (1986-01-01), Seiten 1751-1754, XP001084930 ISSN: 0040-4039 Tabellen 1,2	1-10
X	DE 14 94 922 A1 (AMERICAN CYANAMID CO) 26. Juni 1969 (1969-06-26) Ansprüche 5,12-15; Beispiele 3,9,19,20,22,23,28,29,31,32	11,14
	-/--	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/007142

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	AT 243 952 B (HOECHST AG [DE]) 10. Dezember 1965 (1965-12-10) Rostschutzmittel; Seite 1, Absatz 1 - Absatz 3; Beispiel 1 -----	11
X	DE 24 41 878 A1 (HOECHST AG) 11. März 1976 (1976-03-11) Seite 6, Absatz 5; Beispiele 2,7 -----	11
X	WO 2005/014604 A2 (CLARIANT GMBH [DE]; WEHNER MARK [DE]; KIRSCHBAUM BETTINA [DE]; DEUTSCH) 17. Februar 2005 (2005-02-17) Anspruch 1; Beispiele 1-4 -----	11
X	US 4 235 991 A (DIGIACOMO PETER M [US] ET AL) 25. November 1980 (1980-11-25) Verwendung von Na-diethyl 2-(sulfophenyl) ethylphosphonat als Zwischenprodukt; Verwendung von Zirkonium 2-(sulfophenyl) ethylphosphonat als MonomerAnsprüche 7-9; Beispiel 4 -----	11
X	US 5 391 743 A (EBETINO FRANK H [US] ET AL) 21. Februar 1995 (1995-02-21) Beispiel 16.II -----	11
X	EP 0 906 915 A1 (LILLY CO ELI [US]) 7. April 1999 (1999-04-07) Seite 21; Verbindungen B, C Seite 22; Beispiel 5 Seite 23; Beispiel 7 -----	11
X	US 6 214 812 B1 (KARPEISKY MARAT [US] ET AL) 10. April 2001 (2001-04-10) Beispiele 7-9 -----	11
X	DE 26 23 775 A1 (ICI LTD) 9. Dezember 1976 (1976-12-09) Formylethylphosphonsäure Beispiel 21 -----	11
X	WO 2005/032494 A2 (UNIV TENNESSEE RES FOUNDATION [US]) 14. April 2005 (2005-04-14) Beispiel 7; Tabelle 3 -----	11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/007142

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. 12-13(vollständig); 11, 14(teilweise)
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
siehe BEIBLATT PCT/ISA/210
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 /007142

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld II.2

Ansprüche Nr.: 12-13(vollständig); 11, 14(teilweise)

In der Anfangsphase der Recherche wurde eine sehr große Anzahl von Dokumenten gefunden, welche für die Beurteilung der Neuheit von Bedeutung sind. Es wurden so viele Dokumente gefunden, dass es unmöglich ist zu bestimmen, welche Teile des Anspruchs 11 den Gegenstand definieren, für den ein Schutzanspruch gerechtfertigt wäre (Artikel 6 PCT). Aus diesen Gründen wurde die Verletzung der einschlägigen Erfordernisse bei der Bestimmung des Recherchenumfangs für den Anspruch 11 berücksichtigt. Die Recherche des Anspruchs 11 wurde auf einige Verwendungen von einigen Alkylphosphonsäuren der IPC-Klasse C07f 9/38 beschränkt.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, dass Patentansprüche auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, dass die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, dass der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäss Kapitel II PCT neue Patentansprüche vorlegt. Nach Eintritt in die regionale Phase vor dem EPA kann jedoch im Zuge der Prüfung eine weitere Recherche durchgeführt werden (Vgl. EPA-Richtlinien C-VI, 8.2), sollten die Mängel behoben sein, die zu der Erklärung gemäss Art. 17 (2) PCT geführt haben.

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2009 /007142

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

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

1. Ansprüche: 1-10

Verfahren zur Herstellung von Alkylphosphonsäuren, deren Salze und Ester

2. Ansprüche: 11-14

Verwendung von Alkylphosphonsäuren, deren Salze und Ester

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/007142

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 1494922	A1	26-06-1969	GB 1039448 A 17-08-1966 US 3345432 A 03-10-1967 US 3322716 A 30-05-1967
AT 243952	B	10-12-1965	BE 632264 A GB 1045684 A 19-10-1966 NL 292604 A
DE 2441878	A1	11-03-1976	US 4069245 A 17-01-1978
WO 2005014604	A2	17-02-2005	AT 443710 T 15-10-2009 AU 2004263226 A1 17-02-2005 BR P10412747 A 26-09-2006 CA 2533173 A1 17-02-2005 CN 1823079 A 23-08-2006 DE 10333042 A1 03-03-2005 EP 1658299 A2 24-05-2006 ES 2331074 T3 21-12-2009 HK 1093989 A1 08-05-2009 JP 2006528140 T 14-12-2006 KR 20060063906 A 12-06-2006 MX PA06000788 A 18-04-2006 US 2008183009 A1 31-07-2008 US 2006264654 A1 23-11-2006
US 4235991	A	25-11-1980	KEINE
US 5391743	A	21-02-1995	ZA 9303763 A 20-01-1994 ZA 9303768 A 20-01-1994 ZA 9303800 A 20-05-1994
EP 0906915	A1	07-04-1999	AU 8687798 A 22-02-1999 CA 2301184 A1 11-02-1999 WO 9906062 A1 11-02-1999
US 6214812	B1	10-04-2001	US 2001041689 A1 15-11-2001
DE 2623775	A1	09-12-1976	FR 2312543 A1 24-12-1976 GB 1491608 A 09-11-1977 IT 1061363 B 28-02-1983 JP 52003626 A 12-01-1977 US 4079049 A 14-03-1978
WO 2005032494	A2	14-04-2005	AU 2004278042 A1 14-04-2005 CA 2540809 A1 14-04-2005 EP 1678096 A2 12-07-2006
WO 2005032494	A2		JP 2007508324 T 05-04-2007 KR 20060118469 A 23-11-2006 US 2006009507 A1 12-01-2006

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、ロッフスストラッセ、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、マインストラッセ、40アー

Fターム(参考) 4H050 AA02 BA13 BA14 BA17 BA30 BE30 BE32 BE33 WA12 WA23

WA26

【要約の続き】

してXおよびYは、同一または異なっていて、そして相互に独立して、H、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル、 $C_6 \sim C_{18}$ -アリアル、 $C_6 \sim C_{18}$ -アラルキル、 $C_6 \sim C_{18}$ -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、および／またはプロトン化窒素塩基を示し、そして触媒AおよびBは、遷移金属および／または遷移金属化合物および／または一つの遷移金属および／または一つの遷移金属化合物および少なくとも一つの配位子から構成された触媒系である。)