

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5154940号
(P5154940)

(45) 発行日 平成25年2月27日(2013.2.27)

(24) 登録日 平成24年12月14日(2012.12.14)

(51) Int.Cl.

C07F 9/30 (2006.01)

F 1

C07F 9/30

請求項の数 17 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2007-538176 (P2007-538176)
(86) (22) 出願日	平成17年10月25日 (2005.10.25)
(65) 公表番号	特表2008-517947 (P2008-517947A)
(43) 公表日	平成20年5月29日 (2008.5.29)
(86) 國際出願番号	PCT/US2005/038463
(87) 國際公開番号	W02006/047545
(87) 國際公開日	平成18年5月4日 (2006.5.4)
審査請求日	平成20年9月25日 (2008.9.25)
(31) 優先権主張番号	60/621,972
(32) 優先日	平成16年10月25日 (2004.10.25)
(33) 優先権主張国	米国(US)
(31) 優先権主張番号	11/256,704
(32) 優先日	平成17年10月24日 (2005.10.24)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	598109291 ローディア インコーポレイティド アメリカ合衆国 ニュージャージー 08 512, クランパリー, セダー ブルック ドライブ 8, シーエヌ 7500
(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敬
(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
(74) 代理人	100111903 弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】高精製ジアルキルホスフィン酸の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

次亜リン酸又は次亜リン酸塩を化学量論的過剰量のアルファオレフィンとフリーラジカル開始剤及び遷移金属触媒の存在下又は不存在下で反応させてモノアルキルホスフィン酸及びジアルキルホスフィン酸を含む反応生成物組成物を形成させることによる高い収率及び純度でのジアルキルホスフィン酸の改良製造方法において、

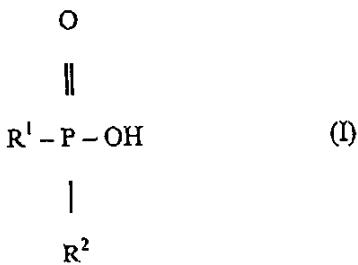
a) i) 該ホスフィン酸類の塩を形成させる且つ i) 該モノアルキルホスフィン酸が水性相中に優先的に可溶化する水性相及び有機相を確立するのに十分な水性塩基を該反応生成物組成物に添加し、

- b) 該有機相を該水性相から分離し、
- c) この有機相を酸性にし、そして
- d) この有機相から該オレフィンを除去し、そして
- e) 精製されたジアルキルホスフィン酸生成物を単離することを特徴とする方法。

【請求項 2】

ジアルキルホスフィン酸が、次式

【化1】



10

[ここで、R¹及びR²は、各々独立して、2から22個の炭素原子を有するアルキル基である]

を有する、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

R¹及びR²が、各々独立して、2から12個の炭素原子を有する置換アルキル基である、請求項2に記載の方法。

【請求項4】

R¹及びR²が、各々独立して、2から9個の炭素原子を有する置換アルキル基である、請求項3に記載の方法。 20

【請求項5】

アルキル基が、各々独立して、クロロ、ブロモ、アルキル、アルコキシ基及びそれらの混合物から成る群から選択された2個又はそれ以上の基により置換されている、請求項2に記載の方法。

【請求項6】

アルキル基が、各々独立して、クロロ、ブロモ、アルキル、アルコキシ基及びそれらの混合物から成る群から選択された2個又はそれ以上の基により置換されている、請求項3に記載の方法。

【請求項7】

アルキル基が、各々独立して、クロロ、ブロモ、アルキル、アルコキシ基及びそれらの混合物から成る群から選択された2個又はそれ以上の基により置換されている、請求項4に記載の方法。 30

【請求項8】

反応生成物組成物を形成させるべき反応を酸溶液の存在下で行う、請求項1に記載の方法。

【請求項9】

酸溶液が、塩酸、硫酸、酢酸及びそれらの混合物から成る群から選択される、請求項8に記載の方法。

【請求項10】

酸溶液が酢酸溶液である、請求項9に記載の方法。 40

【請求項11】

次亜リン酸塩が次亜リン酸ナトリウムー水和物である、請求項1に記載の方法。

【請求項12】

アルファオレフィン対次亜リン酸又は次亜リン酸塩のモル比が、2：1より大である、請求項1に記載の方法。

【請求項13】

アルファオレフィン対次亜リン酸又は次亜リン酸塩のモル比が、2.5対1より大である、請求項12に記載の方法。

【請求項14】

50

反応生成物組成物に添加される水性塩基が、水酸化ナトリウム水溶液又は炭酸ナトリウム水溶液である、請求項1に記載の方法。

【請求項15】

酸性化工程における酸が、無機酸溶液を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項16】

無機酸溶液が硫酸溶液である、請求項15に記載の方法。

【請求項17】

除去されたオレフィンを再循環させる、請求項1に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本特許出願は、2004年10月25日に出願された米国仮特許出願シリアルナンバー60/621,972の優先権を主張する。

【0002】

発明の分野

本発明は、一般に、ジアルキルホスフィン酸化合物好ましくは分枝状ジアルキルホスフィン酸化合物の経済的製造のための改良方法に関する。該方法は、高純度のジアルキルホスフィン酸生成物を実現する単一相分離を可能にする。

【0003】

発明の背景

20

数多くの有機ホスフィン酸の誘導体が存在すること、並びにそれらはかなりの商業的価値及びまた非常に様々な有用な用途を有することが知られている。たとえば、有機ホスフィネート及びまたそれらの酸は、有効な湿潤剤及び洗剤；多くのプラスチック及び樹脂用の可塑剤；アスファルト及び同様な組成物用の結合剤；グリース及び潤滑剤用の色安定剤及び酸化防止剤（米国特許第3,001,938号明細書）；腐食防止剤；防炎剤；浮選助剤；金属抽出剤；セッコウ用凝結遅緩剤；並びにフィラメント用安定剤のような繊維用助剤（米国特許第3,374,288号明細書）である。

【0004】

高精製高分枝状ジアルキルホスフィン酸は、数多くの専門分野において、非常に重要な及び大いに所望される前駆体、中間生成物及び最終生成物であると特に認識されてきた。たとえば、分枝状ジアルキルホスフィン酸は、錯体形成剤；製薬的に活性な物質、特にリウマチ様関節炎のような関節の炎症及び変形性疾患の処置のために適したもの（米国特許第4,524,211号明細書）；植物成長調節剤、殺虫剤及び除草剤を含めて一般農芸用及び家庭用化学薬剤；並びに静電防止剤として働く。これらの用途のすべてでないとしても多くにおいて、モノアルキルホスフィン酸副生成物の存在は、リン-水素部分の反応性及びかかる化合物の熱不安定性に因り有害であり得る。

30

【0005】

上記に列挙された数多くの実用的用途の可能性の結果として、高精製状態でのこれらのジアルキルホスフィン酸の製造のための簡単な工業的合成に対する要求が引き起こされてきた。上記に記載された大いなる商業的価値の故、有機ホスフィン酸及びそれらのホスフィネートを製造する多くの方法が提唱されてきた。これらの方法はそれらの個々の工程について広く変動するけれども、非常に多くのものが、炭素対リン結合を獲得するためにリン-ハロゲン化合物の反応を用いる。アルキルハライドをホスフィンと反応させることにより又はグリニヤール試薬の使用によりかかる結合を形成させることが可能であるということが長く知られているけれども、かかる方法は商業規模操作において実用的でない。

40

【0006】

Stiles等（米国特許第2,724,718号明細書）は、ホスフィネートの製造方法であって、オレフィン二重結合を含有する化合物と好ましくは式(I)

【化1】



10

[ここで、Zは脂肪族多重結合不含の一価炭化水素基又は一価無機カチオンを表し、そしてYは水素原子、脂肪族多重結合不含の一価炭化水素基又は基-OZ(ここで、Zは上記のとおりに定義される)を表す]

の化合物から成る化合物のクラスとの間の反応を用いる方法を開示する。Stiles等が反応体として示唆するリンクラス及び化合物のなかに、次亜リン酸の塩、次亜リン酸のヒドロカルビルエステル、有機ホスフィン酸のヒドロカルビルエステル、並びに亜リン酸のモノ及びジヒドロカルビルエステルがある。特に好ましいサブクラスは、Stiles等が14個までの炭素原子を含有するオレフィンに直接的に付加されて「单一操作工程で水溶性洗剤を実質的に定量的収率にて製造する」ことができると見出した次亜リン酸ナトリウムのような次亜リン酸のアルカリ金属塩を含む。

20

【0007】

Stiles等はまた、1-オレフィンがこれらの方法において他のオレフィンよりもいくぶん高い反応速度を示すと記した。Stiles等の付加反応は、反応体との親密な接触状態のフリーラジカルの存在により開始される。Stiles等により、反応温度も反応圧も決定的には重要でないと教示されている。

【0008】

Stiles等は、モル対モル付加が所望される場合、反応体を約等モルの割合で又はリン化合物を過剰にて用いることが一般に好ましいこと、並びに1モルより多いオレフィン化合物を生成物中に組み込まれるようにさせる(たとえば、ジアルキルホスフィン酸を製造するために)ことが望ましい場合、2から3対1のモル過剰量のオレフィン化合物を用いることが好ましいことを教示する。

30

【0009】

A.J.Robertson(米国特許第4,374,780号明細書)は、高分枝状ジアルキルホスフィン酸すなわちジ-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィン酸の製造であって、ホスフィンガスへの2モルのアルケン特定的には2,4,4-トリメチルペンテン-1のフリーラジカル付加及び次いで2モルの過酸化水素を用いてのホスフィン酸へのホスフィン反応生成物の酸化による製造を開示する。しかしながら、高いホスフィン対オレフィンの比率を達成しそしてかくして不所望トリ-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィン副生成物を減じる(形成されるかかる副生成物は総収率の損失であるので)ために、高いホスフィン圧(すなわち、約1000psiまで)が必要であり得る、ということが開示されている。また、発熱酸化段階は温度が決定的に重要であると言われ、何故なら温度が約120°を超えるならばアルキル基が除去されそして追加的モノアルキルホスフィン酸が形成され、約50°未満の温度は過度の反応時間をもたらすことになるからである。単純な蒸留は、良好なジアルキルホスフィン酸収率を達成することができると言わた。

40

【0010】

無論、モノアルキル及びジアルキルホスフィン酸はまた、少なくとも加水分解について化学量論により要求される量の水を用いて約160°から300°の温度にて、それぞれのアルキルエステル(それらのリン-炭素結合は、まず第一に他の手段により形成されて

50

いた)の加水分解開裂により形成され得る。加水分解生成物の一つとして形成されたアルカノールは、通常、蒸留により反応混合物から除去される(米国特許第4,069,247号明細書)。

【0011】

アルキルホスフィン酸はまた、希土類元素を抽出するために用いられてきた(米国特許第5,639,433号明細書)。希土類元素のそれらの溶液特に酸性溶液からの分離のために用いられる一般手順において、かかる供給溶液は、一般に、モナサイト、バストネサイト、ゼノタイム、ボーキサイト及び同様な粗鉱のような希土類元素を含有する鉱石の処理の結果として生じる。抽出希土類元素を含有する抽出物は、通常、スクラバーに送られ、しかしてそこでそれは希酸でスクラビングされ、そして次いでストリッパーに送られ、しかしてそこでそれはより濃厚な酸でもってストリッピングされて希土類元素を分離する。抽出物をスクラビング及びストリッピングするために、塩酸が先行技術の好ましい酸である。ビス(2,4,4-トリメチルペンチル)ホスフィン酸は、好ましい抽出剤(特に、ニッケルからコバルトの分離のための)であると言われる。

10

【0012】

更に、ジアルキルホスフィン酸及びそれらのエステルの最終用途に関して、米国特許第6,165,427号明細書は、廃水流から鉛、カドミウム、亜鉛化学種及びそれらの混合物のような可溶性重金属を沈殿及び回収するために、ナトリウムジ(n-オクチル)ホスフィネート及びナトリウムジ(n-ドデシル)ホスフィネートを含む組成物の使用を開示する。有利には、沈殿物を濃厚水性水酸化物で処理してそれを溶解しそして次いで生じた溶液をジエチルエーテルと接触させる(たとえば分液漏斗中で)ことにより、有機リン塩は沈殿物から再生され得る、ということが教示されている。かき混ぜ及び後続の相分離後、2つの相が存在する。一方の相は、供給物の濃度より高い濃度でもって金属を含有する水性相である。他方の相は、沈殿剤のエーテル溶液である。エーテルは蒸発され、そしてナトリウムジ(アルキル)ホスフィネートが再生される。

20

【0013】

アルキルホスフィン酸及びそれらのエステルの精製は、しばしば、ジイソプロピルエーテル又は石油エーテルのような有機物質の添加によって(米国特許第4,434,108号明細書)、そして次いで反復的な蒸発、結晶化及び濾過により(米国特許第4,524,211号明細書)成し遂げられる。

30

【0014】

上記に記載された先行技術の方法における固有の主要問題は、ジアルキルホスフィン酸を共形成モノアルキル反応生成物から分離することが極めて困難である(それらは非常に同様な水性溶解度を有するので)ことである。様々な構造特に高分枝状ジアルキル構造を有する化合物の製造に適用可能である実用的反応方法により高純度ジアルキルホスフィン酸を製造するという当該技術で認識された問題は、これまで未解決のままであった。

【0015】

従って、本発明の目的は、単純なアルファオレフィン-次亜リン酸又はその塩のフリーラジカル反応において、第3成分の有機溶媒の添加の必要なしに簡単な中和/相分離によって存在するモノアルキルホスフィン酸及び他の水溶性不純物がジアルキルホスフィン酸生成物から除去される条件を与えることにより、この技術的問題に応えるための実用的で効率的な方法を提供することである。

40

【0016】

他の目的は、以下の説明及び添付の請求項から明らかであろう。

【0017】

発明の要約

本発明は、標準的な反応加工及び装置(すなわち、高い圧力及び温度の不存在下)、並びに追加的有機溶媒の添加工程並びにかかる必要な追加的溶媒の回収のための付随の回収手順及び装置の必要なしに単純な水性相抽出/分離加工を用いて、ジアルキルホスフィン酸特に分枝状ジアルキルホスフィン酸及びそれらのホスフィネートの単純な合成が高純度

50

でもってもたらされ得る方法に関する。

【0018】

かかる改良方法は、アルファオレフィンと或るリン化合物とのフリーラジカル反応（反応生成物のための溶媒媒質を与えるために、該オレフィンは過剰に用いられる）、並びに引き続いてモノアルキルホスフィン酸副生成物を優先的に中和し、これを水性洗浄液で抽出し、そして酸性化、濾過及び蒸留のような当該技術で認識された技法によって所望ジアルキルホスフィン酸を過剰のオレフィン反応体溶媒から単離及び精製することによってジアルキルホスフィン酸を単離することにより、高純度でのジアルキルホスフィン酸の製造を可能にする。

【0019】

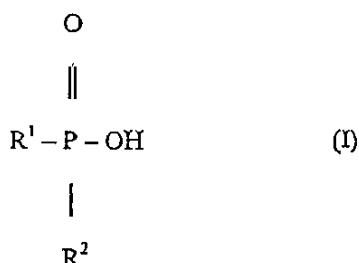
これは、第1に過剰のアルファオレフィン（その結果として、ジアルキルホスフィン酸のための優先的溶解媒質相として機能する）の使用により、そして第2に塩基性pH環境を生じさせることによってモノアルキルホスフィン酸のアルカリ又はアルカリ土類エステルがジアルキルホスフィン酸エステル生成物よりも有機相（すなわち、過剰のオレフィン反応体相）中より水性相中に有意的に一層可溶であると認識されることにより成し遂げられる。

【0020】

発明の詳細な説明

本発明の主題は、精製ジアルキルホスフィン酸好ましくは式(I)

【化2】



10

20

30

[ここで、R¹及びR²は、各々独立して（すなわち、同一か又は異なるかのどちらか）、2から22個の炭素原子を有するアルキル基であり、しかもこれらの基は、随意に、好ましくはクロロ、ブロモ、アルキル若しくはアルコキシ基又はそれらの混合物により二置換又はより高置換され、各々のアルキル又はアルコキシ基は個々に1から4個の炭素原子を有する]

のジアルキルホスフィン酸の改良製造方法であって、次亜リン酸又はその塩と化学量論的過剰量のアルファオレフィンとのフリーラジカル促進反応並びに該反応によって形成されたモノアルキルホスフィン酸副生成物を優先的に中和することが分かっている塩基水溶液を添加することによってジアルキルホスフィン酸反応生成物を単離及び精製することによる方法である。ジアルキルホスフィン酸が優先的に可溶化されるところの有機相中よりも水性相中に一層可溶であるモノアルキルホスフィン酸は、ジアルキルホスフィン酸生成物から容易に分離される。随意に、ジアルキルホスフィン酸のより高度の精製のために、当業者によりよく知られた追加的精製工程（後続の酸性化及び蒸留のような）が用いられ得る。

【0021】

この態様で、未反応アルケン、水又は他の揮発物のような不所望不純物は、ジアルキル生成物から容易に除去され得る。

【0022】

好ましくは、R¹とR²は同一である。

40

50

本発明の方法において用いられるアルファオレフィンは、2から22個の炭素原子好ましくは2から12個の炭素原子そして最も好ましくは2から9個の炭素原子を含有する。本発明の方法において、直鎖アルファモノオレフィンが用いられ得るけれども、アルファモノオレフィンは好ましくは分枝状、最も好ましくは高分枝状である。かかるオレフィンの例は、エチレン、プロパン、ブテン-(1)、ヘキサン-(1)、オクタン-(1)、ドデセン-(1)、テトラデセン-(1)、ヘキサデセン-(1)、オクタデセン-(1)、ヘンエイコセン-(1)、ドコセン-(1)、2-メチルペンテン-(1)、2-エチルヘキセン-(1)及びジイソブチレン-(1)である。また、かかるオレフィンの混合物も用いられ得る。

【0023】

10

本方法において出発化合物として用いられるアルファオレフィンは、石油留出物若しくはロウのクラッキングによる、末端塩素原子を有するパラフィンからの塩化水素酸の分離による又は末端ヒドロキシル基を有するアルコールの脱水によるを含めて当該技術においてよく知られた方法により得られる。

【0024】

反応開始剤／発生剤化合物は、温度(好ましくは、約24と200の間)及び／又は化学線の影響下で容易に解離する任意の化合物であり得る。本発明の方法におけるフリーラジカル形成剤として、あらゆる公知のラジカル形成物質が用いられ得、たとえば次亜塩素酸カルシウム、ナトリウムN-クロロ-p-トルエンスルホンアミド及びナトリウムN-クロロベンゼンスルホンアミドのような陽性ハロゲン化合物；テトラエチル鉛のようなアルキル金属化合物及びテトラフェニル鉛；アセトン、メチルエチルケトン及びベンズアルデヒドのようなカルボニル化合物；並びにジ第3級ブチルペルオキシド、第3級ブチルヒドロペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、第3級ブチルペルベンゾエート、2,5-ジメチル-ビス-2,5-(ペルオキシベンゾエート)、2,2-ビス(第3級ブチルペルオキシ)ブタン及びベンゾイルペルオキシドのような有機過酸化物である。有利には、ジ第3級ブチルペルオキシドが用いられる。

20

【0025】

ラジカル形成剤は触媒有效量にて用いられ、そして特定の開始剤の特性に依存して広範囲にわたって変動され得る。一般に、リン反応体を基準として通常約0.5モルパーセントから約10モルパーセントの反応開始剤が適当である。

30

【0026】

フリーラジカル発生剤を反応混合物中に可溶化するために、不活性溶媒を溶解剤として添加することが必要であり得る。しかしながら、フリーラジカル発生剤は、それが反応体の少なくとも一つずなわちアルファオレフィン又は次亜リン酸若しくはその塩中に溶解されることができるよう選択される、ということが好ましい。フリーラジカル発生剤-反応体組成物の全部が反応の始めに添加され得、あるいはいくつかの部分に分けて順次に反応容器中に添加され得る。

【0027】

反応が紫外線により開始される状況では、反応溶液は紫外線ランプによる直接放射に暴露されねばならない。

40

【0028】

反応速度を更に改善するために、任意の適当な遷移金属触媒を添加することが有利であり得る。適当な遷移金属触媒は、ニッケル、コバルト、鉄及びクロムの塩を包含するが、しかしそれらに限定されない。

【0029】

本発明による反応は、有利には、次のように行われる。すなわち、アルファオレフィン(随意に、触媒量のラジカル形成剤と混合されている)が、次亜リン酸又はその塩中にゆっくり導入される。

【0030】

本発明の反応は過剰量のアルファオレフィンの存在下で行われるべきであり、すなわち

50

オレフィン対次亜リン酸又はその塩の比率は2対1より大好ましくは2.5対1より大であるべきである。

【0031】

酸の存在は、オレフィンホスフィネーション反応においてジアルキルホスフィン酸の収率に対して正効果を有することが分かっている。酸はジアルキルホスフィン酸の形成を利用するところの有機過酸化物開始剤の分解を触媒すること及びまた酸はリン塩をその酸形態に転化することが理論化されている。それ故、好ましくは、反応は収率向上に有効な量の酸の存在下で行われる。

【0032】

適当な酸は、主反応条件下で分解しない又はマイナス的な副反応を引き起こさない限り無機酸及びまた有機酸である。適当な例は、塩酸、硫酸及び/又は最も好ましくは酢酸である。

【0033】

反応はまた、不活性溶媒たとえばアルコール、エステル又は炭化水素（ベンゼンのような）の存在下で行われ得る。しかしながら、反応を追加的溶媒成分の不存在下で行うことがはるかに好ましい。

【0034】

初期反応が完了された時、後続の加工における容易性のため生成物組成物の粘度を調整するために、水が添加され得る。

【0035】

モノアルキルホスフィン酸副生成物及び他の望ましくない不純物からのジアルキルホスフィン酸の分離及び精製を向上させるために、有機相は、モノアルキルホスフィン酸を優先的に中和する塩基性溶液好ましくは苛性溶液で親密に洗浄される。モノアルキルホスフィン酸が高度に可溶であるところの生じた水性層が除去される。ジアルキルホスフィン酸生成物は反応混合物から単離され得、そして分留、拭取り薄膜式蒸発及び/又は慣用の洗浄技法のような当該技術で認識された周知の技法により精製され得る。好ましくは、有機媒質相（主として、もともと反応容器に過剰に添加されたアルファオレフィン反応体）中に可溶化されている所望ジアルキルホスフィン酸生成物を更に精製するために、有機相は酸洗浄される（好ましくは、硫酸のような無機酸で）。水性相は再び除去され、そして有機相は濾過されそして蒸留されて、最終の不純物及び揮発性物質が除去される。

【0036】

製造され得る特定の化合物の例は、ジ(2,4,4-トリメチルペンチル)ホスフィン酸及びジ(2-エチルヘキシル)ホスフィン酸を包含する。

【0037】

本発明の方法において用いられる温度は、当業者に知られた因子に依存して変動され得る。反応は一般に約240から約200の範囲内の温度にて行われ、そして約100から約150の反応温度が特に好ましい。本発明の最も好ましい具体的な態様において、反応は約110から約140の温度にて行われる。

【0038】

反応は、大気圧にて又は密閉容器中で大気圧より高い圧力にて行われ得る。

【0039】

本発明の方法は、所望化合物を適切な収率で製造するのに十分な期間行われる。反応時間は、反応温度、反応体の濃度及び選択、並びに当業者に知られた他の因子により有意な程度まで影響される。一般に、反応時間は8時間から数日又はそれ以上にて変動し得る。

【0040】

アルファオレフィンが当初にその純粋な形態で用いられる場合、過剰のアルファオレフィンは再循環され得る。

【0041】

本発明の方法は、好ましくは、回分又は半連続方式で行われる。反応は单一反応帯域において又は複数の反応帯域において行われ得、あるいはそれは細長い管状帯域又は一連の

10

20

30

40

50

かかる帯域において間欠的に行われ得る。用いられる構造材料は反応中反応体に不活性であるべきであり、そして装置はそれが反応の温度及び圧力に耐えることができるよう製作されるべきである。

【0042】

さて、本発明は、もっぱら本発明の方法及び組成物の例示とみなされるべきでありそして本発明の範囲の限定とみなされるべきでない特定の例に関して記載される。

【0043】

実施例 I

合成

ビス(2,4,4-トリメチルペンチル)ホスフィン酸を合成するために、1.5リットルのオートクレープに40g(0.377モル)の次亜リン酸ナトリウム、40gの酢酸、132.3g(0.943モル)のジイソブチレン(80%)及び2.8g(0.019モル)のtert-ブチルペルオキシド開始剤を装填した。次いで、この混合物を一日8時間の間約4日間すなわち合計30時間約135℃に加熱し、且つ1.4gの該開始剤を各日の始めに添加した。反応混合物は³¹P-NMRにより監視され、そして下記の表Iに同定された組成をもたらした。原混合物は、75.3%の所望ジアルキルホスフィン酸生成物及び12.1%の不所望モノアルキルホスフィン酸副生成物を含有していた。

【0044】

精製

完了反応混合物(220g)をエルレンマイヤーフラスコに移し、そして約70℃から約80℃の範囲にて加熱して粘度を低減した。2つの相が認められるまで、38gの水をゆっくり添加した。水性相を除去し、そしてそのpHは約5であると測定された。次いで、有機相を75gの4%苛性溶液で洗浄し、そして生じた水性層(89.2g)を除去した。有機層を50gの10%硫酸溶液で酸性にし且つ洗浄し、そして生じた水性相を除去した。

【0045】

酸性にされ且つ洗浄された有機相をPS紙を通じて濾過し、そして揮発性物質を真空蒸留により除去した。95gのジアルキルホスフィン酸生成物が、リンNMRに基づいて93.7%の純度でもって回収された。かくして、86.9%の収率。最終生成物の組成は、下記の表Iに同定されている。

【0046】

【表1】

表I

成分	初期反応生成物混合物(%)	精製後反応生成物混合物(%)
未反応次亜リン酸	1.6	0
モノアルキルホスフィン酸	12.1	0
ジアルキルホスフィン酸	75.3	93.7
他の不純物	11.0	6.3

【0047】

上記の実施例及び本明細書の本論における本方法の詳細な説明から、本発明の方法は簡単な態様で非常に良好な収率でもっての高純度のジアルキルホスフィン酸特に分枝状ジアルキルホスフィン酸の製造を可能にし、そしてそれ故当該工業技術において有意な進歩を成す、ということが容易に分かり得る。

【0048】

本発明はその好ましい具体的な態様に特に關して詳細に説明されてきたけれども、上記に

10

20

30

40

50

説明されそして添付の請求項において定められる本発明の精神及び範囲内で変型及び改変が果たされ得ることが理解されるであろう。

フロントページの続き

(72)発明者 ウォ , シミン

アメリカ合衆国 , ニュージャージー 08831 , モンロー タウンシップ , エクエストリアン
ウェイ 16

(72)発明者 デ カンポ , フロリアン

アメリカ合衆国 , サウスカロライナ 29464 , マウント プレザント , ヒドゥン レイク ド
ライブ 1329

審査官 小久保 敦規

(56)参考文献 特表2001-525328 (JP, A)

MARTINEZ M , SYNTHESIS OF DI(N-OCTYL)PHOSPHINIC ACID. INFLUENCE OF THE SULFURIC ACID
以下備考 , AFINIDAD , ES , UNIV.POLITECNICA CATALUNYA; DEP.CHEM.ENG. , 1996年12月3
1日 , V53 N466 1996年発行 , P404-406 , IN THE PHOSPHINATION OF 1-OCTENE WITH SODIUM
HYPOPHOSPHITE

E.E. NIFANT'EV , ACID CATALYSIS IN THE HYDROPHOSPHORYLATION OF OLEFINS , JOURNAL OF GENERAL CHEMISTRY USSR , 米国 , 1980年 8月 1日 , V50 N8/1 , P1416-1423

Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry , Vol.27, No.9, p.2065-2073 (1965).

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C07F 9/30

C08K 5/5313

C09K 3/00

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)