

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年1月17日(17.01.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/013095 A1

- (51) 国際特許分類:
C07F 9/52 (2006.01) *B01J 27/128* (2006.01)
B01J 23/04 (2006.01) *B01J 27/138* (2006.01)
B01J 23/755 (2006.01) *C07B 61/00* (2006.01)
B01J 27/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/025543
- (22) 国際出願日: 2018年7月5日(05.07.2018)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2017-135963 2017年7月12日(12.07.2017) JP
特願 2018-069264 2018年3月30日(30.03.2018) JP
- (71) 出願人: Me i j i S e i k aファルマ株式会社(MEIJII SEIKA PHARMA CO., LTD.) [JP/JP];
〒1048002 東京都中央区京橋2丁目4番16号
Tokyo (JP). 国立研究開発法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 永田 大貴(NAGATA, Hirotaka);
〒2228567 神奈川県横浜市港北区師岡町760 Me i j i S e i k aファルマ株式会社内 Kanagawa (JP). 箕輪 宣人(MINOWA, Nobuto); 〒2228567 神奈川県横浜市港北区師岡町760 Me i j i S e i k aファルマ株式会社内 Kanagawa (JP). 中西 希(NAKANISHI, Nozomu); 〒2228567 神奈川県横浜市港北区師岡町760 Me i j i S e i k aファルマ株式会社内 Kanagawa (JP). 志村 勝也(SHIMURA, Katsuya); 〒3058560 茨城県つくば市梅園1-1-1 中央第1 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 藤谷 忠博(FUJITANI, Tadahiro); 〒3058560 茨城県つくば市梅園1-1-1 中央第1 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 廣田 浩一, 外(HIROTA, Koichi et al.);
〒1510053 東京都渋谷区代々木1-24-10 T Sビル4階 山の手合同国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING HERBICIDE INTERMEDIATE

(54) 発明の名称: 除草剤中間体の製造法

(57) Abstract: A method for producing methyl dichlorophosphane, said method comprising a step for reacting methane with phosphorus trichloride in the presence of an additive with the use of a metal compound and/or a metal compound held on a support.

(57) 要約: メタンと三塩化リンを、添加剤の存在下、金属化合物及び担体に担持された金属化合物の少なくともいずれかを用いて反応させる工程を含むメチルジクロロホスファンの製造方法である。



WO 2019/013095 A1

明 細 書

発明の名称： 除草剤中間体の製造法

技術分野

[0001] 本発明は、除草剤 2-アミノ-4-(ヒドロキシメチルホスフィニル)ブタン酸及び L-2-アミノ-4-(ヒドロキシメチルホスフィニル)ブタン酸の製造中間体などとして有用なメチルジクロロホスファンの製造方法に関する。

背景技術

[0002] メチルジクロロホスファンは、除草活性を有する 2-アミノ-4-(ヒドロキシメチルホスフィニル)ブタン酸及び L-2-アミノ-4-(ヒドロキシメチルホスフィニル)ブタン酸の有用な製造中間体として用いることができることがすでに知られている（例えば、特許文献 1 参照）。

[0003] メチルジクロロホスファンの製造方法としては、例えば、塩化アルミニウムの存在下での反応（例えば、特許文献 2 参照）、ホスゲンや四塩化炭素などの毒性の強い化合物を用いる方法（例えば、特許文献 3～5 参照）、塩化チオニル、塩化スルフリルを用いる方法（例えば、特許文献 6 参照）、紫外線を用いる方法（例えば、特許文献 7 参照）、添加剤として酸素を用いる方法（例えば、特許文献 8、非特許文献 1 参照）、複合型ペロブスカイト型触媒を用いる方法（例えば、非特許文献 2～4 参照）などが知られている。

[0004] しかしながら、特許文献 2 の方法は、塩化アルミニウムを等量以上必要とするため、経済的な面での問題や多量の金属廃棄物が生成されるという問題がある。

[0005] 特許文献 3～5 の方法では、ホスゲンや四塩化炭素などの毒性の強い化合物が使用されており、更に、これらの化合物自体が変化し、多くの副生物が生成するという問題がある。また、これらの化合物は生成物であるメチルジクロロホスファンと沸点が近く、蒸留精製が困難であり、高度な設備や余分な熱エネルギーを必要とするという問題もある。更に、固形の副生物が生成

することにより、反応管に詰まりが生じるという問題もある。

[0006] 特許文献6の方法では、使用されている化合物自体が変化するため、多くの副生物が生成するという問題がある。また、これらの化合物も生成物であるメチルジクロロホスファンと沸点が近く、同様に蒸留精製が困難であり、高度な設備や余分な熱エネルギーを必要とするという問題もある。

[0007] 特許文献7の方法では、紫外線を使用しているが、生成物の収率が低いという問題がある。

[0008] 特許文献8及び非特許文献1の方法では、添加剤として酸素を使用しているが、生成物の収率が低い上に、メチルジクロロホスフィン酸などの副生物が生成し、設備の腐食などの問題が生じる上に余分な廃棄物を生じるという問題がある。

[0009] 非特許文献2～4の方法では、複合型ペロブスカイト型触媒を用いてメチルジクロロホスファンを合成しているが、収率が低いことや触媒が腐食されるといった問題がある。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開昭48-91019号公報

特許文献2：米国特許第2137792号明細書

特許文献3：米国特許第3709932号明細書

特許文献4：米国特許第4101573号明細書

特許文献5：欧州特許出願公開第0082350号明細書

特許文献6：国際公開第2016/079164号

特許文献7：欧州特許出願公開第0999216号明細書

特許文献8：米国特許第3210418号明細書

非特許文献

[0011] 非特許文献1：JOHN A. PIANFETTIら、JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY、1962年、第84巻、851～854ページ

非特許文献2：崔学軍ら、JOURNAL OF HEBEI NORMAL UNIVERSITY／Natural Science Edition／、2009年、第33巻、第2期

非特許文献3：馬志宏ら、Chinese Journal of Synthetic Chemistry、2009年、17巻、第3期、383～384ページ

非特許文献4：崔学軍ら、PETROCHEMICAL TECHNOLOGY、2008年、第37巻、第10期、1045～1048ページ

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0012] 本発明は、従来における前記諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、廃棄物の生成による環境への負荷が少なく、また、副生物の生成を抑えつつ、除草剤の中間体などとして有用なメチルジクロロホスファンを優れた収率で製造することができる方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0013] 本発明者らは、メタンと三塩化リンを、添加剤の存在下、金属化合物及び担体に担持された金属化合物の少なくともいずれかを用いて反応させることにより、反応で生じる廃棄物及び副生物の生成を抑えつつ、優れた収率でメチルジクロロホスファンを製造しうることを見出し、本発明を完成した。
- [0014] 前記課題を解決するための手段としては、以下の通りである。即ち、
<1>メタンと三塩化リンを、添加剤の存在下、金属化合物及び担体に担持された金属化合物の少なくともいずれかを用いて反応させる工程を含むことを特徴とするメチルジクロロホスファンの製造方法である。

発明の効果

- [0015] 本発明によれば、従来における前記諸問題を解決し、前記目的を達成することができ、廃棄物の生成による環境への負荷が少なく、また、副生物の生

成を抑えつつ、除草剤の中間体などとして有用なメチルジクロロホスファンを優れた収率で製造することができる方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]図1は、実施例15の反応液のガスクロマトグラフィー質量分析のスペクトルデータを示す図である。

[図2]図2は、実施例22の反応液のガスクロマトグラフィー質量分析のスペクトルデータを示す図である。

[図3]図3は、実施例25の反応液のガスクロマトグラフィー質量分析のスペクトルデータを示す図である。

[図4]図4は、実施例29の反応液のガスクロマトグラフィー質量分析のスペクトルデータを示す図である。

[図5]図5は、メチルジクロロホスフィン酸の標品のガスクロマトグラフィー質量分析のスペクトルデータを示す図である。

発明を実施するための形態

[0017] (メチルジクロロホスファンの製造方法)

本発明のメチルジクロロホスファンの製造方法は、メタンと三塩化リンを、添加剤の存在下、金属化合物及び担体に担持された金属化合物の少なくともいずれかを用いて反応させる、反応工程を少なくとも含み、必要に応じて更にその他の工程を含む。

[0018] <反応工程>

—添加剤—

本発明において、前記添加剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、酸素、塩素などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

前記酸素の態様としては、酸素のみからなる態様であってもよいし、空気等の酸素を含む態様であってもよい。

前記添加剤は、好ましくは酸素、塩素である。

[0019] —金属化合物及び担体に担持された金属化合物の少なくともいずれか—

前記金属化合物及び担体に担持された金属化合物の少なくともいずれかは、いずれか一方を使用してもよいし、両者を使用してもよい。前記金属化合物及び担体に担持された金属化合物は、毒性が低いものが好ましい。

金属化合物及び担体に担持された金属化合物の少なくともいずれかの使用量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

[0020] ――金属化合物――

前記金属化合物、又は前記担体に担持された金属化合物に用いられる金属化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、金属ハロゲン化物、金属硝酸塩、金属亜硝酸塩、金属硫酸塩、金属亜硫酸塩、金属酸化物、複合金属酸化物、金属過酸化物、金属ハロゲン化物錯体、ゼオライト、金属ボライド、金属シリサイド、金属窒化物、金属硫化物、金属リン化物、金属アンチモン化物、金属セレン化物、金属炭化物、金属塩素酸塩、金属過塩素酸塩、金属臭素酸塩、金属過臭素酸塩、金属ヨウ素酸塩、金属過ヨウ素酸塩、金属砒酸塩、金属炭酸塩、金属リン酸塩、金属亜リン酸塩、金属次亜リン酸塩、金属硼酸塩、金属クロム酸塩、金属珪酸塩、金属ヒ酸塩、金属過マンガン酸塩、金属単体、合金などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、金属ハロゲン化物、金属酸化物、金属ボライド、金属炭化物、合金、金属単体が好ましい。

[0021] 前記金属化合物は、そのまま反応に使用してもよいし、活性化のための前処理をしてから使用してもよい。

[0022] 本発明において、金属とは、金属元素と半金属元素を意味する。前記半金属元素としては、例えば、硼素、ケイ素、ゲルマニウム、砒素、アンチモン、テルル、セレン、ポロニウム、アスタチンなどが挙げられる。

[0023] 本発明において、ハロゲン元素とは、周期表第17族元素を意味する。前記ハロゲン元素としては、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などが挙げられる。

[0024] ――金属ハロゲン化物――

本発明において、金属ハロゲン化物とは、ハロゲン元素より電気陰性度の小さい元素とハロゲン元素とが、イオン結合又は共有結合を介して結合した化合物を意味する。前記金属ハロゲン化物としては、例えば、フッ化リチウム、フッ化ベリリウム、フッ化ナトリウム、フッ化マグネシウム、フッ化アルミニウム、フッ化カリウム、フッ化カルシウム、フッ化スカンジウム、フッ化チタニウム、フッ化バナジウム、フッ化クロム、フッ化マンガン、フッ化鉄、フッ化コバルト、フッ化ニッケル、フッ化銅、フッ化亜鉛、フッ化ガリウム、フッ化ゲルマニウム、フッ化ヒ素、フッ化セレン、フッ化ルビジウム、フッ化ストロンチウム、フッ化イットリウム、フッ化ジルコニウム、フッ化ニオブ、フッ化モリブデン、フッ化ルテニウム、フッ化ロジウム、フッ化パラジウム、フッ化銀、フッ化カドミウム、フッ化インジウム、フッ化スズ、フッ化アンチモン、フッ化テルル、フッ化セシウム、フッ化バリウム、フッ化ランタン、フッ化ハフニウム、フッ化タンタル、フッ化タングステン、フッ化レニウム、フッ化オスミウム、フッ化イリジウム、フッ化白金、フッ化金、フッ化水銀、フッ化タリウム、フッ化鉛、フッ化ビスマス、フッ化セリウム、フッ化プラセオジウム、フッ化ネオジウム、フッ化サマリウム、フッ化ユーロピウム、フッ化ガドリニウム、フッ化テルビウム、フッ化ジスプロシウム、フッ化ホルミウム、フッ化エルビウム、フッ化ツリウム、フッ化イッテルビウム、フッ化ルテチウム、塩化リチウム、塩化ベリリウム、塩化ナトリウム、塩化マグネシウム、塩化アルミニウム、塩化カリウム、塩化カルシウム、塩化スカンジウム、塩化チタニウム、塩化バナジウム、塩化クロム、塩化マンガン、塩化鉄、塩化コバルト、塩化ニッケル、塩化銅、塩化亜鉛、塩化ガリウム、塩化ゲルマニウム、塩化ヒ素、塩化セレン、塩化ルビジウム、塩化ストロンチウム、塩化イットリウム、塩化ジルコニウム、塩化ニオブ、塩化モリブデン、塩化ルテニウム、塩化ロジウム、塩化パラジウム、塩化銀、塩化カドミウム、塩化インジウム、塩化スズ、塩化アンチモン、塩化テルル、塩化セシウム、塩化バリウム、塩化ランタン、塩化ハフニウム、塩化タンタル、塩化タングステン、塩化レニウム、塩化オスミウム、塩化

イリジウム、塩化白金、塩化金、塩化水銀、塩化タリウム、塩化鉛、塩化ビスマス、塩化セリウム、塩化プラセオジウム、塩化ネオジウム、塩化サマリウム、塩化ユーロピウム、塩化ガドリニウム、塩化テルビウム、塩化ジスプロシウム、塩化ホルミウム、塩化エルビウム、塩化ツリウム、塩化イッテルビウム、塩化ルテチウム、塩化カルシウム、臭化リチウム、臭化ベリリウム、臭化ナトリウム、臭化マグネシウム、臭化アルミニウム、臭化カリウム、臭化カルシウム、臭化スカンジウム、臭化チタニウム、臭化バナジウム、臭化クロム、臭化マンガン、臭化鉄、臭化コバルト、臭化ニッケル、臭化銅、臭化亜鉛、臭化ガリウム、臭化ゲルマニウム、臭化ヒ素、臭化セレン、臭化ルビジウム、臭化ストロンチウム、臭化イットリウム、臭化ジルコニウム、臭化ニオブ、臭化モリブデン、臭化ルテニウム、臭化ロジウム、臭化パラジウム、臭化銀、臭化カドミウム、臭化インジウム、臭化スズ、臭化アンチモン、臭化テルル、臭化セシウム、臭化バリウム、臭化ランタン、臭化ハフニウム、臭化タンタル、臭化タングステン、臭化レニウム、臭化オスミウム、臭化イリジウム、臭化白金、臭化金、臭化水銀、臭化タリウム、臭化鉛、臭化ビスマス、臭化セリウム、臭化プラセオジウム、臭化ネオジウム、臭化サマリウム、臭化ユーロピウム、臭化ガドリニウム、臭化テルビウム、臭化ジスプロシウム、臭化ホルミウム、臭化エルビウム、臭化ツリウム、臭化イッテルビウム、臭化ルテチウム、ヨウ化リチウム、ヨウ化ベリリウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化マグネシウム、ヨウ化アルミニウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化カルシウム、ヨウ化スカンジウム、ヨウ化チタニウム、ヨウ化バナジウム、ヨウ化クロム、ヨウ化マンガン、ヨウ化鉄、ヨウ化コバルト、ヨウ化ニッケル、ヨウ化銅、ヨウ化亜鉛、ヨウ化ガリウム、ヨウ化ゲルマニウム、ヨウ化ヒ素、ヨウ化セレン、ヨウ化ルビジウム、ヨウ化ストロンチウム、ヨウ化イットリウム、ヨウ化ジルコニウム、ヨウ化ニオブ、ヨウ化モリブデン、ヨウ化ルテニウム、ヨウ化ロジウム、ヨウ化パラジウム、ヨウ化銀、ヨウ化カドミウム、ヨウ化インジウム、ヨウ化スズ、ヨウ化アンチモン、ヨウ化テルル、ヨウ化セシウム、ヨウ化バリウム、ヨウ化ランタン、ヨウ化ハフニ

ウム、ヨウ化タンタル、ヨウ化タングステン、ヨウ化レニウム、ヨウ化オスミウム、ヨウ化イリジウム、ヨウ化白金、ヨウ化金、ヨウ化水銀、ヨウ化タリウム、ヨウ化鉛、ヨウ化ビスマス、ヨウ化セリウム、ヨウ化プラセオジウム、ヨウ化ネオジウム、ヨウ化サマリウム、ヨウ化ユーロピウム、ヨウ化ガドリニウム、ヨウ化テルビウム、ヨウ化ジスプロシウム、ヨウ化ホルミウム、ヨウ化エルビウム、ヨウ化ツリウム、ヨウ化イッテルビウム、ヨウ化ルテチウムなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、塩化ニッケル、塩化ホルミウム、塩化ストロンチウム、塩化コバルト、塩化ガドリニウム、塩化イッテルビウム、塩化カドミウム、フッ化ニッケル、臭化ニッケル、塩化インジウム、塩化セシウム、塩化ルビジウム、塩化クロム、塩化カルシウム、塩化ランタン、塩化リチウム、塩化カリウム、塩化バリウム、塩化セリウム、塩化鉄、塩化ナトリウムが好ましい。

[0025] ———金属硝酸塩———

本発明において、金属硝酸塩とは、第1族～第16族の元素と硝酸イオンとが結合した化合物を意味する。前記金属硝酸塩としては、例えば、硝酸リチウム、硝酸ベリリウム、硝酸ナトリウム、硝酸マグネシウム、硝酸アルミニウム、硝酸カリウム、硝酸カルシウム、硝酸スカンジウム、硝酸チタニウム、硝酸バナジウム、硝酸クロム、硝酸マンガン、硝酸鉄、硝酸コバルト、硝酸ニッケル、硝酸銅、硝酸亜鉛、硝酸ガリウム、硝酸ゲルマニウム、硝酸ヒ素、硝酸セレン、硝酸ルビジウム、硝酸ストロンチウム、硝酸イットリウム、硝酸ジルコニウム、硝酸ニオブ、硝酸モリブデン、硝酸ルテニウム、硝酸ロジウム、硝酸パラジウム、硝酸銀、硝酸カドミウム、硝酸インジウム、硝酸スズ、硝酸アンチモン、硝酸テルル、硝酸セシウム、硝酸バリウム、硝酸ランタン、硝酸ハフニウム、硝酸タンタル、硝酸タングステン、硝酸レニウム、硝酸オスミウム、硝酸イリジウム、硝酸白金、硝酸金、硝酸水銀、硝酸タリウム、硝酸鉛、硝酸ビスマス、硝酸セリウム、硝酸プラセオジウム、硝酸ネオジウム、硝酸プロメチウム、硝酸サマリウム、硝酸ユーロピウム、

硝酸ガドリニウム、硝酸テルビウム、硝酸ジスプロシウム、硝酸ホルミウム、硝酸エルビウム、硝酸ツリウム、硝酸イッテルビウム、硝酸ルテチウムなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0026] ———金属亜硝酸塩———

本発明において、金属亜硝酸塩とは、第1族～第16族の元素と亜硝酸イオンとが結合した化合物を意味する。前記金属亜硝酸塩としては、例えば、亜硝酸リチウム、亜硝酸ベリリウム、亜硝酸ナトリウム、亜硝酸マグネシウム、亜硝酸アルミニウム、亜硝酸カリウム、亜硝酸カルシウム、亜硝酸スカンジウム、亜硝酸チタニウム、亜硝酸バナジウム、亜硝酸クロム、亜硝酸マンガン、亜硝酸鉄、亜硝酸コバルト、亜硝酸ニッケル、亜硝酸銅、亜硝酸亜鉛、亜硝酸ガリウム、亜硝酸ゲルマニウム、亜硝酸ヒ素、亜硝酸セレン、亜硝酸ルビジウム、亜硝酸ストロンチウム、亜硝酸イットリウム、亜硝酸ジルコニウム、亜硝酸ニオブ、亜硝酸モリブデン、亜硝酸ルテニウム、亜硝酸ロジウム、亜硝酸パラジウム、亜硝酸銀、亜硝酸カドミウム、亜硝酸インジウム、亜硝酸スズ、亜硝酸アンチモン、亜硝酸テルル、亜硝酸セシウム、亜硝酸バリウム、亜硝酸ランタン、亜硝酸ハフニウム、亜硝酸タンタル、亜硝酸タングステン、亜硝酸レニウム、亜硝酸オスミウム、亜硝酸イリジウム、亜硝酸白金、亜硝酸金、亜硝酸水銀、亜硝酸タリウム、亜硝酸鉛、亜硝酸ビスマス、亜硝酸セリウム、亜硝酸プラセオジウム、亜硝酸ネオジウム、亜硝酸プロメチウム、亜硝酸サマリウム、亜硝酸ユーロピウム、亜硝酸ガドリニウム、亜硝酸テルビウム、亜硝酸ジスプロシウム、亜硝酸ホルミウム、亜硝酸エルビウム、亜硝酸ツリウム、亜硝酸イッテルビウム、亜硝酸ルテチウムなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0027] ———金属硫酸塩———

本発明において、金属硫酸塩とは、第1族～第16族の元素と硫酸イオンとが結合した化合物を意味する。前記金属硫酸塩としては、例えば、硫酸リ

チウム、硫酸ベリリウム、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、硫酸カリウム、硫酸カルシウム、硫酸スカンジウム、硫酸チタニウム、硫酸バナジウム、硫酸クロム、硫酸マンガン、硫酸鉄、硫酸コバルト、硫酸ニッケル、硫酸銅、硫酸亜鉛、硫酸ガリウム、硫酸ゲルマニウム、硫酸ヒ素、硫酸セレン、硫酸ルビジウム、硫酸ストロンチウム、硫酸イットリウム、硫酸ジルコニウム、硫酸ニオブ、硫酸モリブデン、硫酸ルテニウム、硫酸ロジウム、硫酸パラジウム、硫酸銀、硫酸カドミウム、硫酸インジウム、硫酸スズ、硫酸アンチモン、硫酸テルル、硫酸セシウム、硫酸バリウム、硫酸ランタン、硫酸ハフニウム、硫酸タンタル、硫酸タングステン、硫酸レニウム、硫酸オスミウム、硫酸イリジウム、硫酸白金、硫酸金、硫酸水銀、硫酸タリウム、硫酸鉛、硫酸ビスマス、硫酸セリウム、硫酸プラセオジウム、硫酸ネオジウム、硫酸プロメチウム、硫酸サマリウム、硫酸ユーロピウム、硫酸ガドリニウム、硫酸テルビウム、硫酸ジスプロシウム、硫酸ホルミウム、硫酸エルビウム、硫酸ツリウム、硫酸イッテルビウム、硫酸ルテチウムなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0028] ———金属亜硫酸塩———

本発明において、金属亜硫酸塩とは、第1族～第16族の元素と亜硫酸イオンとが結合した化合物を意味する。前記金属亜硫酸塩としては、例えば、亜硫酸リチウム、亜硫酸ベリリウム、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸マグネシウム、亜硫酸アルミニウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸カルシウム、亜硫酸スカンジウム、亜硫酸チタニウム、亜硫酸バナジウム、亜硫酸クロム、亜硫酸マンガン、亜硫酸鉄、亜硫酸コバルト、亜硫酸ニッケル、亜硫酸銅、亜硫酸亜鉛、亜硫酸ガリウム、亜硫酸ゲルマニウム、亜硫酸ヒ素、亜硫酸セレン、亜硫酸ルビジウム、亜硫酸ストロンチウム、亜硫酸イットリウム、亜硫酸ジルコニウム、亜硫酸ニオブ、亜硫酸モリブデン、亜硫酸ルテニウム、亜硫酸ロジウム、亜硫酸パラジウム、亜硫酸銀、亜硫酸カドミウム、亜硫酸インジウム、亜硫酸スズ、亜硫酸アンチモン、亜硫酸テルル、亜硫酸セシウム、亜硫

酸バリウム、亜硫酸ランタン、亜硫酸ハフニウム、亜硫酸タンタル、亜硫酸タングステン、亜硫酸レニウム、亜硫酸オスミウム、亜硫酸イリジウム、亜硫酸白金、亜硫酸金、亜硫酸水銀、亜硫酸タリウム、亜硫酸鉛、亜硫酸ビスマス、亜硫酸セリウム、亜硫酸プラセオジウム、亜硫酸ネオジウム、亜硫酸プロメチウム、亜硫酸サマリウム、亜硫酸ユーロピウム、亜硫酸ガドリニウム、亜硫酸テルビウム、亜硫酸ジスプロシウム、亜硫酸ホルミウム、亜硫酸エルビウム、亜硫酸ツリウム、亜硫酸イッテルビウム、亜硫酸ルテチウムなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0029] ー金属酸化物ー

本発明において、金属酸化物とは、第1族～第16族の金属元素と酸素とが結合した化合物を意味する。前記金属酸化物としては、例えば、酸化第一銀、酸化ホウ素、酸化バリウム、三酸化ビスマス、酸化カルシウム、酸化カドミウム、酸化セリウム、酸化コバルト、一酸化コバルト、オキシ水酸化コバルト、四三酸化コバルト、酸化クロム、三酸化クロム、酸化第一銅、酸化第二銅、酸化ジスプロシウム、酸化エルビウム、酸化ユーロピウム、酸化第一鉄、酸化第二鉄、四三酸化鉄、酸化ガリウム、酸化ガドリニウム、二酸化ゲルマニウム、酸化ハフニウム、酸化第二水銀、酸化ホルミウム、酸化インジウム、酸化ランタン、酸化リチウム、酸化ルテチウム、酸化マグネシウム、一酸化マンガン、二酸化マンガン、三二酸化マンガン、四三酸化マンガン、二酸化モリブデン、三酸化モリブデン、一酸化ニオブ、二酸化ニオブ、三酸化ニオブ、五酸化ニオブ、酸化ネオジウム、酸化ニッケル、一酸化ニッケル、一酸化鉛、二酸化鉛、四三酸化鉛、酸化パラジウム、酸化プラセオジウム、二酸化白金、酸化白金、酸化レニウム、酸化ルテニウム、三酸化アンチモン、四酸化アンチモン、五酸化アンチモン、酸化スカンジウム、一酸化ケイ素、二酸化ケイ素、酸化サマリウム、酸化第一錫、酸化第二錫、酸化ストロンチウム、五酸化タンタル、酸化テルビウム、二酸化テルル、三酸化テルル、一酸化チタン、二酸化チタン、三二酸化チタン、酸化第一タリウム、酸

化第二タリウム、酸化ツリウム、三二酸化バナジウム、二酸化バナジウム、五酸化バナジウム、四酸化二バナジウム、二酸化タングステン、三酸化タングステン、酸化イットリウム、酸化イッテルビウム、酸化亜鉛、酸化亜鉛—アルミナ、酸化ジルコニウム、一酸化ケイ素、二酸化ケイ素、石英、ガラス、珪砂、珪石などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、酸化ニッケル、酸化ストロンチウム、酸化インジウム、酸化コバルト、酸化パラジウムが好ましい。

[0030] ———複合金属酸化物———

本発明において、複合金属酸化物とは、第1族～第16族の金属元素のうち、2種類以上の金属元素と酸素からなる酸化物を意味する。前記複合金属酸化物としては、2種類の金属からなる複合酸化物については、例えば、第1族元素と第1族元素の複合酸化物、第1族元素と第2族元素の複合酸化物、第1族元素と第3族元素の複合酸化物、第1族元素と第4族元素の複合酸化物、第1族元素と第5族元素の複合酸化物、第1族元素と第6族元素の複合酸化物、第1族元素と第7族元素の複合酸化物、第1族元素と第8族元素の複合酸化物、第1族元素と第9族元素の複合酸化物、第1族元素と第10族元素の複合酸化物、第1族元素と第11族元素の複合酸化物、第1族元素と第12族元素の複合酸化物、第1族元素と第13族元素の複合酸化物、第1族元素と第14族元素の複合酸化物、第1族元素と第15族元素の複合酸化物、第1族元素と第16族元素の複合酸化物、第2族元素と第2族元素の複合酸化物、第2族元素と第3族元素の複合酸化物、第2族元素と第4族元素の複合酸化物、第2族元素と第5族元素の複合酸化物、第2族元素と第6族元素の複合酸化物、第2族元素と第7族元素の複合酸化物、第2族元素と第8族元素の複合酸化物、第2族元素と第9族元素の複合酸化物、第2族元素と第10族元素の複合酸化物、第2族元素と第11族元素の複合酸化物、第2族元素と第12族元素の複合酸化物、第2族元素と第13族元素の複合酸化物、第2族元素と第14族元素の複合酸化物、第2族元素と第15族元素の複合酸化物、第2族元素と第16族元素の複合酸化物、第3族元素と第

3族元素の複合酸化物、第3族元素と第4族元素の複合酸化物、第3族元素
と第5族元素の複合酸化物、第3族元素と第6族元素の複合酸化物、第3族
元素と第7族元素の複合酸化物、第3族元素と第8族元素の複合酸化物、第
3族元素と第9族元素の複合酸化物、第3族元素と第10族元素の複合酸化
物、第3族元素と第11族元素の複合酸化物、第3族元素と第12族元素の
複合酸化物、第3族元素と第13族元素の複合酸化物、第3族元素と第14
族元素の複合酸化物、第3族元素と第15族元素の複合酸化物、第3族元素
と第16族元素の複合酸化物、第4族元素と第4族元素の複合酸化物、第4
族元素と第5族元素の複合酸化物、第4族元素と第6族元素の複合酸化物、
第4族元素と第7族元素の複合酸化物、第4族元素と第8族元素の複合酸化
物、第4族元素と第9族元素の複合酸化物、第4族元素と第10族元素の複
合酸化物、第4族元素と第11族元素の複合酸化物、第4族元素と第12族
元素の複合酸化物、第4族元素と第13族元素の複合酸化物、第4族元素と
第14族元素の複合酸化物、第4族元素と第15族元素の複合酸化物、第4
族元素と第16族元素の複合酸化物、第5族元素と第5族元素の複合酸化物
、第5族元素と第6族元素の複合酸化物、第5族元素と第7族元素の複合酸
化物、第5族元素と第8族元素の複合酸化物、第5族元素と第9族元素の複
合酸化物、第5族元素と第10族元素の複合酸化物、第5族元素と第11族
元素の複合酸化物、第5族元素と第12族元素の複合酸化物、第5族元素と
第13族元素の複合酸化物、第5族元素と第14族元素の複合酸化物、第5
族元素と第15族元素の複合酸化物、第5族元素と第16族元素の複合酸化
物、第6族元素と第6族元素の複合酸化物、第6族元素と第7族元素の複合
酸化物、第6族元素と第8族元素の複合酸化物、第6族元素と第9族元素の
複合酸化物、第6族元素と第10族元素の複合酸化物、第6族元素と第11
族元素の複合酸化物、第6族元素と第12族元素の複合酸化物、第6族元素
と第13族元素の複合酸化物、第6族元素と第14族元素の複合酸化物、第
6族元素と第15族元素の複合酸化物、第6族元素と第16族元素の複合酸
化物、第7族元素と第7族元素の複合酸化物、第7族元素と第8族元素の複

合酸化物、第7族元素と第9族元素の複合酸化物、第7族元素と第10族元素の複合酸化物、第7族元素と第11族元素の複合酸化物、第7族元素と第12族元素の複合酸化物、第7族元素と第13族元素の複合酸化物、第7族元素と第14族元素の複合酸化物、第7族元素と第15族元素の複合酸化物、第7族元素と第16族元素の複合酸化物、第8族元素と第8族元素の複合酸化物、第8族元素と第9族元素の複合酸化物、第8族元素と第10族元素の複合酸化物、第8族元素と第11族元素の複合酸化物、第8族元素と第12族元素の複合酸化物、第8族元素と第13族元素の複合酸化物、第8族元素と第14族元素の複合酸化物、第8族元素と第15族元素の複合酸化物、第8族元素と第16族元素の複合酸化物、第9族元素と第9族元素の複合酸化物、第9族元素と第10族元素の複合酸化物、第9族元素と第11族元素の複合酸化物、第9族元素と第12族元素の複合酸化物、第9族元素と第13族元素の複合酸化物、第9族元素と第14族元素の複合酸化物、第9族元素と第15族元素の複合酸化物、第9族元素と第16族元素の複合酸化物、第10族元素と第10族元素の複合酸化物、第10族元素と第11族元素の複合酸化物、第10族元素と第12族元素の複合酸化物、第10族元素と第13族元素の複合酸化物、第10族元素と第14族元素の複合酸化物、第10族元素と第15族元素の複合酸化物、第10族元素と第16族元素の複合酸化物、第11族元素と第11族元素の複合酸化物、第11族元素と第12族元素の複合酸化物、第11族元素と第13族元素の複合酸化物、第11族元素と第14族元素の複合酸化物、第11族元素と第15族元素の複合酸化物、第11族元素と第16族元素の複合酸化物、第12族元素と第12族元素の複合酸化物、第12族元素と第13族元素の複合酸化物、第12族元素と第14族元素の複合酸化物、第12族元素と第15族元素の複合酸化物、第12族元素と第16族元素の複合酸化物、第13族元素と第13族元素の複合酸化物、第13族元素と第14族元素の複合酸化物、第13族元素と第15族元素の複合酸化物、第13族元素と第16族元素の複合酸化物、第14族元素と第14族元素の複合酸化物、第14族元素と第15族元素の複合

酸化物、第14族元素と第16族元素の複合酸化物、第15族元素と第15族元素の複合酸化物、第15族元素と第16族元素の複合酸化物、第16族元素と第16族元素の複合酸化物などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、好ましくは、第2族元素と第8族元素の複合酸化物、第6族元素と第7族元素の複合酸化物、第7族元素と第8族元素の複合酸化物、第8族元素と第9族元素の複合酸化物、第8族元素と第10族元素の複合酸化物、第8族元素と第11族元素の複合酸化物、第13族元素と第14族元素の複合酸化物、第14族元素と第15族元素の複合酸化物であり、例えば、コバルト鉄酸化物、銅鉄酸化物、インジウム錫酸化物、マグネシウム鉄酸化物、マンガン・クロム酸化物、マンガン・鉄酸化物、ニッケル・鉄酸化物などが挙げられる。

[0031] 3種類以上の金属からなる複合金属酸化物については、例えば、以下に示す3～65種類の金属単体、すなわちリチウム、ベリリウム、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、カリウム、カルシウム、スカンジウム、チタニウム、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、ゲルマニウム、ヒ素、セレン、ルビジウム、ストロンチウム、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、カドミウム、インジウム、スズ、アンチモン、テルル、セシウム、バリウム、ランタン、ハフニウム、タンタル、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、金、水銀、タリウム、鉛、ビスマス、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウムのうち3種類以上を組み合わせた複合金属酸化物が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。より具体的には、例えば、鉛・ランタン・ジルコニウム・チタニウム酸化物、鉛・ジルコニウム・チタニウム酸化物、錫・アンチモン酸化物、チタン酸ストロンチウム・5酸化ニオブなどが挙げられる。

[0032] ———金属過酸化物———

本発明において、金属過酸化物とは、第1族～第16族の金属元素の中から選択される2種類以上の金属元素と酸素からなる過酸化物を意味する。前記金属過酸化物としては、例えば、過酸化リチウム、過酸化ベリリウム、過酸化ナトリウム、過酸化マグネシウム、過酸化アルミニウム、過酸化カリウム、過酸化カルシウム、過酸化スカンジウム、過酸化チタニウム、過酸化バナジウム、過酸化クロム、過酸化マンガン、過酸化鉄、過酸化コバルト、過酸化ニッケル、過酸化銅、過酸化亜鉛、過酸化ガリウム、過酸化ゲルマニウム、過酸化ヒ素、過酸化セレン、過酸化ルビジウム、過酸化ストロンチウム、過酸化イットリウム、過酸化ジルコニウム、過酸化ニオブ、過酸化モリブデン、過酸化ルテニウム、過酸化ロジウム、過酸化パラジウム、過酸化銀、過酸化カドミウム、過酸化インジウム、過酸化スズ、過酸化アンチモン、過酸化テルル、過酸化セシウム、過酸化バリウム、過酸化ランタン、過酸化ハフニウム、過酸化タンタル、過酸化タングステン、過酸化レニウム、過酸化オスミウム、過酸化イリジウム、過酸化白金、過酸化金、過酸化水銀、過酸化タリウム、過酸化鉛、過酸化ビスマス、過酸化セリウム、過酸化プラセオジウム、過酸化ネオジウム、過酸化プロメチウム、過酸化サマリウム、過酸化ユーロピウム、過酸化ガドリニウム、過酸化テルビウム、過酸化ジスプロシウム、過酸化ホルミウム、過酸化エルビウム、過酸化ツリウム、過酸化イッテルビウム、過酸化ルテチウム、過酸化銀、過酸化バリウムなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0033] ———金属ハロゲン化物錯体———

本発明において、金属ハロゲン化物錯体とは、分子の中心に金属イオンが存在し、配位子としてハロゲン化物イオンを含む化合物を意味する。前記金属ハロゲン化物錯体としては、例えば、ヘキサフルオロけい(IV)酸カルシウム、ヘキサフルオロジルコニウム(IV)酸アンモニウム、ヘキサフルオロジルコニウム(IV)酸カリウム、ヘプタフルオロタンタル(V)酸カ

リウム、ヘキサフルオロチタン（ⅠⅤ）酸アンモニウム、ヘキサフルオロチタン（ⅠⅤ）酸カリウム、テトラフルオロベリリウム（ⅠⅠ）酸アンモニウム、テトラフルオロベリリウム（ⅠⅠ）酸カリウム、テトラフルオロほう（ⅠⅠⅠ）酸リチウム、アクアペンタクロロロジウム（ⅠⅠⅠ）酸カリウム、ペンタアンミンクロロイリジウム（ⅠⅠⅠ）塩化物、シスーテトラアンミンジクロロコバルト（ⅠⅠⅠ）塩化物、ペンタアンミンクロロコバルト（ⅠⅠⅠ）塩化物、ジアンミンジクロロパラジウム（ⅠⅠ）、ペンタアンミンクロロロジウム（ⅠⅠⅠ）塩化物、トランスージアンミンジクロロ白金（ⅠⅠ）、シスージアンミンジクロロ白金（ⅠⅠ）、テトラクロロ亜鉛（ⅠⅠ）酸カリウム、テトラクロロアルミン（ⅠⅠⅠ）酸リチウム、ヘキサクロロイリジウム（ⅠⅠⅠ）酸アンモニウム、ヘキサクロロイリジウム（ⅠⅠⅠ）酸カリウム、ヘキサクロロイリジウム（ⅠⅠⅠ）酸ナトリウム、ヘキサクロロイリジウム（ⅠⅤ）酸アンモニウム、ヘキサクロロイリジウム（ⅠⅤ）酸カリウム、ヘキサクロロイリジウム（ⅠⅤ）酸ナトリウム、ヘキサクロロインジウム（ⅠⅠⅠ）酸カリウム、ヘキサクロロオスミウム（ⅠⅤ）酸アンモニウム、ヘキサクロロオスミウム（ⅠⅤ）酸カリウム、ヘキサクロロオスミウム（ⅠⅤ）酸ナトリウム、テトラクロロガリウム（ⅠⅠⅠ）酸アンモニウム、テトラクロロ金（ⅠⅠⅠ）酸カリウム、テトラクロロ金（ⅠⅠⅠ）酸ナトリウム、テトラクロロ金（ⅠⅠⅠ）酸リチウム、テトラクロロ水銀（ⅠⅠ）酸アンモニウム、ヘキサクロロすず（ⅠⅤ）酸アンモニウム、ヘキサクロロすず（ⅠⅤ）酸カリウム、ヘキサクロロチタン（ⅠⅤ）酸カリウム、ジクロロテトラニトロイリジウム（ⅠⅠⅠ）酸カリウム、ペンタクロロニトロシルテニウム（ⅠⅠⅠ）酸カリウム、テトラクロロ白金（ⅠⅠ）酸アンモニウム、テトラクロロ白金（ⅠⅠ）酸カリウム、テトラクロロ白金（ⅠⅠ）酸ナトリウム、ヘキサクロロ白金（ⅠⅤ）酸アンモニウム、ヘキサクロロ白金（ⅠⅤ）酸カリウム、ヘキサクロロ白金（ⅠⅤ）酸ナトリウム、テトラクロロパラジウム（ⅠⅠ）酸アンモニウム、テトラクロロパラジウム（ⅠⅠ）酸カリウム、テトラクロロパラジウム（ⅠⅠ）酸ナトリウム、テトラクロロパラジウム

ム（ⅠⅠ）酸リチウム、ヘキサクロロパラジウム（ⅠⅤ）酸カリウム、ヘキサクロロルテニウム（ⅠⅠⅠ）酸アンモニウム、ペンタクロロルテニウム（ⅠⅠⅠ）酸アンモニウム、ヘキサクロロルテニウム（ⅠⅤ）酸カリウム、ヘキサクロロルテニウム（ⅠⅤ）酸ナトリウム、ヘキサクロロレニウム（ⅠⅠⅠ）酸カリウム、ヘキサクロロレニウム（ⅠⅤ）酸カリウム、ヘキサクロロロジウム（ⅠⅠⅠ）酸アンモニウム、ヘキサクロロロジウム（ⅠⅠⅠ）酸カリウム、ヘキサクロロロジウム（ⅠⅠⅠ）酸ナトリウム、ヘキサブromoイリジウム（ⅠⅠⅠ）酸カリウム、ヘキサブromoイリジウム（ⅠⅤ）酸カリウム、ヘキサブromoオスミウム（ⅠⅠⅠ）酸カリウム、テトラブromo金（ⅠⅠⅠ）酸カリウム、テトラブromo金（ⅠⅠⅠ）酸ナトリウム、ヘキサブromo白金（ⅠⅤ）酸カリウム、テトラブromoパラジウム（ⅠⅠ）酸カリウム、ヘキサブromoパラジウム（ⅠⅤ）酸カリウム、ヘキサブromoルテニウム（ⅠⅠⅠ）酸カリウム、ヘキサブromoルテニウム（ⅠⅤ）酸カリウム、ヘキサヨードイリジウム（ⅠⅠⅠ）酸カリウム、トリヨード銀（Ⅰ）酸ルビジウム、テトラヨード水銀（ⅠⅠ）酸カリウム、テトラヨード水銀（ⅠⅠ）酸ナトリウム、ヘキサヨード白金（ⅠⅤ）酸カリウム、ヘキサヨードルテニウム（ⅠⅠⅠ）酸カリウムなどが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0034] ゴーゼオライト

本発明において、ゼオライトとは、粘土鉱物の一種であり、結晶構造中に空隙を持つ陰イオン性の骨格からなるアルカリ又はアルカリ土類金属を含む含水アルミの珪酸塩を意味する。前記ゼオライトとしては、例えば、A型、フェリエライト、MCM-22、ZSM-5、モルデナイト、L型、Y型、X型、ベータ型などが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0035] ゴー金属ボライド

前記金属ボライドとしては、例えば、硼化リチウム、硼化ベリリウム、硼化ナトリウム、硼化マグネシウム、硼化アルミニウム、硼化カリウム、硼化

カルシウム、硼化スカンジウム、硼化チタン、硼化バナジウム、硼化クロム、硼化マンガン、硼化鉄、硼化コバルト、硼化ニッケル、硼化銅、硼化亜鉛、硼化ガリウム、硼化ゲルマニウム、硼化ヒ素、硼化セレン、硼化ルビジウム、硼化ストロンチウム、硼化イットリウム、硼化ジルコニウム、硼化ニオブ、硼化モリブデン、硼化ルテニウム、硼化ロジウム、硼化パラジウム、硼化銀、硼化カドミウム、硼化インジウム、硼化スズ、硼化アンチモン、硼化テルル、硼化セシウム、硼化バリウム、硼化ランタン、硼化ハフニウム、硼化タンタル、硼化タングステン、硼化レニウム、硼化オスミウム、硼化イリジウム、硼化白金、硼化金、硼化水銀、硼化タリウム、硼化鉛、硼化ビスマス、硼化セリウム、硼化プラセオジウム、硼化ネオジウム、硼化プロメチウム、硼化サマリウム、硼化ユーロピウム、硼化ガドリニウム、硼化テルビウム、硼化ジスプロシウム、硼化ホルミウム、硼化エルビウム、硼化ツリウム、硼化イッテルビウム、硼化ルテチウム、硼化ケイ素などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、硼化ジルコニウム、硼化チタン、硼化ニッケル、硼化ランタン、硼化アルミニウム、硼化タンタルが好ましい。

[0036] ――金属シリサイド――

前記金属シリサイドとしては、例えば、珪化リチウム、珪化ベリリウム、珪化ナトリウム、珪化マグネシウム、珪化アルミニウム、珪化カリウム、珪化カルシウム、珪化スカンジウム、珪化チタニウム、珪化バナジウム、珪化クロム、珪化マンガン、珪化鉄、珪化コバルト、珪化ニッケル、珪化銅、珪化亜鉛、珪化ガリウム、珪化ゲルマニウム、珪化ヒ素、珪化セレン、珪化ルビジウム、珪化ストロンチウム、珪化イットリウム、珪化ジルコニウム、珪化ニオブ、珪化モリブデン、珪化ルテニウム、珪化ロジウム、珪化パラジウム、珪化銀、珪化カドミウム、珪化インジウム、珪化スズ、珪化アンチモン、珪化テルル、珪化セシウム、珪化バリウム、珪化ランタン、珪化ハフニウム、珪化タンタル、珪化タングステン、珪化レニウム、珪化オスミウム、珪化イリジウム、珪化白金、珪化金、珪化水銀、珪化タリウム、珪化鉛、珪化

ビスマス、珪化セリウム、珪化プラセオジウム、珪化ネオジウム、珪化プロメチウム、珪化サマリウム、珪化ユーロピウム、珪化ガドリニウム、珪化テルビウム、珪化ジスプロシウム、珪化ホルミウム、珪化エルビウム、珪化ツリウム、珪化イッテルビウム、珪化ルテチウムなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0037] ———金属窒化物———

前記金属窒化物としては、例えば、窒化リチウム、窒化ベリリウム、窒化ナトリウム、窒化マグネシウム、窒化アルミニウム、窒化カリウム、窒化カルシウム、窒化スカンジウム、窒化チタニウム、窒化バナジウム、窒化クロム、窒化マンガン、窒化鉄、窒化コバルト、窒化ニッケル、窒化銅、窒化亜鉛、窒化ガリウム、窒化ゲルマニウム、窒化ヒ素、窒化セレン、窒化ルビジウム、窒化ストロンチウム、窒化イットリウム、窒化ジルコニウム、窒化ニオブ、窒化モリブデン、窒化ルテニウム、窒化ロジウム、窒化パラジウム、窒化銀、窒化カドミウム、窒化インジウム、窒化スズ、窒化アンチモン、窒化テルル、窒化セシウム、窒化バリウム、窒化ランタン、窒化ハフニウム、窒化タンタル、窒化タングステン、窒化レニウム、窒化オスミウム、窒化イリジウム、窒化白金、窒化金、窒化水銀、窒化タリウム、窒化鉛、窒化ビスマス、窒化セリウム、窒化プラセオジウム、窒化ネオジウム、窒化プロメチウム、窒化サマリウム、窒化ユーロピウム、窒化ガドリニウム、窒化テルビウム、窒化ジスプロシウム、窒化ホルミウム、窒化エルビウム、窒化ツリウム、窒化イッテルビウム、窒化ルテチウム、窒化ケイ素などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0038] ———金属硫化物———

前記金属硫化物としては、例えば、硫化リチウム、硫化ベリリウム、硫化ナトリウム、硫化マグネシウム、硫化アルミニウム、硫化カリウム、硫化カルシウム、硫化スカンジウム、硫化チタニウム、硫化バナジウム、硫化クロム、硫化マンガン、硫化鉄、硫化コバルト、硫化ニッケル、硫化銅、硫化亜鉛、硫化ガリウム、硫化ゲルマニウム、硫化ヒ素、硫化セレン、硫化ルビジウム

ウム、硫化ストロンチウム、硫化イットリウム、硫化ジルコニウム、硫化ニオブ、硫化モリブデン、硫化ルテニウム、硫化ロジウム、硫化パラジウム、硫化銀、硫化カドミウム、硫化インジウム、硫化スズ、硫化アンチモン、硫化テルル、硫化セシウム、硫化バリウム、硫化ランタン、硫化ハフニウム、硫化タンタル、硫化タングステン、硫化レニウム、硫化オスミウム、硫化イリジウム、硫化白金、硫化金、硫化水銀、硫化タリウム、硫化鉛、硫化ビスマス、硫化セリウム、硫化プラセオジウム、硫化ネオジウム、硫化プロメチウム、硫化サマリウム、硫化ユーロピウム、硫化ガドリニウム、硫化テルビウム、硫化ジスプロシウム、硫化ホルミウム、硫化エルビウム、硫化ツリウム、硫化イッテルビウム、硫化ルテチウムなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0039] ――金属リン化合物――

前記金属リン化合物としては、例えば、リン化リチウム、リン化ベリリウム、リン化ナトリウム、リン化マグネシウム、リン化アルミニウム、リン化カリウム、リン化カルシウム、リン化スカンジウム、リン化チタニウム、リン化バナジウム、リン化クロム、リン化マンガン、リン化鉄、リン化コバルト、リン化ニッケル、リン化銅、リン化亜鉛、リン化ガリウム、リン化ゲルマニウム、リン化ヒ素、リン化セレン、リン化ルビジウム、リン化ストロンチウム、リン化イットリウム、リン化ジルコニウム、リン化ニオブ、リン化モリブデン、リン化ルテニウム、リン化ロジウム、リン化パラジウム、リン化銀、リン化カドミウム、リン化インジウム、リン化スズ、リン化セシウム、リン化バリウム、リン化ランタン、リン化ハフニウム、リン化タンタル、リン化タングステン、リン化レニウム、リン化オスミウム、リン化イリジウム、リン化白金、リン化金、リン化タリウム、リン化セリウム、リン化プラセオジウム、リン化ネオジウム、リン化プロメチウム、リン化サマリウム、リン化ユーロピウム、リン化ガドリニウム、リン化テルビウム、リン化ジスプロシウム、リン化ホルミウム、リン化エルビウム、リン化ツリウム、リン化イッテルビウム、リン化ルテチウム、リン化コバルト、リン化銅、リン化鉄

、リン化ガリウム、リン化インジウム、リン化ニマンガン、リン化ニッケル、リン化三ニッケル、リン化三亜鉛、リン化ケイ素などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0040] ———金属アンチモン化物———

前記金属アンチモン化物としては、例えば、アンチモン化アルミニウム、アンチモン化ビスマス、アンチモン化鉄、アンチモン化インジウム、アンチモン化マンガン、三アンチモン化四亜鉛、アンチモン化亜鉛などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0041] ———金属セレン化物———

前記金属セレン化物としては、例えば、セレン化リチウム、セレン化ベリリウム、セレン化ナトリウム、セレン化マグネシウム、セレン化アルミニウム、セレン化カリウム、セレン化カルシウム、セレン化スカンジウム、セレン化チタニウム、セレン化バナジウム、セレン化クロム、セレン化マンガン、セレン化鉄、セレン化コバルト、セレン化ニッケル、セレン化銅、セレン化亜鉛、セレン化ガリウム、セレン化ゲルマニウム、セレン化ヒ素、セレン化ルビジウム、セレン化ストロンチウム、セレン化イットリウム、セレン化ジルコニウム、セレン化ニオブ、セレン化モリブデン、セレン化ルテニウム、セレン化ロジウム、セレン化パラジウム、セレン化銀、セレン化カドミウム、セレン化インジウム、セレン化スズ、セレン化アンチモン、セレン化テルル、セレン化セシウム、セレン化バリウム、セレン化ランタン、セレン化ハフニウム、セレン化タンタル、セレン化タングステン、セレン化レニウム、セレン化オスミウム、セレン化イリジウム、セレン化白金、セレン化金、セレン化水銀、セレン化タリウム、セレン化鉛、セレン化ビスマス、セレン化セリウム、セレン化プラセオジウム、セレン化ネオジウム、セレン化プロメチウム、セレン化サマリウム、セレン化ユーロピウム、セレン化ガドリニウム、セレン化テルビウム、セレン化ジスプロシウム、セレン化ホルミウム、セレン化エルビウム、セレン化ツリウム、セレン化イッテルビウム、セレン化ルテチウム、セレン化ケイ素などが挙げられる。これらは、1種単独で

使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0042] ———金属炭化物———

前記金属炭化物としては、例えば、炭化リチウム、炭化ベリリウム、炭化ナトリウム、炭化マグネシウム、炭化アルミニウム、炭化カリウム、炭化カルシウム、炭化スカンジウム、炭化チタン、炭化バナジウム、炭化クロム、炭化マンガン、炭化鉄、炭化コバルト、炭化ニッケル、炭化銅、炭化亜鉛、炭化ガリウム、炭化ゲルマニウム、炭化ヒ素、炭化セレン、炭化ルビジウム、炭化ストロンチウム、炭化イットリウム、炭化ジルコニウム、炭化ニオブ、炭化モリブデン、炭化ルテニウム、炭化ロジウム、炭化パラジウム、炭化銀、炭化カドミウム、炭化インジウム、炭化スズ、炭化アンチモン、炭化テルル、炭化セシウム、炭化バリウム、炭化ランタン、炭化ハフニウム、炭化タンタル、炭化タングステン、炭化レニウム、炭化オスミウム、炭化イリジウム、炭化白金、炭化金、炭化水銀、炭化タリウム、炭化鉛、炭化ビスマス、炭化セリウム、炭化プラセオジウム、炭化ネオジウム、炭化プロメチウム、炭化サマリウム、炭化ユーロピウム、炭化ガドリニウム、炭化テルビウム、炭化ジスプロシウム、炭化ホルミウム、炭化エルビウム、炭化ツリウム、炭化イッテルビウム、炭化ルテチウム、炭化ケイ素などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、炭化チタン、炭化ジルコニウム、炭化ニオブ、炭化タンタル、炭化クロム、炭化ケイ素が好ましい。

[0043] ———金属塩素酸塩———

前記金属塩素酸塩としては、例えば、塩素酸ナトリウム、塩素酸カリウム、塩素酸カルシウム、塩素酸バリウム、塩素酸亜鉛、塩素酸銀などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0044] ———金属過塩素酸塩———

前記金属過塩素酸塩としては、例えば、過塩素酸カリウム、過塩素酸バリウム、過塩素酸マグネシウム、過塩素酸リチウムなどが挙げられる。これら

は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0045] ———金属臭素酸塩———

前記金属臭素酸塩としては、例えば、臭素酸カリウム、臭素酸ナトリウム、臭素酸アルミニウムなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0046] ———金属過臭素酸塩———

前記金属過臭素酸塩としては、例えば、過臭素酸ナトリウム、過臭素酸カリウム、過臭素酸カルシウムなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0047] ———金属ヨウ素酸塩———

前記金属ヨウ素酸塩としては、例えば、ヨウ素酸ナトリウム、ヨウ素酸銀、ヨウ素酸カルシウムなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0048] ———金属過ヨウ素酸塩———

前記金属過ヨウ素酸塩としては、例えば、過ヨウ素酸ナトリウム、過ヨウ素酸カリウム、過ヨウ素酸ルビジウム、過ヨウ素酸セシウムなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0049] ———金属砒酸塩———

前記金属砒酸塩としては、例えば、砒酸リチウム、砒酸ベリリウム、砒酸ナトリウム、砒酸マグネシウム、砒酸アルミニウム、砒酸カリウム、砒酸カルシウム、砒酸スカンジウム、砒酸チタニウム、砒酸バナジウム、砒酸クロム、砒酸マンガン、砒酸鉄、砒酸コバルト、砒酸ニッケル、砒酸銅、砒酸亜鉛、砒酸ガリウム、砒酸ゲルマニウム、砒酸ヒ素、砒酸セレン、砒酸ルビジウム、砒酸ストロンチウム、砒酸イットリウム、砒酸ジルコニウム、砒酸ニオブ、砒酸モリブデン、砒酸ルテニウム、砒酸ロジウム、砒酸パラジウム、砒酸銀、砒酸カドミウム、砒酸インジウム、砒酸スズ、砒酸アンチモン、砒酸テルル、砒酸セシウム、砒酸バリウム、砒酸ランタン、砒酸ハフニウム、砒酸タンタル、砒酸タングステン、砒酸レニウム、砒酸オスミウム、砒酸イ

リジウム、稼酸白金、稼酸金、稼酸水銀、稼酸タリウム、稼酸鉛、稼酸ビスマス、稼酸セリウム、稼酸プラセオジウム、稼酸ネオジウム、稼酸プロメチウム、稼酸サマリウム、稼酸ユーロピウム、稼酸ガドリニウム、稼酸テルビウム、稼酸ジスプロシウム、稼酸ホルミウム、稼酸エルビウム、稼酸ツリウム、稼酸イッテルビウム、稼酸ルテチウムなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0050] ———金属炭酸塩———

前記金属炭酸塩としては、例えば、炭酸リチウム、炭酸ベリリウム、炭酸ナトリウム、炭酸マグネシウム、炭酸アルミニウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム、炭酸スカンジウム、炭酸チタニウム、炭酸バナジウム、炭酸クロム、炭酸マンガン、炭酸鉄、炭酸コバルト、炭酸ニッケル、炭酸銅、炭酸亜鉛、炭酸ガリウム、炭酸ゲルマニウム、炭酸ヒ素、炭酸セレン、炭酸ルビジウム、炭酸ストロンチウム、炭酸イットリウム、炭酸ジルコニウム、炭酸ニオブ、炭酸モリブデン、炭酸ルテニウム、炭酸ロジウム、炭酸パラジウム、炭酸銀、炭酸カドミウム、炭酸インジウム、炭酸スズ、炭酸アンチモン、炭酸テルル、炭酸セシウム、炭酸バリウム、炭酸ランタン、炭酸ハフニウム、炭酸タンタル、炭酸タングステン、炭酸レニウム、炭酸オスミウム、炭酸イリジウム、炭酸白金、炭酸金、炭酸水銀、炭酸タリウム、炭酸鉛、炭酸ビスマス、炭酸セリウム、炭酸プラセオジウム、炭酸ネオジウム、炭酸プロメチウム、炭酸サマリウム、炭酸ユーロピウム、炭酸ガドリニウム、炭酸テルビウム、炭酸ジスプロシウム、炭酸ホルミウム、炭酸エルビウム、炭酸ツリウム、炭酸イッテルビウム、炭酸ルテチウムなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0051] ———金属リン酸塩———

前記金属リン酸塩としては、例えば、オルトリン酸リチウム、オルトリン酸ベリリウム、オルトリン酸ナトリウム、オルトリン酸マグネシウム、オルトリン酸アルミニウム、オルトリン酸カリウム、オルトリン酸カルシウム、オルトリン酸スカンジウム、オルトリン酸チタニウム、オルトリン酸バナジ

ウム、オルトリン酸クロム、オルトリン酸マンガン、オルトリン酸鉄、オルトリン酸コバルト、オルトリン酸ニッケル、オルトリン酸銅、オルトリン酸亜鉛、オルトリン酸ガリウム、オルトリン酸ゲルマニウム、オルトリン酸ヒ素、オルトリン酸セレン、オルトリン酸ルビジウム、オルトリン酸ストロンチウム、オルトリン酸イットリウム、オルトリン酸ジルコニウム、オルトリン酸ニオブ、オルトリン酸モリブデン、オルトリン酸ルテニウム、オルトリン酸ロジウム、オルトリン酸パラジウム、オルトリン酸銀、オルトリン酸カドミウム、オルトリン酸インジウム、オルトリン酸スズ、オルトリン酸アンチモン、オルトリン酸テルル、オルトリン酸セシウム、オルトリン酸バリウム、オルトリン酸ランタン、オルトリン酸ハフニウム、オルトリン酸タンタル、オルトリン酸タングステン、オルトリン酸レニウム、オルトリン酸オスミウム、オルトリン酸イリジウム、オルトリン酸白金、オルトリン酸金、オルトリン酸水銀、オルトリン酸タリウム、オルトリン酸鉛、オルトリン酸ビスマス、オルトリン酸セリウム、オルトリン酸プラセオジウム、オルトリン酸ネオジウム、オルトリン酸プロメチウム、オルトリン酸サマリウム、オルトリン酸ユーロピウム、オルトリン酸ガドリニウム、オルトリン酸テルビウム、オルトリン酸ジスプロシウム、オルトリン酸ホルミウム、オルトリン酸エルビウム、オルトリン酸ツリウム、オルトリン酸イッテルビウム、オルトリン酸ルテチウム、ポリリン酸リチウム、ポリリン酸ベリリウム、ポリリン酸ナトリウム、ポリリン酸マグネシウム、ポリリン酸アルミニウム、ポリリン酸カリウム、ポリリン酸カルシウム、ポリリン酸スカンジウム、ポリリン酸チタニウム、ポリリン酸バナジウム、ポリリン酸クロム、ポリリン酸マンガン、ポリリン酸鉄、ポリリン酸コバルト、ポリリン酸ニッケル、ポリリン酸銅、ポリリン酸亜鉛、ポリリン酸ガリウム、ポリリン酸ゲルマニウム、ポリリン酸ヒ素、ポリリン酸セレン、ポリリン酸ルビジウム、ポリリン酸ストロンチウム、ポリリン酸イットリウム、ポリリン酸ジルコニウム、ポリリン酸ニオブ、ポリリン酸モリブデン、ポリリン酸ルテニウム、ポリリン酸ロジウム、ポリリン酸パラジウム、ポリリン酸銀、ポリリン酸カドミウム、ポリ

リン酸インジウム、ポリリン酸スズ、ポリリン酸アンチモン、ポリリン酸テルル、ポリリン酸セシウム、ポリリン酸バリウム、ポリリン酸ランタン、ポリリン酸ハフニウム、ポリリン酸タンタル、ポリリン酸タングステン、ポリリン酸レニウム、ポリリン酸オスミウム、ポリリン酸イリジウム、ポリリン酸白金、ポリリン酸金、ポリリン酸水銀、ポリリン酸タリウム、ポリリン酸鉛、ポリリン酸ビスマス、ポリリン酸セリウム、ポリリン酸プラセオジウム、ポリリン酸ネオジウム、ポリリン酸プロメチウム、ポリリン酸サマリウム、ポリリン酸ユーロピウム、ポリリン酸ガドリニウム、ポリリン酸テルビウム、ポリリン酸ジスプロシウム、ポリリン酸ホルミウム、ポリリン酸エルビウム、ポリリン酸ツリウム、ポリリン酸イッテルビウム、ポリリン酸ルテチウム、メタリン酸リチウム、メタリン酸ベリリウム、メタリン酸ナトリウム、メタリン酸マグネシウム、メタリン酸アルミニウム、メタリン酸カリウム、メタリン酸カルシウム、メタリン酸スカンジウム、メタリン酸チタニウム、メタリン酸バナジウム、メタリン酸クロム、メタリン酸マンガン、メタリン酸鉄、メタリン酸コバルト、メタリン酸ニッケル、メタリン酸銅、メタリン酸亜鉛、メタリン酸ガリウム、メタリン酸ゲルマニウム、メタリン酸ヒ素、メタリン酸セレン、メタリン酸ルビジウム、メタリン酸ストロンチウム、メタリン酸イットリウム、メタリン酸ジルコニウム、メタリン酸ニオブ、メタリン酸モリブデン、メタリン酸ルテニウム、メタリン酸ロジウム、メタリン酸パラジウム、メタリン酸銀、メタリン酸カドミウム、メタリン酸インジウム、メタリン酸スズ、メタリン酸アンチモン、メタリン酸テルル、メタリン酸セシウム、メタリン酸バリウム、メタリン酸ランタン、メタリン酸ハフニウム、メタリン酸タンタル、メタリン酸タングステン、メタリン酸レニウム、メタリン酸オスミウム、メタリン酸イリジウム、メタリン酸白金、メタリン酸金、メタリン酸水銀、メタリン酸タリウム、メタリン酸鉛、メタリン酸ビスマス、メタリン酸セリウム、メタリン酸プラセオジウム、メタリン酸ネオジウム、メタリン酸プロメチウム、メタリン酸サマリウム、メタリン酸ユーロピウム、メタリン酸ガドリニウム、メタリン酸テルビウム、メタリン

酸ジスプロシウム、メタリン酸ホルミウム、メタリン酸エルビウム、メタリン酸ツリウム、メタリン酸イッテルビウム、メタリン酸ルテチウムなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0052] ――金属亜リン酸塩――

前記金属亜リン酸塩としては、例えば、亜リン酸リチウム、亜リン酸ベリリウム、亜リン酸ナトリウム、亜リン酸マグネシウム、亜リン酸アルミニウム、亜リン酸カリウム、亜リン酸カルシウム、亜リン酸スカンジウム、亜リン酸チタニウム、亜リン酸バナジウム、亜リン酸クロム、亜リン酸マンガン、亜リン酸鉄、亜リン酸コバルト、亜リン酸ニッケル、亜リン酸銅、亜リン酸亜鉛、亜リン酸ガリウム、亜リン酸ゲルマニウム、亜リン酸ヒ素、亜リン酸セレン、亜リン酸ルビジウム、亜リン酸ストロンチウム、亜リン酸イットリウム、亜リン酸ジルコニウム、亜リン酸ニオブ、亜リン酸モリブデン、亜リン酸ルテニウム、亜リン酸ロジウム、亜リン酸パラジウム、亜リン酸銀、亜リン酸カドミウム、亜リン酸インジウム、亜リン酸スズ、亜リン酸アンチモン、亜リン酸テルル、亜リン酸セシウム、亜リン酸バリウム、亜リン酸ランタン、亜リン酸ハフニウム、亜リン酸タンタル、亜リン酸タングステン、亜リン酸レニウム、亜リン酸オスミウム、亜リン酸イリジウム、亜リン酸白金、亜リン酸金、亜リン酸水銀、亜リン酸タリウム、亜リン酸鉛、亜リン酸ビスマス、亜リン酸セリウム、亜リン酸プラセオジウム、亜リン酸ネオジウム、亜リン酸プロメチウム、亜リン酸サマリウム、亜リン酸ユーロピウム、亜リン酸ガドリニウム、亜リン酸テルビウム、亜リン酸ジスプロシウム、亜リン酸ホルミウム、亜リン酸エルビウム、亜リン酸ツリウム、亜リン酸イッテルビウム、亜リン酸ルテチウムなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0053] ――金属次亜リン酸塩――

前記金属次亜リン酸塩としては、例えば、次亜リン酸リチウム、次亜リン酸ベリリウム、次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸マグネシウム、次亜リン

酸アルミニウム、次亜リン酸カリウム、次亜リン酸カルシウム、次亜リン酸スカンジウム、次亜リン酸チタニウム、次亜リン酸バナジウム、次亜リン酸クロム、次亜リン酸マンガン、次亜リン酸鉄、次亜リン酸コバルト、次亜リン酸ニッケル、次亜リン酸銅、次亜リン酸亜鉛、次亜リン酸ガリウム、次亜リン酸ゲルマニウム、次亜リン酸ヒ素、次亜リン酸セレン、次亜リン酸ルビジウム、次亜リン酸ストロンチウム、次亜リン酸イットリウム、次亜リン酸ジルコニウム、次亜リン酸ニオブ、次亜リン酸モリブデン、次亜リン酸ルテニウム、次亜リン酸ロジウム、次亜リン酸パラジウム、次亜リン酸銀、次亜リン酸カドミウム、次亜リン酸インジウム、次亜リン酸スズ、次亜リン酸アンチモン、次亜リン酸テルル、次亜リン酸セシウム、次亜リン酸バリウム、次亜リン酸ランタン、次亜リン酸ハフニウム、次亜リン酸タンタル、次亜リン酸タングステン、次亜リン酸レニウム、次亜リン酸オスミウム、次亜リン酸イリジウム、次亜リン酸白金、次亜リン酸金、次亜リン酸水銀、次亜リン酸タリウム、次亜リン酸鉛、次亜リン酸ビスマス、次亜リン酸セリウム、次亜リン酸プラセオジウム、次亜リン酸ネオジウム、次亜リン酸プロメチウム、次亜リン酸サマリウム、次亜リン酸ユーロピウム、次亜リン酸ガドリニウム、次亜リン酸テルビウム、次亜リン酸ジスプロシウム、次亜リン酸ホルミウム、次亜リン酸エルビウム、次亜リン酸ツリウム、次亜リン酸イッテルビウム、次亜リン酸ルテチウムなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0054] ———金属硼酸塩———

前記金属硼酸塩としては、例えば、オルト硼酸リチウム、オルト硼酸ベリリウム、オルト硼酸ナトリウム、オルト硼酸マグネシウム、オルト硼酸アルミニウム、オルト硼酸カリウム、オルト硼酸カルシウム、オルト硼酸スカンジウム、オルト硼酸チタニウム、オルト硼酸バナジウム、オルト硼酸クロム、オルト硼酸マンガン、オルト硼酸鉄、オルト硼酸コバルト、オルト硼酸ニッケル、オルト硼酸銅、オルト硼酸亜鉛、オルト硼酸ガリウム、オルト硼酸ゲルマニウム、オルト硼酸ヒ素、オルト硼酸セレン、オルト硼酸ルビジウム

、オルト硼酸ストロンチウム、オルト硼酸イットリウム、オルト硼酸ジルコニウム、オルト硼酸ニオブ、オルト硼酸モリブデン、オルト硼酸ルテニウム、オルト硼酸ロジウム、オルト硼酸パラジウム、オルト硼酸銀、オルト硼酸カドミウム、オルト硼酸インジウム、オルト硼酸スズ、オルト硼酸アンチモン、オルト硼酸テルル、オルト硼酸セシウム、オルト硼酸バリウム、オルト硼酸ランタン、オルト硼酸ハフニウム、オルト硼酸タンタル、オルト硼酸タングステン、オルト硼酸レニウム、オルト硼酸オスミウム、オルト硼酸イリジウム、オルト硼酸白金、オルト硼酸金、オルト硼酸水銀、オルト硼酸タリウム、オルト硼酸鉛、オルト硼酸ビスマス、オルト硼酸セリウム、オルト硼酸プラセオジウム、オルト硼酸ネオジウム、オルト硼酸プロメチウム、オルト硼酸サマリウム、オルト硼酸ユーロピウム、オルト硼酸ガドリニウム、オルト硼酸テルビウム、オルト硼酸ジスプロシウム、オルト硼酸ホルミウム、オルト硼酸エルビウム、オルト硼酸ツリウム、オルト硼酸イッテルビウム、オルト硼酸ルテチウム、メタ硼酸リチウム、メタ硼酸ベリリウム、メタ硼酸ナトリウム、メタ硼酸マグネシウム、メタ硼酸アルミニウム、メタ硼酸カリウム、メタ硼酸カルシウム、メタ硼酸スカンジウム、メタ硼酸チタニウム、メタ硼酸バナジウム、メタ硼酸クロム、メタ硼酸マンガン、メタ硼酸鉄、メタ硼酸コバルト、メタ硼酸ニッケル、メタ硼酸銅、メタ硼酸亜鉛、メタ硼酸ガリウム、メタ硼酸ゲルマニウム、メタ硼酸ヒ素、メタ硼酸セレン、メタ硼酸ルビジウム、メタ硼酸ストロンチウム、メタ硼酸イットリウム、メタ硼酸ジルコニウム、メタ硼酸ニオブ、メタ硼酸モリブデン、メタ硼酸ルテニウム、メタ硼酸ロジウム、メタ硼酸パラジウム、メタ硼酸銀、メタ硼酸カドミウム、メタ硼酸インジウム、メタ硼酸スズ、メタ硼酸アンチモン、メタ硼酸テルル、メタ硼酸セシウム、メタ硼酸バリウム、メタ硼酸ランタン、メタ硼酸ハフニウム、メタ硼酸タンタル、メタ硼酸タングステン、メタ硼酸レニウム、メタ硼酸オスミウム、メタ硼酸イリジウム、メタ硼酸白金、メタ硼酸金、メタ硼酸水銀、メタ硼酸タリウム、メタ硼酸鉛、メタ硼酸ビスマス、メタ硼酸セリウム、メタ硼酸プラセオジウム、メタ硼酸ネオジウム、メタ硼酸プロ

メチウム、メタ硼酸サマリウム、メタ硼酸ユーロピウム、メタ硼酸ガドリニウム、メタ硼酸テルビウム、メタ硼酸ジスプロシウム、メタ硼酸ホルミウム、メタ硼酸エルビウム、メタ硼酸ツリウム、メタ硼酸イッテルビウム、メタ硼酸ルテチウム、テトラ硼酸リチウム、テトラ硼酸ベリリウム、テトラ硼酸ナトリウム、テトラ硼酸マグネシウム、テトラ硼酸アルミニウム、テトラ硼酸カリウム、テトラ硼酸カルシウム、テトラ硼酸スカンジウム、テトラ硼酸チタニウム、テトラ硼酸バナジウム、テトラ硼酸クロム、テトラ硼酸マンガン、テトラ硼酸鉄、テトラ硼酸コバルト、テトラ硼酸ニッケル、テトラ硼酸銅、テトラ硼酸亜鉛、テトラ硼酸ガリウム、テトラ硼酸ゲルマニウム、テトラ硼酸ヒ素、テトラ硼酸セレン、テトラ硼酸ルビジウム、テトラ硼酸ストロンチウム、テトラ硼酸イットリウム、テトラ硼酸ジルコニウム、テトラ硼酸ニオブ、テトラ硼酸モリブデン、テトラ硼酸ルテニウム、テトラ硼酸ロジウム、テトラ硼酸パラジウム、テトラ硼酸銀、テトラ硼酸カドミウム、テトラ硼酸インジウム、テトラ硼酸スズ、テトラ硼酸アンチモン、テトラ硼酸テルル、テトラ硼酸セシウム、テトラ硼酸バリウム、テトラ硼酸ランタン、テトラ硼酸ハフニウム、テトラ硼酸タンタル、テトラ硼酸タングステン、テトラ硼酸レニウム、テトラ硼酸オスミウム、テトラ硼酸イリジウム、テトラ硼酸白金、テトラ硼酸金、テトラ硼酸水銀、テトラ硼酸タリウム、テトラ硼酸鉛、テトラ硼酸ビスマス、テトラ硼酸セリウム、テトラ硼酸プラセオジウム、テトラ硼酸ネオジウム、テトラ硼酸プロメチウム、テトラ硼酸サマリウム、テトラ硼酸ユーロピウム、テトラ硼酸ガドリニウム、テトラ硼酸テルビウム、テトラ硼酸ジスプロシウム、テトラ硼酸ホルミウム、テトラ硼酸エルビウム、テトラ硼酸ツリウム、テトラ硼酸イッテルビウム、テトラ硼酸ルテチウムなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0055] ――金属クロム酸塩――

前記金属クロム酸塩としては、例えば、クロム酸リチウム、クロム酸ベリリウム、クロム酸ナトリウム、クロム酸マグネシウム、クロム酸アルミニウム

ム、クロム酸カリウム、クロム酸カルシウム、クロム酸スカンジウム、クロム酸チタニウム、クロム酸バナジウム、クロム酸クロム、クロム酸マンガン、クロム酸鉄、クロム酸コバルト、クロム酸ニッケル、クロム酸銅、クロム酸亜鉛、クロム酸ガリウム、クロム酸ゲルマニウム、クロム酸ヒ素、クロム酸セレン、クロム酸ルビジウム、クロム酸ストロンチウム、クロム酸イットリウム、クロム酸ジルコニウム、クロム酸ニオブ、クロム酸モリブデン、クロム酸ルテニウム、クロム酸ロジウム、クロム酸パラジウム、クロム酸銀、クロム酸カドミウム、クロム酸インジウム、クロム酸スズ、クロム酸アンチモン、クロム酸テルル、クロム酸セシウム、クロム酸バリウム、クロム酸ランタン、クロム酸ハフニウム、クロム酸タンタル、クロム酸タングステン、クロム酸レニウム、クロム酸オスミウム、クロム酸イリジウム、クロム酸白金、クロム酸金、クロム酸水銀、クロム酸タリウム、クロム酸鉛、クロム酸ビスマス、クロム酸セリウム、クロム酸プラセオジウム、クロム酸ネオジウム、クロム酸プロメチウム、クロム酸サマリウム、クロム酸ユーロピウム、クロム酸ガドリニウム、クロム酸テルビウム、クロム酸ジスプロシウム、クロム酸ホルミウム、クロム酸エルビウム、クロム酸ツリウム、クロム酸イッテルビウム、クロム酸ルテチウム、ニクロム酸リチウム、ニクロム酸ベリリウム、ニクロム酸ナトリウム、ニクロム酸マグネシウム、ニクロム酸アルミニウム、ニクロム酸カリウム、ニクロム酸カルシウム、ニクロム酸スカンジウム、ニクロム酸チタニウム、ニクロム酸バナジウム、ニクロム酸クロム、ニクロム酸マンガン、ニクロム酸鉄、ニクロム酸コバルト、ニクロム酸ニッケル、ニクロム酸銅、ニクロム酸亜鉛、ニクロム酸ガリウム、ニクロム酸ゲルマニウム、ニクロム酸ヒ素、ニクロム酸セレン、ニクロム酸ルビジウム、ニクロム酸ストロンチウム、ニクロム酸イットリウム、ニクロム酸ジルコニウム、ニクロム酸ニオブ、ニクロム酸モリブデン、ニクロム酸ルテニウム、ニクロム酸ロジウム、ニクロム酸パラジウム、ニクロム酸銀、ニクロム酸カドミウム、ニクロム酸インジウム、ニクロム酸スズ、ニクロム酸アンチモン、ニクロム酸テルル、ニクロム酸セシウム、ニクロム酸バリウム、ニクロム

酸ランタン、ニクロム酸ハフニウム、ニクロム酸タンタル、ニクロム酸タングステン、ニクロム酸レニウム、ニクロム酸オスミウム、ニクロム酸イリジウム、ニクロム酸白金、ニクロム酸金、ニクロム酸水銀、ニクロム酸タリウム、ニクロム酸鉛、ニクロム酸ビスマス、ニクロム酸セリウム、ニクロム酸プラセオジウム、ニクロム酸ネオジウム、ニクロム酸プロメチウム、ニクロム酸サマリウム、ニクロム酸ユーロピウム、ニクロム酸ガドリニウム、ニクロム酸テルビウム、ニクロム酸ジスプロシウム、ニクロム酸ホルミウム、ニクロム酸エルビウム、ニクロム酸ツリウム、ニクロム酸イッテルビウム、ニクロム酸ルテチウムなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0056] ــــــــ金属珪酸塩ــــــــ

前記金属珪酸塩としては、例えば、珪酸リチウム、珪酸ベリリウム、珪酸ナトリウム、珪酸マグネシウム、珪酸アルミニウム、珪酸カリウム、珪酸カルシウム、珪酸スカンジウム、珪酸チタニウム、珪酸バナジウム、珪酸クロム、珪酸マンガン、珪酸鉄、珪酸コバルト、珪酸ニッケル、珪酸銅、珪酸亜鉛、珪酸ガリウム、珪酸ゲルマニウム、珪酸ヒ素、珪酸セレン、珪酸ルビジウム、珪酸ストロンチウム、珪酸イットリウム、珪酸ジルコニウム、珪酸ニオブ、珪酸モリブデン、珪酸ルテニウム、珪酸ロジウム、珪酸パラジウム、珪酸銀、珪酸カドミウム、珪酸インジウム、珪酸スズ、珪酸アンチモン、珪酸テルル、珪酸セシウム、珪酸バリウム、珪酸ランタン、珪酸ハフニウム、珪酸タンタル、珪酸タングステン、珪酸レニウム、珪酸オスミウム、珪酸イリジウム、珪酸白金、珪酸金、珪酸水銀、珪酸タリウム、珪酸鉛、珪酸ビスマス、珪酸セリウム、珪酸プラセオジウム、珪酸ネオジウム、珪酸プロメチウム、珪酸サマリウム、珪酸ユーロピウム、珪酸ガドリニウム、珪酸テルビウム、珪酸ジスプロシウム、珪酸ホルミウム、珪酸エルビウム、珪酸ツリウム、珪酸イッテルビウム、珪酸ルテチウムなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0057] ــــــــ金属ヒ酸塩ــــــــ

前記金属ヒ酸塩としては、例えば、ヒ酸リチウム、ヒ酸ベリリウム、ヒ酸ナトリウム、ヒ酸マグネシウム、ヒ酸アルミニウム、ヒ酸カリウム、ヒ酸カルシウム、ヒ酸スカンジウム、ヒ酸チタニウム、ヒ酸バナジウム、ヒ酸クロム、ヒ酸マンガン、ヒ酸鉄、ヒ酸コバルト、ヒ酸ニッケル、ヒ酸銅、ヒ酸亜鉛、ヒ酸ガリウム、ヒ酸ゲルマニウム、ヒ酸ヒ素、ヒ酸セレン、ヒ酸ルビジウム、ヒ酸ストロンチウム、ヒ酸イットリウム、ヒ酸ジルコニウム、ヒ酸ニオブ、ヒ酸モリブデン、ヒ酸ルテニウム、ヒ酸ロジウム、ヒ酸パラジウム、ヒ酸銀、ヒ酸カドミウム、ヒ酸インジウム、ヒ酸スズ、ヒ酸アンチモン、ヒ酸テルル、ヒ酸セシウム、ヒ酸バリウム、ヒ酸ランタン、ヒ酸ハフニウム、ヒ酸タンタル、ヒ酸タングステン、ヒ酸レニウム、ヒ酸オスミウム、ヒ酸イリジウム、ヒ酸白金、ヒ酸金、ヒ酸水銀、ヒ酸タリウム、ヒ酸鉛、ヒ酸ビスマス、ヒ酸セリウム、ヒ酸プラセオジウム、ヒ酸ネオジウム、ヒ酸プロメチウム、ヒ酸サマリウム、ヒ酸ユーロピウム、ヒ酸ガドリニウム、ヒ酸テルビウム、ヒ酸ジスプロシウム、ヒ酸ホルミウム、ヒ酸エルビウム、ヒ酸ツリウム、ヒ酸イッテルビウム、ヒ酸ルテチウムなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0058] ――金属過マンガン酸塩――

前記金属過マンガン酸塩としては、例えば、過マンガン酸リチウム、過マンガン酸ベリリウム、過マンガン酸ナトリウム、過マンガン酸マグネシウム、過マンガン酸アルミニウム、過マンガン酸カリウム、過マンガン酸カルシウム、過マンガン酸スカンジウム、過マンガン酸チタニウム、過マンガン酸バナジウム、過マンガン酸クロム、過マンガン酸マンガン、過マンガン酸鉄、過マンガン酸コバルト、過マンガン酸ニッケル、過マンガン酸銅、過マンガン酸亜鉛、過マンガン酸ガリウム、過マンガン酸ゲルマニウム、過マンガン酸ヒ素、過マンガン酸セレン、過マンガン酸ルビジウム、過マンガン酸ストロンチウム、過マンガン酸イットリウム、過マンガン酸ジルコニウム、過マンガン酸ニオブ、過マンガン酸モリブデン、過マンガン酸ルテニウム、過マンガン酸ロジウム、過マンガン酸パラジウム、過マンガン酸銀、過マンガ

ン酸カドミウム、過マンガン酸インジウム、過マンガン酸スズ、過マンガン酸アンチモン、過マンガン酸テルル、過マンガン酸セシウム、過マンガン酸バリウム、過マンガン酸ランタン、過マンガン酸ハフニウム、過マンガン酸タンタル、過マンガン酸タングステン、過マンガン酸レニウム、過マンガン酸オスミウム、過マンガン酸イリジウム、過マンガン酸白金、過マンガン酸金、過マンガン酸水銀、過マンガン酸タリウム、過マンガン酸鉛、過マンガン酸ビスマス、過マンガン酸セリウム、過マンガン酸プラセオジウム、過マンガン酸ネオジウム、過マンガン酸プロメチウム、過マンガン酸サマリウム、過マンガン酸ユーロピウム、過マンガン酸ガドリニウム、過マンガン酸テルビウム、過マンガン酸ジスプロシウム、過マンガン酸ホルミウム、過マンガン酸エルビウム、過マンガン酸ツリウム、過マンガン酸イッテルビウム、過マンガン酸ルテチウムなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0059] ———金属単体———

前記金属単体としては、例えば、リチウム、ベリリウム、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、カリウム、カルシウム、スカンジウム、チタニウム、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、ゲルマニウム、ヒ素、セレン、ルビジウム、ストロンチウム、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、カドミウム、インジウム、スズ、アンチモン、テルル、セシウム、バリウム、ランタン、ハフニウム、タンタル、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、金、水銀、タリウム、鉛、ビスマス、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウムなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、ニッケル、鉄が好ましい。

[0060] ———合金———

前記合金としては、2種類の金属をからなる合金については、例えば、第1族元素と第1族元素の合金、第1族元素と第2族元素の合金、第1族元素と第3族元素の合金、第1族元素と第4族元素の合金、第1族元素と第5族元素の合金、第1族元素と第6族元素の合金、第1族元素と第7族元素の合金、第1族元素と第8族元素の合金、第1族元素と第9族元素の合金、第1族元素と第10族元素の合金、第1族元素と第11族元素の合金、第1族元素と第12族元素の合金、第1族元素と第13族元素の合金、第1族元素と第14族元素の合金、第1族元素と第15族元素の合金、第1族元素と第16族元素の合金、第2族元素と第2族元素の合金、第2族元素と第3族元素の合金、第2族元素と第4族元素の合金、第2族元素と第5族元素の合金、第2族元素と第6族元素の合金、第2族元素と第7族元素の合金、第2族元素と第8族元素の合金、第2族元素と第9族元素の合金、第2族元素と第10族元素の合金、第2族元素と第11族元素の合金、第2族元素と第12族元素の合金、第2族元素と第13族元素の合金、第2族元素と第14族元素の合金、第2族元素と第15族元素の合金、第2族元素と第16族元素の合金、第3族元素と第3族元素の合金、第3族元素と第4族元素の合金、第3族元素と第5族元素の合金、第3族元素と第6族元素の合金、第3族元素と第7族元素の合金、第3族元素と第8族元素の合金、第3族元素と第9族元素の合金、第3族元素と第10族元素の合金、第3族元素と第11族元素の合金、第3族元素と第12族元素の合金、第3族元素と第13族元素の合金、第3族元素と第14族元素の合金、第3族元素と第15族元素の合金、第3族元素と第16族元素の合金、第4族元素と第4族元素の合金、第4族元素と第5族元素の合金、第4族元素と第6族元素の合金、第4族元素と第7族元素の合金、第4族元素と第8族元素の合金、第4族元素と第9族元素の合金、第4族元素と第10族元素の合金、第4族元素と第11族元素の合金、第4族元素と第12族元素の合金、第4族元素と第13族元素の合金、第4族元素と第14族元素の合金、第4族元素と第15族元素の合金、第4族元素と第16族元素の合金、第5族元素と第5族元素の合金、第5族元素と

第6族元素の合金、第5族元素と第7族元素の合金、第5族元素と第8族元素の合金、第5族元素と第9族元素の合金、第5族元素と第10族元素の合金、第5族元素と第11族元素の合金、第5族元素と第12族元素の合金、第5族元素と第13族元素の合金、第5族元素と第14族元素の合金、第5族元素と第15族元素の合金、第5族元素と第16族元素の合金、第6族元素と第6族元素の合金、第6族元素と第7族元素の合金、第6族元素と第8族元素の合金、第6族元素と第9族元素の合金、第6族元素と第10族元素の合金、第6族元素と第11族元素の合金、第6族元素と第12族元素の合金、第6族元素と第13族元素の合金、第6族元素と第14族元素の合金、第6族元素と第15族元素の合金、第6族元素と第16族元素の合金、第7族元素と第7族元素の合金、第7族元素と第8族元素の合金、第7族元素と第9族元素の合金、第7族元素と第10族元素の合金、第7族元素と第11族元素の合金、第7族元素と第12族元素の合金、第7族元素と第13族元素の合金、第7族元素と第14族元素の合金、第7族元素と第15族元素の合金、第7族元素と第16族元素の合金、第8族元素と第8族元素の合金、第8族元素と第9族元素の合金、第8族元素と第10族元素の合金、第8族元素と第11族元素の合金、第8族元素と第12族元素の合金、第8族元素と第13族元素の合金、第8族元素と第14族元素の合金、第8族元素と第15族元素の合金、第8族元素と第16族元素の合金、第9族元素と第9族元素の合金、第9族元素と第10族元素の合金、第9族元素と第11族元素の合金、第9族元素と第12族元素の合金、第9族元素と第13族元素の合金、第9族元素と第14族元素の合金、第9族元素と第15族元素の合金、第9族元素と第16族元素の合金、第10族元素と第10族元素の合金、第10族元素と第11族元素の合金、第10族元素と第12族元素の合金、第10族元素と第13族元素の合金、第10族元素と第14族元素の合金、第10族元素と第15族元素の合金、第10族元素と第16族元素の合金、第11族元素と第11族元素の合金、第11族元素と第12族元素の合金、第11族元素と第13族元素の合金、第11族元素と第14族元素の合金、第

1 1 族元素と第 1 5 族元素の合金、第 1 1 族元素と第 1 6 族元素の合金、第 1 2 族元素と第 1 2 族元素の合金、第 1 2 族元素と第 1 3 族元素の合金、第 1 2 族元素と第 1 4 族元素の合金、第 1 2 族元素と第 1 5 族元素の合金、第 1 2 族元素と第 1 6 族元素の合金、第 1 3 族元素と第 1 3 族元素の合金、第 1 3 族元素と第 1 4 族元素の合金、第 1 3 族元素と第 1 5 族元素の合金、第 1 3 族元素と第 1 6 族元素の合金、第 1 4 族元素と第 1 4 族元素の合金、第 1 4 族元素と第 1 5 族元素の合金、第 1 4 族元素と第 1 6 族元素の合金、第 1 5 族元素と第 1 5 族元素の合金、第 1 5 族元素と第 1 6 族元素の合金、第 1 6 族元素と第 1 6 族元素の合金など挙げられる。これらは、1 種単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。より具体的には、例えば、4 2 アロイ、K S 鋼、アマルガム、アルミニウム合金、アルメル、インコネル、インバー、ウィディア、ウッドメタル、エリンバー、カンタル、ガリNSTAN、クニフェ、クロムモリブデン鋼、クロメル、ケイ素鋼、コバルル、コンスタンタン、サンプラチナ、ジュラニッケル、ジュラルミン、シルミン、スターリングシルバー、ステライト、ステンレス鋼、スピーゲルアイゼン、センダスト、チタン合金、トムバック、ナトリウムカリウム合金、ニクロム、ノルディック・ゴールド、ハステロイ、バビットメタル、はんだ、パーマロイ、パーメンジュール、ピューター、フェロマンガ、ホワイトゴールド、マグネシウム合金、マルエージング鋼、マンガモリブデン鋼、ミッシュメタル、モネル、安来鋼、黄銅、硬鉛、鋼、青銅、赤銅、丹銅、超硬合金、白銅、洋白、水素貯蔵合金、ニッケル鉄合金、ニッケルイットリウム合金などが挙げられる。これらの中でも、ニッケル鉄合金、ニッケルイットリウム合金が好ましい。

[0061] 3 種類以上の金属からなる合金については、例えば、以下に示す 3 ~ 6 5 種類の金属単体を組み合わせた合金、すなわちリチウム、ベリリウム、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、カリウム、カルシウム、スカンジウム、チタニウム、バナジウム、クロム、マンガ、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、ゲルマニウム、ヒ素、セレン、ルビジウム、ストロ

ンチウム、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、カドミウム、インジウム、スズ、アンチモン、テルル、セシウム、バリウム、ランタン、ハフニウム、タンタル、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、金、水銀、タリウム、鉛、ビスマス、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウムのうち3種類以上を組み合わせた合金などが挙げられる。これらは、1種単独で使ってもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0062] ー担体に担持された金属化合物ー

本発明において、担体に担持された金属化合物とは、前記金属化合物を担体表面の少なくとも一部に担持させたものを意味する。

前記担体に担持された金属化合物の質量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、0.1質量%～50質量%の範囲が好ましく、1質量%～40質量%の範囲がより好ましい。前記担体に担持された金属化合物の質量（以下「%担持」と称することがある。）は、以下の式により求めることができる。

$$\% \text{担持} = \{ (\text{金属化合物の質量}) / (\text{金属化合物の質量} + \text{担体の質量}) \} \times 100$$

[0063] ー担体ー

前記担体としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、活性炭、アルミナ、マグネシア、セリア、チタニア、シリカゲル、シリカアルミナ、ジルコニア、ゼオライト、ハイドロタルサイト、ケイソウ土、コージェライトなどが挙げられる。

[0064] 前記担体に担持された金属化合物における担体としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、アルミナ、シリカゲル、シリカアルミナが好ましい。

[0065] 前記担体に担持された金属化合物における金属化合物としては、特に制限

はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、塩化リチウム、塩化カリウム、塩化バリウム、塩化カルシウム、塩化インジウム、塩化セリウム、塩化セシウム、塩化鉄、塩化ナトリウム、塩化ニッケルが好ましい。

[0066] 前記担体に担持された金属化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、シリカゲルに担持された塩化リチウム（以下、「塩化リチウム／シリカゲル」と表すことがある）、シリカアルミナに担持された塩化リチウム（以下、「塩化リチウム／シリカアルミナ」と表すことがある）、ジルコニアに担持された塩化リチウム（以下、「塩化リチウム／ジルコニア」と表すことがある）、タングステン酸ジルコニアに担持された塩化リチウム（以下、「塩化リチウム／タングステン酸ジルコニア」と表すことがある）、チタニアに担持された塩化リチウム（以下、「塩化リチウム／チタニア」と表すことがある）、アルミナに担持された塩化リチウム（以下、「塩化リチウム／アルミナ」と表すことがある）、セリアに担持された塩化リチウム（以下、「塩化リチウム／セリア」と表すことがある）、マグネシアに担持された塩化リチウム（以下、「塩化リチウム／マグネシア」と表すことがある）、ハイドロタルサイトに担持された塩化リチウム（以下、「塩化リチウム／ハイドロタルサイト」と表すことがある）、シリカゲルに担持された塩化ストロンチウム（以下、「塩化ストロンチウム／シリカゲル」と表すことがある）、シリカアルミナに担持された塩化ストロンチウム（以下、「塩化ストロンチウム／シリカアルミナ」と表すことがある）、ジルコニアに担持された塩化ストロンチウム（以下、「塩化ストロンチウム／ジルコニア」と表すことがある）、タングステン酸ジルコニアに担持された塩化ストロンチウム（以下、「塩化ストロンチウム／タングステン酸ジルコニア」と表すことがある）、チタニアに担持された塩化ストロンチウム（以下、「塩化ストロンチウム／チタニア」と表すことがある）、アルミナに担持された塩化ストロンチウム（以下、「塩化ストロンチウム／アルミナ」と表すことがある）、セリアに担持された塩化ストロンチウム（以下、「塩化ストロンチウム／セリア」と表すことがある）、マグネシアに担持さ

れた塩化ストロンチウム（以下、「塩化ストロンチウム／マグネシア」と表すことがある）、ハイドロタルサイトに担持された塩化ストロンチウム（以下、「塩化ストロンチウム／ハイドロタルサイト」と表すことがある）、アルミナに担持された塩化カリウム（以下、「塩化カリウム／アルミナ」と表すことがある）などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、塩化リチウム／アルミナ、塩化リチウム／シリカゲル、塩化リチウム／シリカアルミナ、塩化カリウム／アルミナが好ましい。

[0067] ー反応ー

前記反応工程は、開放系で行ってもよいし、閉鎖系で行ってもよいが、毒性の問題がない点で、閉鎖系が好ましい。

[0068] 前記反応工程に用いる反応装置（以下、「反応管」と称することもある）としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

[0069] 前記反応工程における反応温度としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、300℃～750℃の範囲が好ましく、350℃～700℃の範囲がより好ましく、400℃～650℃の範囲が更に好ましく、420℃～630℃の範囲が特に好ましい。

[0070] メタンと三塩化リンのモル比（mol：mol）としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、20：1～1：1の範囲が好ましく、18：1～1：1の範囲が更に好ましく、15：1～1.5：1の範囲が特に好ましい。

[0071] 前記反応工程における反応圧としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、500mbar～25barの範囲が好ましく、900mbar～10barの範囲が特に好ましい。

[0072] 前記メタン、前記三塩化リン及び前記添加剤が反応管中を通過する速度（以下、「線速度」と称することがある。）としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記メタン、前記三塩化リン及び前記添加剤の各線速度の合計として、10cm／分間～5,000cm／分間

の範囲が好ましく、50 cm/分間～3,000 cm/分間の範囲がより好ましく、100 cm/分間～2,000 cm/分間の範囲が更に好ましく、800 cm/分間～1,800 cm/分間の範囲が特に好ましい。

[0073] 前記添加剤は、前記メタンと三塩化リンの混合気体中に導入することができる。

前記メタンに対する前記添加剤の濃度（添加剤濃度（％）＝添加剤のmol数/メタンのmol数×100）としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、0.05％～10％の範囲が好ましく、0.1％～7％の範囲がより好ましく、0.2％～5％の範囲が更に好ましい。

[0074] ＜その他の工程＞

前記その他の工程としては、本発明の効果を損なわない限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記反応工程を経て、反応装置から出てくる反応物を回収する回収工程などが挙げられる。

前記回収の方法としては、特に制限はなく、公知の方法を適宜選択することができる。

なお、前記回収工程では、前記反応物に加え、原料を回収することもできる。この場合、前記反応物と前記原料とを、例えば、蒸留処理などにより分離し、得られた原料を再度上記した＜反応工程＞に用いることができる。

実施例

[0075] 以下、本発明の製造方法について、試験例を挙げて具体的に説明するが、本発明はこれらの試験例に限定されるものではない。

[0076] （試験例1）

＜実施例1＞

直径12 mm、長さ310 mmの石英管中に、塩化ニッケル 0.5 gを詰め込み、加熱可能な不銹管に入れて、550℃まで加熱した。この反応器に、メタンを線速度88 cm/分間で導入し、30℃に保温した三塩化リンにメタンをバブリングさせて三塩化リンを導入した。また、メタンに対する

酸素の濃度が、1%（酸素のmol数／メタンのmol数×100）になるように酸素を導入し、反応器から出る反応混合物を、エタノールを入れた0℃に冷却した容器に回収した。なお、前記反応における反応圧は、1.013 barとした。

このエタノール混合溶液をガスクロマトグラフィーにより分析した。メチルジクロロホスファンの収率は22.6%であった。

なお、メチルジクロロホスファンの収率は、使用した三塩化リンに対してメチルジクロロホスファンがエタノールと反応して生成した、メチルエトキシホスファンの生成収率として算出した（以下の試験例も同様）。

[0077] <実施例2～14>

塩化ニッケルを表1に記載の金属化合物又は担体に担持された金属化合物に変更した以外は、実施例1と同様の条件で反応を行った。

なお、実施例12～14の担体に担持された金属化合物（塩化リチウム／アルミナ、塩化リチウム／シリカゲル、塩化リチウム／シリカアルミナ）は、以下のようにして調製した。

水5 mLに塩化リチウム0.61 gを溶解し、この溶液に乾燥させたアルミナ、シリカゲル又はシリカアルミナ1.90 gを加えて1時間、室温で放置した。続いて、110℃で一晩乾燥させた。

[0078] 実施例2～14におけるメチルジクロロホスファンの収率を表1に示す。

[0079]

[表1]

実施例	金属化合物または担体に担持された金属化合物	収率
2	塩化コバルト	22.9%
3	塩化ガドリニウム	23.3%
4	塩化イッテルビウム	21.2%
5	塩化ホルミウム	22.6%
6	塩化カドミウム	21.8%
7	塩化ストロンチウム	23.4%
8	フッ化ニッケル	22.6%
9	臭化ニッケル	21.6%
10	ニッケル	22.3%
11	酸化ニッケル	21.8%
12	塩化リチウム／アルミナ	21.7%
13	塩化リチウム／シリカゲル	22.0%
14	塩化リチウム／シリカアルミナ	21.3%

[0080] <比較例 1>

塩化ニッケルを用いず、酸素を導入しない以外は、実施例 1 と同様の条件で反応を行った。メチルジクロロホスファンの収率は 5.7% であった。

[0081] <比較例 2>

塩化ニッケルを用いない以外は、実施例 1 と同様の条件で反応を行った。メチルジクロロホスファンの収率は 18.1% であった。

[0082] <比較例 3>

塩化ニッケルを用いず、担体としてアルミナを用いた以外は、実施例 1 と同様の条件で反応を行った。メチルジクロロホスファンの収率は 17.0% であった。

[0083] (試験例 2)

<実施例 15>

直径 6 mm、長さ 310 mm の石英管中に、ニッケル 0.5 g を詰め込み、加熱可能な不銹管に入れて、550℃まで加熱した。この反応器に、メタンを線速度 1,061 cm/分間で導入し、室温の三塩化リンにメタンを

バブリングさせて三塩化リンを導入した。また、メタンに対する酸素の濃度が、1%（酸素のmol数／メタンのmol数×100）になるように酸素を導入し、反応器から出る反応混合物を、エタノールを入れた0℃に冷却した容器に回収した。なお、前記反応における反応圧は、1.013barとした。

このエタノール混合溶液をガスクロマトグラフィーにより分析した。メチルジクロロホスファンの収率は24.4%であった。

[0084] <比較例4>

ニッケルを用いない以外は、実施例15と同様の条件で反応を行った。メチルジクロロホスファンの収率は16.8%であった。

[0085] <実施例16～31>

ニッケルを表2に記載の金属化合物又は担体に担持された金属化合物に変更した以外は、実施例15と同様の条件で反応を行った。

なお、実施例31の担体に担持された金属化合物（塩化カリウム／アルミナ）は、以下のようにして調製した。

水5mLに塩化カリウム0.19gを溶解し、この溶液に乾燥させたアルミナ1.90gを加えて1時間、室温で放置した。続いて、110℃で一晩乾燥させた。

[0086] 実施例16～31におけるメチルジクロロホスファンの収率を表2に示す。

[0087]

[表2]

実施例	金属化合物または担体に担持された金属化合物	収率
16	塩化インジウム	26.6%
17	塩化コバルト	22.8%
18	塩化セシウム	25.0%
19	酸化ストロンチウム	25.6%
20	酸化コバルト	23.0%
21	酸化インジウム	21.9%
22	炭化ニオブ	22.6%
23	炭化タンタル	22.8%
24	炭化ケイ素	21.7%
25	硼化タンタル	21.9%
26	硼化ジルコニウム	27.4%
27	硼化ニッケル	26.3%
28	鉄	21.2%
29	ニッケル鉄合金	26.3%
30	ニッケルイットリウム合金	26.1%
31	塩化カリウム/アルミナ	26.0%

[0088] 試験例2の結果から、反応管の直径やメタン等の線速度を変えた場合でも、メタンと三塩化リンを、添加剤の存在下、金属化合物及び担体に担持された金属化合物の少なくともいずれかを用いて反応させることで、メチルジクロロホスファンを高い収率で製造することができることが確認された。

[0089] (試験例3)

<実施例32～35>

ニッケルを塩化セシウムに変更し、また、酸素の線速度を表3に記載の線速度に変え、更に、表3に記載の線速度の窒素を用いて、メタン、三塩化リン、酸素及び窒素の線速度の合計が1,097cm/分間となるように調整した以外は、実施例15と同様の条件で反応を行った。ただし、実施例35では、酸素に代えて、アルゴンで10%に希釈した酸素を使用した。

[0090] 実施例32～35におけるメチルジクロロホスファンの収率を表3に示す

。

[0091] [表3]

実施例	金属化合物または担体に担持された金属化合物	酸素の線速度 (cm/分間)	窒素の線速度 (cm/分間)	収率
32	塩化セシウム	15.9	19.5	27.9%
33		10.6	24.8	24.4%
34		5.3	30.1	21.8%
35		10.6	24.8	20.3%

[0092] <比較例 5 ～ 8>

塩化セシウムを用いない以外は、実施例 32 ～ 35 と同様の条件で反応を行った。

[0093] 比較例 5 ～ 8 におけるメチルジクロロホスファンの収率を表 4 に示す。

[0094] [表4]

比較例	金属化合物または担体に担持された金属化合物	酸素の線速度 (cm/分間)	窒素の線速度 (cm/分間)	収率
5	なし	15.9	19.5	23.6%
6		10.6	24.8	21.5%
7		5.3	30.1	17.7%
8		10.6	24.8	12.1%

[0095] 試験例 3 の結果から、添加剤の線速度を変えた場合でも、メタンと三塩化リンを、添加剤の存在下、金属化合物及び担体に担持された金属化合物の少なくともいずれかを用いて反応させることで、メチルジクロロホスファンを高い収率で製造することができることが確認された。

[0096] (試験例 4)

<実施例 36 ～ 38>

ニッケル 0.5 g を塩化セシウム 1.0 g に変更し、表 5 に記載の温度とした三塩化リンを用いた以外は、実施例 15 と同様の条件で反応を行った。

[0097] 実施例 36 ～ 38 におけるメチルジクロロホスファンの収率を表 5 に示す

。

[0098] [表5]

実施例	金属化合物または担体に担持された金属化合物	三塩化リンの温度(°C)	収率
36	塩化セシウム	0	20.2%
37		30	24.4%
38		60	12.7%

[0099] <比較例 9～11>

塩化セシウムを用いない以外は、実施例 36～38 と同様の条件で反応を行った。

[0100] 比較例 9～11 におけるメチルジクロロホスファンの収率を表 6 に示す。

[0101] [表6]

比較例	金属化合物または担体に担持された金属化合物	三塩化リンの温度(°C)	収率
9	なし	0	13.4%
10		30	21.1%
11		60	9.6%

[0102] 試験例 4 の結果から、使用する三塩化リンの温度を変えた場合（メタンと三塩化リンとのモル比を変えた場合）でも、メタンと三塩化リンを、添加剤の存在下、金属化合物及び担体に担持された金属化合物の少なくともいずれかを用いて反応させることで、メチルジクロロホスファンを高い収率で製造することができることが確認された。

[0103] (試験例 5)

<実施例 39>

ニッケルを塩化セシウムに変更し、酸素の代わりに空気を用いた以外は、実施例 15 と同様の条件で反応を行った。ここで、空気は、メタンに対する酸素の濃度が 1 %（酸素の mol 数／メタンの mol 数×100）になるように導入した。

メチルジクロロホスファンの収率は25.7%であった。

[0104] <比較例12>

塩化セシウムを用いない以外は、実施例39と同様の条件で反応を行った。

メチルジクロロホスファンの収率は21.7%であった。

[0105] 試験例5の結果から、添加剤を空気とした場合でも、メタンと三塩化リンを、添加剤の存在下、金属化合物及び担体に担持された金属化合物の少なくともいずれかを用いて反応させることで、メチルジクロロホスファンを高い収率で製造することができることが確認された。

[0106] (試験例6)

特許文献8（米国特許第3210418号明細書）及び非特許文献1（JOHN A. PIANFETTIら、JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY、1962年、第84巻、851～854ページ）に記載の方法では、副生成物としてメチルジクロロホスフィン酸が生成している。本発明の製造方法を用いた場合に、副生成物としてメチルジクロロホスフィン酸が生成しているか否かをガスクロマトグラフィー質量分析により調べた。ガスクロマトグラフィー質量分析の分析方法及び分析条件は、以下のとおりである。

<分析方法>

- ・ カラム : Rt x-5MS 30m×0.25mm×0.25μm
- ・ 注入量 : 1μL
- ・ キャリアーガス : ヘリウム

<分析条件>

- ・ 60℃ : 5分間、10℃/分間で110℃まで昇温、20℃/分間で230℃まで昇温、230℃ : 3分間。

なお、分析用サンプルは、エタノールトラップせずに、直接、反応液を回収したものを使用した。

Rf（メタン） : 1.2分、Rf（ジクロロメタン） : 2.2分、Rf（

三塩化リン) : 3. 4 分、R f (メチルジクロロホスファン) : 4. 1 分、
R f (メチルジクロロホスファイト) : 5. 3 分、R f (オキシ塩化リン)
: 6. 4 分、R f (メチルジクロロホスフィン酸) : 10. 8 分。

[0107] 実施例 15 の反応液のガスクロマトグラフィー質量分析のスペクトルデータを図 1 に、実施例 22 の反応液のガスクロマトグラフィー質量分析のスペクトルデータを図 2 に、実施例 25 の反応液のガスクロマトグラフィー質量分析のスペクトルデータを図 3 に、実施例 29 の反応液のガスクロマトグラフィー質量分析のスペクトルデータを図 4 に、メチルジクロロホスフィン酸の標品のガスクロマトグラフィー質量分析のスペクトルデータを図 5 に示す。

図 5 に示されるようにメチルジクロロホスフィン酸のピークは保持時間 10. 766 分のところで確認されるが、図 1 ~ 4 ではメチルジクロロホスフィン酸のピークに該当するピークは認められなかった。したがって、本発明の製造方法を用いた場合には、副生成物としてメチルジクロロホスフィン酸が生成していないことが確認された。

[0108] 本発明の製造方法によれば、廃棄物の生成による環境への負荷が少なく、また、副生物の生成を抑えつつ、除草剤の中間体などとして有用なメチルジクロロホスファンを、優れた収率で製造することができるので、周辺環境への安全性や経済性を向上することができる。また、沸点が低く、環境中への放出の可能性が高い毒性が高い化合物を使用しないことにより、作業員や周辺環境への安全性をより向上することができる。

[0109] 本発明の態様としては、例えば、以下のものなどが挙げられる。

< 1 > メタンと三塩化リンを、添加剤の存在下、金属化合物及び担体に担持された金属化合物の少なくともいずれかを用いて反応させる工程を含むことを特徴とするメチルジクロロホスファンの製造方法である。

< 2 > 添加剤が、酸素及び塩素からなる群から選択される少なくとも 1 種である前記 < 1 > に記載の方法である。

< 3 > 金属化合物が、金属ハロゲン化物、金属硝酸塩、金属亜硝酸塩、金属

硫酸塩、金属亜硫酸塩、金属酸化物、複合金属酸化物、金属過酸化物、金属ハロゲン化物錯体、ゼオライト、金属ボライド、金属シリサイド、金属窒化物、金属硫化物、金属リン化物、金属アンチモン化物、金属セレン化物、金属炭化物、金属塩素酸塩、金属過塩素酸塩、金属臭素酸塩、金属過臭素酸塩、金属ヨウ素酸塩、金属過ヨウ素酸塩、金属碲酸塩、金属炭酸塩、金属リン酸塩、金属亜リン酸塩、金属次亜リン酸塩、金属硼酸塩、金属クロム酸塩、金属珪酸塩、金属ヒ酸塩、金属過マンガン酸塩、金属単体及び合金からなる群から選択される少なくとも1種である前記<1>から<2>のいずれかに記載の方法である。

<4>金属化合物が、金属ハロゲン化物、金属酸化物、金属ボライド、金属炭化物、合金及び金属単体からなる群から選択される少なくとも1種である前記<1>から<3>のいずれかに記載の方法である。

<5>金属ハロゲン化物が、塩化インジウム、塩化セシウム、塩化ルビジウム、塩化クロム、塩化カルシウム、塩化ランタン、塩化リチウム、塩化カリウム、塩化バリウム、塩化セリウム、塩化鉄、塩化ナトリウム、塩化ニッケル、塩化ホルミウム、塩化ストロンチウム、塩化コバルト、塩化ガドリニウム、塩化イッテルビウム、塩化カドミウム、フッ化ニッケル及び臭化ニッケルからなる群から選択される少なくとも1種である前記<3>から<4>のいずれかに記載の方法である。

<6>金属酸化物が、酸化ストロンチウム、酸化インジウム、酸化コバルト、酸化パラジウム及び酸化ニッケルからなる群から選択される少なくとも1種である前記<3>から<4>のいずれかに記載の方法である。

<7>金属ボライドが、硼化ジルコニウム、硼化チタン、硼化ニッケル、硼化ランタン、硼化アルミニウム及び硼化タンタルからなる群から選択される少なくとも1種である前記<3>から<4>のいずれかに記載の方法である。

<8>金属炭化物が、炭化チタン、炭化ジルコニウム、炭化ニオブ、炭化タンタル、炭化クロム及び炭化ケイ素からなる群から選択される少なくとも1

種である前記<3>から<4>のいずれかに記載の方法である。

<9>合金が、ニッケル鉄合金及びニッケルイットリウム合金からなる群から選択される少なくとも1種である前記<3>から<4>のいずれかに記載の方法である。

<10>金属単体が、ニッケル及び鉄からなる群から選択される少なくとも1種である前記<3>から<4>のいずれかに記載の方法である。

<11>担体が、活性炭、アルミナ、マグネシア、セリア、チタニア、シリカゲル、シリカアルミナ、ジルコニア、ゼオライト、ハイドロタルサイト、ケイソウ土及びコージェライトからなる群から選択される少なくとも1種である前記<1>から<10>のいずれかに記載の方法である。

<12>担体に担持された金属化合物における担体が、アルミナ、シリカゲル及びシリカアルミナからなる群から選択される少なくとも1種であり、金属化合物が、塩化リチウム、塩化カリウム、塩化バリウム、塩化カルシウム、塩化インジウム、塩化セリウム、塩化セシウム、塩化鉄、塩化ナトリウム及び塩化ニッケルからなる群から選択される少なくとも1種である前記<1>に記載の方法である。

産業上の利用可能性

[0110] 本発明によれば、メチルジクロロホスファンを、工業的に有利に、かつ環境への負荷を少なく製造することができ、ひいては、これを原料として生成される化学製品として求められる量を安定して、安価に供給することができる。本発明は、特に、除草剤として用いられる2-アミノ-4-(ヒドロキシメチルホスフィニル)ブタン酸及びL-2-アミノ-4-(ヒドロキシメチルホスフィニル)ブタン酸を製造するうえで、大きく貢献しうるものである。

請求の範囲

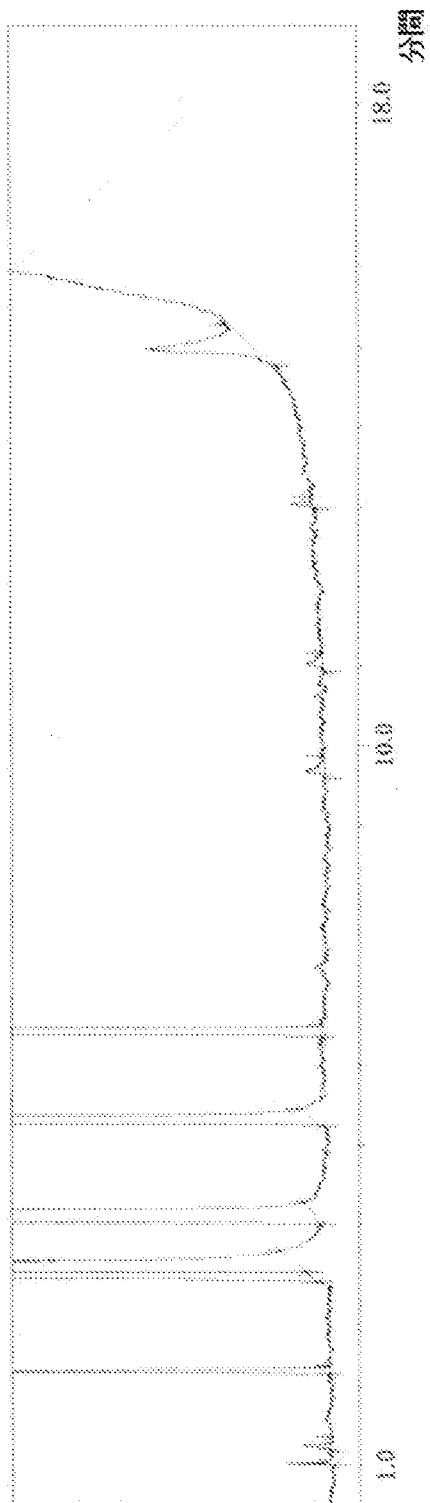
- [請求項1] メタンと三塩化リンを、添加剤の存在下、金属化合物及び担体に担持された金属化合物の少なくともいずれかを用いて反応させる工程を含むことを特徴とするメチルジクロロホスファンの製造方法。
- [請求項2] 添加剤が、酸素及び塩素からなる群から選択される少なくとも1種である請求項1に記載の方法。
- [請求項3] 金属化合物が、金属ハロゲン化物、金属酸化物、金属ボライド、金属炭化物、合金及び金属単体からなる群から選択される少なくとも1種である請求項1から2のいずれかに記載の方法。
- [請求項4] 金属ハロゲン化物が、塩化インジウム、塩化セシウム、塩化ルビジウム、塩化クロム、塩化カルシウム、塩化ランタン、塩化リチウム、塩化カリウム、塩化バリウム、塩化セリウム、塩化鉄、塩化ナトリウム、塩化ニッケル、塩化ホルミウム、塩化ストロンチウム、塩化コバルト、塩化ガドリニウム、塩化イッテルビウム、塩化カドミウム、フッ化ニッケル及び臭化ニッケルからなる群から選択される少なくとも1種である請求項3に記載の方法。
- [請求項5] 金属酸化物が、酸化ストロンチウム、酸化インジウム、酸化コバルト、酸化パラジウム及び酸化ニッケルからなる群から選択される少なくとも1種である請求項3に記載の方法。
- [請求項6] 金属ボライドが、硼化ジルコニウム、硼化チタン、硼化ニッケル、硼化ランタン、硼化アルミニウム及び硼化タンタルからなる群から選択される少なくとも1種である請求項3に記載の方法。
- [請求項7] 金属炭化物が、炭化チタン、炭化ジルコニウム、炭化ニオブ、炭化タンタル、炭化クロム及び炭化ケイ素からなる群から選択される少なくとも1種である請求項3に記載の方法。
- [請求項8] 合金が、ニッケル鉄合金及びニッケルイットリウム合金からなる群から選択される少なくとも1種である請求項3に記載の方法。
- [請求項9] 金属単体が、ニッケル及び鉄からなる群から選択される少なくとも

1 種である請求項 3 に記載の方法。

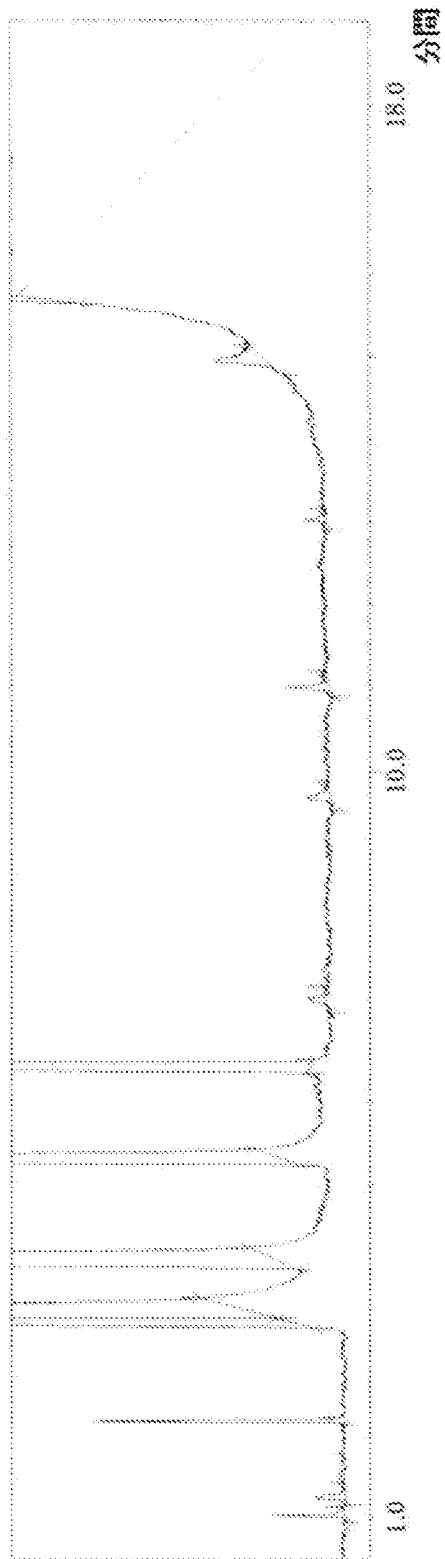
[請求項10] 担体が、活性炭、アルミナ、マグネシア、セリア、チタニア、シリカゲル、シリカアルミナ、ジルコニア、ゼオライト、ハイドロタルサイト、ケイソウ土及びコージェライトからなる群から選択される少なくとも 1 種である請求項 1 から 9 のいずれかに記載の方法。

[請求項11] 担体に担持された金属化合物における担体が、アルミナ、シリカゲル及びシリカアルミナからなる群から選択される少なくとも 1 種であり、金属化合物が、塩化リチウム、塩化カリウム、塩化バリウム、塩化カルシウム、塩化インジウム、塩化セリウム、塩化セシウム、塩化鉄、塩化ナトリウム及び塩化ニッケルからなる群から選択される少なくとも 1 種である請求項 1 に記載の方法。

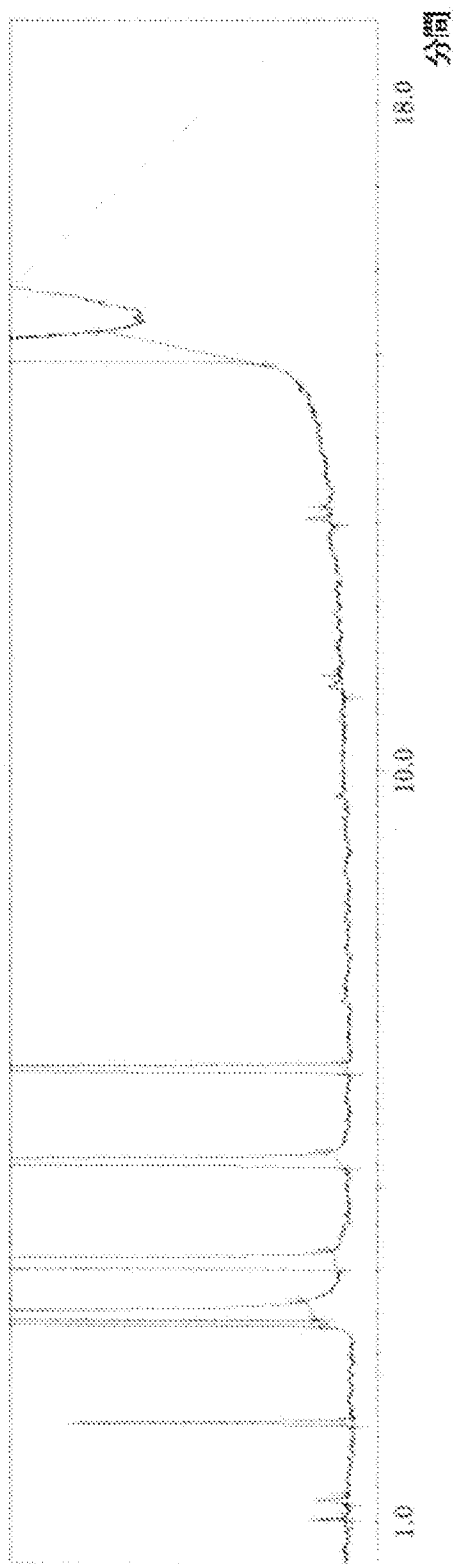
[図1]



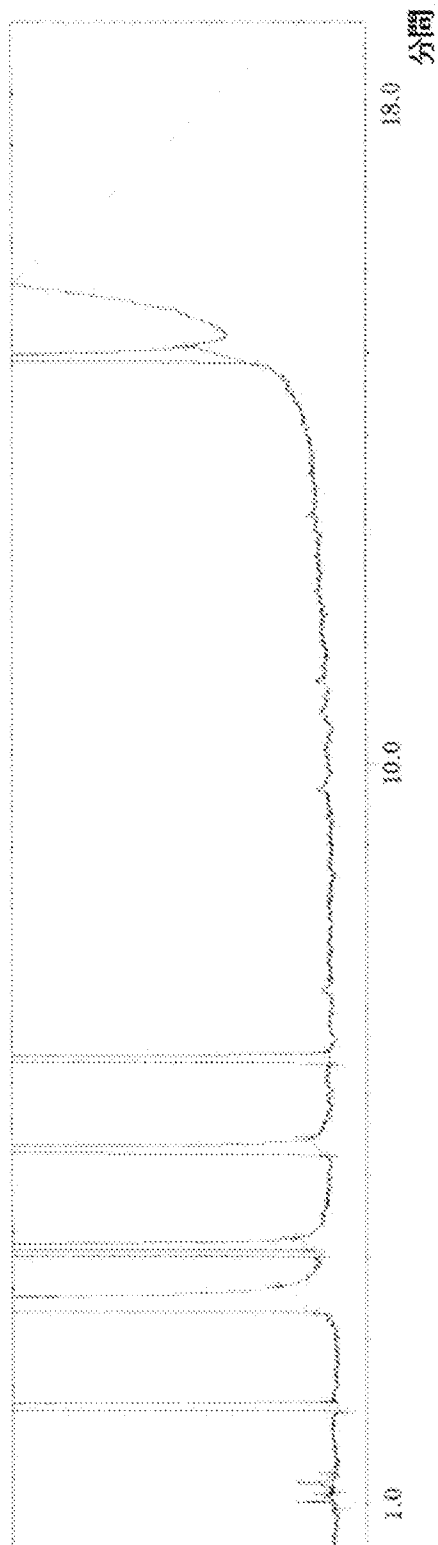
[図2]



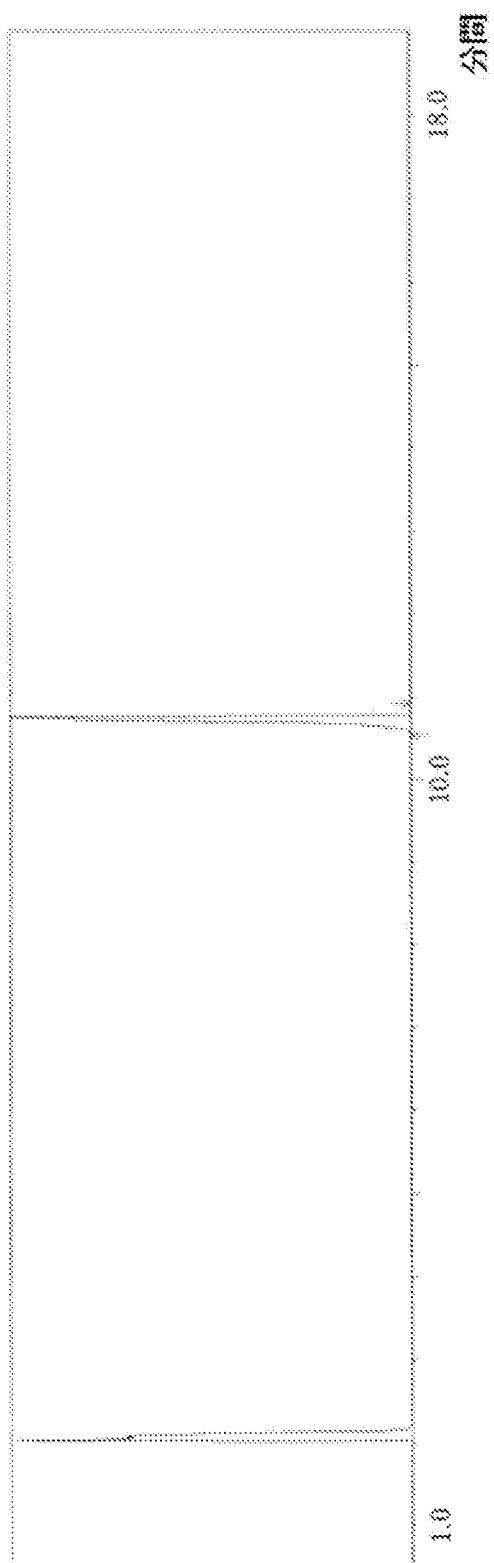
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/025543

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C07F9/52 (2006.01) i, B01J23/04 (2006.01) n, B01J23/755 (2006.01) n, B01J27/08 (2006.01) n, B01J27/128 (2006.01) n, B01J27/138 (2006.01) n, C07B61/00 (2006.01) n

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)

Int. Cl. C07F9/52, B01J23/04, B01J23/755, B01J27/08, B01J27/128, B01J27/138, C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018
Registered utility model specifications of Japan 1996-2018
Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	CN 105330693 A (SHANDONG WEIFANG RAINBOW CHEMICAL CO., LTD.) 17 February 2016, paragraph [0021], table 1 (Family: none)	1, 3-8, 10-11 2, 9
X A	CUI, X. et al. The catalytic synthesis of dichloromethylphosphine with perovskite type La _{0.7} K _{0.3} CoO ₃ , Hebei Shifan Daxue Xuebao, Ziran Kexueban, 2009, vol.33, no.2, pp. 210-213, example 1	1, 3-8, 10-11 2, 9
A	CN 106117267 A (ANHUI COSTAR BIO-CHEMICAL CO., LTD.) 16 November 2016 (Family: none)	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent 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
14.08.2018

Date of mailing of the international search report
28.08.2018

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/025543

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PIANFETTI, John et al. Formation of phosphonous dichlorides by alkylation of phosphorus trichloride with methane or ethane, J Am Chem Soc, 05 May 1962, vol. 84, pp. 851-854	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07F9/52(2006.01)i, B01J23/04(2006.01)n, B01J23/755(2006.01)n, B01J27/08(2006.01)n,
B01J27/128(2006.01)n, B01J27/138(2006.01)n, C07B61/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07F9/52, B01J23/04, B01J23/755, B01J27/08, B01J27/128, B01J27/138, C07B61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	CN 105330693 A (SHANDONG WEIFANG RAINBOW CHEMICAL CO., LTD.) 2016.02.17, 段落[0021], 表1 (ファミリーなし)	1, 3-8, 10-11 2, 9
X A	CUI, X. et al., The catalytic synthesis of dichloromethylphosphine with perovskite type La _{0.7} K _{0.3} CoO ₃ , Hebei Shifan Daxue Xuebao, Ziran Kexueban, 2009, Vol.33, No.2, p.210-213, 実施例1	1, 3-8, 10-11 2, 9
A	CN 106117267 A (ANHUI COSTAR BIO-CHEMICAL CO., LTD.) 2016.11.16,	1-11

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14.08.2018

国際調査報告の発送日

28.08.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

早川 裕之

4H

1778

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C（続き）． 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	(ファミリーなし) PIANFETTI, John et al., Formation of phosphonous dichlorides by alkylation of phosphorus trichloride with methane or ethane, J Am Chem Soc, 1962.05.05, Vol.84, p.851-854	1-11