

(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2008-515831

(P2008-515831A)

(43) 公表日 平成20年5月15日(2008.5.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C07F 9/48 (2006.01)</b>	C07F 9/48	4D056
<b>C07F 9/08 (2006.01)</b>	C07F 9/08	4H050
<b>B01D 11/04 (2006.01)</b>	B01D 11/04 A	
	B01D 11/04 101	
	B01D 11/04 102	
審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 16 頁)		

(21) 出願番号 特願2007-535066 (P2007-535066)  
 (86) (22) 出願日 平成17年9月30日 (2005.9.30)  
 (85) 翻訳文提出日 平成19年6月4日 (2007.6.4)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2005/010561  
 (87) 国際公開番号 W02006/040023  
 (87) 国際公開日 平成18年4月20日 (2006.4.20)  
 (31) 優先権主張番号 102004049339.1  
 (32) 優先日 平成16年10月8日 (2004.10.8)  
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 508020155  
 ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア  
 BASF SE  
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)  
 D-67056 Ludwigshafen, Germany  
 (74) 代理人 100100354  
 弁理士 江藤 聡明  
 (72) 発明者 バルチュ, ミヒャエル  
 ドイツ、67433、ノイシュタット、コンラート-アーテナウアーシュトラッセ、38

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リン含有キレート配位子の精製

(57) 【要約】

極性抽出剤を用いてリン含有キレート配位子を精製する方法。

【選択図】 なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

- 20 ~ 150 の温度及び 1 ~ 5000 kPa の圧力の条件にて、抽出及び任意の相分離を行うことによりリン含有キレート配位子を精製する方法であって、抽出及び任意の相分離において極性抽出剤を用いることを特徴とする方法。

**【請求項 2】**

使用されるリン含有キレート配位子が、二座ホスフィット、二座ホスフィニット、二座ホスフィットホスフィニット、二座ホスフィットホスホニット及び二座ホスホニットである請求項 1 に記載の抽出によりリン含有キレート配位子を精製する方法。

**【請求項 3】**

温度が少なくとも 0 である請求項 1 又は 2 に記載の抽出によりリン含有キレート配位子を精製する方法。

**【請求項 4】**

温度が最大で 100 である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の抽出によりリン含有キレート配位子を精製する方法。

**【請求項 5】**

圧力が少なくとも 1 kPa である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の抽出によりリン含有キレート配位子を精製する方法。

**【請求項 6】**

圧力が最大で 2000 kPa である請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の抽出によりリン含有キレート配位子を精製する方法。

**【請求項 7】**

使用される極性抽出剤がジニトリルである請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の抽出によりリン含有キレート配位子を精製する方法。

**【請求項 8】**

使用される極性抽出剤がアジポニトリル又はメチルグルタロニトリルである請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の抽出によりリン含有キレート配位子を精製する方法。

**【請求項 9】**

脂肪族又は脂環式炭化水素又はその混合物を、抽出又は相分離の前又はその間に、リン含有キレート配位子に添加する請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の抽出によりリン含有キレート配位子を精製する方法。

**【請求項 10】**

抽出又は相分離の前又はその間にリン含有キレート配位子に添加される脂肪族又は脂環式炭化水素が、n - ヘプタン、n - オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン又はこれらの混合物である請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の抽出によりリン含有キレート配位子を精製する方法。

**【請求項 11】**

精製されたリン含有キレート配位子が、アミン塩基、アミン塩酸塩又はこれらの混合物を、100 ppm 未満の含有量で含んでいる請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の抽出によりリン含有キレート配位子を精製する方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、極性抽出剤を用いた抽出によりリン含有キレート配位子を精製する方法に関する。

**【背景技術】****【0002】**

特許文献 1 (US - A - 6069167)、特許文献 2 (US - A - 6031120)、特許文献 3 (WO - A - 03 / 44029) 及び特許文献 4 (WO - A - 03 / 62171) には、アミン補助塩基との反応により特定のキレート配位子を選択的に合成する方

10

20

30

40

50

法が開示されている。

【0003】

このような合成において、配位子は、アミン塩基塩酸塩の除去（相分離又はろ過）の後、非極性溶剤（例、トルエン）の粗製溶液として得られる。配位子を均一系触媒で使用する場合、非極性溶剤は屢々極性溶剤と交換される。ここで挙げることができる例としては、3-ペンテネンニトリルからADNへの、均一系ニッケル-触媒によるヒドロシアン化である（ここでは極性溶剤が反応剤でもある）。社内調査では、これらのキレート配位子は、非極性溶剤に安定で、一方、極性媒体では、配位子合成でもたらされる痕跡量のアミン及びアミン塩酸塩のために、キレート配位子は非可逆的に分解又は転位する。

【0004】

調査により、転位を引き起こす成分は、カラムクロマトグラフィによりシリカゲルで除去することができることが分かった。しかしながら、このような形態の配位子精製は、数トン規模の工業的方法においては余りにも費用が嵩む。

【0005】

【特許文献1】US - A - 6069167

【特許文献2】US - A - 6031120

【特許文献3】WO - A - 03 / 44029

【特許文献4】WO - A - 03 / 62171

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

従って、本発明の目的は、粗製配位子溶液を精製するために適当で廉価な方法を開発し、上述の不利を除去することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

従って、極性抽出剤を用いた抽出によりリン含有キレート配位子を精製する新規で改善された方法を見いだした。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明は、以下のように行うことができる：

US - A - 6069267、US - A - 6031120、WO - A - 03 / 44029 及び DE - A - 10230222 に公知の合成法から得られるリン含有キレート配位子は、ここに記載された精製法により精製することができる；ここに記載された反応流出物は、極性抽出剤を用いて直接精製されることが好ましい。その精製は、-20 ~ 150、好ましくは-10 ~ 120、さらに好ましくは0 ~ 60 の温度、及び1 ~ 5000 kPa、好ましくは10 ~ 1000 kPa、さらに好ましくは50 ~ 500 kPa、特に好ましくは75 ~ 250 kPa において行われる。抽出及び相分離のために、有利な温度は、少なくとも0、好ましくは少なくとも10、さらに好ましくは少なくとも20、そして最大でも100、好ましくは最大でも80、さらに好ましくは最大でも60 であること、また有利な圧力は、少なくとも1 kPa、好ましくは少なくとも10 kPa、さらに好ましくは少なくとも20 kPa、そして最大でも2000 kPa、好ましくは最大でも1000 kPa、さらに好ましくは最大でも500 kPa であることが見いだされた。

【0009】

適当な極性抽出剤は、脂肪族化合物及び脂環式化合物と、2相を形成する全ての極性溶剤である。極性溶剤としては、好ましくはニトリル、ジニトリル及びジアルキルアミン、さらに好ましくはジニトリル（例、アジポニトリル又はメチルグルタロニトリル）である。

【0010】

抽出は、当該技術分野の熟練者に公知の適当な装置において、バッチで、半バッチで或

10

20

30

40

50

いは連続的に行うことができる。向流抽出カラム、ミキサー - セトラ (mixer-settler) 装置、又はミキサー - セトラ装置とカラムの組合せにおいて行うことが好ましい。さらに、特に、分散素子としてシート状金属パッキングを備えた向流抽出カラムが好ましい。さらに特に好ましい態様においては、抽出を、区画された攪拌抽出カラムにおいて向流で行うことができる。相分離は、相分離のためにそれ自体公知の 1 基以上の慣用装置 において行うことができる。有利な態様においては、相分離は、例えば、1 基以上のミキサー - セトラ組合せを有する抽出装置において、或いは抽出カラムに無風ゾーン (calming zone) を装備することにより、行うことができる。装置の配置にもよるが、相分離は、空間的及び一時的な意味で、抽出の少なくとも一部と見ることができる。相分離は、このような相分離の技術分野の熟練技術者に公知の 1 基以上の装置で行うことができる。有利な態様 10 において、相分離は、抽出装置、例えば 1 基以上のミキサー - セトラ組合せにおいて、行うことができ、或いは抽出カラムに無風ゾーン (calming zone) を装備することにより行うことができる。

【0011】

方法の好ましい態様において、反応流出物は、連続相として使用され、そして極性相は分散相として使用される。これにより、一般に、相分離時間が短くなり、ラグ (rag) 形成が減少する。しかしながら、反分散方向、即ち、連続相としての反応流出液及び分散相としての炭化水素、とすることも可能である。一般に、抽出装置の分離特性にとってより好ましい分散方向が選択される。特に好ましい態様において、抽出剤は、分散相として使用され、ヒドロシアン化の流出物は連続相として使用される。 20

【0012】

ラグ (rag) は、上相及び下相との間の不完全な相分離領域を言う。上相及び下相は、通常固体も分散可能な液 / 液混合物である。過剰なラグ形成は、望ましくない。なぜなら、過剰なラグ形成は、抽出を阻害し、そして抽出装置は、ある環境下においてラグであふれ、その結果その分離作業をほぼ遂行することができなくなるためである。

【0013】

反応流出液又は予備精製したリン含有キレート配位子を、抽出又は相分離の前或いはその間に、脂肪族又は脂環式炭化水素又はその混合物で希釈することができる。脂肪族又は脂環式炭化水素の例としては、ヘキサン異性体混合物、n - ヘキサン、ヘプタン異性体混合物、n - ヘプタン、オクタン異性体混合物、n - オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、又はこれらの混合物を挙げることができ、n - ヘプタン、n - オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、又はこれらの混合物が好ましい。 30

【0014】

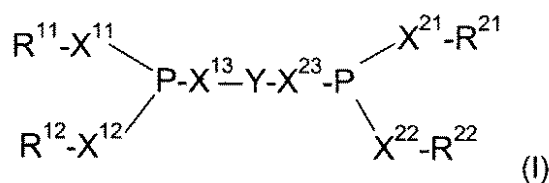
抽出における上記相の容積比は、広範囲に変化させることができ、一般に 0.01 : 1 ~ 10 : 1、好ましくは 0.04 : 1 ~ 2.5 : 1、さらに好ましくは 0.07 : 1 ~ 1.5 : 1 である。

【0015】

好適なリン含有キレート配位子は式 (I) で表される配位子である：

【0016】

【化 1】



【0017】

上式 (I) において、

X<sup>11</sup>、X<sup>12</sup>、X<sup>13</sup> は、それぞれ独立して、酸素又は単結合を表し、且つ X<sup>11</sup> 又は X<sup>12</sup> 又 50

は  $X^{13}$  は酸素を表し、

$X^{21}$ 、 $X^{22}$ 、 $X^{23}$  は、それぞれ独立して、酸素又は単結合を表し、且つ  $X^{21}$  又は  $X^{22}$  又は  $X^{23}$  は酸素を表し、

$R^{11}$ 、 $R^{12}$  は、それぞれ独立して、同一でも異なっても良く、別々の有機基又は架橋有機基を表し、

$R^{21}$ 、 $R^{22}$  は、それぞれ独立して、同一でも異なっても良く、別々の有機基又は架橋有機基を表し、

Y は、架橋基を表す。

【0018】

本発明において、化合物(I)は、上式の単一の化合物、又は上式の異なる化合物の混合物である。

10

【0019】

好ましい態様において、 $X^{11}$ 、 $X^{12}$ 、 $X^{13}$ 、 $X^{21}$ 、 $X^{22}$ 、 $X^{23}$  は、それぞれ酸素を表すことができる。このような場合、架橋基はホスフィット基に結合している。

【0020】

別の好適態様において、 $X^{11}$  及び  $X^{12}$  がそれぞれ酸素を表し、 $X^{13}$  が単結合を表すか、或いは  $X^{11}$  及び  $X^{13}$  がそれぞれ酸素を表し、 $X^{12}$  が単結合を表し、これにより  $X^{11}$ 、 $X^{12}$  及び  $X^{13}$  で囲まれたリン原子はホスホニットの中心原子となる。このような場合、 $X^{21}$ 、 $X^{22}$  及び  $X^{23}$  がそれぞれ酸素を表すか、或いは  $X^{21}$  及び  $X^{22}$  がそれぞれ酸素を表し、 $X^{23}$  が単結合を表すか、或いは  $X^{21}$  及び  $X^{23}$  がそれぞれ酸素を表し、 $X^{22}$  が単結合を表すか、或いは  $X^{23}$  が酸素を表し、 $X^{21}$  及び  $X^{22}$  がそれぞれ単結合を表すか、或いは  $X^{21}$  が酸素を表し、 $X^{22}$  及び  $X^{23}$  がそれぞれ単結合を表し、これにより  $X^{21}$ 、 $X^{22}$  及び  $X^{23}$  で囲まれたリン原子はホスフィット、ホスホニット又はホスフィニット、好ましくはホスホニットの中心原子となる。

20

【0021】

別の好適態様において、 $X^{13}$  が酸素を表し、 $X^{11}$  及び  $X^{12}$  がそれぞれ単結合を表すか、或いは  $X^{11}$  が酸素を表し、 $X^{12}$  及び  $X^{13}$  がそれぞれ単結合を表し、これにより  $X^{11}$ 、 $X^{12}$  及び  $X^{13}$  で囲まれたリン原子はホスホニットの中心原子となる。このような場合、 $X^{21}$ 、 $X^{22}$ 、 $X^{23}$  がそれぞれ酸素を表すか、或いは  $X^{23}$  が酸素を表し、 $X^{21}$  及び  $X^{22}$  がそれぞれ単結合を表すか、或いは  $X^{21}$  が酸素を表し、 $X^{22}$  及び  $X^{23}$  がそれぞれ単結合を表し、これにより  $X^{21}$ 、 $X^{22}$  及び  $X^{23}$  で囲まれたリン原子はホスフィット又はホスフィニット、好ましくはホスフィニットの中心原子となる。

30

【0022】

架橋基 Y は、無置換又は置換されたアリアル基であることが好ましく、置換基の例としては、 $C_1 \sim C_4$ -アルキル、ハロゲン(例、フッ素、塩素、臭素)、ハロゲン化アルキル(例、トリフルオロメチル)、アリアル(例、フェニル)を挙げることができる。架橋基 Y は、芳香族環の炭素原子数が 6 ~ 20 個有する基であることが好ましく、特にピロカテコール、ビス(フェノール)又はビス(ナフトール)が好ましい。

【0023】

$R^{11}$  及び  $R^{12}$  基は、それぞれ独立して、同一でも、異なっても良い有機基である得る。好ましい  $R^{11}$  及び  $R^{12}$  基は、アリアル基、好ましくは炭素原子数 6 ~ 20 個のアリアル基であり、無置換でも、単数又は複数置換されていても良い。特に、 $C_1 \sim C_4$ -アルキル、ハロゲン(例、フッ素、塩素、臭素)、ハロゲン化アルキル(例、トリフルオロメチル)、アリアル(例、フェニル)で置換されたアリアル基、又は無置換のアリアル基が好ましい。

40

【0024】

$R^{21}$  及び  $R^{22}$  基は、それぞれ独立して、同一でも、異なっても良い有機基である得る。好ましい  $R^{21}$  及び  $R^{22}$  基は、アリアル基、好ましくは炭素原子数 6 ~ 20 個のアリアル基であり、無置換でも、単数又は複数置換されていても良い。特に、 $C_1 \sim C_4$ -アルキル、ハロゲン(例、フッ素、塩素、臭素)、ハロゲン化アルキル(例、トリフルオロメチ

50

ル)、アリアル(例、フェニル)で置換されたアリアル基、又は無置換のアリアル基が好ましい。

【0025】

R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>基は、それぞれ別々の基であっても、架橋されて(これらが連結して架橋基を形成)いても良い。

【0026】

R<sup>21</sup>及びR<sup>22</sup>基は、それぞれ別々の基であっても、架橋されていても良い。

【0027】

R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>21</sup>及びR<sup>22</sup>基は、それぞれ別々の基であっても、2個が架橋され且つ2個が別々でも良く、或いは上記のように、4個全てが架橋されていても良い。

10

【0028】

特に好ましい態様において、有用な化合物は、US5723641に規定された式I、II、III、IV及びVの化合物である。

【0029】

特に好ましい態様において、有用な化合物は、US5512696に規定された式I、II、III、IV、V、VI及びVIIの化合物であり、特に実施例1~31で使用された化合物である。

【0030】

特に好ましい態様において、有用な化合物は、US5821378に規定された式I、II、III、IV、V、VI、VII、VIII、IX、X、XI、XII、XIII、XIV及びXVの化合物であり、特に実施例1~73で使用された化合物である。

20

【0031】

特に好ましい態様において、有用な化合物は、US5512695に規定された式I、II、III、IV、V及びVIの化合物であり、特に実施例1~6で使用された化合物である。

【0032】

特に好ましい態様において、有用な化合物は、US5981772に規定された式I、II、III、IV、V、VI、VII、VIII、IX、X、XI、XII、XIII及びXIVの化合物であり、特に実施例1~66で使用された化合物である。

【0033】

特に好ましい態様において、有用な化合物は、US6127567に規定された化合物及び実施例1~29で使用された化合物である。

30

【0034】

特に好ましい態様において、有用な化合物は、US6020516に規定された式I、II、III、IV、V、VI、VII、VIII、IX及びXの化合物であり、特に実施例1~33で使用された化合物である。

【0035】

特に好ましい態様において、有用な化合物は、US5959135に規定された化合物及び実施例1~13で使用された化合物である。

【0036】

特に好ましい態様において、有用な化合物は、US5847191に規定された式I、II及びIIIの化合物である。

40

【0037】

特に好ましい態様において、有用な化合物は、US5523453に規定された化合物であり、特に式1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20及び21で示された化合物である。

【0038】

特に好ましい態様において、有用な化合物は、WO01/14392に規定された化合物であり、好ましくはV、VI、VII、VIII、IX、X、XI、XII、XIII、XIV、XV、XVI、XVII、XXI、XXII、XXIIIで示された化合物である。

【0039】

50

特に好ましい態様において、有用な化合物は、WO 98 / 27054 に規定された化合物である。

【0040】

特に好ましい態様において、有用な化合物は、WO 99 / 13983 に規定された化合物である。

【0041】

特に好ましい態様において、有用な化合物は、WO 99 / 64155 に規定された化合物である。

【0042】

特に好ましい態様において、有用な化合物は、独国特許出願 DE 10038037 に規定された化合物である。

10

【0043】

特に好ましい態様において、有用な化合物は、独国特許出願 DE 10046025 に規定された化合物である。

【0044】

特に好ましい態様において、有用な化合物は、独国特許出願 DE 10150285 に規定された化合物である。

【0045】

特に好ましい態様において、有用な化合物は、独国特許出願 DE 10150286 に規定された化合物である。

20

【0046】

特に好ましい態様において、有用な化合物は、独国特許出願 DE 10207165 に規定された化合物である。

【0047】

本発明のさらに特に好ましい態様において、有用なリン含有キレート配位子は、US 2003 / 0100442 A1 に規定された配位子である。

【0048】

本発明のさらに特に好ましい態様において、有用なリン含有キレート配位子は、US 2004 / 062765 A1 に規定された配位子である。

【0049】

本発明のさらに特に好ましい態様において、有用なリン含有キレート配位子は、独国特許出願 DE - A - 10350333 に規定された配位子である。この DE - A - 10350333 は、本出願と同日の優先権主張日を有し、BASF AG によるもので発明の名称「ホスフィニットホスファート」を有する。

30

【0050】

本発明の方法により、アミン塩基、アミン塩酸塩又はこれらの混合物の含有量が 100 ppm 未満、好ましくは 80 ppm 未満、さらに好ましくは 60 ppm 未満であるリン含有キレート配位子を得ることができる。本発明では、アミン塩基は、例えば、トリアルキルアミン、ピリジン塩基、ジアルキルアミン、モノアルキルアミン、好ましくはメチルイミダゾールであり、またこれらから形成されるアミン塩酸塩、例えばトリエチルアミン塩酸塩及びメチルイミダゾール塩酸塩、好ましくはメチルイミダゾール塩酸塩である。

40

【0051】

これらは、ブタジエンからペンテンニトリルへのヒドロシアノ化、2 - メチル - 3 - プテンニトリルから 3 - ペンテンニトリルへの異性化、及び 3 - ペンテンニトリルからアジポニトリルへのヒドロシアノ化のための配位子として好適である。リン含有キレート配位子（例えば、US - A - 5981772 及び US - A - 6127567 に公知のキレートホスフィット、WO - A - 99 / 64155、WO - A - 99 / 13983、DE - A - 10150285 及び DE - A - 10207165 に公知のキレートホスホニット、US - A - 5523453、US - A - 5693843 及び DE - A - 10150286 に公知のキレートホスフィニット、及び DE - A - 10350999 に記載のホスフィットホ

50

スフィンニット)を触媒に転化することができ、例えばニッケル(0)を用いて行う。

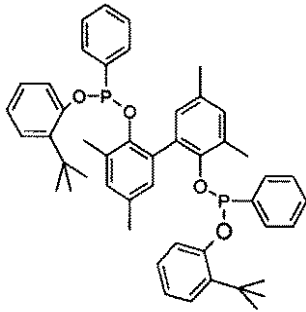
【実施例】

【0052】

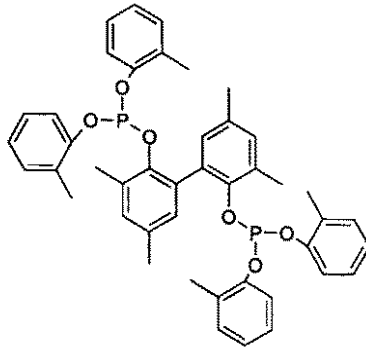
配位子(ligand)1、2及び3を用いた全ての実施例をアルゴン雰囲気(保護ガス雰囲気)下に行った。

【0053】

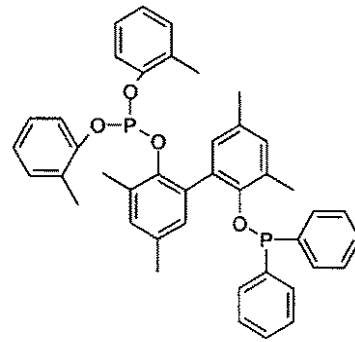
【化2】



配位子1



配位子2



配位子3

10

20

【0054】

[実施例1]

アジポニトリルによる抽出、及び続く配位子1の加熱

DE-A-10230222に従い製造した配位子1(粗製配位子)の60%トルエン溶液600gを、600gのメチルシクロヘキサンと混合し、室温で、各回60gのアジポニトリルを用いて6回抽出した。

【0055】

上相を、各回、3-ペンテンニトリルと混合し、100に48時間加熱した。加熱後、損なわれていない配位子1の含有量を、<sup>31</sup>P NMRを用いて測定した。

30

【0056】

結果を表1にまとめる。

【0057】

【表 1】

表 1: アジポニトリルによる抽出

	質量 (g)	メチルイミダ ゾール塩酸塩 (ppm)	メチルイミダ ゾール塩酸塩 (mg)	メチル イミダ ゾール (GC%)	メチル イミダ ゾール (g)	配位子 1 含有量 [%]	加熱後、 配位子 1 含有量 [%]
粗製 配位子	600	820	492	1.72	10.32	95	
第 1 上相	1212.2	82	99	0.373	4.52		51
第 2 上相	1191	45	53	0.077	0.92		79
第 3 上相	1181.3	30	35	-	-		91
第 4 上相	1168.2	24	28	-	-		92
第 5 上相	1157.3	20	23	-	-		93
第 6 上相	1145.5	20	23	-	-		93
第 1 下相	47.8	3900	186	8.924	4.27		
第 2 下相	81.2	3000	243	4.606	3.74		
第 3 下相	69.7	1100	77	2.001	1.39		
第 4 下相	73.1	440	32	0.807	0.60		
第 5 下相	70.9	120	9	0.310	0.22		
第 6 下相	71.8	32	2	0.063	0.05		
			<b>549</b>		<b>10.3</b>		

10

20

30

【 0 0 5 8 】

[ 実施例 2 ]

メチルグルタロニトリルによる抽出、及び続く配位子 1 の加熱

アジポニトリルの代わりにメチルグルタロニトリルを用いた以外実施例 1 と同様の手順を行った。

【 0 0 5 9 】

結果を表 2 にまとめる。

【 0 0 6 0 】

40

## 【表 2】

表 2: メチルグルタロニトリルによる抽出

	質量 (g)	メチルイミダ ゾール塩酸塩 (ppm)	メチルイミダ ゾール塩酸塩 (mg)	メチル イミダ ゾール (GC%)	メチル イミダ ゾール (g)	配位子 1 含有量 [%]	加熱後、 配位子 1 含有量 [%]
粗製 配位子	600	820	492	1.94	11.6	94	
第 1 上相	1219	22	27	0.40	4.9		76
第 2 上相	1200	19	23	0.14	1.7		85
第 3 上相	1185	19	23	0.03	0.4		91
第 4 上相	1169	20	23	-	-		92
第 5 上相	1157	17	20	-	-		92
第 6 上相	1143	17	19	-	-		92
第 1 下相	41	8000	328	8.90	3.6		
第 2 下相	79	2200	174	4.51	3.6		
第 3 下相	75	360	27	2.14	1.6		
第 4 下相	76	56	4	1.01	0.8		
第 5 下相	72	12	1	0.46	0.3		
第 6 下相	74	7	1	0.22	0.2		
			534		10.1		

10

20

30

## 【 0 0 6 1 】

## [ 実施例 3 ]

## 3 - ペンテンニトリル中の配位子 2 の安定性

0.15 g の配位子 2 を 3 g の 3 - ペンテンニトリルに溶解し、表 3 に示すメチルイミダゾール量と混合し、加熱ブロック中で、アルゴン雰囲気下 100 に 17 時間加熱した。配位子 2 の残留含有量を  $^{31}\text{P}$  NMR を用いて測定した。

## 【 0 0 6 2 】

## 【表 3】

表 3

メチルイミダゾール	配位子 2 の残留含有量
1000 ppm	0%
500 ppm	5%
250 ppm	18%
125 ppm	45%
65 ppm	68%
35 ppm	87%

10

## 【 0 0 6 3 】

表 3 の結果から、配位子 2 は 1 0 0 p p m 未満のメチルイミダゾール含有量で、十分に安定であることが分かる。

## 【 0 0 6 4 】

## [ 実施例 4 ]

3 - ペンテンニトリル中の配位子 3 の安定性

20

0 . 1 5 g の配位子 3 を 3 g の 3 - ペンテンニトリルを用いて、実施例 3 と同様に処理した。<sup>31</sup>P N M R を用いて測定して得た結果を、表 4 にまとめた。

## 【 0 0 6 5 】

## 【表 4】

表 4

メチルイミダゾール	残留キレート配位子含有量
1000 ppm	55%
65 ppm	98%

30

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No  
 PCT/EP2005/010561

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> C07F9/6574 B01D11/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07F B01D		
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		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 2004/091780 A (INVISTA TECHNOLOGIES S.A.R.L; JACKSON, SCOTT, CHRISTOPHER; MCKINNEY, R) 28 October 2004 (2004-10-28) Anspruch 1, Teil (d)claims 1,5,10,11	1-6,9,10
X	EP 0 136 543 A (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) 10 April 1985 (1985-04-10) page 5, line 37 - page 6, line 3; examples 2,3	1,3-6,9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 8 December 2005		Date of mailing of the international search report 27/12/2005
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Richter, H

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/010561

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2004091780	A	28-10-2004	US 2004204312 A1	14-10-2004
EP 0136543	A	10-04-1985	AU 601257 B2	06-09-1990
			AU 1138488 A	14-07-1988
			AU 570266 B2	10-03-1988
			AU 3275684 A	14-03-1985
			CA 1235079 A1	12-04-1988
			DE 3332068 A1	21-03-1985
			DK 131591 A	05-07-1991
			DK 131691 A	05-07-1991
			DK 424784 A	07-03-1985
			ES 8505384 A1	01-09-1985
			GR 80287 A1	07-01-1985
			IE 57904 B1	05-05-1993
			JP 1822704 C	10-02-1994
			JP 5031560 B	12-05-1993
			JP 60072899 A	24-04-1985
			JP 1931610 C	12-05-1995
			JP 5262787 A	12-10-1993
			JP 6062662 B	17-08-1994
			PT 79172 A	01-10-1984

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2005/010561

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C07F9/6574 B01D11/00		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C07F B01D		
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		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	WO 2004/091780 A (INVISTA TECHNOLOGIES S.A.R.L; JACKSON, SCOTT, CHRISTOPHER; MCKINNEY, R) 28. Oktober 2004 (2004-10-28) Anspruch 1, Teil (d) Ansprüche 1,5,10,11	1-6,9,10
X	EP 0 136 543 A (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) 10. April 1985 (1985-04-10) Seite 5, Zeile 37 - Seite 6, Zeile 3; Beispiele 2,3	1,3-6,9
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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 erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher 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 nachteilig ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 8. Dezember 2005		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 27/12/2005
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Richter, H

**INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/010561

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2004091780 A	28-10-2004	US 2004204312 A1	14-10-2004
EP 0136543 A	10-04-1985	AU 601257 B2	06-09-1990
		AU 1138488 A	14-07-1988
		AU 570266 B2	10-03-1988
		AU 3275684 A	14-03-1985
		CA 1235079 A1	12-04-1988
		DE 3332068 A1	21-03-1985
		DK 131591 A	05-07-1991
		DK 131691 A	05-07-1991
		DK 424784 A	07-03-1985
		ES 8505384 A1	01-09-1985
		GR 80287 A1	07-01-1985
		IE 57904 B1	05-05-1993
		JP 1822704 C	10-02-1994
		JP 5031560 B	12-05-1993
		JP 60072899 A	24-04-1985
		JP 1931610 C	12-05-1995
		JP 5262787 A	12-10-1993
		JP 6062662 B	17-08-1994
		PT 79172 A	01-10-1984

## 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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 バウマン, ローベルト

ドイツ、68159、マンハイム、23、エー、7

(72)発明者 ハーデルライン, ゲルト

ドイツ、67269、グリューンシュタット、ホッホゲヴァネ、93アー

(72)発明者 エヒトナー, トビアス

ドイツ、68163、マンハイム、ラインダムシュトラッセ、25

(72)発明者 シャイデル, イェンス

ドイツ、69493、ヒルシュベルク、ラーデンブルガー、シュトラッセ、35

(72)発明者 ルイケン, ヘルマン

ドイツ、67069、ルートヴィヒスハーフェン、ブリュッセラー、リング、34

(72)発明者 プファプ, ペーター

ドイツ、67433、ノイシュタット、アン、デア、アルトハルト、17

(72)発明者 ズィーゲル, ヴォルフガング

ドイツ、67117、リムブルガーホーフ、ゲーテシュトラッセ、34ベー

(72)発明者 ヴァイスコップフ, フェレナ

ドイツ、67577、アルスハイム、ギムプスハイマー、シュトラッセ、29

Fターム(参考) 4D056 AB17 AB18 AC02 AC11 BA13 BA14 DA01 DA02

4H050 AA02 AA03 AB82 AD16 BB11 BB21 BC51 BC52