

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-81502

(P2008-81502A)

(43) 公開日 平成20年4月10日(2008.4.10)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07F 9/30 (2006.01)	C07F 9/30 CSP	4H028
C09K 21/12 (2006.01)	C09K 21/12	4H050
D06M 13/285 (2006.01)	D06M 13/285	4J002
C08L 101/00 (2006.01)	C08L 101/00	4L033
C08L 67/00 (2006.01)	C08L 67/00	

審査請求 未請求 請求項の数 15 OL (全 42 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-250323 (P2007-250323)	(71) 出願人 398025878
(22) 出願日 平成19年9月27日 (2007.9.27)	クラリアント・インターナショナル・リミテッド
(31) 優先権主張番号 102006045814.1	スイス国、CH-4132 ムッテンツ
(32) 優先日 平成18年9月28日 (2006.9.28)	1、ロートハウストラーセ、61
(33) 優先権主張国 ドイツ(DE)	(74) 代理人 100069556
	弁理士 江崎 光史
	(74) 代理人 100093919
	弁理士 奥村 義道
	(74) 代理人 100111486
	弁理士 鍛冶澤 實
	(72) 発明者 ハラルト・パウアー
	ドイツ連邦共和国、50170 ケルペン
	、アム・コイシェンエント、19

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非対称置換ホスフィン酸

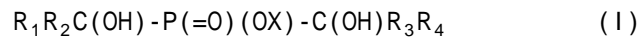
(57) 【要約】

【課題】

非対称置換ホスフィン酸、それらの製造方法、およびそれらの使用を提供する。

【解決手段】

式 (I) の非対称置換ホスフィン酸：



(式中、

X は、水素であり、

R₁、R₂、R₃、およびR₄は、同一であるかまたは異なり、そして水素、アルキル、アルケニル、アルキニル、アラルキル、アリールおよび/またはアルカリールであり、

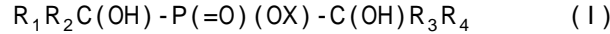
但し、それぞれのR₁R₂C(OH)-および-C(OH)R₃R₄基は、常に異なる)、それらの製造方法、およびそれらの使用。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (1) の非対称置換ホスフィン酸：



式中、

X は、水素であり、

R_1 、 R_2 、 R_3 、および R_4 は、同一であるかまたは異なり、そして水素、アルキル、アルケニル、アルキニル、アラルキル、アリールおよび/またはアルカリールであり、但し、それぞれの $R_1R_2C(OH)$ -および $-C(OH)R_3R_4$ 基は、常に異なる。

【請求項 2】

R_1 、 R_2 、 R_3 、および/または R_4 がヘテロ原子を有しおよび/または官能基による置換を有する、請求項 1 記載の非対称置換ホスフィン酸。

【請求項 3】

官能基が、カルボニル、アルデヒド、カルボキシ、ヒドロキシ、スルホン酸、ニトリル、シアノ、および/またはエポキシ基；第一、第二、および/または第三アミノ基、および/または非置換の、一部置換された、もしくは完全に置換されたトリアジンである、請求項 1 または 2 記載の非対称置換ホスフィン酸。

【請求項 4】

アルキル基が、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソ-プロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-オクチルおよび/またはエチルヘキシルである、請求項 1 ~ 3 のいずれかーに記載の非対称置換ホスフィン酸。

【請求項 5】

カルボキシ基が、 $(CH_2)_nCO_2H$ （ここで、 $n = 1-6$ ）タイプのカルボキシアルキル基である、請求項 1 ~ 3 のいずれかーに記載の非対称置換ホスフィン酸。

【請求項 6】

ヒドロキシ基が、 $(CH_2)_nOH$ （ここで、 $n = 1-6$ ）タイプのヒドロキシアルキル基である、請求項 1 ~ 3 のいずれかーに記載の非対称置換ホスフィン酸。

【請求項 7】

リン源を反応体 A とおよび反応体 B と同時にまたは引き続き反応させて付加物とすることを含み、非対称置換ホスフィン酸の製造方法。

【請求項 8】

リン源が、次亜リン酸の塩、次亜リン酸、次亜リン酸のエステル、またはこれらの混合物である請求項 7 記載の方法。

【請求項 9】

次亜リン酸の塩が、アルカリ金属次亜リン酸塩、アルカリ土類金属次亜リン酸塩、第三主族の元素の次亜リン酸塩、次亜リン酸アンモニウム、次亜リン酸第一、第二、第三、もしくは第四アルキル-もしくはアリールアンモニウム、次亜リン酸トリエチルアンモニウム、次亜リン酸トリメチルシリルアンモニウム、および/または次亜リン酸*N*-エチルピペリジンである、請求項 7 または 8 記載の方法。。

【請求項 10】

反応体 A が、 $R_1R_2C=O$ タイプのケトンあるいは R_1CHO タイプ、および/または R_2CHO タイプのアルデヒドであり、そして反応体 B が、 $R_3R_4C=O$ タイプのケトン、あるいは R_3CHO タイプ、および/または R_4CHO タイプのアルデヒドである、請求項 7 ~ 9 のいずれかーに記載の方法。

【請求項 11】

反応体 A および反応体 B それぞれ対リン源のモル比が、0.5:1 ~ 10:1 であり、好ましくは 1:1 ~ 5:1 である、請求項 7 ~ 10 のいずれかーに記載の方法。。

【請求項 12】

難燃剤、特にクリアコートおよび膨張性コーティングにおける難燃剤としての、木材およびその他のセルロース-含有生成物用難燃剤としての、ポリマー用反応性および/また

10

20

30

40

50

は非反応性難燃剤としての、難燃性ポリマー成形用組成物を製造するための、難燃性ポリマー成形品を製造するための、ならびにポリエステルおよび非混紡もしくは混紡セルロース織物に含浸によって難燃性を付与するための、請求項1～6項のいずれかーに記載の非対称置換ホスフィン酸の使用。

【請求項13】

請求項1～6項のいずれかーに記載の非対称置換ホスフィン酸0.5～45重量%、および熱可塑性ポリマー、またはこれらの混合物0.5～99.5重量%を含み、成分の全体が100重量%になる、難燃性熱可塑性ポリマー成形用組成物。

【請求項14】

請求項1～6項のいずれかーに記載の非対称置換ホスフィン酸0.1～45重量%、不飽和ポリエステル40～89.9重量%、およびビニルモノマー10～60重量%を含む、難燃性熱硬化性組成物。

10

【請求項15】

請求項1～6項のいずれかーに記載の非対称置換ホスフィン酸0.5～50重量%、エポキシ樹脂5～99.5重量%、および硬化剤0～20重量%を含む、難燃性エポキシ樹脂。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

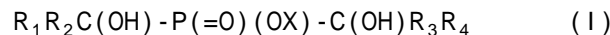
【0001】

本発明は、非対称置換ホスフィン酸、それらの製造方法、およびそれらの使用に関する。

【背景技術】

【0002】

今まで開示された従来技術に従えば、式(1)：



に相当するような非対称置換ホスフィン酸は、入手しにくいかまたはやっとのことで入手し得るにすぎない。

【0003】

30

従来技術に従えば、これらの生成物の製造によって遂げられた成功は、極めて不十分なものにすぎなかった。アルデヒドをWang樹脂として知られている物質に結合させ、そしてホスフィニル化(phosphinylation)および次いで、P-アルキル化を実施した後に、Wang樹脂から所望の生成物を開裂することが可能である(非特許文献1)。

【非特許文献1】Cox. Tetrahedron Letters, 42(1), (2001) 125-128

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

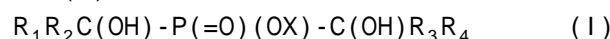
従って、本発明の目的は、単に非対称置換ホスフィン酸へのアクセスを提供するにある。その目的は、異なる有機置換基を1- および1'-位に有する非対称置換ホスフィン酸を経て達成される。

40

【課題を解決するための手段】

【0005】

従って、本発明は、式(1)の非対称置換ホスフィン酸を提供する：



式中、

Xは、水素であり、

R_1 , R_2 , R_3 , および R_4 は、同一であるかまたは異なり、そして水素、アルキル、アルケニル、アルキニル、アラルキル、アリールおよび/またはアルカリールであり、

但し、それぞれの $R_1R_2C(OH)-$ および $-C(OH)R_3R_4$ 基は、常に異なる。

50

【0006】

R_1 , R_2 , R_3 , および/または R_4 がヘテロ原子を有しおよび/または官能基による置換を有することが好ましい。

【0007】

官能基は、カルボニル、アルデヒド、カルボキシ、ヒドロキシ、スルホン酸、ニトリル、シアノ、および/またはエポキシ基; 第一、第二、および/または第三アミノ基、および/または非置換の、一部置換された、もしくは完全に置換されたトリアジンであるのが好ましい。

【0008】

アルキル基は、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、n-オクチルおよび/またはエチルヘキシルであるのが好ましい。 10

【0009】

カルボキシ基は、 $(CH_2)_nCO_2H$ (ここで、 $n = 1-6$) タイプのカルボキシアルキル基であるのが好ましい。

【0010】

ヒドロキシ基は、 $(CH_2)_nOH$ (ここで、 $n = 1-6$) タイプのヒドロキシアルキル基であるのが好ましい。

【0011】

本発明の別の目的は、式 (1) の非対称置換ホスフィン酸の製造方法へのアクセスを提供するにある。 20

【0012】

この目的は、リン源を、適切な置換基を有するケトンおよび/またはアルデヒドと同時にまたは引き続き反応させることによって達成される。

【0013】

従って、本発明は、また、リン源を反応体 A とおよび反応体 B と同時にまたは引き続き反応させて付加物とすることを含み、非対称置換ホスフィン酸の製造方法も提供する
リン源は、次亜リン酸の塩、次亜リン酸、次亜リン酸のエステル、またはこれらの混合物であるのが好ましい。

【0014】

次亜リン酸の塩は、アルカリ金属次亜リン酸塩、アルカリ土類金属次亜リン酸塩、第三主族の元素の次亜リン酸塩、次亜リン酸アンモニウム、次亜リン酸第一、第二、第三、もしくは第四アルキル-もしくはアリールアンモニウム、次亜リン酸トリエチルアンモニウム、次亜リン酸トリメチルシリルアンモニウム、および/または次亜リン酸N-エチルピペリジンであるのが好ましい。 30

【0015】

反応体 A は、 $R_1R_2C=O$ タイプのケトンあるいは R_1CHO タイプ、および/または R_2CHO タイプのアルデヒドであり、そして反応体 B は、 $R_3R_4C=O$ タイプのケトン、あるいは R_3CHO タイプ、および/または R_4CHO タイプのアルデヒドであるのが好ましい。

【0016】

反応体 A および反応体 B、それぞれ対リン源のモル比は、0.5:1~10:1であり、1:1~5:1であるのが好ましい。 40

【0017】

本発明は、更に、発明の非対称置換ホスフィン酸の、難燃剤における使用を提供する。

【0018】

従って、本発明は、特に、特許請求の範囲第1~6項の一以上に記載する通りの非対称置換ホスフィン酸の、難燃剤、特にクリアコートおよび膨張性コーティングにおける難燃剤としての、木材およびその他のセルロース-含有生成物用難燃剤としての、ポリマー反応性および/または非反応性難燃剤としての、難燃性ポリマー成形用組成物を製造するための、難燃性ポリマー成形品を製造するための、ならびにポリエステルおよび非混紡もし 50

くは混紡セルロース織物に含浸によって難燃性を付与するための使用を提供する。

【0019】

本発明は、また、請求項1～6項のいずれかーに記載する通りの非対称置換ホスフィン酸0.5～45重量%、および熱可塑性ポリマー、またはこれらの混合物0.5～99.5重量%を含み、成分の全体が100重量%になる、難燃性熱可塑性ポリマー成形用組成物も提供する。

【0020】

本発明は、また、請求項1～6項のいずれかーに記載する通りの非対称置換ホスフィン酸0.1～45重量%、不飽和ポリエステル40～89.9重量%、およびビニルモノマー10～60重量%を含む、難燃性熱硬化性組成物も提供する。

10

【0021】

最後に、本発明は、また、請求項1～6項のいずれかーに従う非対称置換ホスフィン酸0.5～50重量%、エポキシ樹脂5～99.5重量%、および硬化剤0～20重量%を含む、難燃性エポキシ樹脂も提供する。

【0022】

本発明の非対称置換ホスフィン酸では、 $R_1R_2C(OH)$ -および $-C(OH)R_3R_4$ 基は、常に異なる。このことは、また、成分AおよびBに対応して適用される。

【0023】

R_1 , R_2 , R_3 , および R_4 が、アルキル, アルケニル, アルキニル, アラルキル, アリールまたはアルカリールであるならば、これらの基は、適切な場合に、線状, 枝分かれ, または環状, そのほかに環系の一部になることができる。

20

【0024】

置換フェニル、好ましくは一-, 二-, および/もしくは三置換されたヒドロキシ-, アミノ-, N-アルキルアミノ-, もしくはN,N-ジアルキルアミノフェニルもまた適している。

【0025】

下記の非対称置換ホスフィン酸は、本発明の化合物である:

(H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(H)(アルキル),
 (H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(H)(アリール),
 (H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(H)(カルボキシアルキル),
 (H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルキル)(アルキル),
 (H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アリール)(アルキル),
 (H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(カルボキシアルキル)(アルキル),
 (H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アリール)(アリール),
 (H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アリール)(カルボキシアルキル),
 (H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(カルボキシアルキル)(カルボキシアルキル),
 (H)(アリール)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(H)(アルキル),
 (H)(カルボキシアルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(H)(アルキル),
 (H)(アルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(H)(アリール),
 (H)(アルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(H)(カルボキシアルキル),
 (H)(アリール)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(H)(カルボキシアルキル),
 (H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルキル)(アルキル),
 (H)(アルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルキル)(アルキル),
 (H)(アリール)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルキル)(アルキル),
 (H)(カルボキシアルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルキル)(アルキル),
 (H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アリール)(アルキル),
 (H)(アルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アリール)(アルキル),
 (H)(アリール)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アリール)(アルキル),
 (H)(カルボキシアルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アリール)(アルキル),
 (H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(カルボキシアルキル)(アルキル),
 (H)(アルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(カルボキシアルキル)(アルキル),

30

40

50

),
 (アルキル)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アリール)(カルボキシアルキル),
 (アリール)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アリール)(カルボキシアルキル),
 (カルボキシアルキル)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アリール)(カルボキシアルキル),
 (アリール)(アルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アリール)(カルボキシアルキル),
 (カルボキシアルキル)(アルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アリール)(カルボキシアルキル),
 (カルボキシアルキル)(カルボキシアルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アリール)(カルボキシアルキル),
 (アルキル)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(カルボキシアルキル)(カルボキシアルキル), 10
 (アリール)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(カルボキシアルキル)(カルボキシアルキル),
 (カルボキシアルキル)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(カルボキシアルキル)(カルボキシアルキル),
 (アルキル)(アルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(カルボキシアルキル)(カルボキシアルキル),
 (アリール)(アルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(カルボキシアルキル)(カルボキシアルキル),
 (カルボキシアルキル)(アルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(カルボキシアルキル)(カルボキシアルキル),
 (アルキル)(アリール)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(カルボキシアルキル)(カルボキシアルキル) 20
 (アリール)(アリール)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(カルボキシアルキル)(カルボキシアルキル),
 (カルボキシアルキル)(アリール)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(カルボキシアルキル)(カルボキシアルキル),
 (アルキル)(カルボキシアルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(カルボキシアルキル)(カルボキシアルキル),
 (アリール)(カルボキシアルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(カルボキシアルキル)(カルボキシアルキル),
 (カルボキシアルキル)(カルボキシアルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(カルボキシアルキル) 30
 (カルボキシアルキル)。

【 0 0 2 6 】

下記の非対称置換ホスフィン酸もまた、本発明の化合物である：

(H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(H)(シクロアルキル),
 (H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(シクロアルキル)(シクロアルキル),
 (H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アリール)(シクロアルキル),
 (H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(カルボキシアルキル)(シクロアルキル),
 (H)(アリール)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(H)(シクロアルキル),
 (H)(カルボキシアルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(H)(シクロアルキル),
 (H)(シクロアルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(H)(アリール), 40
 (H)(シクロアルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(H)(カルボキシアルキル),
 (H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(シクロアルキル)(シクロアルキル),
 (H)(シクロアルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(シクロアルキル)(シクロアルキル),
 (H)(アリール)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(シクロアルキル)(シクロアルキル),
 (H)(カルボキシアルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(シクロアルキル)(シクロアルキル),
 (H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アリール)(シクロアルキル),
 (H)(シクロアルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アリール)(シクロアルキル),
 (H)(アリール)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アリール)(シクロアルキル),
 (H)(カルボキシアルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アリール)(シクロアルキル),
 (H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(カルボキシアルキル)(シクロアルキル), 50

,
 (シクロアルキル)(シクロアルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(カルボキシアルキル)(カルボキシアルキル),
 (アリール)(シクロアルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(カルボキシアルキル)(カルボキシアルキル),
 (カルボキシアルキル)(シクロアルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(カルボキシアルキル)(カルボキシアルキル),
 (シクロアルキル)(アリール)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(カルボキシアルキル)(カルボキシアルキル),
 (シクロアルキル)(カルボキシアルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(カルボキシアルキル)(カルボキシアルキル)。

【 0 0 2 7 】

下記の非対称置換ホスフィン酸もまた本発明の化合物である：

(H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(H)(アルケニル),
 (H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルケニル)(アルケニル),
 (H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アリール)(アルケニル),
 (H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(カルボキシアルキル)(アルケニル),
 (H)(アリール)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(H)(アルケニル),
 (H)(カルボキシアルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(H)(アルケニル),
 (H)(アルケニル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(H)(アリール),
 (H)(アルケニル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(H)(カルボキシアルキル),
 (H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルケニル)(アルケニル),
 (H)(アルケニル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルケニル)(アルケニル),
 (H)(アリール)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルケニル)(アルケニル),
 (H)(カルボキシアルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルケニル)(アルケニル),
 (H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アリール)(アルケニル),
 (H)(アルケニル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アリール)(アルケニル),
 (H)(アリール)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アリール)(アルケニル),
 (H)(カルボキシアルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アリール)(アルケニル),
 (H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(カルボキシアルキル)(アルケニル),
 (H)(アルケニル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(カルボキシアルキル)(アルケニル),
 (H)(アリール)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(カルボキシアルキル)(アルケニル),
 (H)(カルボキシアルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(カルボキシアルキル)(アルケニル),
 (H)(アルケニル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アリール)(アリール),
 (H)(アルケニル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アリール)(カルボキシアルキル),
 (H)(アルケニル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(カルボキシアルキル)(カルボキシアルキル),
 (アリール)(アルケニル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルケニル)(アルケニル),
 (カルボキシアルキル)(アルケニル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルケニル)(アルケニル),
 (アルケニル)(アリール)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルケニル)(アルケニル),
 (アリール)(アリール)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルケニル)(アルケニル),
 (カルボキシアルキル)(アリール)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルケニル)(アルケニル),
 (アルケニル)(カルボキシアルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルケニル)(アルケニル),
 (アリール)(カルボキシアルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルケニル)(アルケニル),
 (カルボキシアルキル)(カルボキシアルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルケニル)(アルケニル),
 (アルケニル)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アリール)(アルケニル),
 (アリール)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アリール)(アルケニル),
 (カルボキシアルキル)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アリール)(アルケニル),
 (アルケニル)(アルケニル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アリール)(アルケニル),
 (カルボキシアルキル)(アルケニル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アリール)(アルケニル),

10

20

30

40

50

(アリアル)(アリアル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アリアル)(アルケニル),
 (アルケニル)(カルボキシアシルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アリアル)(アルケニル),
 (アリアル)(カルボキシアシルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アリアル)(アルケニル),
 (カルボキシアシルキル)(カルボキシアシルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アリアル)(アルケニル),
 (アルケニル)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(カルボキシアシルキル)(アルケニル),
 (アリアル)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(カルボキシアシルキル)(アルケニル),
 (カルボキシアシルキル)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(カルボキシアシルキル)(アルケニル),
 (アリアル)(アリアル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(カルボキシアシルキル)(アルケニル),
 (アリアル)(カルボキシアシルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(カルボキシアシルキル)(アルケニル),
 (カルボキシアシルキル)(カルボキシアシルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(カルボキシアシルキル)(アルケニル),
 (アルケニル)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アリアル)(アリアル),
 (アリアル)(アルケニル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アリアル)(アリアル),
 (アルケニル)(カルボキシアシルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アリアル)(アリアル),
 (アルケニル)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アリアル)(カルボキシアシルキル),
 (アリアル)(アルケニル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アリアル)(カルボキシアシルキル),
 (カルボキシアシルキル)(アルケニル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アリアル)(カルボキシアシルキル),
 (アルケニル)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(カルボキシアシルキル)(カルボキシアシルキル),
 (アルケニル)(アルケニル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(カルボキシアシルキル)(カルボキシアシルキル),
 (アリアル)(アルケニル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(カルボキシアシルキル)(カルボキシアシルキル),
 (カルボキシアシルキル)(アルケニル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(カルボキシアシルキル)(カルボキシアシルキル),
 (アルケニル)(アリアル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(カルボキシアシルキル)(カルボキシアシルキル),
 (アルケニル)(カルボキシアシルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(カルボキシアシルキル)(カルボキシアシルキル)。

【 0 0 2 8 】

下記の非対称置換ホスフィン酸もまた本発明の化合物である：

(H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(H)(アルキニル),
 (H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルキニル)(アルキニル),
 (H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アリアル)(アルキニル),
 (H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(カルボキシアシルキル)(アルキニル),
 (H)(アリアル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(H)(アルキニル),
 (H)(カルボキシアシルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(H)(アルキニル),
 (H)(アルキニル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(H)(アリアル),
 (H)(アルキニル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(H)(カルボキシアシルキル),
 (H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルキニル)(アルキニル),
 (H)(アルキニル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルキニル)(アルキニル),
 (H)(アリアル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルキニル)(アルキニル),
 (H)(カルボキシアシルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルキニル)(アルキニル),
 (H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アリアル)(アルキニル),
 (H)(アルキニル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アリアル)(アルキニル),
 (H)(アリアル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アリアル)(アルキニル),
 (H)(カルボキシアシルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アリアル)(アルキニル),
 (H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(カルボキシアシルキル)(アルキニル),

キシアルキル)。

【 0 0 2 9 】

下記の非対称置換ホスフィン酸もまた本発明の化合物である：

- (H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(H)(アラルキル),
 (H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アラルキル)(アルキル),
 (H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アラルキル)(アラルキル),
 (H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アラルキル)(カルボキシアルキル),
 (H)(アラルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(H)(アルキル),
 (H)(アルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(H)(アラルキル),
 (H)(アラルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(H)(カルボキシアルキル), 10
 (H)(アラルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルキル)(アルキル),
 (H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アラルキル)(アルキル),
 (H)(アルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アラルキル)(アルキル),
 (H)(アラルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アラルキル)(アルキル),
 (H)(カルボキシアルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アラルキル)(アルキル),
 (H)(アラルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(カルボキシアルキル)(アルキル),
 (H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アラルキル)(アラルキル),
 (H)(アルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アラルキル)(アラルキル),
 (H)(アラルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アラルキル)(アラルキル),
 (H)(カルボキシアルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アラルキル)(アラルキル), 20
 (H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アラルキル)(カルボキシアルキル),
 (H)(アルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アラルキル)(カルボキシアルキル),
 (H)(アラルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アラルキル)(カルボキシアルキル),
 (H)(カルボキシアルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アラルキル)(カルボキシアルキル),
 (H)(アラルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(カルボキシアルキル)(カルボキシアルキル),
 (アラルキル)(アルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルキル)(アルキル),
 (アルキル)(アラルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルキル)(アルキル),
 (アラルキル)(アラルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルキル)(アルキル),
 (カルボキシアルキル)(アラルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルキル)(アルキル),
 (アラルキル)(カルボキシアルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルキル)(アルキル), 30
 (アルキル)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アラルキル)(アルキル),
 (アラルキル)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アラルキル)(アルキル),
 (カルボキシアルキル)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アラルキル)(アルキル),
 (アルキル)(アルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アラルキル)(アルキル),
 (カルボキシアルキル)(アルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アラルキル)(アルキル),
 (アラルキル)(アラルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アラルキル)(アルキル),
 (アルキル)(カルボキシアルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アラルキル)(アルキル),
 (アラルキル)(カルボキシアルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アラルキル)(アルキル),
 (カルボキシアルキル)(カルボキシアルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アラルキル)(アルキル), 40
 (アラルキル)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(カルボキシアルキル)(アルキル),
 (アラルキル)(アラルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(カルボキシアルキル)(アルキル),
 (アラルキル)(カルボキシアルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(カルボキシアルキル)(アルキル),
 (アルキル)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アラルキル)(アラルキル),
 (アラルキル)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アラルキル)(アラルキル),
 (カルボキシアルキル)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アラルキル)(アラルキル),
 (アラルキル)(アルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アラルキル)(アラルキル),
 (カルボキシアルキル)(アラルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アラルキル)(アラルキル),
 (アルキル)(カルボキシアルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アラルキル)(アラルキル), 50

(アラルキル)(カルボキシアルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アラルキル)(アラルキル),
 (カルボキシアルキル)(カルボキシアルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アラルキル)(アラルキル),
 (アルキル)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アラルキル)(カルボキシアルキル),
 (アラルキル)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アラルキル)(カルボキシアルキル),
 (カルボキシアルキル)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アラルキル)(カルボキシアルキル),
 (アラルキル)(アルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アラルキル)(カルボキシアルキル),
 (カルボキシアルキル)(アルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アラルキル)(カルボキシアルキル),
 (カルボキシアルキル)(カルボキシアルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アラルキル)(カルボキシアルキル),
 (アラルキル)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(カルボキシアルキル)(カルボキシアルキル),
 (アラルキル)(アルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(カルボキシアルキル)(カルボキシアルキル),
 (アルキル)(アラルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(カルボキシアルキル)(カルボキシアルキル),
 (アラルキル)(アラルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(カルボキシアルキル)(カルボキシアルキル),
 (カルボキシアルキル)(アラルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(カルボキシアルキル)(カルボキシアルキル),
 (アラルキル)(カルボキシアルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(カルボキシアルキル)(カルボキシアルキル)。

【 0 0 3 0 】

下記の非対称置換ホスフィン酸もまた本発明の化合物である：

(H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(H)(アルカリアル),
 (H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルカリアル)(アルキル),
 (H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルカリアル)(アルカリアル),
 (H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルカリアル)(カルボキシアルキル),
 (H)(アルカリアル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(H)(アルキル),
 (H)(アルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(H)(アルカリアル),
 (H)(アルカリアル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(H)(カルボキシアルキル),
 (H)(アルカリアル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルキル)(アルキル),
 (H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルカリアル)(アルキル),
 (H)(アルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルカリアル)(アルキル),
 (H)(アルカリアル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルカリアル)(アルキル),
 (H)(カルボキシアルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルカリアル)(アルキル),
 (H)(アルカリアル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(カルボキシアルキル)(アルキル),
 (H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルカリアル)(アルカリアル),
 (H)(アルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルカリアル)(アルカリアル),
 (H)(アルカリアル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルカリアル)(アルカリアル),
 (H)(カルボキシアルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルカリアル)(アルカリアル),
 (H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルカリアル)(カルボキシアルキル),
 (H)(アルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルカリアル)(カルボキシアルキル),
 (H)(アルカリアル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルカリアル)(カルボキシアルキル),
 (H)(カルボキシアルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルカリアル)(カルボキシアルキル),
 (H)(アルカリアル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(カルボキシアルキル)(カルボキシアルキル),
 (アルカリアル)(アルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルキル)(アルキル),
 (アルキル)(アルカリアル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルキル)(アルキル),
 (アルカリアル)(アルカリアル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルキル)(アルキル),
 (カルボキシアルキル)(アルカリアル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルキル)(アルキル),

10

20

30

40

50

(アルカリール)(カルボキシアルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルキル)(アルキル),
 (アルキル)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルカリール)(アルキル),
 (アルカリール)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルカリール)(アルキル),
 (カルボキシアルキル)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルカリール)(アルキル),
 (アルキル)(アルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルカリール)(アルキル),
 (カルボキシアルキル)(アルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルカリール)(アルキル),
 (アルカリール)(アルカリール)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルカリール)(アルキル),
 (アルキル)(カルボキシアルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルカリール)(アルキル),
 (アルカリール)(カルボキシアルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルカリール)(アルキル),
 (カルボキシアルキル)(カルボキシアルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルカリール)(アル
 キル), 10
 (アルカリール)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(カルボキシアルキル)(アルキル),
 (アルカリール)(アルカリール)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(カルボキシアルキル)(アルキル),
 (アルカリール)(カルボキシアルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(カルボキシアルキル)(アル
 キル),
 (アルキル)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルカリール)(アルカリール),
 (アルカリール)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルカリール)(アルカリール),
 (カルボキシアルキル)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルカリール)(アルカリール),
 (アルカリール)(アルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルカリール)(アルカリール),
 (カルボキシアルキル)(アルカリール)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルカリール)(アルカリー
 ル), 20
 (アルキル)(カルボキシアルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルカリール)(アルカリール),
 (アルカリール)(カルボキシアルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルカリール)(アルカリー
 ル),
 (カルボキシアルキル)(カルボキシアルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルカリール)(アル
 カリール),
 (アルキル)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルカリール)(カルボキシアルキル),
 (アルカリール)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルカリール)(カルボキシアルキル),
 (カルボキシアルキル)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルカリール)(カルボキシアルキル),
 (アルカリール)(アルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルカリール)(カルボキシアルキル), 30
 (カルボキシアルキル)(アルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルカリール)(カルボキシアル
 キル),
 (カルボキシアルキル)(カルボキシアルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アルカリール)(カル
 ボキシアルキル),
 (アルカリール)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(カルボキシアルキル)(カルボキシアルキル),
 (アルカリール)(アルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(カルボキシアルキル)(カルボキシアル
 キル),
 (アルキル)(アルカリール)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(カルボキシアルキル)(カルボキシアル
 キル),
 (アルカリール)(アルカリール)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(カルボキシアルキル)(カルボキシ
 アルキル), 40
 (カルボキシアルキル)(アルカリール)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(カルボキシアルキル)(カル
 ボキシアルキル),
 (アルカリール)(カルボキシアルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(カルボキシアルキル)(カル
 ボキシアルキル)。

【 0 0 3 1 】

下記の非対称置換ホスフィン酸もまた本発明の化合物である :

(H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(H)(ヒドロキシアルキル),
 (H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(ヒドロキシアルキル)(アルキル),
 (H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アリール)(ヒドロキシアルキル), 50

(ヒドロキシアルキル)(アルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アリール)(ヒドロキシアルキル),
 (ヒドロキシアルキル)(ヒドロキシアルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(アリール)(ヒドロキシアルキル),
 (アルキル)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(ヒドロキシアルキル)(ヒドロキシアルキル),
 (アリール)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(ヒドロキシアルキル)(ヒドロキシアルキル),
 (ヒドロキシアルキル)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(ヒドロキシアルキル)(ヒドロキシアルキル),
 (アルキル)(アルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(ヒドロキシアルキル)(ヒドロキシアルキル),
 (アリール)(アルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(ヒドロキシアルキル)(ヒドロキシアルキル),
 (ヒドロキシアルキル)(アルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(ヒドロキシアルキル)(ヒドロキシアルキル),
 (アルキル)(アリール)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(ヒドロキシアルキル)(ヒドロキシアルキル),
 (アリール)(アリール)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(ヒドロキシアルキル)(ヒドロキシアルキル),
 (ヒドロキシアルキル)(アリール)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(ヒドロキシアルキル)(ヒドロキシアルキル),
 (アルキル)(ヒドロキシアルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(ヒドロキシアルキル)(ヒドロキシアルキル),
 (アリール)(ヒドロキシアルキル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(ヒドロキシアルキル)(ヒドロキシアルキル)。

10

20

40

50

【 0 0 3 2 】

下記の非対称置換ホスフィン酸もまた発明の化合物である：

(H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(H)(メチル),
 (H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(H)(フェニル),
 (H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(H)((CH₂)₂CO₂H),
 (H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(メチル)(メチル),
 (H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(フェニル)(メチル),
 (H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)((CH₂)₂CO₂H)(メチル),
 (H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(フェニル)(フェニル),
 (H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(フェニル)((CH₂)₂CO₂H),
 (H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)((CH₂)₂CO₂H)((CH₂)₂CO₂H),
 (H)(フェニル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(H)(メチル),
 (H)((CH₂)₂CO₂H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(H)(メチル),
 (H)(メチル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(H)(フェニル),
 (H)(メチル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(H)((CH₂)₂CO₂H),
 (H)(フェニル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(H)((CH₂)₂CO₂H),
 (H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(メチル)(メチル),
 (H)(メチル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(メチル)(メチル),
 (H)(フェニル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(メチル)(メチル),
 (H)((CH₂)₂CO₂H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(メチル)(メチル),
 (H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(フェニル)(メチル),
 (H)(メチル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(フェニル)(メチル),
 (H)(フェニル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(フェニル)(メチル),
 (H)((CH₂)₂CO₂H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(フェニル)(メチル),
 (H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)((CH₂)₂CO₂H)(メチル),
 (H)(メチル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)((CH₂)₂CO₂H)(メチル),

(メチル)(ベンジル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(メチル)(メチル),
 (ベンジル)(ベンジル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(メチル)(メチル),
 ((CH₂)₂CO₂H)(ベンジル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(メチル)(メチル),
 (ベンジル)((CH₂)₂CO₂H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(メチル)(メチル),
 (メチル)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(ベンジル)(メチル),
 (ベンジル)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(ベンジル)(メチル),
 ((CH₂)₂CO₂H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(ベンジル)(メチル),
 (メチル)(メチル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(ベンジル)(メチル),
 ((CH₂)₂CO₂H)(メチル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(ベンジル)(メチル),
 (ベンジル)(ベンジル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(ベンジル)(メチル),
 (メチル)((CH₂)₂CO₂H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(ベンジル)(メチル),
 (ベンジル)((CH₂)₂CO₂H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(ベンジル)(メチル),
 ((CH₂)₂CO₂H)((CH₂)₂CO₂H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(ベンジル)(メチル),
 (ベンジル)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)((CH₂)₂CO₂H)(メチル),
 (ベンジル)(ベンジル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)((CH₂)₂CO₂H)(メチル),
 (ベンジル)((CH₂)₂CO₂H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)((CH₂)₂CO₂H)(メチル),
 (メチル)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(ベンジル)(ベンジル),
 (ベンジル)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(ベンジル)(ベンジル),
 ((CH₂)₂CO₂H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(ベンジル)(ベンジル),
 (ベンジル)(メチル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(ベンジル)(ベンジル),
 ((CH₂)₂CO₂H)(ベンジル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(ベンジル)(ベンジル),
 (メチル)((CH₂)₂CO₂H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(ベンジル)(ベンジル),
 (ベンジル)((CH₂)₂CO₂H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(ベンジル)(ベンジル),
 ((CH₂)₂CO₂H)((CH₂)₂CO₂H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(ベンジル)(ベンジル),
 (メチル)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(ベンジル)((CH₂)₂CO₂H),
 (ベンジル)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(ベンジル)((CH₂)₂CO₂H),
 ((CH₂)₂CO₂H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(ベンジル)((CH₂)₂CO₂H),
 (ベンジル)(メチル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(ベンジル)((CH₂)₂CO₂H),
 ((CH₂)₂CO₂H)(メチル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(ベンジル)((CH₂)₂CO₂H),
 ((CH₂)₂CO₂H)((CH₂)₂CO₂H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(ベンジル)((CH₂)₂CO₂H),
 (ベンジル)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)((CH₂)₂CO₂H)((CH₂)₂CO₂H),
 (ベンジル)(メチル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)((CH₂)₂CO₂H)((CH₂)₂CO₂H),
 (メチル)(ベンジル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)((CH₂)₂CO₂H)((CH₂)₂CO₂H),
 (ベンジル)(ベンジル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)((CH₂)₂CO₂H)((CH₂)₂CO₂H),
 ((CH₂)₂CO₂H)(ベンジル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)((CH₂)₂CO₂H)((CH₂)₂CO₂H),
 (ベンジル)((CH₂)₂CO₂H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)((CH₂)₂CO₂H)((CH₂)₂CO₂H)。

10

20

30

【 0 0 3 5 】

下記の非対称置換ホスフィン酸もまた本発明の化合物である：

(H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(H)(トリル),
 (H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(トリル)(メチル),
 (H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(トリル)(トリル),
 (H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(トリル)((CH₂)₂CO₂H),
 (H)(トリル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(H)(メチル),
 (H)(メチル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(H)(トリル),
 (H)(トリル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(H)((CH₂)₂CO₂H),
 (H)(トリル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(メチル)(メチル),
 (H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(トリル)(メチル),
 (H)(メチル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(トリル)(メチル),
 (H)(トリル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(トリル)(メチル),
 (H)((CH₂)₂CO₂H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(トリル)(メチル),

40

50

(H)(トリル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)((CH₂)₂CO₂H)(メチル),
 (H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(トリル)(トリル),
 (H)(メチル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(トリル)(トリル),
 (H)(トリル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(トリル)(トリル),
 (H)((CH₂)₂CO₂H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(トリル)(トリル),
 (H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(トリル)((CH₂)₂CO₂H),
 (H)(メチル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(トリル)((CH₂)₂CO₂H),
 (H)(トリル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(トリル)((CH₂)₂CO₂H),
 (H)((CH₂)₂CO₂H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(トリル)((CH₂)₂CO₂H),
 (H)(トリル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)((CH₂)₂CO₂H)((CH₂)₂CO₂H),
 (トリル)(メチル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(メチル)(メチル),
 (メチル)(トリル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(メチル)(メチル),
 (トリル)(トリル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(メチル)(メチル),
 ((CH₂)₂CO₂H)(トリル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(メチル)(メチル),
 (トリル)((CH₂)₂CO₂H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(メチル)(メチル),
 (メチル)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(トリル)(メチル),
 (トリル)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(トリル)(メチル),
 ((CH₂)₂CO₂H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(トリル)(メチル),
 (メチル)(メチル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(トリル)(メチル),
 ((CH₂)₂CO₂H)(メチル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(トリル)(メチル),
 (トリル)(トリル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(トリル)(メチル),
 (メチル)((CH₂)₂CO₂H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(トリル)(メチル),
 (トリル)((CH₂)₂CO₂H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(トリル)(メチル),
 ((CH₂)₂CO₂H)((CH₂)₂CO₂H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(トリル)(メチル),
 (トリル)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)((CH₂)₂CO₂H)(メチル),
 (トリル)(トリル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)((CH₂)₂CO₂H)(メチル),
 (トリル)((CH₂)₂CO₂H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)((CH₂)₂CO₂H)(メチル),
 (メチル)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(トリル)(トリル),
 (トリル)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(トリル)(トリル),
 ((CH₂)₂CO₂H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(トリル)(トリル),
 (トリル)(メチル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(トリル)(トリル),
 ((CH₂)₂CO₂H)(トリル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(トリル)(トリル),
 (メチル)((CH₂)₂CO₂H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(トリル)(トリル),
 (トリル)((CH₂)₂CO₂H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(トリル)(トリル),
 ((CH₂)₂CO₂H)((CH₂)₂CO₂H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(トリル)(トリル),
 (メチル)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(トリル)((CH₂)₂CO₂H),
 (トリル)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(トリル)((CH₂)₂CO₂H),
 ((CH₂)₂CO₂H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(トリル)((CH₂)₂CO₂H),
 (トリル)(メチル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(トリル)((CH₂)₂CO₂H),
 ((CH₂)₂CO₂H)(メチル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(トリル)((CH₂)₂CO₂H),
 ((CH₂)₂CO₂H)((CH₂)₂CO₂H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(トリル)((CH₂)₂CO₂H),
 (トリル)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)((CH₂)₂CO₂H)((CH₂)₂CO₂H),
 (トリル)(メチル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)((CH₂)₂CO₂H)((CH₂)₂CO₂H),
 (メチル)(トリル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)((CH₂)₂CO₂H)((CH₂)₂CO₂H),
 (トリル)(トリル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)((CH₂)₂CO₂H)((CH₂)₂CO₂H),
 ((CH₂)₂CO₂H)(トリル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)((CH₂)₂CO₂H)((CH₂)₂CO₂H),
 (トリル)((CH₂)₂CO₂H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)((CH₂)₂CO₂H)((CH₂)₂CO₂H).

【 0 0 3 6 】

下記の非対称置換ホスフィン酸もまた本発明の化合物である：

(H)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(H)(アミノフェニル),

10

20

30

40

50

(CH₂OH)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(フェニル)(フェニル),
 (CH₂OH)(フェニル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(フェニル)(フェニル),
 (メチル)(CH₂OH)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(フェニル)(フェニル),
 (フェニル)(CH₂OH)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(フェニル)(フェニル),
 (CH₂OH)(CH₂OH)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(フェニル)(フェニル),
 (メチル)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(フェニル)(CH₂OH),
 (フェニル)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(フェニル)(CH₂OH),
 (CH₂OH)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(フェニル)(CH₂OH),
 (フェニル)(メチル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(フェニル)(CH₂OH),
 (CH₂OH)(メチル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(フェニル)(CH₂OH),
 (CH₂OH)(CH₂OH)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(フェニル)(CH₂OH),
 (メチル)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(CH₂OH)(CH₂OH),
 (フェニル)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(CH₂OH)(CH₂OH),
 (CH₂OH)(H)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(CH₂OH)(CH₂OH),
 (メチル)(メチル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(CH₂OH)(CH₂OH),
 (フェニル)(メチル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(CH₂OH)(CH₂OH),
 (CH₂OH)(メチル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(CH₂OH)(CH₂OH),
 (メチル)(フェニル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(CH₂OH)(CH₂OH),
 (フェニル)(フェニル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(CH₂OH)(CH₂OH),
 (CH₂OH)(フェニル)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(CH₂OH)(CH₂OH),
 (メチル)(CH₂OH)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(CH₂OH)(CH₂OH),
 (フェニル)(CH₂OH)C(OH)-P(=O)(OH)-C(OH)(CH₂OH)(CH₂OH)。

10

20

30

40

50

【0038】

本発明の非対称置換ホスフィン酸の製造方法において用いることができる好適なアルカリ金属次亜リン酸塩は、次亜リン酸ナトリウムおよび次亜リン酸カリウムである。好適なアルカリ土類金属次亜リン酸塩は、次亜リン酸マグネシウムおよび次亜リン酸カルシウムである。第三主族の元素の好適な次亜リン酸塩は、次亜リン酸アルミニウムである。

【0039】

次亜リン酸塩の好適なエステルは、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、n-アミル、イソアミル、ヘキシル-, n-オクチル、およびエチルヘキシルエステルである。

【0040】

反応時間は、0.01~1000時間であるのが好ましく、0.5~18時間であるのが特に好ましい。

【0041】

反応温度は、-20~+500°Cであるのが好ましく、70~160°Cであるのが特に好ましい。

【0042】

反応は、酸性媒体中で行うのが好ましい。酸対リン源のモル比は、0:1~4:1であり、1:1~3:1であるのが特に好ましい。

【0043】

リン源および/または反応体AおよびBそれぞれは、酸官能基を利用することができる。酸は、好ましくは、加えて添加することができる。特に好適な添加酸は、無機酸および/またはカルボン酸である。

【0044】

好適な無機酸は、ハロゲン化水素酸、第七主族の元素のオキソ酸、第六主族の元素のオキソ酸、第五主族の元素のオキソ酸、および第三主族の元素のオキソ酸である。特に好適な無機酸は、塩酸、硫酸、および/またはリン酸である。特に好適なカルボン酸は、ギ酸および/または酢酸である。

【0045】

反応は、水性媒体中で行うのが好ましい。水対リン源のモル比は、0:1~20:1であるの

が好ましい。

【0046】

溶媒を、好ましくは、反応混合物に添加することができる。溶媒対リン源のモル比は、0:1~30:1であるのが好ましい。

【0047】

好適な適している溶媒は、アルコール、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-プロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、tert-ブタノール、n-アミルアルコール、イソアミルアルコール、tert-アミルアルコール、n-ヘキサノール、n-オクタノール、イソオクタノール、n-トリデカノール、ベンジルアルコール、等である。

【0048】

好ましいのは、更に、グリコール、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、等；脂肪族炭化水素、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、および石油 エーテル、低沸点石油スピリット、ケロシン、石油、パラフィン油、等；芳香族炭化水素、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、等；ハロゲン化炭化水素、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、テトラプロモエチレン、等；脂環式炭化水素、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、等；エーテル、例えば、アニソール（メチルフェニルエーテル）、tert-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、メチルピニルエーテル、テトラヒドロフラン、トリイソプロピル エーテル、等；グリコールエーテル、例えば、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル（ジグリム）、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン（DME モノグリム）、エチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル（トリグリム）、トリエチレングリコールモノメチルエーテル等；ケトン、例えば、アセトン、ジイソブチルケトン、メチル n-プロピルケトン；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、等；エステル、例えば、メチルホルメート、メチルアセタート、エチルアセタート、n-プロピルアセタート、およびn-ブチルアセタート、等である。これらの化合物の内的一种以上を、単独でまたは 組み合わせて使用することが可能である。

【0049】

特に好適な溶媒は、水、アルコール、グリコール、芳香族、脂肪族、脂環式族、エーテル、グリコールエーテル、ケトン、エステル、塩素化炭化水素、および芳香族、またはこれらの混合物である。

【0050】

本発明の非対称ホスフィン酸を製造するのに、種々のプロセスを使用することができる。

【0051】

下記のプロセス (1) - (3) において、

- ・ 各々の場合に、反応体 A 対リン源のモル比は、0.5:1~10:1であり、1:1~3:1であるのが好ましい；
- ・ 各々の場合に、反応体B対リン源のモル比は、0.5:1~10:1であり、1:1~3:1であるのが好ましい；
- ・ 反応時間は、0.01~1000 時間であり、0.5~8 時間であるのが好ましい；
- ・ 反応温度は、-20~+500 °Cであり、100~150 °Cであるのが好ましい；
- ・ 反応は、酸性媒体中で行うのが好ましく、酸対リン源のモル比は、0:1~4:1であり、1:1~3:1であるのが好ましい；
- ・ 反応は、水性媒体中で行うのが好ましく、水対リン源のモル比は、0:1~20:1であり、4:1~15:1であるのが好ましい；
- ・ 溶媒を、反応混合物に、溶媒対リン源のモル比を0:1~20:1にして添加することがで

10

20

30

40

50

きる。

【0052】

プロセス (1) において、リン源は、次亜リン酸の塩であり、そしてこれを、反応体 A および反応体 B と同時にまたは引き続き反応させ、次いで、付加物を、無機酸および/またはカルボン酸を加えることによって、酸形態に転化させる。

【0053】

場合により、転化は、溶媒中で行うことができ、および/または酸形態の付加物を、塩から固液分離によって単離することができ、および/または溶媒および副生物から、それぞれ、熱分離プロセスによって分離することができる。

【0054】

これらの工程の各々は、圧力10~100 000 000 Pa、温度-20~+500 °C、好ましくは50~350 °Cで、リン源対溶媒のモル比を10:1~1:100にして0.01~1000 時間の間行う。

【0055】

プロセス (2) では、リン源は、次亜リン酸の塩であり、これに無機酸および/またはカルボン酸を加え、そして塩を固液分離プロセスによって単離し、次いで、反応を、反応体 A および反応体 B と同時にまたは引き続き実施する。

【0056】

場合により、酸形態の付加物を、熱分離プロセスによって、酸、溶媒、および副生物それぞれから分離することができる。

【0057】

これらの工程の各々は、圧力10~100 000 000 Pa、温度-20~+500 °C、好ましくは50~350 °Cで0.01~1000時間の間行う。

【0058】

プロセス (3) では、リン源は、次亜リン酸の塩であり、これを、反応体 A および反応体 B と同時にまたは引き続き反応させる。

【0059】

場合により、過剰の酸を、アルカリ加をえることによって中和プロセスで、除くことができる。存在する物質は、その時は、付加物を酸形態だけで含む。場合により、中和プロセスを溶媒中に行うことができおよび/または塩を固液分離プロセスによって単離することができ、酸形態の付加物を、熱分離プロセスによって、酸、溶媒、および副生物それぞれから分離することができる。

【0060】

これらの工程の各々は、圧力10~100 000 000 Pa、温度-20~+500 °C、好ましくは50~350 °Cで、リン源対溶媒のモル比を10:1~1:100にして0.01~1000 時間の間行う。アルカリ対リン源のモル比は、1:1~3:1であるのが好ましく、0:1~2:1であるのが特に好ましい。

【0061】

下記のプロセス (4a)~(4c) において、

- ・ 各々の場合に、反応体 A 対リン源のモル比は、0.5:1~10:1であり、1:1~3:1であるのが好ましい;
- ・ 各々の場合に、反応体 B 対リン源のモル比は、0.5:1~10:1であり、1:1~3:1であるのが好ましい;
- ・ 反応時間は、0.01~1000 時間であり、0.5~18時間であるのが好ましい;
- ・ 反応温度は、-20~+500 °Cであり、100~150 °Cであるのが好ましい;
- ・ 反応は、好ましくは、酸性媒体中で、酸対リン源のモル比を 0:1~4:1、好ましくは1:1~3:1にして行う;
- ・ 反応は、好ましくは、水性媒体中で、水対リン源のモル比を 0:1~20:1、好ましくは3:1~15:1にして行う;

プロセス (4a) では、リン源は、次亜リン酸であり、そしてこれを、反応体 A および反応体 B と同時にまたは引き続き反応させる。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 2 】

場合により、転化は、溶媒中で行うことができ、および/または酸形態の付加物を、溶媒および副生物それぞれから、熱分離プロセスによって分離することができる。

【 0 0 6 3 】

これらの工程の各々は、圧力10~100 000 000 Pa, 温度-20~+500 °C, 好ましくは50~350 °Cで、リン源対溶媒のモル比を10:1~1:100にして0.01~1000 時間の間行う。酸対リン源のモル比は、0:1~4:1であるのが好ましく、1:1~3:1であるのが特に好ましい。

【 0 0 6 4 】

次亜リン酸の濃度は、1~100重量%であるのが好ましく、10~98重量%であるのが特に好ましい。

10

【 0 0 6 5 】

プロセス (4b)では、場合により、また、酸形態の付加物を、溶媒および副生物それぞれから、熱分離プロセスによって分離することができる。これらの工程の各々は、圧力10~100 000 000 Pa, 温度-20~+500 °C, 好ましくは50~350 °Cで、0.01~1000 時間の間行う。

【 0 0 6 6 】

プロセス (4c) では、場合により、過剰の酸を、アルカリを加えることによって中和プロセスで、除くことができる。存在する物質は、その時は、付加物を酸形態だけで含む。場合により、中和プロセスを溶媒中に行うことができおよび/または塩を固液分離プロセスによって単離することができる、酸形態の付加物を、熱分離プロセスによって、酸、溶媒、および副生物それぞれから分離することができる。

20

【 0 0 6 7 】

これらの工程の各々は、圧力10~100 000 000 Pa, 温度-20~+500 °C, 好ましくは50~350 °Cで、リン源対溶媒のモル比を10:1~1:100にして0.01~1000 時間の間行う。アルカリ対リン源のモル比は、1:1~3:1であるのが好ましく、0:1~2:1であるのが特に好ましい。

【 0 0 6 8 】

下記のプロセス (5a)~(5c) において、

- ・ 各々の場合に、反応体 C対リン源のモル比は、0.5:1 ~10:1であり、1:1~3:1であるのが好ましい;
- ・ 反応時間は、0.01~1000 時間であり、0.5~8 時間であるのが好ましい;
- ・ 反応温度は、-20~+500 °Cであり、78~150 °Cであるのが好ましい;
- ・ 反応は、酸性媒体中で、酸対リン源のモル比を0:1~3:1, 好ましくは1:1~2:1にして行うのが好ましい;
- ・ 反応は、水性媒体中で、水対リン源のモル比を0:1~15:1にして行うのが好ましい;
- ・ 溶媒を、反応混合物に、溶媒対リン源のモル比を0:1~20:1にして添加することができる。

30

【 0 0 6 9 】

好ましいのは、プロセス (5a) であって、そのリン源が、A-P(=O)(OX)-H タイプ(ここで、A は、 $R_1R_2C(OH)-$ であり、そしてX は、H, アルカリ金属またはアンモニウムである)の一付加物であるものであり、そしてこれを反応体 Cと反応させて付加物にする。

40

【 0 0 7 0 】

反応体 C は、 $R_3R_4C=O$ タイプのケトン, または R_3CHO および/または R_4CHO タイプのアルデヒドであるのが好ましい。

【 0 0 7 1 】

プロセス (5b)では、場合により、酸形態の付加物を、熱分離プロセスによって、酸、溶媒、および副生物それぞれから分離することができる。

【 0 0 7 2 】

これらの工程の各々は、圧力10~100 000 000 Pa, 温度-20~+500 °C, 好ましくは50~

50

350 °Cで、0.01 ~ 1000 時間の間行う。

【0073】

プロセス (5c) では、場合により、過剰の酸を、アルカリを加えることによって中和プロセスで、除くことができる。存在する物質は、その時は、付加物を酸形態だけで含む。場合により、中和プロセスを溶媒中で行うことができおよび / または塩を固液分離プロセスによって単離することができ、酸形態の付加物を、熱分離プロセスによって、酸、溶媒、および副生物それぞれから分離することができる。

【0074】

これらの工程の各々は、圧力10 ~ 100 000 000 Pa, 温度-20 ~ +500 °C, 好ましくは50 ~ 350 °Cで、リン源対溶媒のモル比を10:1 ~ 1:100にして0.01 ~ 1000 時間の間行う。アルカリ対リン源のモル比は、1:1 ~ 3:1であるのが好ましく、0:1 ~ 2:1であるのが特に好ましい。

10

【0075】

本発明のホスフィン酸の好適な使用は、

- 結合剤, 例えば、鋳物物質および鋳物砂用結合剤として、
- エポキシ樹脂、ポリウレタン、または不飽和ポリエステル樹脂を硬化させる際の架橋剤または促進剤として、
- ポリマー安定剤として、例えば、綿織物、高分子繊維、プラスチック用光安定剤および / または熱安定剤として、
- 作物保護剤として、例えば、植物成長調整剤として、あるいは除草剤、農薬、または殺菌剤として、
- 組織増殖を刺激するための、ヒトおよび動物用治療剤または治療剤における添加物として、例えば、酵素モジュレータとして、
- 金属イオン封鎖剤, 例えば、工業用水道系において付着物を制御するための金属イオン封鎖剤として、石油生産において、および金属処理剤において、
- 石油添加物として、例えば、酸化防止剤、およびオクタン価を向上させるための石油添加物として、
- 腐食防止剤として、
- 洗濯洗剤および洗浄剤製品用途において、例えば、脱色剤として、
- 電子技術応用において、例えば、コンデンサ、電池、および蓄電池用高分子電解質において、そのほかに感光層内のフリーラジカルスカベンジャーとして。

20

30

【0076】

難燃性熱可塑性ポリマー成形用組成物を製造するために、本発明のホスフィン酸を使用するのが好ましい。

【0077】

難燃性熱可塑性ポリマー成形用組成物は、本発明のホスフィン酸を0.5 ~ 45重量%含むのが好ましい。

【0078】

難燃性熱可塑性ポリマー成形用組成物は、本発明のホスフィン酸を0.5 ~ 45重量%、熱可塑性ポリマー、またはこれらの混合物を0.5 ~ 95重量%含むのが好ましく、成分の全体は、100重量%になる。

40

【0079】

難燃性熱可塑性ポリマー成形用組成物は、本発明のホスフィン酸を0.5 ~ 45重量%、熱可塑性ポリマー、またはこれらの混合物を0.5 ~ 95重量%、添加物を0.5 ~ 55重量%、および充填剤または補強材を0.5 ~ 55重量%含むのが好ましく、成分の全体は、100重量%になる。

【0080】

難燃性熱可塑性ポリマー成形用組成物は、本発明のホスフィン酸を10 ~ 40重量%、熱可塑性ポリマー、またはこれらの混合物を10 ~ 80重量%、添加物を2 ~ 40重量%、および充

50

填剤または補強材を2~40重量%含むのが好ましく、成分の全体は、100重量%になる。

【0081】

難燃性熱可塑性ポリマー成形用組成物を製造する方法は、本発明のホスフィン酸をポリマーペレットおよび場合により、添加物と混合しそしてそれを二軸スクルー押出機 (ZSK 25 WLE, 14.5 kg/時間, 200 rpm, L/D: 4) 中で、温度170°C (ポリスチレン), 約270°C (PET, ポリエチレンテレフタレート), 230~260°C (ポリブチレンテレフタレート, PBT), 260°C (PA6), または260~280°C (PA 66)において組み込むことを含む。均質化されたポリマーstrandを引き出し、水浴中で冷却し、次いでペレット化しそして乾燥させて残留湿気0.05~5%重量%, 好ましくは0.1~1%にする。

【0082】

難燃性熱可塑性ポリマー成形用組成物を製造する方法は、ジメチルテレフタレート1000重量部、エチレングリコールエチレングリコール720重量部および本発明のホスフィン酸35~700重量部を重合させることを含む。重合方法は、場合により、酢酸亜鉛の存在において実施することができる。難燃性ポリマー成形用組成物を、場合により、紡糸して繊維にすることができる。

【0083】

ポリマーは、熱可塑性または熱硬化性ポリマーであるのが好ましい。

【0084】

熱可塑性ポリマーは、モノ- およびジオレフィンのポリマー、例えば、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリ-1-ブテン、ポリ-4-メチル-1-ペンテン、ポリイソブレン、およびポリブタジエン、ならびに、また、シクロオレフィン、例えば、シクロペンテンまたはノルボルネンのポリマー; また、ポリエチレン (適切な場合には、架橋されていてもよい)、例えば、高密度ポリエチレン (HDPE)、高密度高分子量ポリエチレン (HDPE-HMW)、高密度超高分子量ポリエチレン (HDPE-UHMW)、中密度ポリエチレン (MDPE)、低密度ポリエチレン (LDPE)、線状低密度ポリエチレン (LLDPE)、および枝分かれ低密度ポリエチレン (VLDPE) またはこれらの混合物であるのが好ましい。

【0085】

熱可塑性ポリマーは、モノ- およびジオレフィンと互いのまたは他のビニル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、線状低密度ポリエチレン (LLDPE)、およびこれらと低密度ポリエチレン (LDPE) との混合物、プロピレン-1-ブテンコポリマー、プロピレン-イソブチレンコポリマー、エチレン-1-ブテンコポリマー、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-イソブレンコポリマー、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-ビニルアセタートコポリマーおよびこれらと一酸化炭素とのコポリマー、およびエチレン-アクリル酸コポリマーおよびこれらの (イオノマー) の塩、および、また、エチレンと、プロピレンと、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とのターポリマー; また、これらのコポリマーと互いの混合物、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-ビニルアセタートコポリマー、LDPE/エチレン-アクリル酸コポリマー、LLDPE/エチレン-ビニルアセタートコポリマー、LLDPE/エチレン-アクリル酸コポリマー、および交互構造もしくはランダム構造 ポリアルキレン-一酸化炭素コポリマー、およびこれらと他のポリマー、例えば、ポリアミドとの混合物を含むのが好ましい。

【0086】

ポリマーは、炭化水素樹脂 (例えば、C₅-C₉)、(それらの水素化改良種 (例えば、粘着付与剤樹脂)を含む)、およびポリアルキレンとでんぷんとの混合物を含むのが好ましい。

【0087】

熱可塑性ポリマーは、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) を含むのが好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 8 】

熱可塑性ポリマーは、スチレンまたはアルファ-メチルスチレンとジエンまたはアクリル酸誘導体とのコポリマー、例えば、スチレン-ブタジエン、スチレン-アクリロニトリル、スチレン-アルキルメタクリラート、スチレン-ブタジエン-アルキルアクリラート、スチレン-ブタジエン-アルキル-メタクリラート、スチレン-無水マレイン酸、スチレン-アクリロニトリル-メチルアクリラート；スチレンコポリマーから造られる耐衝撃性と別のポリマー、例えば、ポリアクリラートとの、ジエンポリマーとの、またはエチレン-プロピレン-ジエンターポリマーとの混合物；ならびにスチレンのブロックコポリマー、例えば、スチレン-ブタジエン-スチレン、スチレン-イソプレン-スチレン、スチレン-エチレン/ブチレン-スチレン、およびスチレン-エチレン/プロピレン-スチレンを含むのが好ましい。

10

【 0 0 8 9 】

熱可塑性ポリマーは、スチレンまたはアルファ-メチルスチレンのグラフトコポリマー、例えば、ポリブタジエン上のスチレン、ポリブタジエンスチレンコポリマー上のスチレン、ポリブタジエンアクリロニトリルコポリマー上のスチレン、ポリブタジエン上のスチレンおよびアクリロニトリル（および、それぞれ、メタクリロニトリル）；ポリブタジエン上のスチレン、アクリロニトリル、およびメチルメタクリラート；ポリブタジエン上のスチレンおよび無水マレイン酸；ポリブタジエン上の無水マレイン酸またはマレイミド；ポリブタジエン上のスチレンおよびマレイミド、ポリブタジエン上のスチレンおよびアルキルアクリラートおよび、アルキルメタクリラートそれぞれ、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー上のスチレンおよびアクリロニトリル、ポリアルキルアクリラートまたはポリアルキルメタクリラート上のスチレンおよびアクリロニトリル、アクリラート-ブタジエンコポリマー上のスチレンおよびアクリロニトリル、ならびに、また、これらの混合物、例えば、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ているものを含むのが好ましい。

20

【 0 0 9 0 】

熱可塑性ポリマーは、ハロゲン-含有ポリマー、例えば、ポリクロロブレン、塩素化ゴム、塩素化および臭素化イソブチレン-イソプレンコポリマー（ハロブチルゴム）、塩素化もしくはクロロスルホン化ポリエチレン、エチレンと塩素化エチレンとのコポリマー、エピクロルヒドリンホモ-およびコポリマー、および特に、ハロゲン-含有ビニル化合物のポリマー、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン；およびこれらのコポリマー、例えば、塩化ビニル-塩化ビニリデン、塩化ビニル-ビニルアセタート、および塩化ビニリデン-ビニルアセタートを含むのが好ましい。

30

【 0 0 9 1 】

熱可塑性ポリマーは、アルファ、ベータ-不飽和酸またはこれらの内の幾種かの誘導体から誘導されるポリマー、例えば、ポリアクリラートおよびポリメタクリラート、ブチル-アクリラート耐衝撃性改質ポリメチルメタクリラート、ポリアクリルアミド、およびポリアクリロニトリル、および上述したモノマーと互いとのまたは他の不飽和モノマーとのコポリマー、例えば、アクリロニトリルブタジエンコポリマー、アクリロニトリル-アルキルアクリラートコポリマー、アクリロニトリル-アルコキシアルキルアクリラートコポリマー、アクリロニトリル-ハロゲン化ビニルコポリマー、およびアクリロニトリル-アルキルメタクリラートブタジエンターポリマーを含むのが好ましい。

40

【 0 0 9 2 】

熱可塑性ポリマーは、不飽和アルコールまたはアミンそれぞれから、それらのアシル誘導体またはアセタールから誘導されるポリマー、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタート、ポリビニルステアレートポリビニルベンゾアート、ポリビニルマレアート、ポリビニルブチラール、ポリアリルフタレート、ポリアリルメラミン；あるいはこれらとオレフィンとのコポリマーを含むのが好ましい。

【 0 0 9 3 】

熱可塑性ポリマーは、環状エーテルのホモ-もしくはコポリマー、例えば、ポリアルキ

50

レングリコール、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、またはこれらとビスグリシジルエーテルとのコポリマーを含むのが好ましい。

【0094】

熱可塑性ポリマーは、ポリアセタール、例えば、ポリオキシメチレン、およびモノマー、例えばエチレンオキシドを含有するポリオキシメチレン；熱可塑性ポリウレタン、アクリラート、またはMBSで修飾されたポリアセタールを含むのが好ましい。

【0095】

熱可塑性ポリマーは、ポリフェニレンオキシドまたはポリフェニレンスルフィド、あるいは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を含むのが好ましい。

【0096】

熱可塑性ポリマーは、一方で、末端ヒドロキシ基を有するポリエーテル、ポリエステル、またはポリブタジエン、および、他方で、脂肪族もしくは芳香族ポリイソシアナートから誘導されるポリウレタン、そのほかにこれらのポリウレタンの前駆物質を含むのが好ましい。

【0097】

熱可塑性ポリマーは、ジアミンおよびジカルボン酸から、および/またはアミノカルボン酸から、または対応するラクタムから誘導されるポリアミドおよびコポリアミド、例えば、ナイロン-4、ナイロン-6 (Akulon (登録商標) K122, DSM; Zytel (登録商標) 7301, DuPont; Durethan (登録商標) B 29, Bayer), ナイロン-6,6 (Zytel (登録商標) 101, DuPont; Durethan (登録商標) A30, Durethan (登録商標) AKV, Durethan (登録商標) AM, Bayer; Ultramid (登録商標) A3, BASF), -6,10, -6,9, -6,12, -4,6, -12,12, ナイロン-11, およびナイロン-12 (Grillamid (登録商標) L20, Ems Chemie), m-キシレン、ジアミンおよびアジピン酸をベースにした芳香族ポリアミド；ヘキサメチレンジアミンおよびイソ- および/またはテレフタル酸および、適切な場合には、修飾剤としてのエラストマーから製造されるポリアミド、例えば、ポリ-2,4,4-トリメチルヘキサメチレンテレフタルアミドまたはポリ-m-フェニレンイソフタルアミドを含むのが好ましい。その他の適しているポリマーは、上述した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、または化学結合されたもしくはグラフトされたエラストマーとの；あるいはポリエーテルとの、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である。EPDM- もしくはABS-修飾されたポリアミドまたはコポリアミドもまた適しており、加工処理する間に縮合されたポリアミド(“RIM ポリアミド系”)もそうである。

【0098】

ポリマーは、ポリウレア、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエステルイミド、ポリヒダントイン、またはポリベンゾイミダゾールを含むのが好ましい。

【0099】

熱可塑性ポリマーは、ジカルボン酸およびジアルコールにおよび/またはヒドロキシカルボン酸に、または対応するラクトンに由来するポリエステル、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 (Celanex 2500 (登録商標), Celanex 2002 (登録商標), Celanese; Ultradur (登録商標), BASF), 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アート、および、また、ヒドロキシル末端基を有するポリエーテルに由来するブロックポリエーテルエステル；ならびにポリカーボナートまたはMBSで修飾されたポリエステルを含むのが好ましい。

【0100】

熱可塑性ポリマーは、ポリカーボナートまたはポリエステルカーボナート、そのほかにポリスルホン、ポリエーテルスルホン、またはポリエーテルケトンを含むのが好ましい。

【0101】

ポリマーは、上述したポリマーの混合物 (ポリブレンド)、例えば、PP/EPDM、ナイロン

10

20

30

40

50

/EPDM またはABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/アクリラート, POM/熱可塑性PU, PC/熱可塑性PU, POM/アクリラート, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/ナイロン-6,6 ならびにコポリマー, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO, PBT/PC/ABS, およびPBT/PET/PCであるのが好ましい。

【0102】

本発明のホスフィン酸は、難燃性ポリマー成形品、難燃性ポリマーフィルム、難燃性ポリマーフィラメント、または難燃性高分子繊維を製造するために使用するのが好ましい。

【0103】

難燃性ポリマー成形品、難燃性ポリマーフィルム、難燃性ポリマーフィラメント、および難燃性高分子繊維は、本発明のホスフィン酸0.5~45重量%および熱可塑性ポリマー、またはこれらの混合物0.5~99.5重量%を含むのが好ましい。

10

【0104】

難燃性ポリマー成形品、難燃性ポリマーフィルム、難燃性ポリマーフィラメント、および難燃性高分子繊維は、発明のホスフィン酸0.5~45重量%および熱可塑性ポリマーまたはこれらの混合物0.5~98.5重量%、添加物0.5~55重量%、および充填剤または補強材0.5~55重量%を含むのが好ましい。

【0105】

最後に、本発明は、また、射出成形（例えば、Aarburg Allrounderタイプの射出成形機）または圧縮成形、発泡射出成形、内部ガス圧射出成形、ブロー成形、キャストフィルム製造、カレンダー掛け、ラミネーション、またはコーティングを、相対的に高い温度で使用して、本発明の難燃性ポリマー成形用組成物を加工処理して難燃性ポリマー成形品とすることを含む、難燃性ポリマー成形品を製造する方法も提供する。

20

難燃性ポリマー成形品を製造する方法は、発明の難燃性成形用組成物を適した溶融温度で加工処理して難燃性ポリマー成形品とすることを含む。

【0106】

適した好適な溶融温度は、ポリスチレンについて200~250°C、ポリプロピレンについて200~300°C、ポリエチレンテレフタレート (PET) について250~290°C、ポリブチレンテレフタレート (PBT) について230~270°C、ナイロン-6 (PA 6) について260~290°C、ナイロン-6,6 (PA 6.6) について260~290°C、およびポリカーボネートについて280~320°Cである。

30

【0107】

熱硬化性ポリマーは、飽和および不飽和ジカルボン酸またはそれらの無水物と多価アルコールとのコポリエステル、および、また、架橋剤としてのビニル化合物に由来する飽和ポリエステル樹脂であるが好ましい。UP樹脂は、重合開始剤（例えば、ヘ^oルオキシド）および促進剤を使用したフリーラジカル重合によって硬化させるのが好ましい。

【0108】

ポリエステルを製造するための好適な不飽和ジカルボン酸およびそれらの誘導体は、無水マレイン酸およびフマル酸である。

【0109】

好適な飽和ジカルボン酸は、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、アジピン酸である。

40

【0110】

好適なジオールは、1,2-プロパンジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、およびネオペンチルグリコール、ネオペンチルグリコール、およびエトキシ化もしくはプロポキシ化ビスフェノール Aである。

【0111】

スチレンは、架橋プロセス用の好適なビニル化合物である。

【0112】

好適な硬化剤系は、ヘ^oルオキシドおよび金属共開始剤(coinitiator)、例えば、ヒド

50

ロヘ°ルオキシド、およびコバルトオクタノアート、および/またはベンゾイルヘ°ルオキシド、および芳香族アミン、および/またはUV光および光増感剤、例えば、ベンゾインエーテルである。

【0113】

好適なヒドロヘ°ルオキシドは、ジ-tert-ブチルペルオキシド、tert-ブチルペルオクタート、tert-ブチルペルピバラート、tert-ブチル2-エチルペルヘキサノアート、tert-ブチルヘ°ルマレアート、tert-ブチルペルイソブチラート、ベンゾイルヘ°ルオキシド、ジアセチルヘ°ルオキシド、スクシニルヘ°ルオキシド、p-クロロベンゾイルヘ°ルオキシド、ジシクロヘキサシルヘ°ルオキシジカーボナートである。

【0114】

モノマーのすべての重量に基づいて、0.1~20重量%、好ましくは0.2~15重量%、の量の開始剤を使用するのが好ましい。

【0115】

好適な金属共開始剤は、コバルト、マンガン、鉄、バナジウム、ニッケル、または鉛の化合物である。モノマーのすべての重量に基づいて、0.05~1重量%の量の金属共開始剤を使用するのが好ましい。

【0116】

好適な芳香族アミンは、ジメチルアニリン、ジメチルp-トルエン、ジエチルアニリン、およびフェニルジエタノールアミンである。

【0117】

難燃性コポリマーを製造する方法は、(A)少なくとも一種のC₄-C₈ジカルボン酸から誘導される、少なくとも一種のエチレン性不飽和ジカルボン酸無水物、(B)少なくとも一種のビニル芳香族化合物および(C)ポリオールを共重合させ、そして(D)本発明のホスフィン酸と反応させることを含む。

【0118】

難燃性熱硬化性組成物を製造する方法は、熱硬化性樹脂を本発明のホスフィン酸で構成される難燃性成分と混合し、生成した混合物を圧力3~10バールおよび温度20~60°Cで湿式加圧(wet-pressed)(常温圧縮)することを含む。

【0119】

難燃性熱硬化性組成物を製造する方法は、熱硬化性樹脂を本発明のホスフィン酸と混合し、生成した混合物を圧力3~10バールおよび温度80~150°Cで湿圧(温間プレスまたはホットプレス)することを含む。

【0120】

ポリマーは、従来の硬化剤および/または促進剤により架橋されている、脂肪族、脂環式、複素環式、または芳香族グリシジル化合物、例えば、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、またはビスフェノールFジグリシジルエーテルの生成物、に由来する架橋されたエポキシ樹脂であるのが好ましい。

【0121】

適しているグリシジル化合物は、ビスフェノールAジグリシジルエステル、ビスフェノールFジグリシジルエステル、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂およびクレゾール-ホルムアルデヒド樹脂のポリグリシジルエステル、フタル酸、イソフタル酸、およびテレフタル酸、およびまたトリメリト酸のポリグリシジルエステル、芳香族アミンおよび複素環式窒素塩基のN-グリシジル化合物、ならびにまた多価脂肪族アルコールのジ-およびポリグリシジル化合物である。

【0122】

適している硬化剤は、ポリアミン、例えば、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、アミノエチルピペラジン、イソホロンジアミン、ポリアミドアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェノールスルホン、およびジシアンジアミドである。

【0123】

適している硬化剤は、多塩基酸またはそれらの無水物、例えば、無水フタル酸、無水

10

20

30

40

50

マレイン酸，テトラヒドロフタル酸無水物，メチルテトラヒドロフタル酸無水物，ヘキサヒドロフタル酸無水物，およびメチルヘキサヒドロフタル酸無水物である。

【0124】

適している硬化剤は、フェノール，例えば、フェノール-ノボラック樹脂，クレゾール-ノボラック樹脂，ジシクロペンタジエン-フェノール-付加物樹脂，フェノール-アラルキル樹脂，クレゾール-アラルキル樹脂，ナフトール-アラルキル樹脂，ピフェノール-修飾フェノール-アラルキル樹脂，フェノール-トリメチロールメタン樹脂，テトラフェニロールエタン樹脂，ナフトール-ノボラック樹脂，ナフトール-フェノール共縮合物 (cocondensate) 樹脂，ナフトール-クレゾール共縮合物樹脂，ピフェノール-修飾フェノール樹脂，およびアミノトリアジン-修飾フェノール樹脂である。

10

【0125】

これらの硬化剤は、単独でまたは互いと組み合わせて使用することができる。

【0126】

重合プロセスの間の架橋プロセス用に適している触媒または促進剤は、第三アミン，ベンジルジメチルアミン，N-アルキルピリジン，イミダゾール，1-メチルイミダゾール，2-メチルイミダゾール，2-エチル-4-メチルイミダゾール，2-エチル-4-メチルイミダゾール，2-フェニルイミダゾール，2-ヘプタデシルイミダゾール，有機酸，ルイス酸の金属塩，およびアミン錯塩である。

【0127】

エポキシ樹脂は、電気もしくは電子部品の注型封入用ならびに浸潤および含浸プロセス用に適している。電気工学において、使用されるエポキシ樹脂は、大概は難燃性にされておりそしてプリント回路基板用および絶縁体用に使用される。

20

【0128】

ポリマーは、一方で、アルデヒドからおよび他方で、フェノール，ウレア，またはメラミンに由来する架橋されたポリマーであるのが好ましく，例は、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂，ウレア-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である。

【0129】

ポリマーは、置換されたアクリラート，例えば、エポキシアクリラート，ウレタンアクリラート，またはポリエステルアクリラートに由来する架橋可能なアクリル樹脂であるのが好ましい。

30

【0130】

ポリマーは、メラミン樹脂で，ウレア樹脂で，イソシアナートで，イソシアヌラートで，ポリイソシアナートで，またはエポキシ樹脂で架橋された、アルキド樹脂，ポリエステル樹脂，およびアクリラート樹脂であるのが好ましい。

【0131】

本発明は、また、発明のホスフィン酸0.1~50重量部を、ポリイソシアナート30~65重量部およびポリオール30~65重量部と反応させることによって製造される難燃性ポリウレタン成形用組成物を提供する。

【0132】

難燃性ポリウレタン成形用組成物を製造する方法は、ポリイソシアナート170~70重量部，好ましくは130~80重量部を，ポリオール100重量部，本発明のホスフィン酸0.1~50重量部，および触媒0.1~4重量部，特に好ましくは1~2重量部と反応させ，ならびに場合により、発泡剤0.1~1.8重量部，好ましくは0.3~1.6重量部で発泡させることを含む。

40

【0133】

好適なポリオールは、エチレングリコール，1,2-プロパンジオール，ビスフェノールA，トリメチロールプロパン，グリセロール，ペンタエリトリトール，ソルビトール，砂糖，分解でんぷん，エチレンジアミン，ジアミノトルエン，および/またはアニリンのアルケンオキシド付加物であり，これらは、開始剤として働く。好適なアルコキシル化剤

50

は、炭素原子2~4個を含有するのが好ましく、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドが特に好ましい。

【0134】

好適なポリエステルポリオールは、ポリアルコール、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、メチルペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリトリール、ジグリセロール、グルコース、および/またはソルビトールを、二塩基酸、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、酒石酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、テレフタル酸と重縮合させることによって得られる。これらのポリエステルポリオールは、単独でまたは組み合わせて使用することができる。

10

【0135】

適しているポリイソシアナートは、イソシアナート基を2個以上有する芳香族、脂環式、または脂肪族ポリイソシアナート、およびこれらの混合物である。好ましいのは、芳香族ポリイソシアナート、例えば、トリルジイソシアナート、メチレンジフェニルジイソシアナート、ナフチレンジイソシアナート、キシレンジイソシアナート、トリス(4-ジイソシアナトフェニル)メタン、およびポリメチレンポリフェニレンジイソシアナートであり；脂環式ポリイソシアナートは、メチレンジフェニルジイソシアナート、トリルジイソシアナートであり；脂肪族7ポリイソシアナートは、ヘキサメチレンジイソシアナート、イソホレン(isophorene)ジイソシアナート、デメリル(demeryl)ジイソシアナート、1,1-メチレンビス(4-ジイソシアナトシクロヘキサン-4,4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタン異性体混合物、シクロヘキシル1,4-ジイソシアナート、Desmodur(登録商標)グレード(Bayer)、およびリジンジイソシアナート、およびこれらの混合物である。

20

【0136】

ポリイソシアナートを、ポリオール、ウレア、カルボジイミド、および/またはビウレットと反応させることによって得られる修飾生成物は、適切なポリイソシアナートである。

【0137】

適している触媒は、強塩基、カルボン酸のアルカリ金属塩、または脂肪族第三アミンである。好ましいのは、第四アンモニウムヒドロキシド、アルカリ金属ヒドロキシドもしくはアルコキシド、ナトリウムもしくはカリウムアセタート、カリウムオクタート、ナトリウムベンゾアート、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、N,N,N',N'-テトラメチルヘキサメチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルプロピレンジアミン、N,N,N',N',N''-ペンタメチルジエレントリアミン、N,N'-ジ(C1-C2)-アルキルピペラジン、トリメチルアミノエチルピペラジン、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N,N-ジメチルベンジルアミン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリエチレンジアミン、ビス(ジメチルアミノアルキル)ピペラジン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N-ジエチルベンジルアミン、ビス(N,N-ジエチルアミノエチル)アジパート、N,N,N',N'-テトラメチル-1,3-ブタンジアミン、N,N-ジエチル[ベータ]フェニルエチルアミン、1,2-ジメチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール等(US-A-6878753)である。

30

40

【0138】

ポリイソシアナート対ポリオールの重量比は、ポリオール100重量部を基準にして、170~70であり、130~80であるのが好ましい。

【0139】

触媒の重量比は、ポリオール100重量部を基準にして、0.1~4重量部であり、1~2重量部であるのが特に好ましい。

【0140】

好適な発泡剤は、水、炭化水素、フルオロクロロカーボン、フルオロカーボン、等であ

50

る。

【0141】

発泡剤の量は、ポリオール100重量部を基準にして、0.1~1.8重量部であり、好ましくは0.3~1.6重量部であり、特に0.8 1.6重量部である。

【実施例】

【0142】

例1 (プロセス3)

塩酸 (37%) 54.2 g およびパラアルデヒド26.4 g (アセトアルデヒドトリマー; モノマー0.6 モルに相当する)を、次亜リン酸ナトリウム一水和物53.0 gと混和した。混合物を、Berghoff 実験室オートクレーブ中で、攪拌しながら、6時間加熱して110°Cにした。次いで、パラホルムアルデヒド16.5 g (ホルムアルデヒドトリマー; モノマー0.55 モルに相当する)を、冷却した反応混合物と混和し、そして混合物を、更に0.5時間加熱して154°Cにした。³¹P NMR 分光学によって、ホルムアルデヒド-アセトアルデヒド付加物の含有率64 モル% が求められた (化学シフト46.7 ppm)。次いで、0.05 モルのNaOH 溶液を添加し、そして反応溶液を初めに蒸発乾固させ、次いで、エタノール中に吸収させ、沈殿した塩化ナトリウムを除いた。ひとたび溶媒を蒸留によって除くと、残留物は、ホルムアルデヒド-アセトアルデヒド付加物を粗製生成物の形態で含んでいた。

10

【0143】

次亜リン酸 (98%)の製造

有効物質約 50重量%を有する市販されている次亜リン酸を、回転蒸発器を利用して減圧で濃縮し、そしてP 含有率を分析により求める。

20

【0144】

例2 (プロセス4b)

塩酸 (37%) 49.3 g および26.4 gパラアルデヒド(アセトアルデヒドトリマー; モノマー0.6 モルに相当する)を、次亜リン酸 (98%)33.7 gと混和した。混合物を、Berghoff 実験室オートクレーブ中で、攪拌しながら、18時間加熱して110°Cにした。次いで、パラホルムアルデヒド(ホルムアルデヒドトリマー; モノマー0.5 モルに相当する) 16.5 g を、冷却した反応混合物と混和し、そして混合物を、更に18時間加熱して154°Cにした。³¹P NMR 分光学によって、ホルムアルデヒド-アセトアルデヒド付加物の含有率60 モル% が求められた。反応溶液を蒸発乾固させた。残留物は、ホルムアルデヒド-アセトアルデヒド付加物を粗製生成物の形態で含んでいた。

30

【0145】

モノアセトン付加物 (1-ヒドロキシ-1-メチルエチルホスフィン酸)の製造

次亜リン酸ナトリウム一水和物741.9 g (7.0 モル) を、攪拌器、高性能凝縮器、および滴下漏斗を備えた多頸丸底フラスコ中で初期装入材料として用い、そして塩酸1390 g (14.1 モル) を、窒素雰囲気下でゆっくり滴下して加えた。次いで、アセトン609 g (10.5 モル) を加えた。攪拌した混合物をゆっくり加熱しそして還流において7 時間加熱した。反応混合物を冷却しそしてナトリウムヒドロキシド溶液(50重量%)の形態のNaOH 672 g (8.4 モル) を、攪拌しかつ温度が50°Cを越えて上昇しないように氷冷しながら滴下して加えた。冷却して室温た後に、懸濁液を吸引漏斗を通してろ過しそして保留物をアセトンで洗浄した。回転蒸発器を70°C および20 mパールで使用して、ろ液から蒸留によって溶媒を除いた。エタノール1000 gを、残留物と混和し、そして塩化ナトリウムを再びろ過によって除きそして溶媒を減圧で蒸留することによって除いた。得られた生成物(93.2 g) は、わずかに曇った、粘着性のワックスであり、モノアセトン付加物 (³¹P NMR; 化学シフト38.5 ppm) 87.6 モル%を含んでいた。

40

【0146】

例3 (プロセス5b)

塩酸 (37%) 24.6 g, 脱イオン水148 g およびパラホルムアルデヒド16.5 g (ホルムアルデヒドトリマー; モノマー0.55 モルに相当する)を、モノアセトン付加物64 gと混和した。混合物を、Berghoff 実験室オートクレーブ中で、攪拌しながら、1時間加熱して110

50

°C にした。冷却した反応混合物中に³¹P NMR 分光学によって、アセトン-ホルムアルデヒド付加物の含有率83 モル% が求められた。反応溶液を蒸発乾固させた。残留物は、アセトン-ホルムアルデヒド付加物を粗製生成物の形態で含んでいた。

【0147】

例 4 (プロセス 5a)

脱イオン水148 g およびパラアルデヒド24.2 g (アセトアルデヒドトリマー; モノマー 0.55 モルに相当する)を、モノアセトン付加物64 gと混和した。混合物を、Berghoff 実験室オートクレーブ中で、攪拌しながら、6時間加熱して110°C にした。冷却した反応混合物中に³¹P NMR 分光学によって、アセトン-アセトアルデヒド付加物の含有率77 モル% が求められた。反応溶液を蒸発乾固させた。残留物は、アセトン-アセトアルデヒド付加物を粗製生成物の形態で含んでいた。

10

【0148】

例 5 (プロセス 5a)

ベンズアルデヒド39.7 g を、モノアセトン付加物64 gと混和した。多頸丸底フラスコ中で、混合物を攪拌しながら6時間加熱して110°C 時間にした。冷却した反応混合物中に³¹P NMR 分光学によって、アセトン-ベンズアルデヒド付加物の含有率75 モル% が求められた。

【0149】

例 6 (プロセス 3)

塩酸 (37%) 98.5 g およびシクロヘキサノン98.2 gを、次亜リン酸ナトリウム 一水和物53.0 gと混和した。混合物を、Berghoff 実験室オートクレーブ中で、攪拌しながら、8.5 時間加熱して108°C にした。次いで、パラホルムアルデヒド16.5 g (ホルムアルデヒドトリマー; モノマー0.55 モルに相当する)を、冷却した反応混合物と混和し、そして混合物を、更に6時間加熱して110°C にした。³¹P NMR 分光学によって、シクロヘキサノン-ホルムアルデヒド付加物の含有率68 モル% が求められた。次いで、0.5 モルのNaOH 溶液を添加し、そして反応溶液を初めに蒸発乾固させ、次いで、エタノール中に吸収させ、沈殿した塩化ナトリウムを除いた。溶媒を蒸留によって除いた後に、残留物は、シクロヘキサノン-ホルムアルデヒド付加物を粗製生成物の形態で含んでいた。

20

【0150】

例 7 (プロセス 2)

塩酸 (37%) 29.6 g を、次亜リン酸ナトリウム 一水和物15.9 gと混和した。沈殿した塩化ナトリウムをろ過によって除いた。エタノール206 g およびベンズアルデヒド35.0 g を母液と混和し、そして混合物を、Berghoff 実験室オートクレーブ中で、攪拌しながら、6時間加熱して82°C にした。次いで、パラホルムアルデヒド5 g (ホルムアルデヒドトリマー; モノマー0.17モルに相当する)を、冷却した反応混合物と混和し、そして混合物を更に 0.5時間加熱して150°C にした。³¹P NMR 分光学によって、ベンズアルデヒド-ホルムアルデヒド付加物 (化学シフト41.8-44.5 ppm) の含有率63 モル% が求められた。反応溶液を蒸発乾固させ、残留物は、ベンズアルデヒド-ホルムアルデヒド付加物を粗製生成物の形態で含んでいた。

30

【0151】

モノベンズアルデヒド付加物の製造

次亜リン酸ナトリウム 一水和物159.0 g (1.5 モル)を、塩酸 (37重量%) 295.9 g (3.0 モル)と混合し、そして生成した NaClをフリットを通して吸引によって除いた。4リットル多頸フラスコ中で、ろ液を、初期装入材料として、エタノール2062 g およびベンズアルデヒド350.0 g (3.3 モル)と共に使用した。混合物を窒素下で還流 (82°C)において6 時間加熱した。冷却した後に、溶媒を、初めに回転蒸発器を70°C および20 mバールで使用して蒸留することによって除き、次いで、過剰のベンズアルデヒドを、スチーム蒸留することによって除いた。水性溶液をろ過し、そして減圧ろ液蒸留することによってろ液から残留溶媒を無くした。わずかに黄色がかった樹脂の残留物(261 g) は、モノベンズアルデヒド 付加物 (化学シフト32.6 ppm ¹J_{P-H}= 529Hz) 68%を含んでいた。

40

50

【 0 1 5 2 】

例 8 (プロセス 5c)

塩酸 (37%) 49.3 g およびエタノール230 g, およびパラアルデヒド12.1 g (アセトアルデヒド トリマー; モノマー0.28モルに相当する)を、モノベンズアルデヒド付加物63.3 gと混和した。混合物を、Berghoff 実験室オートクレーブ中で、攪拌しながら、6時間加熱して150 °C にした。³¹P NMR 分光学によって、ベンズアルデヒド-アセトアルデヒド付加物の含有率65 モル% が求められた。次いで、0.5モルのNaOH 溶液を添加し、そして反応溶液を初めに蒸発乾固させ、次いで、エタノール中に吸収させ、沈殿した塩化ナトリウムを除いた。ひとたび溶媒を蒸留によって除くと、残留物は、ベンズアルデヒド-アセトアルデヒド付加物を粗製生成物の形態で含んでいた。

10

【 0 1 5 3 】

例 9 (プロセス 5a)

多頸丸底フラスコ中で、エタノール230 g およびメタクロレイン19.3 gを、モノベンズアルデヒド付加物63.3 g と混和した。混合物を、78 °Cの還流において3 時間加熱した。冷却した反応混合物中に³¹P NMR 分光学によって、ベンズアルデヒド-メタクロレイン付加物の含有率22.5 モル% が求められた。反応溶液を蒸発乾固させた。

【 0 1 5 4 】

例 10 (プロセス 2)

塩酸 (37%) 54.2 g を次亜リン酸ナトリウム 一水和物53.0 gと混和した。沈殿した塩化ナトリウムをろ過によって除いた。多頸丸底フラスコ中で、アセトフェノン72.1 gをろ液と混和し、そして混合物を、攪拌しながら、97 °Cの還流において8 時間加熱した。冷却した反応 溶液を、パラアルデヒド16.5 g (アセトアルデヒドトリマー; モノマー0.55モルに相当する) と共に8 時間加熱して110 °C にした。³¹P NMR 分光学によって、アセトフェノン-ホルムアルデヒド付加物の含有率78 モル% が求められた。反応溶液を蒸発乾固させ、そして残留物は、アセトフェノン-ホルムアルデヒド付加物を粗製生成物の形態で含んでいた。

20

【 0 1 5 5 】

例 11 (プロセス 4a)

脱イオン水68 g およびベンゾフェノン182 gを、次亜リン酸 (98%)16.8と混和した。混合物を、Berghoff 実験室オートクレーブ中で、攪拌しながら、6.5時間加熱して110 °C にした。次いで、パラホルムアルデヒド8.3 g (ホルムアルデヒドトリマー; モノマー0.28モルに相当する)を、冷却した反応 混合物と混和し、そして混合物を更に8時間加熱して110 °C にした。³¹P NMR 分光学によって、ベンゾフェノン-ホルムアルデヒド付加物の含有率44 モル% が求められた。反応溶液を蒸発乾固させた。残留物は、ベンゾフェノン-ホルムアルデヒド付加物を粗製生成物の形態で含んでいた。

30

【 0 1 5 6 】

例 12 (プロセス 1)

脱イオン水75 g およびナトリウムグリオキシラート0.9 モルを、次亜リン酸ナトリウム一水和物31.8 gと混和した。グリオキシル酸水和物0.9 モルを0.9 モルの NaOH 溶液と反応させることによって、ナトリウム塩を製造した。混合物を、Berghoff 実験室オートクレーブ中で、攪拌しながら、19時間加熱して140 °C にした。次いで、パラホルムアルデヒド9.9 g (ホルムアルデヒドトリマー; モノマー0.33モルに相当する)を、冷却した反応混合物と混和し、そして混合物を、更に 8時間加熱して110 °Cにした。³¹P NMR 分光学によって、グリオキシル酸-ホルムアルデヒド付加物の含有率42 モル% が求められた。次いで、硫酸 (98%) 0.6 モルを添加し、そして反応混合物を初めに蒸発乾固させ、次いで、エタノール中に吸収させ、沈殿した硫酸ナトリウム水和物を除いた。ひとたび溶媒を蒸留によって除くと、残留物は、グリオキシル酸-ホルムアルデヒド付加物を粗製生成物の形態で含んでいた。

40

【 0 1 5 7 】

例 13 (プロセス 2)

50

塩酸 (37%) 98.5 g を次亜リン酸ナトリウム一水和物 53.0 g と混和した。沈殿した塩化ナトリウムをろ過によって除いた。レブリン酸 58.1 g をろ液と混和し、そして混合物を、Berghoff 実験室オートクレーブ中で、攪拌しながら、21 時間加熱して 111 °C にした。パラホルムアルデヒド 16.5 g (ホルムアルデヒドトリマー; モノマー 0.55 モルに相当する) を、冷却した反応溶液と混和し、そして混合物を、8 時間加熱して 110 °C にした。³¹P NMR 分光学によって、レブリン酸-ホルムアルデヒド付加物の含有率 68 モル% が求められた。反応溶液を蒸発乾固させ、残留物は、レブリン酸-ホルムアルデヒド付加物を粗製生成物の形態で含んでいた。

【 0 1 5 8 】

例 14 (プロセス 5c)

10

塩酸 (37%) 49.3 g およびヒドロキシアセトン 74.1 g を、次亜リン酸 (98%) 33.7 g と混和した。混合物を、Berghoff 実験室オートクレーブ中で、攪拌しながら、3 時間加熱して 110 °C にした。パラホルムアルデヒド 16.5 g (ホルムアルデヒドトリマー; モノマー 0.55 モルに相当する) を、冷却した反応混合物と混和し、そして混合物を、更に 5 時間加熱して 130 °C にした。³¹P NMR 分光学によって、ヒドロキシアセトン-ホルムアルデヒド付加物の含有率 72 モル% が求められた。次いで、0.5 モルの NaOH 溶液を添加し、そして反応混合物を初めに蒸発乾固させ、次いで、エタノール中に吸収させ、沈殿した塩化ナトリウムを除いた。ひとたび溶媒を蒸留によって除くと、残留物は、ヒドロキシアセトン-ホルムアルデヒド付加物を粗製生成物の形態で含んでいた。

【 0 1 5 9 】

20

例 15 (プロセス 3)

塩酸 (37%) 98.5 g, 脱イオン水 109 g, および 3'-アミノアセトフェノン 67.6 g を次亜リン酸ナトリウム一水和物 53.0 g と混和した。混合物を、Berghoff 実験室オートクレーブ中で、攪拌しながら、14 時間加熱して 110 °C にした。次いで、パラホルムアルデヒド 16.5 g (ホルムアルデヒドトリマー; モノマー 0.55 モルに相当する) を、冷却した反応混合物と混和し、そして混合物を、更に 8 時間加熱して 110 °C にした。³¹P NMR 分光学によって、3'-アミノアセトフェノン-ホルムアルデヒド付加物の含有率 61 モル% が求められた。NaOH 溶液を、pH が 10.5 になるまで、添加し、そして混合物をろ過し、ろ液を蒸発乾固させ、そして残留物をエタノール中に吸収させ、沈殿した塩化ナトリウムを除いた。ひとたび溶媒を蒸留によって除くと、残留物は、3'-アミノアセトフェノン-ホルムアルデヒド付加物を粗製生成物の形態で含んでいた。

30

【 0 1 6 0 】

例 16 (プロセス 5b)

塩酸 (37%) 49.3 g およびレブリン酸 63.9 g をモノアセトン付加物 64 g と混和した。混合物を、Berghoff 実験室オートクレーブ中で、攪拌しながら、8 時間加熱して 110 °C にした。冷却した反応混合物中に、³¹P NMR 分光学によって、アセトン-レブリン酸付加物の含有率 78 モル% が求められた。反応溶液を蒸発乾固させた。

【 0 1 6 1 】

【表 1】

表 1 : 例について使用した量および実験条件

例	非対称置換 ホスフィン酸		反応体 A		反応体 B		溶媒	
		[g]		[g]		[g]		[g]
1	アセトアルデヒド-ホルムアルデヒド付加物	21.9	Al(OH)3	2.6			H2O	140
2	アセトン-ホルムアルデヒド付加物	92.8	ClO	14.0			H2O	350
3	アセトン-アセトアルデヒド付加物	109.2	NaOH 50 %	40.0			H2O	20
4	アセトン-ブチルアルデヒド付加物	130.8	NH4OH 28 %	62.6			H2O	140 a)
5	シクロヘキサノン-ホルムアルデヒド付加物	85.7	Zn(OH)2	10.1			H2O	140
6	ベンズアルデヒドホルムアルデヒド付加物	31.9	NaOH 5 %	80.0	Al2(SO4)3・14aq	46 %	H2O	700
7	ベンズアルデヒドアセトアルデヒド付加物	166.3	NaOH 100 %	20.0	ZnSO4+7aq		H2O	700
8	アセトフェノン-ホルムアルデヒド付加物	138.6	NaOH 50 %	40.0	MgSO4*7aq		H2O	700
9	アセトフェノン-ホルムアルデヒド付加物	178.4	Ti(iPrO)4	27.7			isopr-OH	700
10	レブリン酸-ホルムアルデヒド付加物	156.0	Mg(OH)2	19.8			H2O	140
11	ヒドロキシアセトン-ホルムアルデヒド付加物	47.3	Al	1.8			H2O	140

【表 2】

表 1 続き

例	T (RcA) [° C]	t (RcA) [h]	T (RcB) [° C]	t (RcB) [h]	p (dr) [m ³ /bar- h]	T (dr) [° C]	t (dr) [h]	収率 [%]	RM [° C]	平均粒度 [μm]	P 含有率 [%]
1	154	20	-	-	20	120	15	91	0.4	11	20.4
2	90	1	-	-	1013	120	15	50	0.1	70	18.0
3	20	0.2	-	-	-	-	-	100	-	-	-
4	20	0.5	-	-	-	-	-	100	-	-	-
5	150	5	-	-	20	120	15	84	0.1	150	13.1
6	50	0.5	50	0.2	1013	150	48	92	0.1	44	14.5
7	90	0.5	90	1	1013	120	15	88	0.2	92	12.3
8	90	0.5	90	10	50	120	6	89	0.6	273	13.8
9	82	10	-	-	1013	120	15	72	0.3	56	10.4
10	154	10	-	-	20	120	15	87	0.3	11	14.0
11	154	10	-	-	20	80	15	93	0.1	9	17.0

a) 非対称置換ホスフィン酸および/または反応体 A の他に

RcA: 反応体 A を使用した反応条件 RcB: 反応体 B を使用した反応条件

dr: 乾燥条件 収率: 目標生成物を基礎にした RM: 残留水分

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード(参考)
C 0 8 L 63/00	(2006.01)	C 0 8 L 63/00	
C 0 8 K 5/5313	(2006.01)	C 0 8 K 5/5313	
D 0 6 M 101/06	(2006.01)	D 0 6 M 101:06	
D 0 6 M 101/32	(2006.01)	D 0 6 M 101:32	

(72)発明者 ミハエル・ヒル
 ドイツ連邦共和国、5 0 8 2 7 ケルン、ロッフストラーセ、3 5

(72)発明者 ヴェルナー・クラウゼ
 ドイツ連邦共和国、5 0 3 5 4 ヒュルト、ヘンリエッテ - ロット - ヴェーク、8

F ターム(参考) 4H028 AA34 BA02 BA04 BA06
 4H050 AA01 AA02 AA03 AB80 AC40 BB14 BB31 BE01 BE10 WA12
 WA26
 4J002 AA011 AC031 AC061 AC071 AC081 BB031 BB041 BB051 BB121 BB141
 BB151 BC031 BC041 BD041 BD051 BE021 BE061 BF021 BG051 BN151
 CB001 CD061 CD131 CD191 CF001 CF221 CG001 CH071 CL001 CN021
 EW136 FD136
 4L033 AA02 AA07 AB05 AC05 BA36