

WO 2013/013766 A1

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges

Eigentum

Internationales Büro



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2013/013766 A1

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
31. Januar 2013 (31.01.2013)

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07F 9/30 (2006.01) C07F 9/44 (2006.01)
C07F 9/32 (2006.01) C07F 9/53 (2006.01)
C07F 9/34 (2006.01) B01D 53/28 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/002843

(22) Internationales Anmeldedatum:

6. Juli 2012 (06.07.2012)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2011 108 324.7 25. Juli 2011 (25.07.2011) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): IGNATYEV, Nikolai (Mykola) [UA/DE]; Prinzenstrasse 104, 47058 Duisburg (DE). WIEBE, Waldemar [DE/DE]; Siebengebirgsallee 43, 50939 Koeln (DE). WILLNER, Helge [DE/DE]; Foehrenkamp 3, 45481 Muehlheim/Ruhr (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING BIS(PERFLUOROALKYL)PHOSPHINIC ACID ANHYDRIDES

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON BIS(PERFLUORALKYL)PHOSPHINSÄUREANHYDRIDEN



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing bis(perfluoroalkyl)phosphinic acid anhydrides by reacting a bis(perfluoroalkyl)phosphinic acid with phosphorus pentoxide, to new bis(perfluoroalkyl)phosphinic acid anhydrides and to the uses of bis(perfluoroalkyl)phosphinic acid anhydrides.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Bis(perfluoralkyl)phosphinsäureanhydriden durch Umsetzung einer Bis(perfluoralkyl)phosphinsäure mit Phosphorpentoxid, neue Bis(perfluoralkyl)phosphinsäureanhydride und Verwendungen von Bis(perfluoralkyl)phosphinsäureanhydriden.

**Verfahren zur Herstellung von
Bis(perfluoralkyl)phosphinsäureanhydriden**

- Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von
- 5 Bis(perfluoralkyl)phosphinsäureanhydriden durch Umsetzung einer Bis(perfluoralkyl)phosphinsäure mit Phosphorpentaoxid, neue Bis(perfluoralkyl)phosphinsäureanhydride und Verwendungen von Bis(perfluoralkyl)phosphinsäureanhydriden.
- 10 R.C. Dobbie, J. Chem. Soc. (A), 1971, 2894-2897 berichtet über die Synthese von Bis(trifluormethyl)phosphinsäureanhydrid durch Oxidation von $P_2(CF_3)_4$ (Tetrakistrifluormethyldiphosphin) mit 4 Äquivalenten NO in einem verschlossenen Behälter bei Raumtemperatur.
- 15 Anton B. Burg, Inorganic Chemistry, 1978, 17, 2322-2324 berichtet über die Synthese von Bis(trifluormethyl)phosphinsäureanhydrid durch Umsetzung von Bis(trifluoromethyl)phosphinigesäureanhydrid $[(CF_3)_2POP(CF_3)_2]$ mit Bis(trifluormethyl)phosphinylchlorid.
- 20 T. Mahmood und J.M. Shreeve, Inorg. Chem. 1986, 25, 3128-3131 berichten über eine Synthese von Bis(pentafluorethyl)phosphinsäureanhydrid als nichtflüchtiges Produkt, welches bei der Reaktion im Reaktionsgefäß verbleibt, durch Umsetzung von Chlorobis(pentafluorethylphosphin) $[(C_2F_5)_2PCl]$ mit einem Überschuss von NO_2 bei 25°C. Die NMR-Spektren in dem angegebenen Literaturzitat stimmen jedoch nicht mit den Spektren des
- 25 Bis(pentafluorethyl)phosphinsäureanhydrids, einer destillierbaren Flüssigkeit, überein, welches nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhalten wird. Die Positionen der Signale im ^{19}F und ^{31}P NMR-Spektrum und deren Feinstruktur, die in T. Mahmood und J.M. Shreeve in Inorg. Chem. 1986, 25, 3128-3131 beschrieben sind, sind den entsprechenden Spektren der Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure ähnlicher. Spektren der
- 30

- 2 -

Bis(pentafluoreethyl)phosphinsäure sind beispielsweise in Beispiel 3 beschrieben. Die CF₂-Gruppe der Bis(pentafluoreethyl)phosphinsäure [(C₂F₅)₂P(O)OH] erzeugt im ¹⁹F NMR-Spektrum in deuteriertem Acetonitril ein einfaches Dublet bei -127.0 ppm mit einer Kopplungskonstante von ²J_{P,F} = 77 Hz. Die Position dieses Signals ist sehr ähnlich zu dem beschriebenen Signal von T. Mahmood und J.M. Shreeve, nämlich δCF₂ = -126.3 and ²J_{P,F} = 73 Hz in deuteriertem Dimethylsulfoxid.

Das ¹⁹F NMR-Spektrum des Bis(pentafluoreethyl)phosphinsäureanhydrids, wie in Beispiel 1 vollständig angegeben, ist völlig verschieden. Die Fluoratome in den CF₂-Gruppen im Bis(pentafluoreethyl)phosphinsäureanhydrid [(C₂F₅)₂P(O)OP(O)(C₂F₅)₂] sind spektroskopisch nicht gleich, sondern bilden ein CF_AF_B-System, welches zu zwei Doppeldoublets bei -122.0 und -127.0 ppm führt (ein sogenanntes ABX-Spinsystem), mit den Kopplungskonstanten ²J_{P,F(A)} = 90 Hz und ²J_{P,F(B)} = 107 Hz. Die ³¹P NMR-Spektren des Bis(pentafluoreethyl)phosphinsäureanhydrids des Beispiels 1 im Vergleich zum Anhydrid, wie bei T. Mahmood und J.M. Shreeve beschrieben, sind ebenfalls unterschiedlich: Beispiel 1 beschreibt ein komplexes Multiplet, während das Literaturzitat ein einfaches Pentett angibt. Die Zugänglichkeit dieser Verbindung aus der Reaktion dieses Literaturzitats ist daher nicht gegeben und diese Verbindung ist daher immer noch neu.

Spektren des Bis(pentafluoreethyl)phosphinsäureanhydrids, wie berichtet bei Mahmood et al:

²⁵ ¹⁹F: -81,4 s (CF₃), -126,3 d (J_{CF₂-P}) 73.24 Hz.
³¹P: -0.3. Pentett.

Rajendra P. Singh und J. M. Shreeve, Inorg. Chem. 2000, 39, 1787-1789 beschreiben Anhydride der Formel (R_F)₂P(O)OP(O)(R_F)₂ mit R_F = C₆F₁₃, C₇F₁₅ und C₈F₁₇ als Zwischenprodukte bei der Herstellung der korrespondierenden Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren durch Oxidation von (R_F)₂PI mit NO₂. Die als Zwischenprodukt angegebenen Anhydride werden

- 3 -

jedoch nicht isoliert, nicht analysiert und es liegt keine Charakterisierung mit physikalisch-chemischen Methoden vor. Die Zugänglichkeit dieser Verbindungen aus der Reaktion dieses Literaturzitats ist daher ebenfalls nicht gegeben und diese Verbindungen sind daher immer noch als neu
5 anzusehen.

Anhydride von Carbonsäuren und Alkylsulfonsäuren sind interessante Reagenzien für organische Synthesen. Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren und deren Derivate sind interessante Komponenten von protonenleitenden
10 Membranen oder sie sind beispielsweise geeignet als Katalysatoren in der organischen Chemie. Sie sind weiterhin geeignet für die Synthese von fluorhaltigen Tensiden oder zur weiteren Umsetzung zu den entsprechenden Säurechloriden, die wiederum geeignet sind für die
15 Synthese von neuen Materialien, beispielsweise von ionischen Flüssigkeiten.

Die bisher veröffentlichten Methoden zur Herstellung von Bis(perfluoralkyl)phosphinsäureanhydriden, wie zuvor beschrieben, führen nicht zu den gewünschten Produkten oder sind großtechnisch nicht
20 anwendbar. Es ist daher wünschenswert eine wirtschaftlich und großtechnisch umsetzbare Synthese dieser Verbindungen zur Verfügung zu haben, damit diese interessante Klasse der Bis(perfluoralkyl)phosphinsäureanhydride und deren Anwendungen untersucht werden kann.

25 Die Aufgabe der Erfindung ist daher ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Bis(perfluoralkyl)phosphinsäureanhydriden zu entwickeln, das den Anforderungen einer großtechnischen wirtschaftlichen Synthese gerecht wird.

30

- 4 -

Überraschenderweise wurde gefunden, dass die Bis(perfluoralkyl)phosphinsäure mit Phosphorpentaoxid umgesetzt werden kann und daraus die gewünschten Anhydride isoliert werden können.

5 In K. Moedritzer, J. of the American Chemical Society, 1961, 83, 4381-4384 wird beschrieben, dass Phosphinsäureanhydride nicht durch Dehydrierung der korrespondierenden Phosphinsäure hergestellt werden können.

G.M. Kosolapoff, R.M. Watson, J. of the American Chemical Society, 1951, 10 73, 5466-5467 beschreiben ein typisches Verfahren zur Herstellung von nicht-fluorierten Dialkylphosphinsäureanhydriden basierend auf der Umsetzung von Dialkylphosphinylchloriden $[(\text{Alk})_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}]$ mit den korrespondierenden Dialkylphosphinsäuren oder deren Estern $[(\text{Alk})_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ oder $(\text{Alk})_2\text{P}(\text{O})\text{OR}]$.

15 M. Fimke und H.-J. Kleiner, Liebigs Ann. Chem., 1974, 741-750, beschreiben die Dehydrierung von nicht-fluorierten Dialkylphosphinsäuren oder deren Salze oder Ester mit Phosgen (COCl_2) als Dehydrierungsmittel zur Herstellung von nicht-fluorierten Dialkylphosphinsäureanhydriden.

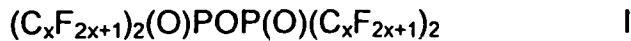
20 Der Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Bis(perfluoralkyl)phosphinsäureanhydriden durch Umsetzung einer Bis(perfluoralkyl)phosphinsäure mit Phosphorpentaoxid.

25 Unter Phosphorpentaoxid wird die chemische Verbindung P_2O_5 oder synonym P_4O_{10} verstanden.

Die erfindungsgemäß erhaltenen Verbindungen sind flüchtig und können durch Destillation von der Reaktionsmischung getrennt und gegebenenfalls 30 aufgereinigt werden.

- 5 -

Bevorzugt werden Bis(perfluoralkyl)phosphinsäureanhydride der Formel I hergestellt,



wobei

5 x 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 oder 12 bedeutet.

Es handelt sich um symmetrische Säureanhydride.

Die Ausgangsverbindungen, d.h. die Bis(perfluoralkyl)phosphinsäure,

10 insbesondere Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren der Formel II



wobei

15 x 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 oder 12 bedeutet, ist/sind kommerziell erhältlich oder nach gängigen Synthesemethoden herstellbar,

15 beispielsweise nach den Methoden, wie in den Offenlegungsschriften WO 03/087110 oder WO 2010/012359 beschrieben.

Besonders bevorzugt werden Verbindungen der Formel I hergestellt, in

denen x für 2, 3, 4 oder 5 steht, ganz besonders bevorzugt steht x für 2

20 oder 4.

Das Verfahren, wie zuvor beschrieben, findet bei Temperaturen von 20° bis 250°C statt, vorzugsweise bei Temperaturen von 60° bis 210°C. Die

Reaktivität der entsprechenden Bis(perfluoralkyl)phosphinsäure ist hierbei

25 zu berücksichtigen. Wie im experimentellen Teil besonders dargelegt, findet die Herstellung des Bis(nonafluorbutyl)phosphinsäureanhydrids bei 60°C in einem inerten Lösungsmittel (1,1,1,3,3-Pentafluorbutan) statt, wohingegen das Bis(pentafluorethyl)phosphinsäureanhydrid bei 210°C ohne Verwendung von Lösungsmitteln hergestellt wird. Die genaue
30 Reaktionstemperatur liegt im Ermessen des Fachmanns, der auf dem Gebiet der organischen Synthese arbeitet.

- 6 -

Das Verfahren kann lösungsmittelfrei oder in Anwesenheit von Lösungsmitteln durchgeführt werden. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Fluoralkane, Chloralkane oder Fluor-chloralkane, insbesondere 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan oder 1,1,2-Trichlortrifluorethan.

- 5 Bevorzugt wird ohne Lösungsmittel oder im Lösungsmittel 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan umgesetzt.

Die Umsetzung der Bis(perfluoralkyl)phosphinsäure mit Phosphorpentaoxid kann ohne Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden. Vorzugsweise

- 10 findet die Reaktion jedoch unter getrockneter Luft oder in einer Inertgasatmosphäre statt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind die Bis(perfluoralkyl)phosphinsäureanhydride der Formel I

- 15 $(C_xF_{2x+1})_2(O)POP(O)(C_xF_{2x+1})_2$ I
wobei
x 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 oder 12 bedeutet.

- 20 Bevorzugt steht x für 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 oder 12, besonders bevorzugt für 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8, ganz besonders bevorzugt für 2, 3, 4 oder 5 oder ganz besonders bevorzugt für 3, 4, 6 oder 12. Insbesondere steht x bevorzugt für 2 und 4, ganz besonders bevorzugt für 4.

- 25 Die Bis(perfluoralkylphosphinsäure)anhydride, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden können oder hergestellt werden, bevorzugt die Verbindungen der Formel I, wie zuvor beschrieben, wobei x 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 oder 12 bedeuten, eignen sich insbesondere als wasserentziehendes Mittel oder als Trockenmittel.

- 30 Weiterhin sind die Bis(perfluoralkyl)phosphinsäureanhydride, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden können oder hergestellt werden, bevorzugt die Verbindungen der Formel I, wie zuvor beschrieben,

- 7 -

wobei x 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 oder 12 bedeuten, ideale Ausgangsverbindungen zur Herstellung von anderen Derivaten der zugrunde liegenden Bis(perfluoralkyl)phosphinsäure oder von Salzen mit dem entsprechenden Bis(perfluoralkyl)phosphinat-Anion.

5

Bevorzugte Bis(perfluoralkyl)phosphinsäurederivate sind beispielsweise

- Bis(perfluoralkyl)phosphinsäurechloride, insbesondere der Formel III



10

wobei

x 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 oder 12 bedeutet,

- Bis(perfluoralkyl)phosphinsäurebromide, insbesondere der Formel IV



15

wobei

x 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 oder 12 bedeutet,

- Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuretrialkylsilylether, insbesondere der Formel

V

20



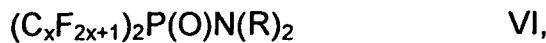
wobei

x 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 oder 12 bedeutet und

Alkyl eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen bedeutet,

25

- N,N-Dialkyl-bis(perfluoralkyl)phosphinylamine oder -amide, insbesondere der Formel VI,



wobei

30

x 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 oder 12 bedeutet und

R jeweils unabhängig voneinander H oder eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen bedeutet,

- Bis(perfluoralkyl)phosphinylcyanide, insbesondere der Formel VII



wobei

5 x 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 oder 12 bedeutet oder

- Bis(perfluoralkyl)phosphinyl-iso-thiocyanate, insbesondere der Formel

VIII



10 wobei

x 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 oder 12 bedeutet.

Die Reaktionsbedingungen dieser weiterführenden Derivatisierungen sind dem Fachmann hinlänglich bekannt. Ausführungsbeispiele werden bei den

15 Beispielen beschrieben.

Eine geradkettige (oder synonym dazu lineare) oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec.-Butyl oder tert-Butyl. Eine lineare oder verzweigte
20 Alkylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen umfasst die Ausführungsformen der linearen oder verzweigten Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen und beispielsweise n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl oder n-Dodecyl.

25 Bei der Derivatisierung entsteht als weiteres Produkt in der Regel neben den zuvor beschriebenen Derivaten, insbesondere den Verbindungen der Formel III bis VIII, ebenfalls die entsprechenden Bis(perfluoralkyl)phosphinate, wobei das Kation hier sowohl anorganisch als auch organisch sein kann.

30

Insbesondere entstehen bei der Derivatisierung Verbindungen der Formel IX

- 9 -

Kt [OP(O)(C_xF_{2x+1})₂] IX,

wobei

x 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 oder 12 bedeutet

und Kt ein anorganisches oder organisches Kation ist.

5

Das organische Kation für Kt wird beispielsweise ausgewählt aus Ammoniumkationen, Sulfoniumkationen, Phosphoniumkationen, Uroniumkationen, Thiouroniumkationen, Guanidiniumkationen oder heterozyklischen Kationen.

10

Anorganische Kationen für Kt werden beispielsweise ausgewählt aus Metallkation der Gruppen 1 bis 12 des Periodensystems, ausgewählt aus Alkalimetallkationen, Ag⁺, Mg²⁺, Cu⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Ca²⁺, Y⁺³, Yb⁺³, La⁺³, Sc⁺³, Ce⁺³, Nd⁺³, Tb⁺³, Sm⁺³ oder komplexe (Liganden enthaltende)

15 Metallkationen, die Seltenerd-, Übergangs- oder Edelmetalle wie Rhodium, Ruthenium, Iridium, Palladium, Platin, Osmium, Kobalt, Nickel, Eisen, Chrom, Molybdän, Wolfram, Vanadium, Titan, Zirconium, Hafnium, Thorium, Uran, Gold enthalten.

20 Die folgenden Ausführungsbeispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. Die Erfindung ist im gesamten beanspruchten Bereich entsprechend ausführbar. Ausgehend von den Beispielen lassen sich auch mögliche Varianten ableiten. Insbesondere sind die Merkmale und Bedingungen der in den Beispielen beschriebenen Reaktionen auch auf 25 andere, nicht im Detail aufgeführte, aber unter den Schutzbereich der Ansprüche fallende Reaktionen anwendbar.

Beispiele:

30 Die erhaltenen Stoffe werden Mittels Raman-Spektroskopie, Elementaranalyse und NMR- Spektroskopie charakterisiert. Die NMR-Spektren werden an Lösungen in deuterierten Aceton-D₆ an einem Bruker

- 10 -

Avance III Spektrometer mit Deuterium Lock gemessen. Die Messfrequenzen der verschiedenen Kerne sind: ^1H : 400,17 MHz, ^{19}F : 376,54 MHz, ^{11}B : 128,39 MHz, ^{31}P : 161,99 MHz und ^{13}C : 100,61 MHz. Die Referenzierung erfolgt mit externer Referenz: TMS für ^1H und ^{13}C Spektren; 5 CCl_3F – für ^{19}F und $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ – für ^{11}B Spektren.

Beispiel 1: Bis(pentafluorethyl)phosphinsäureanhydrid

16,8 g (118 mmol) Phosphorpentaoxid, P_2O_5 , werden mit 8,8 g (29,1 mmol) 10 Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$, versetzt und 6 Stunden unter Rückfluss bei 210 °C (Temperatur in Ölbad) erhitzt. Anschließend wird eine klare farblose Flüssigkeit im vermindernten Vakuum ($P = 100$ mbar) abdestilliert. Siedepunkt: 78 °C (100 mbar). Die Ausbeute von Bis(pentafluorethyl)phosphinsäureanhydrid, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2(\text{O})\text{POP}(\text{O})(\text{C}_2\text{F}_5)_2$, ist 15 7,2 g (84 %) bezogen auf die eingesetzte Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure.

NMR-Daten: externer Lock: Aceton-D₆; Referenzsubstanz: für ^1H und ^{13}C Spektren - TMS, für ^{19}F Spektren - CCl_3F und für ^{31}P Spektren - 85 % H_3PO_4 in D₂O):

20

^{31}P NMR Spektrum, δ , ppm: 3.2 m.

^{19}F NMR Spektrum, δ , ppm: -83,2 s (12F, 4CF₃); -122,0 d,d (4F_A, CF₂), $^2J_{P,F(A)} = 90$ Hz, $^2J_{F(A),F(B)} = 340$ Hz; -127,0 d,d (4F_B, CF₂), $^2J_{P,F(B)} = 107$ Hz, $^2J_{F(A),F(B)} = 340$ Hz.

25

^{13}C NMR Spektrum, δ , ppm: 111,3 t,d,q (4C, 4CF₂), $^1J_{F,C} = 286$ Hz, $^1J_{P,C} = 150$ Hz, $^2J_{F,C} = 43$ Hz; 117,9 q,t,d (4C, 4CF₃), $^1J_{F,C} = 286$ Hz, $^2J_{F,C} = 30$ Hz, $^2J_{P,C} = 23$ Hz.

30

Raman Spektrum für $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OP}(\text{O})(\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\tilde{\nu}$, cm⁻¹: 1356 s, 1224 m, 1166 m, 759 vs, 700 m, 638 s, 597, 541, 370 m, 280 s, 260 s, 253 s, 151 s.

- 11 -

IR_{ATR} für $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OP}(\text{O})(\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\tilde{\nu}$, cm^{-1} : 1354 w, 1339 w, 1305 s, 1219 vs, 1148 vs, 1001 s, 932 s, 760 m, 753 m, 628 m, 598 m, 567 m, 507 s, 468 w, 415 w.

- 5 Beispiel 2: Bis(nonafluorbutyl)phosphinsäureanhydrid
 7,0 g (14,0 mmol) Bis(perfluorbutyl)phosphinsäure, $(\text{C}_4\text{F}_9)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$, werden
 in 25 ml 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan gelöst, mit 7,9 g (55,7 mmol)
 Phosphorpentaoxid, P_2O_5 , versetzt und für 4 Tage zum Rückfluss bei 60 °C
 erhitzt. Nach fraktionierter Destillation werden 3,3 g
- 10 Bis(perfluorbutyl)phosphinsäureanhydrid als eine klare farblose Flüssigkeit
 erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 48 % bezogen auf die
 eingesetzte Bis(nonafluorbutyl)phosphinsäure.
 Siedepunkt: 77 °C (0.6 mbar).
- 15 NMR-Daten: externer Lock: D_2O ; Referenzsubstanz: für ^1H und ^{13}C
 Spektren - TMS, für ^{19}F Spektren - CCl_3F und für ^{31}P Spektren - 85 %
 H_3PO_4 in D_2O):
- 31P NMR Spektrum, δ , ppm: 2.4 m.
- 20 ^{19}F NMR Spektrum, δ , ppm: -83,3 s (12F, 4CF₃); -115,8 d,d (4F_A, CF₂)
 $^2J_{\text{P},\text{F(A)}} = 88 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{F(A)},\text{F(B)}} = 337 \text{ Hz}$; -119,7 d,d (4F_B, CF₂), $^2J_{\text{P},\text{F(B)}} = 107 \text{ Hz}$;
 -120,6 m (8F, 4CF₂); -127,6 s (8F, 4CF₂).
- Beispiel 3: Hydrolyse von Bis(pentafluorethyl)phosphinsäureanhydrid
 25 $(\text{C}_2\text{F}_5)_2(\text{O})\text{POP}(\text{O})(\text{C}_2\text{F}_5)_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 (\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$
 5,90 g (10,0 mmol) Bis(pentafluorethyl)phosphinsäureanhydrid,
 $(\text{C}_2\text{F}_5)_2(\text{O})\text{POP}(\text{O})(\text{C}_2\text{F}_5)_2$, werden bei 0 °C unter intensivem Rühren mit
 0,19 g (10,5 mmol) Wasser versetzt. Es werden 6,09 g einer klaren
 farblosen Flüssigkeit erhalten. Die Ausbeute von
 30 Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure ist quantitativ.

- 12 -

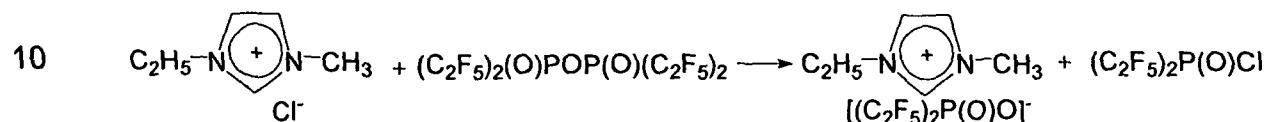
NMR-Daten (Lösungsmittel/Lock: CD₃CN; Referenzsubstanz: ¹⁹F CCl₃F,
³¹P 85 % H₃PO₄):

¹⁹F NMR Spektrum, δ, ppm: -82,1 s (6F, 2CF₃); -127,0 d (4F, 2CF₂), ²J_{P,F} = 77 Hz.

5 ³¹P NMR Spektrum, δ, ppm: -0,1 quin, ²J_{P,F} = 76 Hz.

Beispiel 4: Herstellung von Bis(pentafluoreethyl)phosphinsäurechlorid

A:



2,5 g (12,3 mmol) 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid, EMIM Cl, werden mit
6,1 g (10,4 mmol) Bis(pentafluoreethyl)phosphinsäureanhydrid,
15 (C₂F₅)₂(O)POP(O)(C₂F₅)₂, versetzt und 15 Minuten bei Raumtemperatur
gerührt. Nach anschließender Destillation (Siedepunkt: 86 °C) werden 2,9 g
Bis(pentafluoreethyl)phosphinsäurechlorid, (C₂F₅)₂P(O)Cl, erhalten, was
einer Ausbeute von 88 % entspricht.

20 Bis(pentafluoreethyl)phosphinsäurechlorid:

³¹P NMR Spektrum (Lösungsmittel: CD₃CN; Referenz Substanz: 85 % H₃PO₄), δ, ppm: 21,6 t,t ; ²J_{P,F} = 95 Hz, ²J_{P,F} = 98 Hz;

¹⁹F NMR Spektrum (Lösungsmittel: CD₃CN; Referenz Substanz: CCl₃F),
δ, ppm: -79,8 s (6F, 2CF₃); -118,2 d,d (2F_A, CF₂), ²J_{P,F(A)} = 92 Hz, ²J_{F(A),F(B)}
= 326 Hz; -122,4 d,d (2F_B, CF₂), ²J_{P,F(B)} = 100 Hz, ²J_{F(A),F(B)} = 325 Hz.

B:

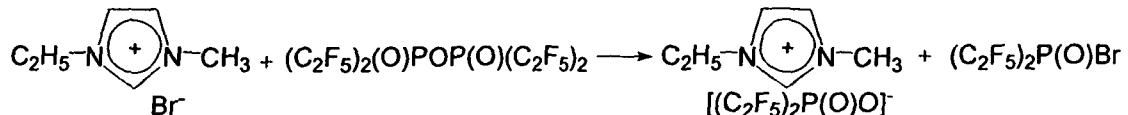


30 1,98 g (18,1 mmol) Tetramethylammoniumchlorid werden mit 11,1 g (18,9 mmol) Bis(pentafluoreethyl)phosphinsäureanhydrid, (C₂F₅)₂(O)POP(O)(C₂F₅)₂, versetzt. Das Reaktionsgemisch wird bei 190 °C

- 13 -

(Temperatur in Ölbad) unter Rückfluss 2 Stunden gerührt. Danach wird 5,73 g gebildetes Bis(pentafluorethyl)phosphinsäurechlorid, $(C_2F_5)_2P(O)Cl$, abkondensiert, was einer Ausbeute von 99 % entspricht.

5 Beispiel 5: Herstellung von Bis(pentafluorethyl)phosphinsäurebromid



10 3,2 g (16,7 mmol) 1-Ethyl-3-methylimidazolium-bromid werden mit 10,2 g (17,4 mmol) Bis(pentafluorethyl)phosphinsäureanhydrid, $(C_2F_5)_2(O)\text{POP}(O)(C_2F_5)_2$, versetzt und 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird zur Vervollständigung der Reaktion für 5 Minuten zum Rückfluss erhitzt. Nach anschließender Destillation (Siedepunkt: 97 °C) werden 5,3 g
 15 Bis(pentafluorethyl)phosphinsäurebromid, $(C_2F_5)_2\text{P}(O)\text{Br}$, erhalten, was einer Ausbeute von 87 % entspricht.

NMR-Daten von Bis(pentafluorethyl)phosphinsäurebromid (externer Lock:
 20 D_2O ; Referenzsubstanz für ^{19}F NMR Spektrum – CCl_3F , für ^{31}P NMR Spektren – 85 % H_3PO_4):
 ^{31}P NMR Spektrum, δ , ppm: 15,2 quin; $^2J_{\text{P},\text{F}} = 94$ Hz.
 ^{19}F NMR Spektrum, δ , ppm: -80,6 s (6F, 2CF_3); -117,4 d,d (2F, CF_2), $^2J_{\text{P},\text{F(A)}} = 93$ Hz, $^2J_{\text{F(A)},\text{F(B)}} = 322$ Hz; -122,8 d,d (2F, CF_2), $^2J_{\text{P},\text{F(B)}} = 96$ Hz, $^2J_{\text{F(A)},\text{F(B)}} = 322$ Hz.
 25

Beispiel 6: Herstellung von
 Bis(pentafluorethyl)phosphinsäuretrimethylsilylether
 A:
 30 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl} + (C_2F_5)_2(O)\text{POP}(O)(C_2F_5)_2 \longrightarrow (C_2F_5)_2\text{P}(O)\text{OSi}(\text{CH}_3)_3 + (C_2F_5)_2\text{P}(O)\text{Cl}$

- 14 -

- 4,72 g (8 mmol) Bis(pentafluorethyl)phosphinsäureanhydrid, $(C_2F_5)_2(O)POP(O)(C_2F_5)_2$, werden bei Raumtemperatur mit 4,91 g (45 mmol) Trimethylchlorsilan versetzt, 10 min gerührt und anschließend fraktioniert destilliert. Es werden 2,13 g Bis(pentafluorethyl)phosphinsäurechlorid und 2,81 g Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure-trimethylsilylether erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 83 bzw. 93 %.
- 5 Bis(peentafluorethyl)phosphinsäuretrimethylsilylether:
 ^{31}P NMR Spektrum (Lösungsmittel: CD_3CN ; Referenz Substanz: 85 % H_3PO_4), δ , ppm: -2,7 br.m;
- 10 ^{19}F NMR Spektrum (Lösungsmittel: CD_3CN ; Referenz Substanz: CCl_3F), δ , ppm: -81,1 br. s (6F, $2CF_3$); -125,4 br.m (4F, $2CF_2$)
 1H NMR Spektrum (Lösungsmittel: CD_3CN ; Referenz Substanz: TMS), δ , ppm: 0.45 br.s (9H, $3CH_3$).
- 15 B:
$$(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3 + (C_2F_5)_2(O)POP(O)(C_2F_5)_2 \longrightarrow 2 (C_2F_5)_2P(O)OSi(CH_3)_3$$
- 14,4 g (24,6 mmol) Bis(pentafluorethyl)phosphinsäureanhydrid, $(C_2F_5)_2(O)POP(O)(C_2F_5)_2$, werden mit 7,7 g (47,4 mmol)
- 20 Hexamethyldisiloxan, $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$, versetzt und 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nach fraktionierter Destillation unter Vakuum ($P = 8$ mbar) werden 15,0 g Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure-trimethylsilylether erhalten, was einer Ausbeute von 81 % entspricht.
Siedepunkt: 58 °C (8 mbar).
- 25 Beispiel 7: Herstellung von N,N-Dibutyl-bis(pentafluorethyl)phosphinylamid
1,21 g (2,1 mmol) Bis(pentafluorethyl)phosphinsäureanhydrid, $(C_2F_5)_2(O)POP(O)(C_2F_5)_2$, werden bei 0°C langsam mit 0,58 g (4,5 mmol) Dibutylamin, $(C_4H_9)_2NH$, versetzt und 15 Minuten gerührt. Nach
- 30 anschließender Vakuum-Destillation werden 0,65 g N,N-Dibutyl-bis(pentafluoroethyl)phosphinylamide, $(C_2F_5)_2P(O)N(C_4H_9)_2$ erhalten, was einer Ausbeute von 76% entspricht.

- 15 -

³¹P NMR Spektrum (Lösungsmittel: CD₃CN; Referenz Substanz: 85 % H₃PO₄), δ, ppm: 13,0 quin,quin; ²J_{P,F} = 76 Hz, ³J_{P,H} = 11 Hz.

¹⁹F NMR Spektrum (Lösungsmittel: CD₃CN; Referenz Substanz: CCl₃F),

5 δ, ppm: -81,4 s (6F, 2CF₃); -122,3 d (4F, 2CF₂), ²J_{P,F} = 75 Hz.

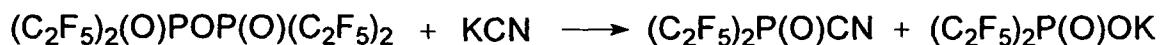
¹H NMR Spektrum (Lösungsmittel: CD₃CN; Referenz Substanz: TMS), δ,

ppm: 0,93 t (6H, 2CH₃), ³J_{H,H} = 7 Hz; 1,30 d,q (4H, 2CH₂), ³J_{H,H} = 7 Hz; 1,59

m (4H, 2CH₂); 3,21 m (4H, 2CH₂).

10 Beispiel 8: Herstellung von Bis(pentafluorethyl)phosphinylcyanid

A:



0,78 g (12,0 mmol) fein gemörserte Kaliumcyanid werden in 24,4 g Sulfolan

15 vorgelegt und bei 90 °C über eine Stunde im Vakuum gerührt und von flüchtigen Bestandteilen befreit. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches auf 40 °C werden 6,68 g (11,4 mmol)

Bis(pentafluorethyl)phosphinsäureanhydrid, (C₂F₅)₂(O)POP(O)(C₂F₅)₂, zugegeben, auf 55 °C erwärmt und weitere 3,5 Stunden gerührt.

20 Anschließend werden 3,15 g eines Gemisches bestehend aus

Bis(pentafluorethyl)phosphinsäureanhydrid und

Bis(pentafluorethyl)phosphinsäurecyanid, (C₂F₅)₂P(O)CN, im molaren Verhältnis 1:9 abkondensiert. Nach einer fraktionierten Destillation dieses Gemisches werden 2,1 g Bis(pentafluorethyl)phosphinsäurecyanid mit

25 einem Siedepunkt von 72 °C erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 59 % (bezogen auf das Anhydrid).

NMR-Daten von Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure-cyanid (externer Lock:

D₂O; Referenzsubstanz für ¹⁹F NMR Spektrum – CCl₃F, für ³¹P NMR

30 Spektrum – 85 % H₃PO₄):

³¹P NMR Spektrum, δ, ppm: -13,9 t,t ; ²J_{P,F} = 90 Hz, ²J_{P,F} = 101 Hz.

- 16 -

¹⁹F NMR Spektrum, δ, ppm: -81,0 s (6F, 2CF₃); -119,1 d,d (2F, CF₂), ²J_{P,F(A)} = 90 Hz, ²J_{F(A),F(B)} = 333 Hz; -125,6 d,d (2F_B, CF₂), ²J_{P,F(B)} = 101 Hz, ²J_{F(A),F(B)} = 333 Hz.

Raman Spektrum für (C₂F₅)₂P(O)CN, ν, cm⁻¹: 2204 vs, 1337 s, 1300 s,

5 1226 m, 1133 m, 995 w, 757 vs, 672 w, 634 m, 592 w, 542 w, 468 w, 369 m, 328 m, 281 s, 257 s, 198 w, 144 s, 109 s.

IR (ATR) für (C₂F₅)₂P(O)CN, ν, cm⁻¹: 2202 s, 1354 w, 1295 vs, 1218 vs, 1143 vs, 993 s, 758 s, 713 m, 674 s, 564 s, 506 s, 490 s, 423w.

10 B:

0,97 g (14,9 mmol) fein gemörsertes Kaliumcyanid werden in 19,4 g Sulfolan vorgelegt und bei 60 °C über Nacht im Vakuum gerührt und von flüchtigen Bestandteilen befreit. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches auf 30 °C werden 12,43 g (21,2 mmol)

15 Bis(pentafluorethyl)phosphinsäureanhydrid, (C₂F₅)₂(O)POP(O)(C₂F₅)₂, zugegeben und 24 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum in einen auf -196 °C gekühlten Kolben kondensiert. 7,7 g des abkondensierten Gemisches, das aus Bis(pentafluorethyl)phosphinsäureanhydrid und

20 Bis(pentafluorethyl)phosphin-säure-cyanid im molaren Verhältnis 2:3 besteht, werden auf -40 °C erwärmt und in ein auf -196 °C gekühltes Vorratsgefäß 3,4 g Bis(pentafluorethyl)phosphinsäurecyanid, (C₂F₅)₂P(O)CN im Vakuum überkondensiert. Dies entspricht einer Ausbeute von 73 % (bezogen auf das eingesetzte Kaliumcyanid).

25

Beispiel 9: Herstellung von Bis(pentafluorethyl)phosphinyl-iso-thiocyanat (C₂F₅)₂(O)POP(O)(C₂F₅)₂ + KSCN → (C₂F₅)₂P(O)NCS + (C₂F₅)₂P(O)OK

30 1,02 g (10,5 mmol) fein gemörsertes Kaliumthiocyanat, KSCN werden in 19,6 g Sulfolan vorgelegt, gerührt und bei 40 °C über Nacht im Vakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit. Nach Abkühlen der Lösung auf 40 °C werden 6,38 g (11,4 mmol) Bis(pentafluorethyl)phosphinsäureanhydrid,

- 17 -

(C₂F₅)₂(O)POP(O)(C₂F₅)₂, zugegeben und bei 70 °C eine Stunde gerührt.
Nach Abkondensieren flüchtiger Komponenten in einen auf -196 °C
gekühlten Kolben und anschließender fraktionierten Destillation werden
3,39 g einer klaren farblosen Flüssigkeit - Bis(pentafluorethyl)phosphinyl-
5 iso-thiocyanat - mit einem Siedepunkt von 120 °C erhalten. Dies entspricht
einer Ausbeute von 94 % (bezogen auf das eingesetzte Anhydrid).

NMR-Daten von Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure-cyanid (externer Lock:
D₂O; Referenzsubstanz für ¹⁹F NMR Spektrum – CCl₃F, für ³¹P NMR
10 Spektrum – 85 % H₃PO₄):

³¹P NMR Spektrum, δ, ppm: -12,2 t,t ; ²J_{P,F} = 99 Hz, ²J_{P,F} = 84 Hz.
¹⁹F NMR Spektrum, δ, ppm: -81,7 s (6F, 2CF₃); -122,1 d,d (2F, CF₂), ²J_{P,FA}
= 85 Hz, ²J_{FA,FB} = 334 Hz; -126,0 d,d (2F_B, CF₂), ²J_{P,FB} = 100 Hz, ²J_{FA,FB} =
15 332 Hz.
Raman Spektrum für (C₂F₅)₂P(O)NCS, $\tilde{\nu}$, cm⁻¹: 1971 vw, 1332 s, 1303 s,
1227 m, 1156 m, 1088 m, 983 w, 755vs, 655 w; 634 m, 541 w, 442 w, 414
s, 366 m, 330 m, 265 s, 163 m, 144 m.
IR (ATR) für (C₂F₅)₂P(O)NCS, $\tilde{\nu}$, cm⁻¹: 1946 vs, 1294 s, 1217 vs, 1148 vs,
20 995 m, 928 m, 758 m., 622 w, 596 w, 562 m, 499 s.

25

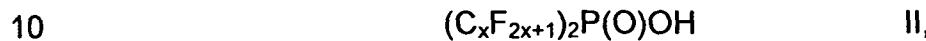
30

Patentansprüche**1. Verfahren zur Herstellung von**

5 Bis(perfluoralkyl)phosphinsäureanhydriden durch Umsetzung einer Bis(perfluoralkyl)phosphinsäure mit Phosphorpentaoxid.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die

Bis(perfluoralkyl)phosphinsäure der Formel II entspricht



wobei

x 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 oder 12 bedeutet.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die

15 Reaktion bei Temperaturen von 20° bis 250°C stattfindet.

4. Verbindungen der Formel I

wobei

20 x 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 oder 12 bedeutet.

5. Verwendung von Verbindungen der Formel I

wobei

25 x 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 oder 12 bedeutet

als wasserentziehendes Mittel oder als Trockenmittel.

6. Verwendung von Verbindungen der Formel I

wobei

30 x 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 oder 12 bedeutet,

- 19 -

zur Herstellung von Salzen mit Bis(perfluoralkyl)phosphinatanionen oder
Bis(perfluoralkyl)phosphinsäurederivaten.

5

10

15

20

25

30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/002843

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER	INV. C07F9/30	C07F9/32	C07F9/34	C07F9/44	C07F9/53
	B01D53/28				

ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07F 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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	MAHMOOD T ET AL: "New perfluoroalkylphosphonic and bis(perfluoroalkyl)phosphinic acids and their precursors", INORGANIC CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, EASTON, US, vol. 25, 1 January 1986 (1986-01-01), pages 3128-3131, XP002221561, ISSN: 0020-1669, DOI: 10.1021/IC00238A006 cited in the application compound II page 3129, column 1, line 14 - line 17 -----	4-6
A	-----	1-3



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	Date of mailing of the international search report
26 September 2012	08/10/2012

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Eberhard, Michael

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2012/002843

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES	INV. C07F9/30	C07F9/32	C07F9/34	C07F9/44	C07F9/53
	B01D53/28				

ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte 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, CHEM ABS Data, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	MAHMOOD T ET AL: "New perfluoroalkylphosphonic and bis(perfluoroalkyl)phosphinic acids and their precursors", INORGANIC CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, EASTON, US, Bd. 25, 1. Januar 1986 (1986-01-01), Seiten 3128-3131, XP002221561, ISSN: 0020-1669, DOI: 10.1021/IC00238A006 in der Anmeldung erwähnt	4-6
A	Verbindung II Seite 3129, Spalte 1, Zeile 14 - Zeile 17 -----	1-3

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

26. September 2012

08/10/2012

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Eberhard, Michael