

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2012-508199

(P2012-508199A)

(43) 公表日 平成24年4月5日(2012. 4. 5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07F 9/30 (2006.01)	C O 7 F 9/30	4 H O 2 8
C07F 9/32 (2006.01)	C O 7 F 9/32	4 H O 3 9
C09K 21/12 (2006.01)	C O 9 K 21/12	4 H O 5 0
C07B 61/00 (2006.01)	C O 7 B 61/00 3 0 0	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 50 頁)

(21) 出願番号	特願2011-535020 (P2011-535020)	(71) 出願人	398056207 クラリアント・ファイナンス・（ビーブイ アイ）・リミテッド イギリス領ヴァージン諸島、トートーラ、 ロード・タウン、ウィックハムズ・ケイ、 シトコ ビルディング（番地なし）
(86) (22) 出願日	平成21年10月6日 (2009. 10. 6)	(74) 代理人	100069556 弁理士 江崎 光史
(85) 翻訳文提出日	平成23年6月14日 (2011. 6. 14)	(74) 代理人	100111486 弁理士 鍛冶澤 實
(86) 国際出願番号	PCT/EP2009/007134	(74) 代理人	100139527 弁理士 上西 克礼
(87) 国際公開番号	W02010/051894	(74) 代理人	100164781 弁理士 虎山 一郎
(87) 国際公開日	平成22年5月14日 (2010. 5. 14)		
(31) 優先権主張番号	102008056339.0		
(32) 優先日	平成20年11月7日 (2008. 11. 7)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

最終頁に続く

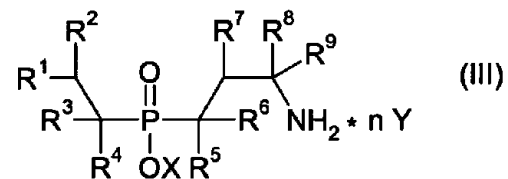
(54) 【発明の名称】モノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸類、そのエステル類および塩類の製造方法、ならびにこれらの使用。

(57) 【要約】

モノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸類、そのエステル類および塩類の製造方法、ならびにこれらの使用。

本発明は以下：

a) ホスフィン酸源 (I) を、触媒Aの存在下でオレフィン類 (I V) と反応させてアルキル亜ホスホン酸、その塩もしくはエステル (I I) とすること、
b) そのようにして得られたアルキル亜ホスホン酸、その塩もしくはエステル (I I) を、触媒Bの存在下で式 (V) のアリルアミン (V) と反応させて、モノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸誘導体 (I I I) とすることを特徴とし、式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 は同一であるかまたは異なっており、そして互いに独立してH、 C_1-C_{18} -アルキル、 C_6-C_{18} -アリール、 C_6-C_{18} -アラルキル、 C_6-C_{18} -アルキル-アリールを表し、そしてXはH、 C_1-C_{18} -アルキル、 C_6-C_{18} -アリール、 C_6-C_{18} -アラルキル、 C_6-C_{18} -アルキル-アリール、Mg、Ca、Al、Sb、Sn、G



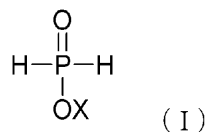
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下：

a) ホスフィン酸源 (I)

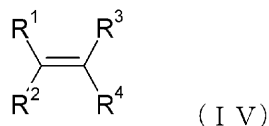
【化 1】



を、触媒 A の存在下でオレフィン類 (IV)

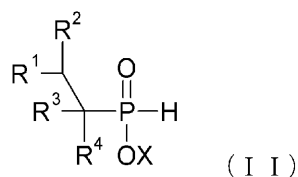
10

【化 2】



と反応させてアルキル亜ホスホン酸、その塩もしくはエステル (II)

【化 3】

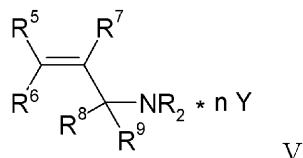


20

とすること、

b) そのようにして得られたアルキル亜ホスホン酸、その塩もしくはエステル (II) を、触媒 B の存在下で式 (V)

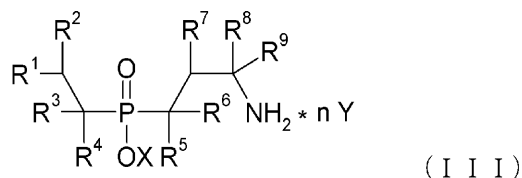
【化 4】



30

のアリルアミン (V) と反応させて、モノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸誘導体 (III)

【化 5】



とすることを特徴とし、式中、

40

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 は同一であるかまたは異なり、そして互いに独立して H、 C_{1-18} -アルキル、 C_6-C_{18} -アリール、 C_6-C_{18} -アラールキル、 C_6-C_{18} -アルキル-アリール、CN、CHO、OC(O)CH₂CN、CH(OH)C₂H₅、CH₂CH(OH)CH₃、9-アントラセン、2-ピロリドン、(CH₂)_mOH、(CH₂)_mNH₂、(CH₂)_mNCS、(CH₂)_mNC(S)NH₂、(CH₂)_mSH、(CH₂)_mS-2-チアゾリン、(CH₂)_mSiMe₃、C(O)R¹⁰、(CH₂)_mC(O)R¹⁰、CH=CH-R¹⁰、CH=CH-C(O)R¹⁰ を表し、R¹⁰ は C_{1-8} -アルキルまたは C_6-C_{18} -アリールであり、そして m は 0~10 の整数を表し、そして X は C_{1-18} -アルキル、 C_6-C_{18} -アリール、 C_6-C_{18} -アラールキル、 C_6-C_{18} -アルキル

50

-アリール、 $(\text{CH}_2)_k\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $(\text{CH}_2)_k\text{O}(\text{CH}_2)_k\text{H}$ 、 $(\text{CH}_2)_k-\text{CH}(\text{OH})-(\text{CH}_2)_k\text{H}$ 、 $(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_k\text{H}$ 、 $(\text{CH}_2-\text{C}[\text{CH}_3]\text{HO})_k\text{H}$ 、 $(\text{CH}_2-\text{C}[\text{CH}_3]\text{HO})_k(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_k\text{H}$ 、 $(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_k(\text{CH}_2-\text{C}[\text{CH}_3]\text{HO})\text{H}$ 、 $(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_k$ -アルキル、 $(\text{CH}_2-\text{C}[\text{CH}_3]\text{HO})_k$ -アルキル、 $(\text{CH}_2-\text{C}[\text{CH}_3]\text{HO})_k(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_k$ -アルキル、 $(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_k(\text{CH}_2-\text{C}[\text{CH}_3]\text{HO})$ -アルキル、 $(\text{CH}_2)_k-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_k\text{H}$ 、 $(\text{CH}_2)_k\text{NH}_2$ 、 $(\text{CH}_2)_k\text{N}[(\text{CH}_2)_k\text{H}]_2$ (k は0~10の整数である)であり、および/またはMg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Fe、Zr、Zn、Ce、Bi、Sr、Mn、Cu、Ni、Li、Na、K、Hおよび/またはプロトン化窒素塩基であり、そしてYは鉱酸、カルボン酸、ルイス酸または有機酸であり、 n は0~4の整数または分数を表し、そして触媒Aは遷移金属および/または遷移金属化合物、および/または遷移金属および/または遷移金属化合物および少なくとも1つの配位子からなる触媒系であり、そして触媒Bは、ペルオキシド形成化合物および/またはペルオキシ化合物および/またはアゾ化合物である、
 モノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸類、-エステル類、-塩類の製造方法。

10

【請求項2】

段階b)の後に得られるモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸、その塩もしくはエステル(III)を引き続き、段階d)において、Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Fe、Zr、Zn、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na、Kの金属化合物および/またはプロトン化窒素塩基と反応させて、これらの金属および/または窒素化合物の対応するモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸塩(III)とすることを特徴とする、請求項1記載の方法。

20

【請求項3】

段階a)後に得られるアルキル亜ホスホン酸、その塩もしくはエステル(II)、および/または段階b)後に得られるモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸、その塩もしくはエステル(III)、および/またはそれらからそれぞれ得られた反応溶液を、アルキレンオキシドあるいはアルコールM-OHおよび/またはM'-OHを用いてエステル化し、そして、それぞれ得られたアルキル亜ホスホン酸エステル(II)および/またはモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸エステル(III)をさらなる反応段階b)またはc)に付すことを特徴とする、請求項1記載の方法。

30

【請求項4】

基 C_6-C_{18} -アリール、 C_6-C_{18} -アラールキルおよび C_6-C_{18} -アルキル-アリールが、 SO_3X_2 、 $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ 、OH、 CH_2OH 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{X}_2$ 、 PO_3X_2 、 NH_2 、 NO_2 、 OCH_3 、SHおよび/または $\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$ で置換されていることを特徴とする、請求項1~3のいずれか1つに記載の方法。

【請求項5】

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 が同一であるかまたは異なっており、そして互いに独立して、H、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 -ブチルおよび/またはフェニルを表すことを特徴とする、請求項1~4のいずれか1つに記載の方法。

40

【請求項6】

XがH、Ca、Mg、Al、Zn、Ti、Fe、Ce、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、フェニル、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチルグリコール、ペンチルグリコール、ヘキシルグリコール、アリールおよび/またはグリセロールであることを特徴とする、請求項1~5のいずれか1つに記載の方法。

【請求項7】

前記遷移金属および/または遷移金属化合物が、第7および8亜族のものであることを特徴とする、請求項1~6のいずれか1つに記載の方法。

50

【請求項 8】

前記遷移金属および／または遷移金属化合物が、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金および／またはルテニウムであることを特徴とする、請求項 1～7 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 9】

触媒 B が、過酸化水素、過酸化ナトリウム、過酸化リチウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、ペルオキシ二硫酸ナトリウム、ペルオキシホウ酸カリウム、過酢酸、過酸化ベンゾイル、ジ-*tert*-ブチルペルオキシドおよび／またはペルオキシ二硫酸、および／またはアゾジイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)-ジヒドロクロリドおよび／または2, 2'-アゾビス(N, N'-ジメチレン-イソブチルアミジン)ジヒドロクロリドであることを特徴とする、請求項 1～8 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 10】

アリルアミン(V)が、アリルアミン、N-メチルアリルアミン、N, N-ジメチルアリルアミン、N-(トリメチルシリル)アリルアミン、N-アリルアニリン、N-メチル-N-アリルアニリン、N-メチルアリルアニリン、1, 1-ジメチルアリルアミン、2-メチルアリルアミン、3-フェニルアリルアミン、アリルシクロヘキシルアミン、ジアリルアミン、ジアリルメチルアミン、トリアリルアミン、および／またはこれらの鉱酸、カルボン酸、ルイス酸、有機酸またはこれらの酸の混合物との塩であることを特徴とする、請求項 1～9 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 11】

一般式 $M-OH$ のアルコールが、 $C_1 \sim C_{18}$ の炭素鎖長を有する一価有機アルコールであり、一般式 $M'-OH$ のアルコールが、 $C_1 \sim C_{18}$ の炭素鎖長を有する多価有機アルコールであることを特徴とする、請求項 1～10 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 12】

請求項 1～11 のいずれか 1 つに従って製造されたモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸、一エステルおよび一塩の、さらなる合成のための中間物質としての、バインダーとしての、エポキシ樹脂、ポリウレタンおよび不飽和ポリエステル樹脂の硬化の際の架橋剤または促進剤としての、ポリマー安定剤としての、植物保護剤としての、ヒト及び動物のための治療薬としてのまたは治療薬中の助剤としての、金属イオン封鎖剤としての、鉱油添加剤としての、腐食防止剤としての、洗剤及び洗浄剤の用途での、およびエレクトロニクスの用途での使用。

【請求項 13】

請求項 1～11 のいずれか 1 つに従って製造されたモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸、一塩および一エステルの、難燃剤としての、特にクリアコート及び発泡塗料(Intumeszenzbeschichtungen)用の難燃剤、木材及び他のセルロース含有材料のための難燃剤としての、ポリマー用の反応型及び／または非反応型難燃剤としての、難燃性ポリマー成形材料の製造のための、難燃性ポリマー成形体の製造のための、及び／または含浸によるポリエステルの難燃性加工及びセルロース純紡または混紡織布の難燃性加工のための、使用。

【請求項 14】

請求項 1～11 のいずれか 1 つに従って製造されたモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸、一塩または一エステルを 0.5～45 重量%、熱可塑性もしくは熱硬化性ポリマーまたはこれらの混合物を 0.5～95 重量%、添加剤を 0～55 重量%、及びフィラーもしくは強化材を 0～55 重量%の割合で含み、この際、これらの成分の合計が 100 重量%である、難燃性熱可塑性もしくは熱硬化性ポリマー成形材料。

【請求項 15】

請求項 1～11 のいずれか 1 つに従って製造されたモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸、一塩または一エステルを 0.5～45 重量%、熱可塑性もしくは熱硬化性ポリマーまたはこれらの混合物を 0.5～95 重量%、添加剤を 0～55 重量%、及びフィラー

10

20

30

40

50

もしくは強化材を 0 ～ 55 重量 % の割合で含み、この際、これらの成分の合計が 100 重量 % である、難燃性熱可塑性もしくは熱硬化性ポリマー成形体、ポリマーフィルム、ポリマーフィラメント及びポリマー繊維。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、モノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸類、そのエステル類および塩類の製造方法、ならびにこれらの使用に関する。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0002】

これまで、経済的におよび大規模に利用可能であり、そして特に高い空時収率 (R a u m - / Z e i t a u s b e u t e) を可能にする、モノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸類、一エステル類、一塩類の製造方法は存在しない。また、出発物質として面倒なハロゲン化合物なしでも十分に有効である方法、そしてさらに、最終生成物を容易に得ることができるかもしくは単離することができるか、あるいは、所期の反応条件下 (例えばエステル交換のような) でも特異的かつ所望するように製造できる方法もまた存在しない。

【課題を解決するための手段】

【0003】

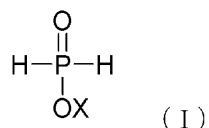
従って、本発明は以下：

20

a) ホスフィン酸源 (I)

【0004】

【化 1】



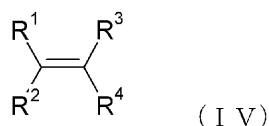
【0005】

を、触媒 A の存在下でオレフィン類 (IV)

【0006】

30

【化 2】



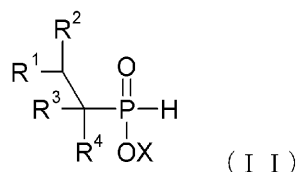
【0007】

と反応させてアルキル亜ホスホン酸、その塩もしくはエステル (II)

【0008】

【化 3】

40



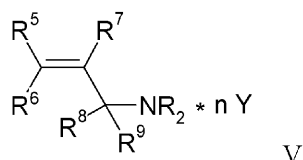
【0009】

とすること、

b) そのようにして得られたアルキル亜ホスホン酸、その塩もしくはエステル (II) を、触媒 B の存在下で式 (V)

【0010】

【化 4】



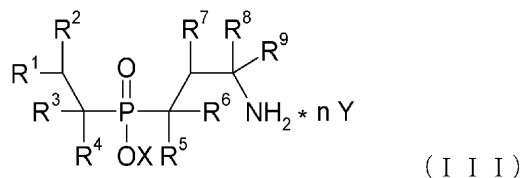
【0011】

のアリルアミン（V）と反応させて、モノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸誘導体（
I I I）

【0012】

10

【化 5】



【0013】

とすることを特徴とし、式中、

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 は同一であるかまたは異なっており、そして互いに独立してH、 $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ -アルキル、 $\text{C}_6 - \text{C}_{18}$ -アリール、 $\text{C}_6 - \text{C}_{18}$ -アラキル、 $\text{C}_6 - \text{C}_{18}$ -アルキル-アリール、CN、CHO、OC(O)CH₂CN、CH(OH)C₂H₅、CH₂CH(OH)CH₃、9-アントラセン、2-ピロリドン、(CH₂)_mOH、(CH₂)_mNH₂、(CH₂)_mNCS、(CH₂)_mNC(S)NH₂、(CH₂)_mSH、(CH₂)_mS-2-チアゾリン、(CH₂)_mSiMe₃、C(O)R¹⁰、(CH₂)_mC(O)R¹⁰、CH=CH-R¹⁰、CH=CH-C(O)R¹⁰を表し、R¹⁰はC₁-C₈-アルキルまたはC₆-C₁₈-アリールであり、そしてmは0~10の整数を表し、そしてXはC₁-C₁₈-アルキル、C₆-C₁₈-アリール、C₆-C₁₈-アラキル、C₆-C₁₈-アルキル-アリール、(CH₂)_kOH、CH₂-CHOH-CH₂OH、(CH₂)_kO(CH₂)_kH、(CH₂)_k-CH(OH)-(CH₂)_kH、(CH₂-CH₂O)_kH、(CH₂-C[CH₃]HO)_kH、(CH₂-C[CH₃]HO)_k(CH₂-CH₂O)_kH、(CH₂-CH₂O)_k(CH₂-C[CH₃]HO)H、(CH₂-CH₂O)_k-アルキル、(CH₂-C[CH₃]HO)_k-アルキル、(CH₂-C[CH₃]HO)_k(CH₂-CH₂O)_k-アルキル、(CH₂-CH₂O)_k(CH₂-C[CH₃]HO)O-アルキル、(CH₂)_k-CH=CH(CH₂)_kH、(CH₂)_kNH₂、(CH₂)_kN[(CH₂)_kH]₂（kは0~10の整数である）であり、および/またはMg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Fe、Zr、Zn、Ce、Bi、Sr、Mn、Cu、Ni、Li、Na、K、Hおよび/またはプロトン化窒素塩基であり、そしてYは鉱酸、カルボン酸、ルイス酸または有機酸であり、nは0~4の整数または分数を表し、そして触媒Aは遷移金属および/または遷移金属化合物、および/または遷移金属および/または遷移金属化合物および少なくとも1つの配位子からなる触媒系であり、そして触媒Bは、ペルオキシド形成化合物および/またはペルオキシ化合物および/またはアゾ化合物である、

20

30

40

モノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸類、エステル類、塩類の製造方法に関する。

【0014】

好ましくは、段階b)の後に得られるモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸、その塩もしくはエステル（I I I）を引き続き、段階c)において、Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Fe、Zr、Zn、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na、Kの金属化合物および/またはプロトン化窒素塩基と反応させて、これらの金属および/または

50

窒素化合物の対応するモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸塩 (I I I) とする。

【0015】

好ましくは、段階 a) 後に得られるアルキル亜ホスホン酸、その塩もしくはエステル (I I)、および／または段階 b) 後に得られるモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸、その塩もしくはエステル (I I I)、および／またはそれらからそれぞれ得られた反応溶液を、アルキレンオキシドあるいはアルコール $M-OH$ および／または $M'-OH$ を用いてエステル化し、そして、それぞれ得られたアルキル亜ホスホン酸エステル (I I) および／またはモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸エステル (I I I) をさらなる反応段階 b) または c) に付す。

【0016】

好ましくは、基 C_6-C_{18} -アリール、 C_6-C_{18} -アラルキルおよび C_6-C_{18} -アルキル-アリールは、 SO_3X_2 、 $-C(O)CH_3$ 、 OH 、 CH_2OH 、 $CH_3SO_3X_2$ 、 PO_3X_2 、 NH_2 、 NO_2 、 OCH_3 、 SH および／または $OC(O)CH_3$ で置換されている。

【0017】

好ましくは、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 は同一であるかまたは異なっており、そして互いに独立して、 H 、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、 $tert$ -ブチルおよび／またはフェニルを表す。

【0018】

好ましくは、 X は H 、 Ca 、 Mg 、 Al 、 Zn 、 Ti 、 Fe 、 Ce 、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、フェニル、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチルグリコール、ペンチルグリコール、ヘキシルグリコール、アリールおよび／またはグリセロールである。

【0019】

好ましくは、 $m = 1 \sim 10$ であり、そして $k = 2 \sim 10$ である。

【0020】

好ましくは、 Y は塩酸、硫酸、硝酸またはリン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、乳酸、パルミチン酸、ステアリン酸、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、酒石酸、クエン酸、アスコルビン酸、トリメチルボラン、トリエチルボラン、トリブチルボラン、トリフェニルボランである。

【0021】

好ましくは、 n は 0 、 $1/4$ 、 $1/3$ 、 $1/2$ 、 1 、 2 、 3 および 4 である。

【0022】

好ましくは、触媒系 A はそれぞれ、遷移金属および／または遷移金属化合物ならびに少なくとも 1 つの配位子の反応により形成される。

【0023】

好ましくは、前記遷移金属および／または遷移金属化合物は、第 7 および 8 亜族のものである。

【0024】

好ましくは、前記遷移金属および／または遷移金属化合物は、ロジウム、ルテニウム、ニッケル、パラジウム、白金である。

【0025】

好ましい触媒 B は、過酸化水素、過酸化ナトリウム、過酸化リチウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、ペルオキシ二硫酸ナトリウム、ペルオキシホウ酸カリウム、過酢酸、過酸化ベンゾイル、ジ- $tert$ -ブチルペルオキシドおよび／またはペルオキシ二硫酸、および／またはアゾジイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス (2-アミジノプロパン)-ジヒドロクロリドおよび／または 2, 2'-アゾビス (N , N' -ジメチレン-イソブチルアミジン) ジヒドロクロリドである。

【0026】

好ましくは、アリルアミン類 (V) は、アリルアミン、 N -メチルアリルアミン、 N ,

10

20

30

40

50

N-ジメチルアリルアミン、N-(トリメチルシリル)アリルアミン、N-アリルアニリン、N-メチル-N-アリルアニリン、N-メチルアリルアニリン、1,1-ジメチルアリルアミン、2-メチルアリルアミン、3-フェニルアリルアミン、アリルシクロヘキシルアミン、ジアリルアミン、ジアリルメチルアミン、トリアリルアミン、および／またはこれらの鉱酸、カルボン酸、ルイス酸、有機酸またはこれらの酸の混合物との塩である。

【0027】

好ましくは、一般式M-OHのアルコールは、C₁～C₁₈の炭素鎖長を有する飽和および不飽和の直鎖状もしくは分岐状一価有機アルコールであり、一般式M'-OHのアルコールは、C₁～C₁₈の炭素鎖長を有する飽和および不飽和の直鎖状もしくは分岐状多価有機アルコールである。

10

【0028】

本発明はまた、請求項1～11の1つまたは2つ以上に従って製造されたモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸、一エステルおよび一塩の、さらなる合成のための中間物質としての、バインダーとしての、エポキシ樹脂、ポリウレタンおよび不飽和ポリエステル樹脂の硬化の際の架橋剤または促進剤としての、ポリマー安定剤としての、植物保護剤としての、ヒト及び動物のための治療薬としてのまたは治療薬中の助剤としての、金属イオン封鎖剤としての、鉱油添加剤としての、腐食防止剤としての、洗剤及び洗浄剤の用途での、およびエレクトロニクスの用途での使用に関する。

【0029】

加えて、本発明は、請求項1～11の1つまたは2つ以上に従って製造されたモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸、一塩および一エステルの、難燃剤としての、特にクリアコート及び発泡塗料(Intumeszenzbeschichtungen)用の難燃剤、木材及び他のセルロース含有材料のための難燃剤としての、ポリマー用の反応型及び／または非反応型難燃剤としての、難燃性ポリマー成形材料の製造のための、難燃性ポリマー成形体の製造のための、及び／または含浸によるポリエステルの難燃性加工及びセルロース純紡または混紡織布の難燃性加工のための、使用に関する。

20

【0030】

本発明はまた、請求項1～11の1つまたは2つ以上に従って製造されたモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸、一塩または一エステルを0.5～45重量%、熱可塑性もしくは熱硬化性ポリマーまたはこれらの混合物を0.5～95重量%、添加剤を0～55重量%、及びフィラーもしくは強化材を0～55重量%の割合で含み、この際、これらの成分の合計は100重量%である、難燃性熱可塑性もしくは熱硬化性ポリマー成形材料にも関する。

30

【0031】

最後に、本発明は、請求項1～11の1つまたは2つ以上に従って製造されたモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸、一塩または一エステルを0.5～45重量%、熱可塑性もしくは熱硬化性ポリマーまたはこれらの混合物を0.5～95重量%、添加剤を0～55重量%、及びフィラーもしくは強化材を0～55重量%の割合で含み、この際、これらの成分の合計は100重量%である、難燃性熱可塑性もしくは熱硬化性ポリマー成形体、ポリマーフィルム、ポリマーフィラメント及びポリマー繊維に関する。

40

【0032】

上記の反応は全て、段階的に実施することもでき；同様に、様々な工程段階では、各々得られた反応溶液を使用することもできる。

【0033】

段階c)後のモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸(III)がエステルを含む場合、好ましくは、遊離モノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸またはその塩を得るために酸性もしくは塩基性加水分解を実施することができる。

【0034】

好ましくは、製造されるべき目的化合物、すなわち、モノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸は、3-(エチルヒドロキシホスフィニル)-1-アミノプロパン、3-(プロ

50

ビルヒドロキシホスフィニル) - 1 - アミノプロパン、3 - (i - プロピルヒドロキシホスフィニル) - 1 - アミノプロパン、3 - (ブチルヒドロキシホスフィニル) - 1 - アミノプロパン、3 - (sec - ブチルヒドロキシホスフィニル) - 1 - アミノプロパン、3 - (i - ブチルヒドロキシホスフィニル) - 1 - アミノプロパン、3 - (2 - フェニルエチルヒドロキシホスフィニル) - 1 - アミノプロパン、3 - (エチルヒドロキシホスフィニル) - 2 - メチル - 1 - アミノプロパン、3 - (プロピルヒドロキシホスフィニル) - 2 - メチル - 1 - アミノプロパン、3 - (i - プロピルヒドロキシホスフィニル) - 2 - メチル - 1 - アミノプロパン、3 - (ブチルヒドロキシホスフィニル) - 2 - メチル - 1 - アミノプロパン、3 - (sec - ブチルヒドロキシホスフィニル) - 2 - メチル - 1 - アミノプロパン、3 - (i - ブチルヒドロキシホスフィニル) - 2 - メチル - 1 - アミノプロパン、3 - (2 - フェニルエチルヒドロキシホスフィニル) - 2 - メチル - 1 - アミノプロパン、3 - (エチルヒドロキシホスフィニル) - 3 - フェニル - 1 - アミノプロパン、3 - (プロピルヒドロキシホスフィニル) - 3 - フェニル - 1 - アミノプロパン、3 - (i - プロピルヒドロキシホスフィニル) - 3 - フェニル - 1 - アミノプロパン、3 - (ブチルヒドロキシホスフィニル) - 3 - フェニル - 1 - アミノプロパン、3 - (sec - ブチルヒドロキシホスフィニル) - 3 - フェニル - 1 - アミノプロパン、3 - (i - ブチルヒドロキシホスフィニル) - 3 - フェニル - 1 - アミノプロパン、3 - (2 - フェニルエチルヒドロキシホスフィニル) - 3 - フェニル - 1 - アミノプロパンであり；エステルは、上記モノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸のメチル、エチル、i - プロピル、ブチル、フェニル、2 - ヒドロキシエチル、2 - ヒドロキシプロピル、3 - ヒドロキシプロピル、4 - ヒドロキシブチルおよび／または2, 3 - ジヒドロキシプロピルエステルであり、そして、塩は上記モノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸のアルミニウム (III) -、カルシウム (II) -、マグネシウム (II) -、セリウム (III) -、チタン (IV) - および／または亜鉛 (II) 塩である。

10

20

【0035】

好ましくは、式 (III) の上記モノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸、その塩類およびエステルのアミノ官能基は、「遊離の」アミンであるか、または鉱酸、カルボン酸、ルイス酸、有機酸またはこれらの酸の混合物とアンモニウム塩を形成する。

30

【0036】

好ましい鉱酸は、例えば塩酸、硫酸、硝酸またはリン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸である。

【0037】

好ましいカルボン酸は、例えばギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、乳酸、パルミチン酸、ステアリン酸、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、酒石酸、クエン酸、アスコルビン酸である。

【0038】

好ましいルイス酸は、ボラン、例えばジボラン；トリアルキルボラン、例えばトリメチルボラン、トリエチルボラン、トリブチルボラン、トリアリールボラン、例えばトリフェニルボランである。

40

【0039】

好ましくは、触媒 A のための遷移金属は、第 7 亜族および第 8 亜族（最近の命名法に従うと第 7、8、9 または 10 族の金属）、例えば、レニウム、ルテニウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウムおよび白金である。

【0040】

遷移金属源及び遷移金属化合物源としては、好ましくはそれらの金属塩が使用される。適当な塩は、次のアニオン、すなわちフッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、フッ素酸イオン、塩素酸イオン、臭素酸イオン、ヨウ素酸イオン、亜フッ素酸イオン、亜塩素酸イオン、亜臭素酸イオン、亜ヨウ素酸イオン、次亜フッ素酸イオン、次亜塩素酸イオン、次亜臭素酸イオン、次亜ヨウ素酸イオン、

50

過フッ素酸イオン、過塩素酸イオン、過臭素酸イオン、過ヨウ素酸イオン、シアン化物イオン、シアン酸イオン、硝酸イオン、窒化物イオン、亜硝酸イオン、酸化物イオン、水酸化物イオン、ホウ酸イオン、硫酸イオン、亜硫酸イオン、硫化物イオン、過硫酸イオン、チオ硫酸イオン、スルファミン酸イオン、リン酸イオン、亜リン酸イオン、次亜リン酸イオン、リン化物イオン、炭酸イオン及びスルホン酸イオン、例えばメタンスルホン酸イオン、クロロスルホン酸イオン、フルオロスルホン酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオン、ナフチルスルホン酸イオン、トルエンスルホン酸イオン、*t*-ブチルスルホン酸イオン、2-ヒドロキシプロパンスルホン酸イオン及びスルホン化されたイオン交換樹脂；及び／または有機塩、例えばアセチルアセトネート、及び炭素原子数が20までのカルボン酸の塩、例えばギ酸塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、酪酸塩、シュウ酸塩、ステアリン酸塩及びクエン酸塩（また有機塩には、炭素原子数が20までのハロゲン化されたカルボン酸の塩、例えばトリフルオロ酢酸塩、トリクロロ酢酸塩も含まれる）である。

10

【0041】

さらに別の遷移金属源及び遷移金属化合物源は、遷移金属とテトラフェニルボレートアニオン及びハロゲン化されたテトラフェニルボレートアニオン、例えばパーフルオロフェニルボレートアニオンとの塩である。

【0042】

同様に好適な塩は、一種もしくはそれ以上の遷移金属イオン、及び互いに独立した一種もしくはそれ以上のアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン、有機アンモニウムイオン、ホスホニウムイオン及び有機ホスホニウムイオン、及び互いに独立した一種またはそれ以上の上記のアニオンからなる複塩及び錯塩も含む。適当な複塩は、例えばアンモニウムヘキサクロロパラデート及びアンモニウムテトラクロロパラデートである。

20

【0043】

好ましくは、遷移金属源は、元素としての遷移金属及び／またはゼロ価の状態の遷移金属化合物である。

【0044】

好ましくは、遷移金属は金属として使用されるか、またはさらなる金属との合金として使用され、ここではホウ素、ジルコニウム、タンタル、タングステン、レニウム、コバルト、イリジウム、ニッケル、パラジウム、白金及び／または金が好ましい。その場合に、遷移金属の含有率は、使用される合金中、好ましくは45～99.95重量％である。

30

【0045】

好ましくは、遷移金属は微分散状態（粒度0.1mm～100μm）で使用される。

【0046】

好ましくは、遷移金属は、金属酸化物上に、例えば酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、二酸化チタン、二酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化ニッケル、酸化バナジウム、酸化クロム、酸化マグネシウム、Celite（登録商標）、珪藻土上に、金属炭酸塩上に、例えば炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム上に、金属硫酸塩上に、例えば硫酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸ストロンチウム上に、金属リン酸塩上に、例えばリン酸アルミニウム、リン酸バナジウム上に、金属炭化物上に、例えば炭化ケイ素上に、金属アルミン酸塩上に、例えばアルミン酸カルシウム上に、金属ケイ酸塩上に、例えばケイ酸アルミニウム、チョーク類、ゼオライト類、ベントナイト、モンモリロナイト、ヘクトライト上に、官能化ケイ酸塩、官能化シリカゲル上、例えばSiliaBond（登録商標）、QuadraSil（商標）上に、官能化ポリシロキサン類上に、例えばDeloxan（登録商標）上に、金属窒化物上に、炭、活性炭、ムライト、ボーキサイト、アンチモナイト、シェーライト、ペロプスカイト、ヒドロタルサイト、ヘテロポリアニオン上に、官能化および非官能化セルロース、キトサン、ケラチン、ヘテロポリアニオン上に、イオン交換体、例えばAmberlite（商標）、Amberjet（商標）、Ambersep（商標）、Dowex（登録商標）、Lewatit（登録商標）、Scav

40

50

Net（登録商標）上に、官能化ポリマー類、例えばChelix（登録商標）、QuadraPure（商標）、Smopex（登録商標）、PolyOrgs（登録商標）上に、ポリマー結合型ホスファン類、ホスファンオキシド類、ホスフィネート類、ホスホネート類、ホスフェート類、アミン類、アンモニウム塩、アミド類、チオアミド類、尿素類、チオ尿素類、トリアジン類、イミダゾール類、ピラゾール類、ピリジン類、ピリミジン類、ピラジン類、チオール類、チオールエーテル、チオールエステル、アルコール類、アルコキシド類、エーテル、エステル、カルボン酸、酢酸塩、アセタール類、ペプチド類、ヘタレン類（Heterene）、ポリエチレンイミン／二酸化ケイ素および／またはデンドリマー類上に担持させた形で使用される。

【0047】

同様に、金属塩および／または遷移金属の好適な源は、好ましくはその錯体化合物である。金属塩および／または遷移金属の錯体化合物は、金属塩または遷移金属と1種または2種以上の錯化剤とから構成される。適当な錯化剤は、例えば、オレフィン類、ジオレフィン類、ニトリル類、ジニトリル類、一酸化炭素、ホスフィン類、ジホスフィン類、ホスファイト類、ジホスファイト類、ジベンジリデンアセトン、シクロペンタジエニル、インデニルまたはスチレンである。金属塩および／または遷移金属の好適な錯体化合物は、上記のキャリア材料上に担持させることができる。

【0048】

好ましくは、上記の担持された遷移金属の含有量は、キャリア材料の全質量を基準として、0.01～20重量%、好ましくは0.1～10重量%、特に0.2～5重量%である。

【0049】

遷移金属及び遷移金属化合物の好適な源は、例えばパラジウム、白金、ニッケル、ロジウム；アルミナ上の、シリカ上の、炭酸バリウム上の、硫酸バリウム上の、炭酸カルシウム上の、炭酸ストロンチウム上の、炭上の、活性炭上のパラジウム、白金、ニッケルまたはロジウム；白金－パラジウム－金－、アルミニウム－ニッケル－、鉄－ニッケル－、ランタノイド－ニッケル、ジルコニウム－ニッケル－、白金－イリジウム－、白金－ロジウム合金；Raney（登録商標）－ニッケル、ニッケル－亜鉛－鉄－オキシド；塩化パラジウム（II）、臭化パラジウム（II）、ヨウ化パラジウム（II）、フッ化パラジウム（II）、水素化パラジウム（II）、酸化パラジウム（II）、過酸化パラジウム（II）、シアン化パラジウム（II）、硫酸パラジウム（II）、硝酸パラジウム（II）、リン化パラジウム（II）、ホウ化パラジウム（II）、パラジウム（II）クロムオキシド、パラジウム（II）コバルトオキシド、パラジウム（II）カルボネートヒドロキシド、パラジウム（II）シクロヘキサンプチレート、水酸化パラジウム（II）、モリブデン酸パラジウム（II）、オクタン酸パラジウム（II）、シュウ酸パラジウム（II）、過塩素酸パラジウム（II）、パラジウム（II）フタロシアニン、パラジウム（II）5, 9, 14, 18, 23, 27, 32, 36－オクタプトキシ－2, 3－ナフタロシアニン、スルファミン酸パラジウム（II）、過塩素酸パラジウム（II）、チオシアン酸パラジウム（II）、パラジウム（II）ビス（2, 2, 6, 6－テトラメチル－3, 5－ヘプタンジオネート）、プロピオン酸パラジウム（II）、酢酸パラジウム（II）、ステアリン酸パラジウム（II）、パラジウム（II）－2－エチルヘキサノエート、パラジウム（II）アセチルアセトネート、パラジウム（II）ヘキサフルオロアセチルアセトネート、パラジウム（II）テトラフルオロボレート、パラジウム（II）チオスルフェート、パラジウム（II）トリフルオロアセテート、パラジウム（II）フタロシアニンテトラスルホン酸テトラナトリウム塩、パラジウム（II）メチル、パラジウム（II）シクロペンタジエニル、パラジウム（II）メチルシクロペンタジエニル、パラジウム（II）エチルシクロペンタジエニル、パラジウム（II）ペンタメチルシクロペンタジエニル、パラジウム（II）2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18－オクタエチル－21H, 23H－ポルフィン、パラジウム（II）－5, 10, 15, 20－テトラフェニル－21H, 23H－ポルフィン、パラジウム（II）ビス（5－[[4

10

20

30

40

50

ー（ジメチルアミノ）フェニル] イミノ]ー8（5H）ーキノリノン）、パラジウム（I
 I）2，11，20，29ーテトラーtertーブチルー2，3ーナフタロシアニン、パ
 ラジウム（I I）2，9，16，23ーテトラフェノキシー29H，31Hーフタロシア
 ニン、パラジウム（I I）5，10，15，20ーテトラキス（ペンタフルオロフェニル
 ）ー21H，23Hーボルフィン、およびそれらの1，4ービス（ジフェニルホスフィン
 ）ブタンー、1，3ービス（ジフェニルーホスフィノ）プロパンー、2ー（2'ージーtert
 ーブチルホスフィン）ビフェニルー、アセトニトリルー、ベンゾニトリルー、エチ
 レンジアミンー、クロロホルムー、1，2ービス（フェニルスルフィニル）エタンー、1
 ，3ービス（2，6ージイソプロピルフェニル）ーイミダゾリデン）（3ークロロピリジ
 ル）ー、2'ー（ジメチルアミノ）ー2ービフェニルイルー、ジノルボルニルホスフィン
 ー、2ー（ジメチルアミノーメチル）フェロセンー、アリルー、ビス（ジフェニルホスフ
 ィノ）ブタンー、（Nースクシンイミジル）ビスー（トリフェニルホスフィン）ー、ジメ
 チルフェニルホスフィンー、メチルジフェニルーホスフィンー、1，10ーフェナントロ
 リンー、1，5ーシクロオクタジエンー、N，N，N'，N'ーテトラメチルエチレンー
 ジアミンー、トリフェニルーホスフィンー、トリーootリルホスフィンー、トリシクロ
 ヘキシルホスフィンー、トリブチルホスフィンー、トリエチルホスフィンー、2，2'ー
 ビス（ジフェニルホスフィノ）ー1，1'ービナフチルー、1，3ービス（2，6ージイ
 ソプロピルーフェニル）イミダゾールー2ーイリデンー、1，3ービス（メシチル）イミ
 ダゾールー2ーイリデンー、1，1'ービス（ジフェニルホスフィノ）フェロセンー、1
 ，2ービス（ジフェニルホスフィノ）エタンー、Nーメチルイミダゾールー、2，2'ー
 ビピリジンー、（ビシクロ[2.2.1]ーヘプター2，5ージエン）ー、ビス（ジーtert
 ーブチル（4ージメチルアミノフェニル）ホスフィン）ー、ビス（tertーブチ
 ルイソシアニド）ー、2ーメトキシエチルエーテルー、エチレングリコールジメチルエー
 テルー、1，2ージメトキシエタンー、ビス（1，3ージアミノー2ープロパノール）ー
 、ビス（N，Nージエチルエチレンジアミン）ー、1，2ージアミノシクロヘキサ
 ンー、2，2'：6'，2'ーターピリジンー、ジエチルスルフィドー、エチレ
 ンー、アミンー錯体；塩化ニッケル（I I）、臭化ニッケル（I I）、ヨウ化ニッケル（
 I I）、フッ化ニッケル（I I）、水素化ニッケル（I I）、酸化ニッケル（I I）、過
 酸化ニッケル（I I）、シアン化ニッケル（I I）、硫酸ニッケル（I I）、硝酸ニッケ
 ル（I I）、リン化ニッケル（I I）、ホウ化ニッケル（I I）、ニッケル（I I）クロ
 ムオキシド、ニッケル（I I）コバルトオキシド、ニッケル（I I）カルボネートヒドロ
 キシド、ニッケル（I I）シクロヘキサンプチレート、水酸化ニッケル（I I）、モリブ
 デン酸ニッケル（I I）、オクタ酸ニッケル（I I）、シュウ酸ニッケル（I I）、過
 塩素酸ニッケル（I I）、ニッケル（I I）フタロシアニン、ニッケル（I I）5，9，
 14，18，23，27，32，36ーオクタプトキシー2，3ーナフタロシアニン、ス
 ルファミン酸ニッケル（I I）、過塩素酸ニッケル（I I）、チオシアン酸ニッケル（I
 I）、ニッケル（I I）ビス（2，2，6，6ーテトラメチルー3，5ーヘプタンジオネ
 ート）、プロピオン酸ニッケル（I I）、酢酸ニッケル（I I）、ステアリン酸ニッケル
 （I I）、ニッケル（I I）ー2ーエチルヘキサノエート、ニッケル（I I）アセチルア
 セトネート、ニッケル（I I）ヘキサフルオロアセチルアセトネート、ニッケル（I I）
 テトラフルオロボレート、ニッケル（I I）チオスルフェート、ニッケル（I I）トリフ
 ルオロアセテート、ニッケル（I I）フタロシアニンテトラスルホン酸テトラナトリウム
 塩、ニッケル（I I）メチル、ニッケル（I I）シクロペンタジエニル、ニッケル（I I）
 メチルシクロペンタジエニル、ニッケル（I I）エチルシクロペンタジエニル、ニッケ
 ル（I I）ペンタメチルシクロペンタジエニル、ニッケル（I I）2，3，7，8，12
 ，13，17，18ーオクタエチルー21H，23Hーボルフィン、ニッケル（I I）ー
 5，10，15，20ーテトラフェニルー21H，23Hーボルフィン、ニッケル（I I）
 ビス（5ー[[4ー（ジメチルアミノ）フェニル] イミノ]ー8（5H）ーキノリノン
 ）、ニッケル（I I）2，11，20，29ーテトラーtertーブチルー2，3ーナフ
 タロシアニン、ニッケル（I I）2，9，16，23ーテトラフェノキシー29H，31

H-フタロシアニン、ニッケル (I I) 5, 10, 15, 20-テトラキス (ペンタフルオロフェニル) - 21H, 23H-ボルフィン、およびそれらの1, 4-ビス (ジフェニルホスフィン) ブタン-、1, 3-ビス (ジフェニル-ホスフィノ) プロパン-、2- (2'-ジ-tert-ブチルホスフィン) ビフェニル-、アセトニトリル-、ベンゾニトリル-、エチレンジアミン-、クロロホルム-、1, 2-ビス (フェニルスルフィニル) エタン-、1, 3-ビス (2, 6-ジイソプロピルフェニル) -イミダゾリデン) (3-クロロピリジル) -、2'- (ジメチルアミノ) -2-ビフェニルイル-、ジノルボルニルホスフィン-、2- (ジメチルアミノ-メチル) フェロセン-、アリル-、ビス (ジフェニルホスフィノ) ブタン-、(N-スクシンイミジル) ビス- (トリフェニルホスフィン) -、ジメチルフェニルホスフィン-、メチルジフェニル-ホスフィン-、1, 10-フェナントロリン-、1, 5-シクロオクタジエン-、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン-、トリフェニル-ホスフィン-、トリ-ortho-トリルホスフィン-、トリシクロヘキシルホスフィン-、トリブチルホスフィン-、トリエチルホスフィン-、2, 2'-ビス (ジフェニルホスフィノ) -1, 1'-ビナフチル-、1, 3-ビス (2, 6-ジイソプロピル-フェニル) イミダゾール-2-イリデン-、1, 3-ビス (メシチル) イミダゾール-2-イリデン-、1, 1'-ビス (ジフェニルホスフィノ) フェロセン-、1, 2-ビス (ジフェニルホスフィノ) エタン-、N-メチルイミダゾール-2, 2'-ビピリジン-、(ビシクロ [2. 2. 1] -ヘプタ-2, 5-ジエン) -、ビス (ジ-tert-ブチル (4-ジメチルアミノフェニル) ホスフィン) -、ビス (tert-ブチルイソシアニド) -、2-メトキシエチルエーテル-、エチレングリコールジメチルエーテル-、1, 2-ジメトキシエタン-、ビス (1, 3-ジアミノ-2-プロパノール) -、ビス (N, N-ジエチルエチレンジアミン) -、1, 2-ジアミノシクロヘキサン-、ピリジン-、2, 2': 6', 2''-ターピリジン-、ジエチルスルフィド-、エチレン-、アミン-錯体；塩化白金 (I I)、臭化白金 (I I)、ヨウ化白金 (I I)、フッ化白金 (I I)、水素化白金 (I I)、酸化白金 (I I)、過酸化白金 (I I)、シアン化白金 (I I)、硫酸白金 (I I)、硝酸白金 (I I)、リン化白金 (I I)、ホウ化白金 (I I)、白金 (I I) クロムオキシド、白金 (I I) コバルトオキシド、白金 (I I) カルボネートヒドロキシド、白金 (I I) シクロヘキサンプチレート、水酸化白金 (I I)、モリブデン酸白金 (I I)、オクタン酸白金 (I I)、シュウ酸白金 (I I)、過塩素酸白金 (I I)、白金 (I I) フタロシアニン、白金 (I I) 5, 9, 14, 18, 23, 27, 32, 36-オクタブトキシ-2, 3-ナフタロシアニン、スルファミン酸白金 (I I)、過塩素酸白金 (I I)、チオシアン酸白金 (I I)、白金 (I I) ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネート)、プロピオン酸白金 (I I)、酢酸白金 (I I)、ステアリン酸白金 (I I)、白金 (I I) -2-エチルヘキサノエート、白金 (I I) アセチルアセトネート、白金 (I I) ヘキサフルオロアセチルアセトネート、白金 (I I) テトラフルオロボレート、白金 (I I) チオスルフェート、白金 (I I) トリフルオロアセテート、白金 (I I) フタロシアニンテトラスルホン酸テトラナトリウム塩、白金 (I I) メチル、白金 (I I) シクロペンタジエニル、白金 (I I) メチルシクロペンタジエニル、白金 (I I) エチルシクロペンタジエニル、白金 (I I) ペンタメチルシクロペンタジエニル、白金 (I I) 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタエチル-21H, 23H-ボルフィン、白金 (I I) -5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ボルフィン、白金 (I I) ビス (5- [[4- (ジメチルアミノ) フェニル] イミノ] -8 (5H) -キノリノン)、白金 (I I) 2, 11, 20, 29-テトラ-tert-ブチル-2, 3-ナフタロシアニン、白金 (I I) 2, 9, 16, 23-テトラフェノキシ-29H, 31H-フタロシアニン、白金 (I I) 5, 10, 15, 20-テトラキス (ペンタフルオロフェニル) -21H, 23H-ボルフィン、およびそれらの1, 4-ビス (ジフェニルホスフィン) ブタン-、1, 3-ビス (ジフェニル-ホスフィノ) プロパン-、2- (2'-ジ-tert-ブチルホスフィン) ビフェニル-、アセトニトリル-、ベンゾニトリル-、エチレンジアミン-、クロロホルム-、1, 2-ビス (フェニルスルフィニル) エタン-、1, 3-ビ

ス

(2, 6-ジイソプロピルフェニル)-イミダゾリデン) (3-クロロピリジル)-、2'- (ジメチルアミノ)-2-ビフェニルイル-、ジノルボルニルホスフィン-、2- (ジメチルアミノ-メチル) フェロセン-、アリル-、ビス (ジフェニルホスフィノ) ブタン-、(N-スクシンイミジル) ビス- (トリフェニルホスフィン)-、ジメチルフェニルホスフィン-、メチルジフェニル-ホスフィン-、1, 10-フェナントロリン-、1, 5-シクロオクタジエン-、N, N, N', N'-テトラメチルエチレン-ジアミン-、トリフェニル-ホスフィン-、トリ-オ-トリルホスフィン-、トリシクロヘキシルホスフィン-、トリブチルホスフィン-、トリエチルホスフィン-、2, 2'-ビス (ジフェニルホスフィノ)-1, 1'-ビナフチル-、1, 3-ビス (2, 6-ジイソプロピル-フェニル) イミダゾール-2-イリデン-、1, 3-ビス (メシチル) イミダゾール-2-イリデン-、1, 1'-ビス (ジフェニルホスフィノ) フェロセン-、1, 2-ビス (ジフェニルホスフィノ) エタン-、N-メチルイミダゾール-、2, 2'-ビピリジン-、(ビシクロ [2. 2. 1]-ヘプター-2, 5-ジエン)-、ビス (ジ-tert-ブチル (4-ジメチルアミノフェニル) ホスフィン)-、ビス (tert-ブチルイソシアニド)-、2-メトキシエチルエーテル-、エチレングリコールジメチルエーテル-、1, 2-ジメトキシエタン-、ビス (1, 3-ジアミノ-2-プロパノール)-、ビス (N, N-ジエチルエチレンジアミン)-、1, 2-ジアミノシクロヘキサ-、ピリジン-、2, 2': 6', 2''-ターピリジン-、ジエチルスルフィド-、エチレン-、アミン-錯体；塩化ロジウム (II)、臭化ロジウム (II)、ヨウ化ロジウム (II)、フッ化ロジウム (II)、水素化ロジウム (II)、酸化ロジウム (II)、過酸化ロジウム (II)、シアン化ロジウム (II)、硫酸ロジウム (II)、硝酸ロジウム (II)、リン化ロジウム (II)、ホウ化ロジウム (II)、ロジウム (II) クロムオキシド、ロジウム (II) コバルトオキシド、ロジウム (II) カルボネートヒドロキシド、ロジウム (II) シクロヘキサンプチレート、水酸化ロジウム (II)、モリブデン酸ロジウム (II)、オクタン酸ロジウム (II)、シュウ酸ロジウム (II)、過塩素酸ロジウム (II)、ロジウム (II) フタロシアニン、ロジウム (II) 5, 9, 14, 18, 23, 27, 32, 36-オクタプトキシ-2, 3-ナフタロシアニン、スルファミン酸ロジウム (II)、過塩素酸ロジウム (II)、チオシアン酸ロジウム (II)、ロジウム (II) ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネート)、プロピオン酸ロジウム (II)、酢酸ロジウム (II)、ステアリン酸ロジウム (II)、ロジウム (II)-2-エチルヘキサノエート、ロジウム (II) アセチルアセトネート、ロジウム (II) ヘキサフルオロアセチルアセトネート、ロジウム (II) テトラフルオロボレート、ロジウム (II) チオスルフェート、ロジウム (II) トリフルオロアセテート、ロジウム (II) フタロシアニンテトラスルホン酸テトラナトリウム塩、ロジウム (II) メチル、ロジウム (II) シクロペンタジエニル、ロジウム (II) メチルシクロペンタジエニル、ロジウム (II) エチルシクロペンタジエニル、ロジウム (II) ペンタメチルシクロペンタジエニル、ロジウム (II) 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタエチル-21H, 23H-ポルフィン、ロジウム (II)-5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン、ロジウム (II) ビス (5- [[4- (ジメチルアミノ) フェニル] イミノ] -8 (5H)-キノリノン)、ロジウム (II) 2, 11, 20, 29-テトラ-tert-ブチル-2, 3-ナフタロシアニン、ロジウム (II) 2, 9, 16, 23-テトラフェノキシ-29H, 31H-フタロシアニン、ロジウム (II) 5, 10, 15, 20-テトラキス (ペンタフルオロフェニル)-21H, 23H-ポルフィン、およびそれらの1, 4-ビス (ジフェニルホスフィン) ブタン-、1, 3-ビス (ジフェニル-ホスフィノ) プロパン-、2- (2'-ジ-tert-ブチルホスフィン) ビフェニル-、アセトニトリル-、ベンゾニトリル-、エチレンジアミン-、クロロホルム-、1, 2-ビス (フェニルスルフィニル) エタン-、1, 3-ビス (2, 6-ジイソプロピルフェニル)-イミダゾリデン) (3-クロロピリジル)-、2'- (ジメチルアミノ)-2-ビフェニルイル-、ジノルボルニルホスフィ

ン-、2-(ジメチルアミノ-メチル)フェロセン-、アリル-、ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン-、(N-スクシンイミジル)ビス-(トリフェニルホスフィン)-、ジメチルフェニルホスフィン-、メチルジフェニル-ホスフィン-、1,10-フェナントロリン-、1,5-シクロオクタジエン-、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン-、トリフェニル-ホスフィン-、トリ-ortho-トリルホスフィン-、トリシクロヘキシルホスフィン-、トリブチルホスフィン-、トリエチルホスフィン-、2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,1'-ビナフチル-、1,3-ビス(2,6-ジイソプロピル-フェニル)イミダゾール-2-イリデン-、1,3-ビス(メシチル)イミダゾール-2-イリデン-、1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン-、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン-、N-メチルイミダゾール-2,2'-ビピリジン-、(ビスクロ[2.2.1]-ヘプタ-2,5-ジエン)-、ビス(ジ-tert-ブチル(4-ジメチルアミノフェニル)ホスフィン)-、ビス(tert-ブチルイソシアニド)-、2-メトキシエチルエーテル-、エチレングリコールジメチルエーテル-、1,2-ジメトキシエタン-、ビス(1,3-ジアミノ-2-プロパノール)-、ビス(N,N-ジエチルエチレンジアミン)-、1,2-ジアミノシクロヘキサン-、ピリジン-、2,2':6',2''-ターピリジン-、ジエチルスルフィド-、エチレン-、アミン-錯体；カリウムヘキサクロロパラデート(IV)、ナトリウムヘキサクロロパラデート(IV)、アンモニウムヘキサクロロパラデート(IV)、カリウムテトラクロロパラデート(II)、ナトリウムテトラクロロパラデート(II)、アンモニウムテトラクロロパラデート(II)、ブromo(トリ-tert-ブチルホスフィン)パラジウム(I)ダイマー、(2-メチル-アリル)パラジウム(II)クロリドダイマー、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)、テトラキス-(トリシクロヘキシルホスフィン)パラジウム(0)、ビス[1,2-ビス(ジフェニルホスフィン)エタン]-パラジウム(0)、ビス(3,5,3',5'-ジメトキシジベンジリデン-アセトン)パラジウム(0)、ビス(トリ-tert-ブチルホスフィン)パラジウム(0)、メソーテトラフェニルテトラベンゾボルフィンパラジウム、テトラキス(メチルジフェニルホスフィン)パラジウム(0)、トリス(3,3',3''-ホスフィニジン-トリス(ベンゼンスルホナト)パラジウム(0)ノナナトリウム塩、1,3-ビス(2,4,6-トリメチルフェニル)-イミダゾール-2-イリデン(1,4-ナフトキノ)パラジウム(0)、1,3-ビス(2,6-ジイソプロピルフェニル)-イミダゾール-2-イリデン(1,4-ナフトキノ)パラジウム(0)、およびこれらのクロロホルム錯体；

アリルニッケル(II)クロリドダイマー、アンモニウムニッケル(II)スルフェート、ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)、ビス(トリフェニルホスフィン)ジカルボニルニッケル(0)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)ニッケル(0)、テトラキス(トリフェニルホスファイト)ニッケル(0)、カリウムヘキサフルオロニッケレート(IV)、カリウムテトラシアノ-ニッケレート(II)、カリウムニッケル(IV)パラペリオデート、ジリチウムテトラブromoニッケレート(II)、カリウムテトラシアノニッケレート(II)；

塩化白金(IV)、酸化白金(IV)、硫化白金(IV)、カリウムヘキサクロロプラチネート(IV)、ナトリウムヘキサクロロプラチネート(IV)、アンモニウムヘキサクロロプラチネート(IV)、カリウムテトラクロロプラチネート(II)、アンモニウムテトラクロロプラチネート(II)、カリウムテトラシアノプラチネート(II)、トリメチル(メチルクロロペンタジエニル)白金(IV)、シス-ジアミンテトラクロロ白金(IV)、カリウムトリクロロ(エチレン)プラチネート(II)、ナトリウムヘキサヒドロキシプラチネート(IV)、テトラアミン白金(II)テトラクロロプラチネート(II)、テトラブチルアンモニウムヘキサクロロプラチネート(IV)、エチレンビス(トリフェニルホスフィン)白金(0)、白金(0)-1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチル-ジシロキサン、白金(0)-2,4,6,8-テトラメチル-2,4,

10

20

30

40

50

6, 8-テトラビニルシクロテトラ-シロキサン、テトラキス- (トリフェニルホスフィン) 白金 (0)、白金オクタエチルポルフィリン、クロロ白金酸、カルボプラチン；クロロビス (エチレン) ロジウムダイマー、ヘキサロジウムヘキサデカカルボニル、クロロ (1, 5-シクロオクタジエン) ロジウムダイマー、クロロ (ノルボマジエン) ダイマー (Chloro (norbornadiene) -rhodium dimer)、クロロ (1, 5-ヘキサジエン) ロジウムダイマーである。

【0050】

好ましくは、配位子は、次式 (VI)：



[式中、 R^{11} 基は、互いに独立して、水素、直鎖状、分枝状もしくは環状 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ アルキル、 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ アルキルアリール、 $\text{C}_2 - \text{C}_{20}$ アルケニル、 $\text{C}_2 - \text{C}_{20}$ アルキニル、 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ カルボキシレート、 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ アルコキシ、 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ アルケニルオキシ、 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ アルキニルオキシ、 $\text{C}_2 - \text{C}_{20}$ アルコキシカルボニル、 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ アルキルチオ、 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ アルキルスルホニル、 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ アルキルスルフィニル、シリル及び／またはこれらの誘導体、及び／または少なくとも1つの R^{12} によって置換されたフェニルまたは少なくとも1つの R^{12} によって置換されたナフチルを表す。 R^{12} は、互いに独立して、水素、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、 NH_2 、ニトロ、ヒドロキシ、シアノ、ホルミル、直鎖状、分枝状もしくは環状 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ アルキル、 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ アルコキシ、 $\text{HN}(\text{C}_1 - \text{C}_{20} \text{ アルキル})$ 、 $\text{N}(\text{C}_1 - \text{C}_{20} \text{ アルキル})_2$ 、 $-\text{CO}_2 - (\text{C}_1 - \text{C}_{20} \text{ アルキル})$ 、 $-\text{CON}(\text{C}_1 - \text{C}_{20} \text{ アルキル})_2$ 、 $-\text{OCO}(\text{C}_1 - \text{C}_{20} \text{ アルキル})$ 、 $\text{NHCO}(\text{C}_1 - \text{C}_{20} \text{ アルキル})$ 、 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ アシル、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^{13})\text{M}$ 、 $-\text{CO}_2\text{M}$ 、 $-\text{PO}_3\text{M}_2$ 、 $-\text{AsO}_3\text{M}_2$ 、 $-\text{SiO}_2\text{M}$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OM}(\text{M}=\text{H}, \text{Li}, \text{Na} \text{ または } \text{K})$ を表し、この際、 R^{13} は、水素、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、直鎖状、分枝状もしくは環状 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ アルキル、 $\text{C}_2 - \text{C}_{20}$ アルケニル、 $\text{C}_2 - \text{C}_{20}$ アルキニル、 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ カルボキシレート、 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ アルコキシ、 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ アルケニルオキシ、 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ アルキニルオキシ、 $\text{C}_2 - \text{C}_{20}$ アルコキシカルボニル、 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ アルキルチオ、 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ アルキルスルホニル、 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ アルキルスルフィニル、シリル及び／またはこれらの誘導体、アリール、 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ アリールアルキル、 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ アルキルアリール、フェニル及び／またはビフェニルである]

のホスフィン類である。好ましくは、 R^{11} 基は全て同一である。

【0051】

好適なホスフィン類 (VI) は、例えば、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリプロピルホスフィン、トリイソプロピルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリイソブチルホスフィン、トリイソペンチルホスフィン、トリヘキシルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリオクチルホスフィン、トリデシルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルメチルホスフィン、フェニルジメチルホスフィン、トリ (オートリル) ホスフィン、トリ (p-トリル) ホスフィン、エチルジフェニルホスフィン、ジシクロヘキシルフェニルホスフィン、2-ピリジルジフェニルホスフィン、ビス (6-メチル-2-ピリジル) -フェニルホスフィン、トリ- (p-クロロフェニル) ホスフィン、トリ- (p-メトキシフェニル) ホスフィン、ジフェニル (2-スルホナトフェニル) ホスフィン；ジフェニル (3-スルホナトフェニル) ホスフィン、ビス (4, 6-ジメチル-3-スルホナトフェニル) (2, 4-ジメチルフェニル) ホスフィン、ビス (3-スルホナトフェニル) フェニルホスフィン、トリス (4, 6-ジメチル-3-スルホナトフェニル) ホスフィン、トリス (2-スルホナトフェニル) ホスフィン、トリス (3-スルホナトフェニル) ホスフィンのカリウム塩、ナトリウム塩およびアンモニウム塩；2-ビス (ジフェニルホスフィノエチル) トリメチルアンモニウムヨージド、2'-ジシクロヘキシルホスフィノ-2, 6-ジメトキシ-3-スルホナト-1, 1'-ビフェニルナトリウム塩、トリメチルホスファイト及び／またはトリフェニルホスファイトである。

【0052】

10

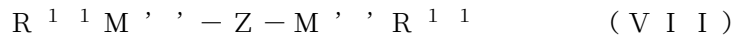
20

30

40

50

特に好ましくは、配位子は、一般式：



の二座配位子である。

【0053】

この式中、M''は互いに独立して、N、P、AsまたはSbを表す。好ましくは、両方のM''は同一であり、特に好ましくはM''はリン原子を表す。

【0054】

各R¹¹基は、互いに独立して、式(VI)に記載の基を表す。好ましくは、R¹¹基は全て同一である。

【0055】

Zは、好ましくは、少なくとも1つの架橋原子を含む二価の架橋基を表し、この際、好ましくは、2～6個の架橋原子が含まれる。

【0056】

架橋原子は、C原子、N原子、O原子、Si原子及びS原子から選択することができる。好ましくは、Zは、少なくとも1つの炭素原子を含む有機架橋基である。好ましくは、Zは、1～6個の架橋原子を含む有機架橋基であり、そのうち少なくとも二つは炭素原子であり、これらは置換されていないかまたは置換されていることができる。

【0057】

好ましいZ基は、-CH₂-、-CH₂-CH₂-、-CH₂-CH₂-CH₂-、-CH₂-CH(CH₃)-CH₂-、-CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-、-CH₂-C(C₂H₅)-CH₂-、-CH₂-Si(CH₃)₂-CH₂-、-CH₂-OCH₂-、-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-、-CH₂-CH(C₂H₅)-CH₂-、-CH₂-CH(n-Pr)-CH₂-、及び-CH₂-CH(n-Bu)-CH₂-、置換されていないかもしくは置換された1,2-フェニル基、置換されていないかしくは置換された1,2-シクロヘキシル基、置換されていないかしくは置換された1,1'-もしくは1,2-フェロセニル基、及び／または置換されていないかしくは置換された2,2'-(1,1'-ビフェニル)基、置換されていないかしくは置換された4,5-キサンテン基、及び／または置換されていないかしくは置換されたオキシジ-2,1-フェニレン基である。

【0058】

適当な二座ホスフィン配位子(VII)は、例えば、1,2-ビス(ジメチルホスフィノ)エタン、1,2-ビス(ジエチルホスフィノ)エタン、1,2-ビス(ジプロピルホスフィノ)エタン、1,2-ビス(ジイソプロピルホスフィノ)エタン、1,2-ビス(ジブチルホスフィノ)エタン、1,2-ビス(ジ-tert-ブチルホスフィノ)エタン、1,2-ビス(ジシクロヘキシルホスフィノ)エタンおよび1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン；1,3-ビス(ジシクロヘキシルホスフィノ)プロパン、1,3-ビス(ジイソプロピルホスフィノ)プロパン、1,3-ビス(ジ-tert-ブチルホスフィノ)プロパンおよび1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン；1,4-ビス(ジイソプロピルホスフィノ)ブタンおよび1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン；1,5-ビス(ジシクロヘキシルホスフィノ)ペンタン；1,2-ビス(ジ-tert-ブチルホスフィノ)ベンゼン、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)ベンゼン、1,2-ビス(ジ-シクロヘキシルホスフィノ)ベンゼン、1,2-ビス(ジシクロペンチルホスフィノ)ベンゼン、1,3-ビス(ジ-tert-ブチルホスフィノ)ベンゼン、1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)ベンゼン、1,3-ビス(ジ-シクロヘキシルホスフィノ)ベンゼンおよび1,3-ビス(ジシクロペンチルホスフィノ)ベンゼン；9,9-ジメチル-4,5-ビス(ジフェニルホスフィノ)キサンテン、9,9-ジメチル-4,5-ビス(ジフェニルホスフィノ)-2,7-ジ-tert-ブチルキサンテン、9,9-ジメチル-4,5-ビス(ジ-tert-ブチルホスフィノ)キサンテン、1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-フェロセン、2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,1'-ビナフチル、2,2'-ビス(ジ-p-トリルホスフィノ)-1,

10

20

30

40

50

1'-ビナフチル、(オキシジ-2, 1-フェニレン)ビス(ジフェニルホスフィン)、
 2, 5-(ジ-イソプロピルホスホラノ)ベンゼン、2, 3-O-イソプロピリデン-2,
 3-ジヒドロキシ-1, 4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン、2, 2'-ビス(ジ-
 tert-ブチルホスフィノ)-1, 1'-ビフェニル、2, 2'-ビス(ジシクロ
 ヘキシルホスフィノ)-1, 1'-ビフェニル、2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)
 -1, 1'-ビフェニル、2-(ジ-tert-ブチルホスフィノ)-2'-(N, N-
 ジメチルアミノ)ビフェニル、2-(ジシクロヘキシルホスフィノ)-2'-(N, N-
 ジメチルアミノ)ビフェニル、2-(ジフェニルホスフィノ)-2'-(N, N-ジメ
 チルアミノ)ビフェニル、2-(ジフェニルホスフィノ)エチルアミン、2-[2-(ジ
 フェニルホスフィノ)エチル]ピリジン; 1, 2-ビス(ジ-4-スルホナトフェニル
 ホスフィノ)ベンゼン、(2, 2'-ビス[[ビス(3-スルホナトフェニル)ホスフィ
 ノ]メチル]-4, 4', 7, 7'-テトラスルホナト-1, 1'-ビナフチル、(2,
 2'-ビス[[ビス(3-スルホナトフェニル)ホスフィノ]メチル]-5, 5'-テト
 ラスルホナト-1, 1'-ビフェニル、(2, 2'-ビス[[ビス(3-スルホナトフェ
 ニル)ホスフィノ]メチル]-1, 1'-ビナフチル、(2, 2'-ビス[[ビス(3-
 スルホナトフェニル)ホスフィノ]メチル]-1, 1'-ビフェニル、9, 9-ジメチル
 -4, 5-ビス(ジフェニルホスフィノ)-2, 7-スルホナト-キサンテン、9, 9-
 ジメチル-4, 5-ビス(ジ-tert-ブチルホスフィノ)-2, 7-スルホナト-キ
 サンテン、1, 2-ビス(ジ-4-スルホナトフェニルホスフィノ)ベンゼン、メソーテ
 トラキス(4-スルホナトフェニル)ポルフィン、メソーテトラキス(2, 6-ジクロロ
 -3-スルホナトフェニル)ポルフィン、メソーテトラキス(3-スルホナトメシチル)
 ポルフィン、テトラキス(4-カルボキシフェニル)ポルフィン、および5, 11, 17,
 23-スルホナト-25, 26, 27, 28-テトラヒドロキシカリックス[4]アレ
 ンのカリウム塩、ナトリウム塩およびアンモニウム塩である。

10

20

【0059】

加えて、式(VI)及び(VII)の配位子は、 R^{11} 基及び/または架橋基を介して、
 適当なポリマーまたは無機基材上に結合させることができる。

【0060】

好ましくは、触媒系は、1:0.01~1:100、好ましくは1:0.05~1:1
 0、そして特に1:1~1:4の遷移金属-配位子のモル比を有する。

30

【0061】

好ましくは、前記反応は、工程段階a)、b)およびc)において、場合により、さら
 なる気体状成分(例えば窒素、酸素、アルゴン、二酸化炭素のような)を含む雰囲気下で
 実施され;温度は-20~340℃、特に20~180℃であり、そして、総圧は1~1
 00barである。

【0062】

生成物のおよび/または遷移金属類のおよび/または遷移金属化合物のおよび/または
 触媒系のおよび/または配位子のおよび/または出発物質の単離は、工程段階a)、b)
 およびc)の後に、場合により、蒸留または精留によって、結晶化または沈殿によっ
 て、ろ過または遠心分離によって、吸着またはクロマトグラフィー、または公知の他の方法に
 よって実施される。

40

【0063】

本発明においては、溶媒、助剤、および場合により別の揮発性成分は、例えば蒸留、ろ
 過および/または抽出により分離される。

【0064】

好ましくは工程段階a)、b)およびc)における反応は、随意に、吸収カラム、スプ
 レー塔、発泡塔、攪拌タンク、トリクルベッド反応器、フローチューブ(Stroemu
 ngsrohren)、ループ反応器および/または混練機において行われる。

【0065】

好適な混合機は、例えば、錨型攪拌機、ブレード型攪拌機、MIG攪拌機、プロペラ型

50

攪拌機、インペラー型攪拌機、タービン型攪拌機、クロス攪拌機、分散ディスク、キャビテーション（ガス化）攪拌機、ローターステーター混合機、静的混合機、ベンチュリノズルおよび／またはエアリフトポンプ（Mammut pumpen）である。

【0066】

その際、好ましくは、反応溶液／反応混合物は、1～1,000,000、好ましくは100～100,000の回転レイノルズ数に相当する混合強度に付される。

【0067】

好ましくは、0.080～10kW/m³、好ましくは0.30～1.65kW/m³のエネルギー導入の下に、各反応体等の強力な混合が行われる。

【0068】

好ましくは、各触媒Aは反応の間、均一系として及び／または不均一系として機能する。従って、それぞれ不均一系として機能する触媒は、反応中に、懸濁体としてまたは固形の相に結合して機能する。

【0069】

好ましくは、各触媒Aは、反応の前および／または反応の開始時において／または反応中に、その場（in situ）で生成させる。

【0070】

好ましくは、各反応は、単相系として溶媒中で、均一系または不均一系混合物中において／または気相中で行われる。

【0071】

多相系を使用する場合には、追加的に相間移動触媒を使用することができる。

【0072】

本発明の反応は、液相中で、気相中でまたは超臨界相中で実施することができる。その際、各触媒Aは、好ましくは液体の場合に均一系もしくは懸濁液として使用され、気相もしくは超臨界操作の間には、固定床配列（Festbettanordnung）が有利である。

【0073】

好適な溶媒は、水、アルコール類、例えばメタノール、エタノール、i-プロパノール、n-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、t-ブタノール、n-アミルアルコール、i-アミルアルコール、t-アミルアルコール、n-ヘキサノール、n-オクタノール、i-オクタノール、n-トリデカノール、ベンジルアルコールなどである。更に、グリコール類、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など；脂肪族炭化水素、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン及び石油エーテル、石油ベンジン、ケロシン、石油、パラフィン油など；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、ジエチルベンゼンなど；

ハロゲン化炭化水素、例えばメチレンクロライド、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、テトラブプロモエチレンなど；脂肪環式炭化水素、例えばシクロペンタン、シクロヘキサン及びメチルシクロヘキサンなど；エーテル、例えばアニソール（メチルフェニルエーテル）、t-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、メチルビニルエーテル、テトラヒドロフラン、トリイソプロピルエーテルなど；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など；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-i-ブチルケトンなど；エステル、例えばギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-プロピル及び酢酸n-ブチルなど；カルボン酸、例えばギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸などである（これらの化合物を単独

10

20

30

40

50

でまたは組み合わせて)。

【0074】

好適な溶媒はまた、使用するオレフィン及びホスフィン酸源である。これらは、より高い空時収量の形で利点を供する。

【0075】

好ましくは、反応は、オレフィン及び／または溶媒の自己発生の蒸気圧の下に行われる。

【0076】

好ましくは、オレフィン (I V) の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は同一であるかまたは異なり、互いに独立してH、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*-ブチルおよび／またはフェニルを表す。

10

【0077】

好ましくは、以下のような官能化オレフィンも使用される：アリルイソチオシアネート、アリルメタクリレート、2-アリルフェノール、*N*-アリルチオ尿素、2-(アリルチオ)-2-チアゾリン、アリルトリメチルシラン、酢酸アリル、アセト酢酸アリル、アリルアルコール、アリルアミン、アリルベンゼン、シアン化アリル、シアン酢酸アリル、アリルアニソール、トランス-2-ペンテナール、シス-2-ペンテンニトリル、1-ペンテン-3-オール、4-ペンテン-1-オール、4-ペンテン-2-オール、トランス-2-ヘキセナール、トランス-2-ヘキセナール、トランス-2-ヘキセン-1-オール、シス-3-ヘキセン-1-オール、5-ヘキセン-1-オール、スチレン、 α -メチルスチレン、4-メチルスチレン、酢酸ビニル、9-ビニルアントラセン、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジンおよび1-ビニル-2-ピロリドン。

20

【0078】

好ましくは、反応は、0.01~100 barのオレフィンの分圧下で、特に好ましくは0.1~10 barのオレフィンの分圧下で行われる。

【0079】

好ましくは、反応は1:10000~1:0.001のホスフィン酸-オレフィンのモル比で、特に好ましくは1:30~1:0.01の比で行われる。

【0080】

好ましくは、反応は、1:1~1:0.00000001、特に好ましくは1:0.01~1:0.0000001のホスフィン酸-触媒のモル比で行われる。

30

【0081】

好ましくは、反応は、1:10000~1:0、特に好ましくは1:50~1:1のホスフィン酸-溶媒のモル比で行われる。

【0082】

式 (I I) の化合物の製造のための本発明の方法の1つは、ホスフィン酸源をオレフィン類と触媒の存在下で反応させ、生成物 (I I) (アルキル亜ホスホン酸、または一塩もしくはエステル) から、触媒、遷移金属もしくは遷移金属化合物、配位子、錯化剤、塩類および副生成物を除去することの特徴とする。

【0083】

本発明では、触媒、触媒系、遷移金属および／または遷移金属化合物は、助剤1を添加し、そして抽出および／または濾過によって触媒、触媒系、遷移金属および／または遷移金属化合物を除去することによって分離される。

40

【0084】

本発明においては、配位子および／または錯化剤は、助剤2を用いた抽出および／または助剤2を用いた蒸留によって分離される。

【0085】

助剤1は、好ましくは、水、および／または金属捕捉剤の群の少なくとも1種である。好ましくは、金属捕捉剤は、金属酸化物、例えば酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、二酸化チタン、二酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化ニッケル、酸化バナジウム、酸化クロム

50

、酸化マグネシウム、セライト（Celite（登録商標））、珪藻土；金属炭酸塩類、例えば炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム；金属硫酸塩類、例えば硫酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸ストロンチウム；金属リン酸塩類、例えばリン酸アルミニウム、リン酸バナジウム、金属炭化物類、例えば炭化ケイ素；金属アルミン酸塩類、例えばアルミン酸カルシウム；金属ケイ酸塩類、例えばケイ酸アルミニウム、チョーク類、ゼオライト類、ベントナイト、モンモリロナイト、ヘクトライト；官能化されたケイ酸塩、官能化されたシリカゲル、例えばSiliaBond（登録商標）、Quadrasil（商標）、官能化されたポリシロキサン、例えばDeloxan（登録商標）；金属窒化物類、炭、活性炭、ムライト、ボーキサイト、アンチモナイト、シェーライト、ペロプスカイト、ハイドロタルサイト、官能化されたもしくは官能化されていないセルロース、キトサン、ケラチン、ヘテロポリアニオン、イオン交換体、例えばAmberlite（商標）、Amberje（商標）、Ambersep（商標）、Dowex（登録商標）、Lewatit（登録商標）、ScavNet（登録商標）；官能化されたポリマー、例えばChellex（登録商標）、Quadrapure（商標）、Smopex（登録商標）、PolyOrgs（登録商標）；ポリマー結合型ホスファン類、ホスファンオキシド類、ホスフィネート類、ホスホネート類、ホスフェート類、アミン類、アンモニウム塩、アミド類、チオアミド類、尿素類、チオ尿素類、トリアジン類、イミダゾール類、ピラゾール類、ピリジン類、ピリミジン類、ピラジン類、チオール類、チオールエーテル類、チオールエステル類、アルコール類、アルコキシド類、エーテル、エステル、カルボン酸類、アセテート類、アセタール類、ペプチド類、ヘタレン類（Hetaryene）、ポリエチレンイミン／二酸化ケイ素、および／またはデンドリマー類である。

10

20

【0086】

好ましくは、助剤1は、助剤1に基づいて0.1～40重量%濃度の金属負荷量に相当する量で加えられる。好ましくは、助剤1は20～90℃の温度で使用される。好ましくは、助剤1の滞留時間は0.5～360分間である。

【0087】

助剤2は、好ましくは、上記の本発明による溶媒、例えば好ましくは段階工程a)で使用される溶媒である。

【0088】

モノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸（III）またはアルキル亜ホスホン酸誘導体（II）、およびホスフィン酸源（I）の、対応するエステルへのエステル化は、例えば、共沸蒸留により生成水を除去しながら高沸点アルコールと反応させることにより、あるいはエポキシド類（アルキレンオキシド）と反応させることにより、達成することができる。

30

【0089】

好ましくは、段階a)の後に、以下に述べるように、アルキル亜ホスホン酸（II）を一般式M-OHおよび／またはM'-OHのアルコールを用いて、あるいはアルキレンオキシドとの反応によって、直接エステル化する。

【0090】

好ましくは、M-OHは、C₁～C₁₈の炭素鎖長を有する第一級、第二級または第三級アルコールである。メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、2-ブタノール、tert-ブタノール、アミルアルコールおよび／またはヘキサノールが特に好ましい。

40

【0091】

好ましくはM'-OHは、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、2,2-ジメチルプロパン-1,3-ジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、グリセロール、トリスヒドロキシメチルエタン、トリスヒドロキシメチルプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニトール、α-ナフトール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールおよび／またはEO-PO-ブ

50

ロックポリマーである。

【0092】

M-OHおよびM'-OHとしては、一価もしくは多価の、C₁～C₁₈の炭素鎖長を有する不飽和アルコール、例えばn-ブテン-2-オール-1、1,4-ブテンジオールおよびアリルアルコールもまた好適である。

【0093】

M-OHおよびM'-OHとしては、一価アルコールと、1または2個以上のアルキレンオキシド分子との、好ましくはエチレンオキシドおよび／または1,2-プロピオンオキシドとの反応生成物もまた好適である。2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-n-ブトキシエタノール、2-(2'-エチルヘキシルオキシ)-エタノール、2-n-ドデコキシエタノール、メチルジグリコール、エチルジグリコール、イソプロピルジグリコール、脂肪アルコールポリグリコールエーテルおよびアリールポリグリコールエーテルが好ましい。

10

【0094】

M-OHおよびM'-OHとしては、多価アルコールと、1または2個以上のアルキレンオキシド分子との、特にジグリコールおよびトリグリコールとの反応生成物、ならびにグリセロール、トリスヒドロキシメチルプロパンもしくはペンタエリスリトールへの1～6分子のエチレンオキシドもしくはプロピレンオキシドの付加化合物もまた好適である。

【0095】

M-OHおよびM'-OHとしては、水と1または2個以上のアルキレンオキシド分子との反応生成物もまた使用される。100～1000g/モル、特に好ましくは150～350g/モルの平均グラム分子量を有する種々の分子量のポリエチレングリコールおよびポリ-1,2-プロピレングリコールが好ましい。

20

【0096】

M-OHおよびM'-OHとしては、エチレンオキシドとポリ-1,2-プロピレングリコールまたは脂肪アルコールプロピレングリコールとの反応生成物が好ましく；同様に、1,2-プロピレンオキシドとポリエチレングリコールまたは脂肪アルコールエトキシレートとの反応生成物が好ましい。100～1000g/モル、特に好ましくは150～450g/モルの平均グラム分子量を有するそのような反応生成物が好ましい。

【0097】

M-OHおよびM'-OHとしては、アルキレンオキシドとアンモニア、第一級もしくは第二級アミン、硫化水素、メルカプタン、リンの酸素酸およびC₂～C₆-ジカルボン酸との反応生成物もまた使用可能である。エチレンオキシドと窒素化合物との好適な反応生成物は、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、n-ブチルジエタノールアミン、n-ドデシルジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、n-ブチルメチルエタノールアミン、ジ-n-ブチルエタノールアミン、n-ドデシルメチルエタノールアミン、テトラヒドロキシエチルエチレンジアミンまたはペンタヒドロキシエチルジエチレントリアミンである。

30

【0098】

好ましいアルキレンオキシドは、エチレンオキシド、1,2-プロピレンオキシド、1,2-エポキシブタン、1,2-エポキシエチルベンゼン、(2,3-エポキシプロピル)ベンゼン、2,3-エポキシ-1-プロパノールおよび3,4-エポキシ-1-ブテンである。

40

【0099】

好適な溶媒は、工程段階a)で記載される溶媒、および使用アルコールM-OH、M'-OH、およびアルキレンオキシドである。これらは、より高い空時収率という形態で利点を提供する。

【0100】

好ましくは、反応は、使用されるアルコールM-OH、M'-OHおよびアルキレンオキシドおよび／または溶媒の自己発生の蒸気圧の下に行われる。

50

【0101】

好ましくは、0.01～100 barの使用されるアルコールM-OH、M'-OHおよびアルキレンオキシドの分圧下で、特に好ましくは0.1～10 barのアルコールの分圧下で行われる。

【0102】

好ましくは、反応は-20～340℃の温度で行われ、特に好ましくは20～180℃の温度で行われる。

【0103】

好ましくは、反応は1～100 barの総圧下に行われる。

【0104】

好ましくは、反応は、10,000:1～0.001:1の、アルコールまたはアルキレンオキシド成分の、ホスフィン酸源(I)もしくはアルキル亜ホスホン酸(II)もしくはモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸(III)に対するモル比、特に好ましくは1,000:1～0.01:1のモル比で行われる。

【0105】

好ましくは、反応は、1:10,000～1:0の、ホスフィン酸源(I)もしくはアルキル亜ホスホン酸(II)もしくはモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸(III)の溶媒に対するモル比、特に好ましくは1:50～1:1のホスフィン酸-溶媒モル比で行われる。

【0106】

工程段階b)に使用されるような特に好ましい触媒Bは、ペルオキシ化合物、例えばペルオキシ-硫酸、一過硫酸カリウム(ペルオキシ-硫酸カリウム)、Caroat(商標)、Oxone(商標)、ペルオキシ二硫酸、過硫酸カリウム(ペルオキシ二硫酸化リウム)、過硫酸ナトリウム(ペルオキシ二硫酸ナトリウム)、過硫酸アンモニウム(ペルオキシ二硫酸アンモニウム)である。

【0107】

特に好ましい触媒Bは、溶媒系において過酸化物を生成することのできる化合物、例えば、過酸化ナトリウム、過酸化ナトリウム水和物、過酸化リチウム、過酸化リチウム水和物、過酸化カルシウム、過酸化ストロンチウム、過酸化バリウム、過酸化マグネシウム、過酸化亜鉛、超酸化カリウム、超酸化カリウム水和物、ペルオキシホウ酸カリウム水和物、ペルオキシホウ酸ストロンチウム、ペルオキシホウ酸カルシウム、ペルオキシホウ酸バリウム、ペルオキシホウ酸ストロンチウム、ペルオキシホウ酸カリウム、ペルオキシ-リン酸、ペルオキシニリン酸、ペルオキシニリン酸カリウム、ペルオキシニリン酸アンモニウム、ペルオキシニリン酸カリウムアンモニウム(複塩)、炭酸ナトリウム過酸化水素化物、尿素過酸化水素化物、シュウ酸アンモニウム過酸化物、過酸化バリウム過酸化水素化物、過酸化バリウム過酸化水素化物、カルシウム過酸化水素、過酸化カルシウム過酸化水素化物、三リン酸二ペルオキシリン酸アンモニウム水和物、フッ化カリウム過酸化水素化物、フッ化カリウム三過酸化水素化物、フッ化カリウム二過酸化水素化物、ピロリン酸ナトリウム二過酸化水素化物、酢酸カリウム過酸化水素化物、リン酸ナトリウム過酸化水素化物、ケイ酸ナトリウム過酸化水素化物である。

【0108】

好ましい触媒Bは、過酸化水素、過ギ酸、過酢酸、過酸化ベンゾイル、ジ-tertブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、デカノイルペルオキシド、ラウリルペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、ピネンヒドロキシペルオキシド、p-メンタンヒドロペルオキシド、tertブチルヒドロペルオキシド、アセチルアセトンペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、コハク酸ペルオキシド、ペルオキシ二炭酸ジセチル、過酢酸tertブチル、過マレイン酸tertブチル、アセチルシクロヘキシルスルホニルペルオキシドである。

【0109】

10

20

30

40

50

好ましい触媒 B は水溶性アゾ化合物である。アゾ開始剤、例えば Dupont-Biestertitz 社の VAZO (登録商標) 52 2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル)、VAZO (登録商標) 64 (アゾビス (イソブチロニトリル)、AIBN)、VAZO (登録商標) 67 2, 2'-アゾビス (2-メチルブチロニトリル)、VAZO (登録商標) 88 1, 1'-アゾビス (シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、VAZO (登録商標) 68、Wako Chemicals の V-70 2, 2'-アゾビス (4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、V-65 2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル)、V-601 ジメチル 2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオネート)、V-59 2, 2'-アゾビス (2-メチルブチロニトリル)、V-40 1, 1'-アゾビス (シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、VF-096 2, 2'-アゾビス [N- (2-プロペニル) -2-メチルプロピオンアミド]、V-30 1- [(シアノ-1-メチルエチル) アゾ] ホルムアミド、VAm-110 2, 2'-アゾビス (N-ブチル-2-メチルプロピオンアミド)、VAm-111 2, 2'-アゾビス (N-シクロヘキシル-2-メチルプロピオンアミド)、VA-046B 2, 2'-アゾビス [2- (2-イミダゾリン-2-イル) プロパン二硫酸二水和物、VA-057 2, 2'-アゾビス [N- (2-カルボキシエチル) -2-メチルプロピオンアミジン] 四水和物、VA-061 2, 2'-アゾビス [2- (2-イミダゾリン-2-イル) プロパン]、VA-080 2, 2'-アゾビス {2-メチル-N- [1, 1-ビス (ヒドロキシメチル) -2-ヒドロキシエチル] プロピオンアミド、VA-085 2, 2'-アゾビス {2-メチル-N- [2- (1-ヒドロキシブチル)] プロピオンアミド}、VA-086 2, 2'-アゾビス [2-メチル-N- (2-ヒドロキシエチル) -プロピオンアミド] が特に好ましい。

10

20

【0110】

アゾ開始剤、例えば 2-tert-ブチルアゾ-2-シアノプロパン、アゾジイソ酪酸ジメチル、アゾジイソブチロニトリル、2-tert-ブチルアゾ-1-シアノシクロヘキサン、1-tert-アミルアゾ-1-シアノシクロヘキサンもまた好適である。さらに、アルキルペルケタール、例えば 2, 2-ビス (tert-ブチルペルオキシ) ブタン、3, 3-ビス (tert-ブチルペルオキシ) 酪酸エチル、1, 1-ジ (tert-ブチルペルオキシ) シクロヘキサンも好ましい。

【0111】

好ましくは、触媒 B は、そのときどきのアリルアミン (V) を基準として 0.05 ~ 5 mol % の量で使用される。

30

【0112】

好ましくは、触媒 B は、リン含有化合物に対して 0.001 ~ 10 mol % の量で使用される。

【0113】

好適な溶媒は、先に工程段階 a) で使用されたような溶媒である。

【0114】

好ましくは、触媒 B を、リン含有化合物を基準として 1 時間あたり触媒 0.01 ~ 10 mol % の速度で計り入れる。

40

【0115】

好ましくは、アルキル亜ホスホン酸 (II) とアリルアミン (V) との反応は、0 ~ 250 °C、特に好ましくは 20 ~ 200 °C、特に 50 ~ 150 °C の温度で行われる。

【0116】

好ましくはアリルアミン (V) との反応時の雰囲気は、50 ~ 99.9 重量%、好ましくは 70 ~ 95 重量% の溶媒成分およびアリルアミン (V) からなる。

【0117】

好ましくは、アリルアミン (V) を添加する間の反応は、1 ~ 20 bar の圧力で行われる。

【0118】

50

この方法のさらなる実施態様では、工程段階 a) および／または b) により得られた生成物混合物が後処理される。

【0119】

モノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸またはその塩 (III) は次に、別の金属塩に転化することができる。

【0120】

好ましくは、工程段階 c) で使用される金属化合物は、金属 Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Fe、Zr、Zn、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na、K、特に Ca、Al、Ti、Zn、Sn、Ce、Fe の化合物である。

【0121】

工程段階 c) のための好適な溶媒は、上記のような工程段階 a) で使用される溶剤である。

【0122】

好ましくは、工程段階 c) における反応は、水性媒体において行われる。

【0123】

好ましくは、工程段階 c) において、工程段階 b) 後に得られるモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸、そのエステルおよび／またはアルカリ塩 (III) を、Mg、Ca、Al、Zn、Ti、Sn、Zr、Ce または Fe の金属化合物と反応させ、これらの金属のモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸塩 (III) とする。

【0124】

その際、反応は、8対1～1対3 (4価の金属イオンまたは安定な4価の酸化状態を有する金属に関して) の、6対1～1対3 (3価の金属イオンまたは安定な3価の酸化状態を有する金属に関して) の、4対1～1対3 (2価の金属イオンまたは安定な2価の酸化状態を有する金属に関して) の、および3対1～1対4 (1価の金属イオンまたは安定な1価の酸化状態を有する金属に関して) の、モノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸／エステル／塩 (III) と金属とのモル比で行われる。

【0125】

好ましくは、工程段階 b) において得られるモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸エステル／塩 (III) を、対応するジアルキルホスフィン酸に転化し、工程段階 c) において、これを Mg、Ca、Al、Zn、Ti、Sn、Zr、Ce または Fe の金属化合物と反応させて、これらの金属のモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸塩 (III) を得る。

【0126】

好ましくは、工程段階 b) で得られるモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸／エステル (III) を、ジアルキルホスフィン酸アルカリ塩に転化し、工程段階 c) において、これを Mg、Ca、Al、Zn、Ti、Sn、Zr、Ce または Fe の金属化合物と反応させて、これらの金属のモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸塩 (III) を得る。

【0127】

好ましくは、工程段階 c) のための Mg、Ca、Al、Zn、Ti、Sn、Zr、Ce または Fe の金属化合物は、金属、金属酸化物、一水酸化物、一水酸化酸化物、一ボレート、一カルボネート、一ヒドロキソカルボネート、一ヒドロキソカルボネート水和物、混合金属一ヒドロキソカルボネート、混合金属一ヒドロキソカルボネート水和物、一ホスフェート、一スルフェート、一スルフェート水和物、一ヒドロキソスルフェート水和物、混合金属ヒドロキソスルフェート水和物、オキシスルフェート、一アセテート、一ニトレート、一フロリド、一フロリド水和物、一クロリド、一クロリド水和物、一オキシクロリド、一ブロミド、一ヨージド、一ヨージド水和物、一カルボン酸誘導体、および／または一アルコキシドである。

【0128】

好ましくは、上記金属化合物は、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、硝酸アルミ

10

20

30

40

50

ニウム、硫酸アルミニウム、硫酸チタニル、硝酸亜鉛、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、および／または硫酸亜鉛である。

【0129】

アルミニウム金属、フッ化アルミニウム、塩化水酸化アルミニウム、臭化アルミニウム、ヨウ化アルミニウム、硫化アルミニウム、セレン化アルミニウム；リン化アルミニウム、次亜リン酸アルミニウム、アンチモン化アルミニウム、窒化アルミニウム；炭化アルミニウム、アルミニウムヘキサフルオロシリケート；水素化アルミニウム、水素化カルシウムアルミニウム、水素化ホウ素アルミニウム；塩素酸アルミニウム；硫酸ナトリウムアルミニウム、硫酸アルミニウムカリウム、硫酸アルミニウムアンモニウム、硝酸アルミニウム、メタリン酸アルミニウム、リン酸アルミニウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウムアルミニウム、炭酸アルミニウム、アルミニウムハイドロタルサイト、炭酸ナトリウムアルミニウム、ホウ酸アルミニウム；チオシアン酸アルミニウム、酸化アルミニウム、水酸化酸化アルミニウム、それらの対応する水和物、および／またはポリアルミニウムヒドロキシ化合物（好ましくは9～40重量%のアルミニウム含有量を有する）もまた好適である。

10

【0130】

モノー、ジー、オリゴー、ポリカルボン酸のアルミニウム塩、例えば、二酢酸アルミニウム、アセト酒石酸アルミニウム、ギ酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、シュウ酸アルミニウム、酒石酸アルミニウム、オレイン酸アルミニウム、パルミチン酸アルミニウム、ステアリン酸アルミニウム、トリフルオロメタンスルホン酸アルミニウム、安息香酸アルミニウム、サリチル酸アルミニウム、アルミニウム-8-オキシキノレートもまた好適である。

20

【0131】

同様に、金属亜鉛元素、および亜鉛塩、例えばハロゲン化亜鉛（フッ化亜鉛、塩化亜鉛、臭化亜鉛、ヨウ化亜鉛）もまた好適である。

【0132】

ホウ酸亜鉛、炭酸亜鉛、炭酸水酸化亜鉛、ケイ酸亜鉛、ヘキサフルオロケイ酸亜鉛、スズ酸亜鉛、スズ酸水酸化亜鉛、炭酸水酸化亜鉛マグネシウムアルミニウム；硝酸亜鉛、亜硝酸亜鉛、リン酸亜鉛、ピロリン酸亜鉛；硫酸亜鉛、リン化亜鉛、セレン化亜鉛、テルル化亜鉛、および第7主族のオキソ酸の亜鉛塩（次亜ハロゲン酸塩、ハロゲン酸塩、ハロゲン化物、例えばヨウ素酸亜鉛、過ハロゲン化物、例えば過塩素酸亜鉛）；擬ハロゲン化物の亜鉛塩（チオシアン酸亜鉛、シアニド酸亜鉛、シアニド化亜鉛）；酸化亜鉛、過酸化亜鉛、水酸化亜鉛、または水酸化酸化混合亜鉛もまた好適である。

30

【0133】

好ましくは、遷移金属のオキソ酸の亜鉛塩が好ましい（例えば水酸化クロム酸亜鉛（V）、亜クロム酸亜鉛、モリブデン酸亜鉛、過マンガン酸亜鉛、モリブデン酸亜鉛）。

【0134】

モノー、ジー、オリゴー、ポリカルボン酸の亜鉛塩、例えばギ酸亜鉛、酢酸亜鉛、トリフルオロ酢酸亜鉛、プロピオン酸亜鉛、酪酸亜鉛、吉草酸亜鉛、カプリル酸亜鉛、オレイン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、シュウ酸亜鉛、酒石酸亜鉛、クエン酸亜鉛、安息香酸亜鉛、サリチル酸亜鉛、乳酸亜鉛、アクリル酸亜鉛、マレイン酸亜鉛、コハク酸亜鉛、アミノ酸（グリシン）の塩、酸性ヒドロキシ官能基の塩（亜鉛フェノレート等）、亜鉛-p-フェノールスルホネート、-アセチルアセトネート、-スタネート、-ジメチルジチオカルバメート、-トリフルオロメタンスルホネートもまた好適である。

40

【0135】

チタン化合物の場合には、チタン金属、例えばチタン（III）および／または（IV）-塩化物、-硝酸塩、-硫酸塩、-ギ酸塩、-酢酸塩、-臭化物、-フッ化物、-オキシクロリド、-オキシスルフェート、-酸化物、-n-プロポキシド、-n-ブトキシド、-イソプロポキシド、-エトキシド、-2-エチルヘキシルオキシドが同様に好適である。

50

【0136】

スズ金属、およびスズ塩（塩化スズ（I I）および／または（I V））；酸化スズおよびスズアルコキシド、例えばスズ（I V）-tert-ブトキシドもまた好適である。

【0137】

フッ化セリウム（I I I）、塩化セリウム（I I I）、硝酸セリウム（I I I）もまた好適である。

【0138】

ジルコニウムの場合には、ジルコニウム金属およびジルコニウム塩、例えば、塩化ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、酢酸ジルコニル、塩化ジルコニルが好ましい。さらに、酸化ジルコンおよびジルコン（I V）-tert-ブトキシドが好ましい。

10

【0139】

好ましくは、工程段階c）における反応は、0.1～70重量%、好ましくは5～40重量%のモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸塩の固体含有量で行われる。

【0140】

好ましくは、工程段階c）における反応は、20～250℃の温度で、好ましくは80～120℃の温度で行われる。

【0141】

好ましくは、工程段階c）における反応は、0.01～1000 bar、好ましくは0.1～100 barの圧力下で行われる。

【0142】

好ましくは、工程段階c）における反応は、 1×10^{-7} ～1000 hの反応時間の間行われる。

20

【0143】

好ましくは、工程段階c）の後にろ過および／または遠心分離によって反応混合物から除去したモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸塩（I I I）を、乾燥させる。

【0144】

好ましくは、工程段階b）の後に得られた生成物混合物を、さらなる精製なしに金属化合物と反応させる。

【0145】

好ましい溶媒は、工程段階a）で挙げられた溶媒である。

30

【0146】

好ましくは、工程段階b）および／またはc）における反応は、段階a）により与えられた溶媒系である。

【0147】

好ましくは、工程段階c）における反応は、改変された上記溶媒系である。このためには、酸性成分、安定剤（Loesevermittler）、抑泡剤等が添加される。

【0148】

本方法のさらなる実施態様においては、工程段階a）および／またはb）後に得られた生成物混合物を後処理（aufgearbeitet）する。

【0149】

本方法のさらなる実施態様において、工程段階b）後に得られた生成物混合物を後処理し、その後、工程段階b）後に得られたモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸および／またはその塩もしくはエステル（I I I）を溶媒系の除去により（例えば蒸発により）単離することによって後処理される。

40

【0150】

好ましくは、工程段階b）後の生成物混合物は、モノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸および／またはその塩もしくはエステル（I I I）を溶媒系の除去により（例えば蒸発により）単離することによって後処理される。

【0151】

好ましくは、金属Mg、Ca、Al、Zn、Ti、Sn、Zr、CeまたはFeのモノ

50

アミノ官能化ジアルキルホスフィン酸塩 (I I I) は適宜、0.01～10重量%、好ましくは0.1～1重量%の残存湿度；0.1～2000 μm、好ましくは10～500 μmの平均粒度、80～800 g/l、好ましくは200～700 g/lのかさ密度、0.5～10、好ましくは1～5の P f r e n g l e 流動性を有する。

【0152】

式 (I I I) のモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸、その塩およびエステルを次に鉱酸、カルボン酸、ルイス酸、有機酸またはこれらの酸の混合物と反応させて、さらなるアンモニウム塩を形成させることができる。

【0153】

好ましくは、反応は0～150℃の温度で、特に好ましくは20～70℃の温度で実施される。

10

【0154】

好適な溶媒は、上記のような工程段階 a) で使用される溶媒である。

【0155】

好ましい鉱酸は、例えば、塩酸、硫酸、硝酸またはリン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸である。

【0156】

好ましいカルボン酸は、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、乳酸、パルミチン酸、ステアリン酸、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、酒石酸、クエン酸、アスコルビン酸である。

20

【0157】

好ましいルイス酸は、ボラン、例えばジボラン；トリアルキルボラン、例えばトリメチルボラン、トリエチルボラン、トリブチルボランおよびトリアリールボラン、例えばトリフェニルボランである。

【0158】

特に好ましくは、アンモニウム塩は、上記のモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸、その塩およびエステルの、塩酸、リン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸、酢酸、クエン酸、アスコルビン酸、トリフェニルボランとの塩である。

【0159】

特に好ましくは、上記成形体、成形フィルム、成形フィラメントおよび成形繊維は、請求項1～11のいずれか1つに従って製造された5～30重量%のモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸／エステル／塩、5～90重量%のポリマーまたはその混合物、5～40重量%の添加剤、および5～40重量%のフィラーを含み、上記成分の合計は常に100重量%である。

30

【0160】

好ましくは、上記添加剤は、酸化防止剤、静電防止剤、発泡剤、追加的な難燃剤、熱安定剤、衝撃改質剤、加工助剤、潤滑剤、光安定剤、防滴剤 (Antidrippingmittel)、相溶化剤、補強剤、フィラー、核形成剤 (Keimbildungsmittel)、核化剤 (Nukleierungsmittel)、レーザーマーキング用添加剤、加水分解安定剤、鎖延長剤、着色顔料、軟化剤および／または可塑剤である。

40

【0161】

好ましくは、0.1～90重量%の低ハロゲンモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸、エステルおよび塩 (I I I) ならびに0.1～50重量%のさらなる添加剤、特に好ましくはジオール類を含む難燃剤が好ましい。

【0162】

好ましい添加剤はまた、アルミニウム三水和物、酸化アンチモン、臭素化芳香族もしくは脂環式炭化水素、フェノール類、エーテル、クロロパラフィン、ヘキサクロロシクロペンタジエン付加物、赤燐、メラミン誘導体、シアヌル酸メラミン、ポリリン酸アンモニウムおよび水酸化マグネシウムである。好ましい添加剤はまた、別の難燃剤、特にジアルキルホスフィン酸の塩である。

50

【0163】

特に、本発明は、熱可塑性ポリマー（例えばポリエステル、ポリスチレンまたはポリアミド）用および熱硬化性ポリマー（不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタンまたはアクリレート）用の、難燃剤としての、あるいは難燃剤の製造のための中間段階としての、本発明のモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸、エステルおよび塩（I I I）の使用に関する。

【0164】

好適なポリエステルは、ジカルボン酸類およびそのエステルおよびジオールから、および／またはヒドロキシカルボン酸または対応ラクトン類から誘導される。特に好ましくは、テレフタル酸およびエチレングリコール、プロパン-1, 3-ジオール、ブタン-1, 3-ジオールが使用される。

10

【0165】

好適なポリエステルは、特に、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（登録商標）2500、Celanex（登録商標）2002、Celanese社製；Ultradur（登録商標）、BASF社製）、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エート、およびヒドロキシル末端基を有するポリエーテルから誘導されるブロックポリエーテルエステル；さらに、ポリカーボネートもしくはMBS（メチルメタクリレート-ブタジエンスチレン）で変性されたポリエステルである。

20

【0166】

以下の段階は、本発明に従って製造された化合物の添加とともに、または添加下で行うことができる。

【0167】

好ましくは、遊離ジカルボン酸およびジオールから出発する成形材料の製造のために、最初に直接エステル化し、続いて重縮合する。

【0168】

好ましくは、ジカルボン酸エステル、特にジメチルエステルから出発する場合、最初にエステル交換を行い、続いて、重縮合をこれに関して慣用の触媒を使用して行う。

【0169】

好ましくは、ポリエステル製造の場合、慣用の触媒に加えて、慣用の添加剤（架橋剤、つや消し剤および安定剤、核化剤、染料およびフィラー等）を添加することもできる。

30

【0170】

好ましくは、エステル化およびエステル交換は、ポリエステル製造の場合、100～300℃、特に好ましくは150～250℃で行われる。

【0171】

好ましくは、重縮合は、ポリエステル製造の場合、0.1～1.5 mbarの圧力および150～450℃、特に好ましくは200～300℃の温度で行われる。

【0172】

本発明に従って製造される難燃性ポリエステル成形材料は、好ましくはポリエステル成形体で使用される。

40

【0173】

好ましいポリエステル成形体は、ジカルボン酸成分として主にテレフタル酸を含み、ジオール成分として主にエチレングリコールを含む、フィラメント、繊維、フィルムおよび成形体である。

【0174】

好ましくは、得られるリン含有量は、難燃性ポリエステルから製造されるフィラメントおよび繊維において、0.1～18重量%、好ましくは0.5～15重量%であり、そしてフィルムの場合、0.2～15重量%、好ましくは0.9～12重量%である。

【0175】

好適なポリスチレン類は、ポリスチレン、ポリ-（p-メチルスチレン）及び

50

／またはポリ（アルファーマチルスチレン）である。

【0176】

好ましくは、上記好適なポリスチレン類は、スチレンまたはアルファーマ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、例えばスチレンーブタジエン、スチレンーアクリロニトリル、スチレンーアルキルメタクリレート、スチレンーブタジエンーアルキルアクリレート及びメタクリレート、スチレンー無水マレイン酸、スチレンーアクリロニトリルーメチルアクリレート；スチレンコポリマーと他のポリマー（例えばポリアクリレート、ジエンポリマーまたはエチレンープロピレンージエンターポリマー）からなる高い耐衝撃性の混合物； ならびにスチレンのブロックコポリマー、例えばスチレンーブタジエンースチレン、スチレンーイソプレンースチレン、スチレンーエチレン／ブチレンースチレン、またはスチレンーエチレン／プロピレンースチレンである。

10

【0177】

好ましくは、好適なポリスチレン類はまた、スチレンまたはアルファーマ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にスチレンがグラフトしたポリマー、ポリブタジエンースチレンコポリマーまたはポリブタジエンーアクリロニトリルコポリマー上にスチレンがグラフトしたポリマー、ポリブタジエン上にスチレン及びアクリロニトリル（またはメタクリロニトリル）がグラフトしたポリマー；ポリブタジエン上にスチレン、アクリロニトリルおよびメチルメタクリレートがグラフトしたポリマー；ポリブタジエン上にスチレンおよび無水マレイン酸がグラフトしたポリマー；ポリブタジエン上にスチレン、アクリロニトリルおよび無水マレイン酸もしくはマレイン酸イミドがグラフトしたポリマー；ポリブタジエン上にスチレンおよびマレイン酸イミドがグラフトしたポリマー、ポリブタジエン上にスチレンおよびアルキルアクリレートまたはアルキルメタクリレートがグラフトしたポリマー、エチレンープロピレンージエンターポリマー上にスチレンおよびアクリロニトリルがグラフトしたポリマー、ポリアルキルアクリレート上またはポリアルキルメタクリレート上にスチレンおよびアクリロニトリルがグラフトしたポリマー、アクリレートーブタジエンコポリマー上にスチレンおよびアクリロニトリルがグラフトしたポリマー、ならびにこれらの混合物、例えばいわゆる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るものである。

20

【0178】

好ましくは、上記ポリマーは、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またはその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、例えばポリアミド2, 12、ポリアミド4, 6、ポリアミド6, 6、ポリアミド6, 9、ポリアミド6, 10、ポリアミド6, 12、ポリアミド6, 66、ポリアミド7, 7、ポリアミド8, 8、ポリアミド9, 9、ポリアミド10, 9、ポリアミド10, 10、ポリアミド11、ポリアミド12等である。このようなポリアミドは、例えばNylon（登録商標）、DuPont社；Ultramid（登録商標）、BASF社；Akulon（登録商標）K122、DSM社；Zytel（登録商標）7301、DuPont社；Durethan（登録商標）B29、Bayer社；およびGrillamid（登録商標）、Ems Chemie社という商品名で知られている。

30

40

【0179】

m-キシレン、ジアミンおよびアジピン酸を原料とする芳香族ポリアミド；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場合によっては変性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、上記のポリアミドとポリオレフィン、オレフィンコポリマー、アイオノマーまたは化学的に結合もしくはグラフトしたエラストマーとのブロックコポリマー、あるいは上記ポリアミドとポリエーテル、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もまた好適である。さらに、EPDMまたはABSで変性したポリアミドまたはコポリアミド；ならびに加工中に縮合するポリアミド

50

“ R I M ポリアミドシステム ” も好適である。

【 0 1 8 0 】

請求項 1 ～ 1 1 のいずれか 1 つまたはそれ以上に従って製造されるモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸／－エステル／－塩は、好ましくは、ポリマー成形体の製造のためにさらに使用される成形材料として使用される。

【 0 1 8 1 】

特に好ましくは、難燃性成形材料は、請求項 1 ～ 1 1 のいずれか 1 つまたはそれ以上に従って製造される 5 ～ 3 0 重量 % のモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸、－塩もしくは－エステル、 5 ～ 9 0 重量 % のポリマーもしくはポリマー混合物、 5 ～ 4 0 重量 % の添加剤、および 5 ～ 4 0 重量 % のフィラーを含み、その際、各成分の合計は 1 0 0 重量 % である。

10

【 0 1 8 2 】

本発明はまた、請求項 1 ～ 1 1 のいずれか 1 つまたはそれ以上に従って製造されるモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸、－塩もしくは－エステルが含まれる難燃剤に関する。

【 0 1 8 3 】

さらに、本発明は、金属 M g 、 C a 、 A l 、 Z n 、 T i 、 S n 、 Z r 、 C e もしくは F e の本発明により製造されるモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸塩 (I I I) を含む、ポリマー成形材料、ならびにポリマー成形体、ポリマーフィルム、ポリマーフィラメントおよびポリマー繊維に関する。

20

【 0 1 8 4 】

以下の実施例により本発明を説明する。

【実施例】

【 0 1 8 5 】

難燃性ポリマー成形材料および難燃性ポリマー成形体の製造、加工および試験

難燃剤系成分を、ポリマーペレットおよび場合によっては添加剤と混合し、そして二軸スクリュウ押出機 (L e i s t r i t z L S M (登録商標) 3 0 / 3 4) に、 2 3 0 ～ 2 6 0 ° C (P B T - G V) または 2 6 0 ～ 2 8 0 ° C (P A 6 6 - G V) の温度で加える。均一化されたポリマースtrandを引き抜き、水浴中で冷却し、次いでペレット化した。

【 0 1 8 6 】

30

十分に乾燥した後、得られた成形材料を、射出成形機 (A a r b u r g A l l r o u n d e r) で、 2 4 0 ～ 2 7 0 ° C (P B T - G V) または 2 6 0 ～ 2 9 0 ° C (P A 6 6 - G V) の熔融温度で加工して試験片を得た。U L 9 4 試験 (アンダーライターズ・ラボラトリーズ) に基づいて試験片を難燃性について試験、クラス付けした。

【 0 1 8 7 】

U L 9 4 (アンダーライターズ・ラボラトリーズ) 耐火クラスを、厚さ 1 . 5 m m の試験片を用いて、各々の混合物から得た試験片について求めた。

【 0 1 8 8 】

U L 9 4 とは以下の耐火クラスである：

V - 0 : 残炎時間が 1 0 秒以下、 1 0 回接炎した場合の全残炎時間が 5 0 秒以下、燃焼滴下物無し、試験片の燃え尽き無し、接炎終了後の試験片の残燼時間が 3 0 秒以下。

40

V - 1 : 接炎終了後の残炎時間が 3 0 秒以下、 1 0 回接炎した際の全残炎時間が 2 5 0 秒以下、接炎終了後の試験片の残燼時間が 6 0 秒以下、他の基準は V - 0 と同じ。

V - 2 : 綿指示材が燃焼滴下物によって着火する。他の基準は V - 1 と同じ。

分類不能 (u c l) : 耐火クラス V - 2 を満たさない。

【 0 1 8 9 】

いくつかの試験片について、さらに L O I 値を測定した。L O I 値 (限界酸素指数) は、I S O 4 5 8 9 に従って測定する。I S O 4 5 8 9 によると、L O I は、酸素および窒素の混合物においてプラスチックの燃焼をかりうじて支持する、最も低い酸素濃度 (容積 %) に相当する。L O I が高いほど、試験材料はより難燃性になる。

50

LOI	23	可燃性
LOI	24-28	準可燃性
LOI	29-35	難燃性
LOI	>36	特に難燃性

使用される化学物質および略語

VE水： 完全脱イオン水

AIBN： アゾビス（イソブチロニトリル）、（WAKO Chemicals GmbH）

THF： テトラヒドロフラン

10

WakoV65： 2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチル-バレロニトリル）、（WAKO Chemicals GmbH）

Deloxan（登録商標）THP II： 金属捕捉剤（Evonik Industries AG）。

【0190】

<実施例1>

室温下に、攪拌機および強力冷却器を備えた三首フラスコ中に188 gの水を仕込み、そして攪拌および窒素を導通しながら脱気する。次いで、窒素下で0.2 mgの硫酸パラジウム（II）および2.3 mgのトリス（3-スルホフェニル）ホスフィン三ナトリウム塩を加えて攪拌し、その後、66 gの水における66 gのホスフィン酸を添加する。反応溶液を2 lのビュッヒ反応器に移し、攪拌下および加圧下でエチレンを加え、反応混合物を80℃に加熱する。28 gのエチレンが吸収された後に冷却し、そして遊離のエチレンを抜く。反応混合物から、ロータリーエバポレーターで溶媒を除去する。残渣を100 gのVE水と混合し、室温において窒素雰囲気下で攪拌し、その後ろ過し、そしてろ液をトルエンで抽出し、その後、ロータリーエバポレーターで溶媒を除去し、そして92 g（理論値の98%）のエチル亜ホスホン酸を回収する。

20

【0191】

<実施例2>

実施例1のように、99 gのホスフィン酸、396 gのブタノール、42 gのエチレン、6.9 mgのトリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム、9.5 mgの4, 5-ビス（ジフェニルホスフィノ）-9, 9-ジメチルキサンテンを反応させ、その後、Deloxan（登録商標）THP IIが充填されたカラムにより精製し、引き続いてさらにn-ブタノールを添加する。80~110℃の反応温度で、生成した水を共沸蒸留により除去する。生成物を減圧蒸留により精製する。収量：189 g（理論値の84%）のエチル亜ホスホン酸ブチルエステル。

30

【0192】

<実施例3>

実施例1のように、198 gのホスフィン酸、198 gの水、84 gのエチレン、6.1 mgの硫酸パラジウム（II）、25.8 mgの9, 9-ジメチル-4, 5-ビス（ジフェニルホスフィノ）-2, 7-スルホナトキサンテン二ナトリウム塩を反応させ、その後、Deloxan（登録商標）THP IIが充填されたカラムにより精製し、そしてさらにn-ブタノールを添加する。80~110℃の反応温度で、生成した水を共沸蒸留により除去する。生成物を減圧蒸留により精製する。374 g（理論値の83%）のエチル亜ホスホン酸ブチルエステルが得られる。

40

【0193】

<実施例4>

ガス導入管、温度計、強力攪拌機および還流冷却器を備えた500 mlの五首フラスコ中に、ガス燃焼とともに、94 g（1 mol）のエチル亜ホスホン酸（実施例1で製造された）を仕込む。室温でエチレンオキシドを導入する。冷却しながら、反応温度を70℃に調節し、さらに1時間80℃で反応させる。エチレンオキシドの吸収は65.7 gであ

50

る。生成物の酸価は 1 mg KOH/g 未満である。収量：無色透明の生成物として 129 g （理論値の 94% ）の（エチル亜ホスホン酸-2-ヒドロキシエチルエステル）。

【0194】

<実施例5>

564 g （ 6 mol ）のエチル亜ホスホン酸（実施例1におけるように製造した）を 860 g の水に溶解し、温度計、還流冷却器、強力攪拌機および滴下漏斗を備えた 5 l の五首フラスコ中に仕込む。反応混合物を 100°C に加熱した後、常圧下で 654.5 g （ 7 mol ）のアリルアミンヒドロクロリドおよび 500 g の 5% ペルオキシ二硫酸ナトリウムの溶液（アリルアミンヒドロクロリドを基準として $1.5 \text{ mol}\%$ ）を滴加する。引き続き、約 560 g （ 7 mol ）の 50% 水酸化ナトリウム溶液で中和し、そして水を留去する。残渣をテトラヒドロフランに取り、抽出する。不溶性塩をろ過で除去する。ろ液の溶媒を減圧下で除去する。収量 752 g （理論値の 83% ）のエチルー（3-アミノプロピル）-ホスフィン酸が無色の固体物質として得られる。

10

【0195】

<実施例6>

150 g （ 1 mol ）のエチル亜ホスホン酸ブチルエステル（実施例2におけるように製造した）および 68.4 g （ 1.2 mol ）のアリルアミンを、攪拌機、還流冷却器、温度計および窒素吸入口を備えた四首丸底フラスコ中で 200 ml のブタノール中に仕込み、そして加熱する。1時間内に、約 100°C において、 98.4 g の 5% AIBN のブタノール溶液を滴加し、その後、溶媒を減圧蒸留する。クロマトグラフィーによる精製後、 135 g （理論値の 65% ）のエチルー（3-アミノプロピル）-ホスフィン酸ブチルエステルが得られる。

20

【0196】

<実施例7>

温度計、還流冷却器、強力攪拌機および滴下漏斗を備えた 1 l 五首フラスコ中に、 414 g （ 2 mol ）のエチルー（3-アミノプロピル）-ホスフィン酸ブチルエステル（実施例6におけるように製造した）を仕込む。 160°C で4時間、 500 ml の水を計り入れ、ブタノール-水混合物を留去する。固体の残渣をアセトンから再結晶化する。 296 g （理論値の 98% ）のエチルー（3-アミノプロピル）-ホスフィン酸が無色の固体物質として得られる。

30

【0197】

<実施例8>

414 g （ 2 mol ）のエチルー（3-アミノプロピル）-ホスフィン酸ブチルエステル（実施例6におけるように製造した）に、 155 g （ 2.5 mol ）のエチレングリコールおよび 0.4 g のシュウ酸チタニルカリウムを加え、 200°C で2時間攪拌する。徐々に真空排気することにより、簡単に揮発成分を留去させる。 374 g （理論値の 96% ）のエチルー（3-アミノプロピル）-ホスフィン酸-2-ヒドロキシエチルエステルが得られる。

【0198】

<実施例9>

906 g （ 6 mol ）のエチルー（3-アミノプロピル）-ホスフィン酸（実施例5におけるように製造した）を 860 g の水に溶解し、温度計、還流冷却器、強力攪拌機および滴下漏斗を備えた 5 l の五首フラスコ中に仕込み、約 480 g （ 6 mol ）の 50% 水酸化ナトリウム溶液で中和する。 85°C で、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$ の 46% 水溶液の 1291 g の混合物を添加する。引き続き、得られる固体をろ過し、熱水で洗浄し、そして 130°C で減圧下で乾燥する。収量： 887 g （理論値の 93% ）のエチルー3-アミノプロピル-ホスフィン酸アルミニウム（III）塩が無色の塩として得られる。

40

【0199】

<実施例10>

50

165 g (1 mol) のエチルー (2-メチルー 3-アミノプロピル) -ホスフィン酸 (実施例 5 におけるように製造した) および 85 g のチタンテトラブトキシドを、500 ml のトルエンにおいて、40 時間加熱還流する。その際、生成するブタノールを一部のトルエンで時々留去し、生成した溶液から溶媒を除去する。172 g (理論値の 98%) のエチルー (2-メチルー 3-アミノプロピル) -ホスフィン酸チタン塩が得られる。

【0200】

<実施例 11>

165 g (1 mol) のエチルー (2-アミノ-3-アミノプロピル) -ホスフィン酸 (実施例 5 におけるように製造した) および 100 g の濃塩酸を、室温で 1 時間攪拌する。水を減圧蒸留する。201 g (理論値の 100%) のエチルー (2-メチルー 3-アミノプロピル) -ホスフィン酸ヒドロクロリドが得られる。

10

【0201】

<実施例 12>

207 g (1 mol) のエチルー (3-アミノプロピル) -ホスフィン酸ブチルエステル (実施例 6 におけるように製造した) および 242 g (1 mol) のトリフェニルボランを 400 ml のトルエンにおいて室温で 1 時間攪拌する。トルエンを減圧留去する。449 g (理論値の 100%) のエチルー (3-アミノプロピル) -ホスフィン酸ブチルエステルがトリフェニルボラン付加物として得られる。

【0202】

<実施例 13>

159 g (1 mol) のエチルー 3-アミノプロピルーホスフィン酸アルミニウム (III) 塩 (実施例 9 におけるように製造した) を 100 ml の酢酸において室温で 1 時間攪拌する。余剰の酢酸を減圧下で留去する。219 g (理論値の 100%) のエチルー 3-アミノプロピルーホスフィン酸アルミニウム (III) 塩が酢酸塩として得られる。

20

【0203】

<実施例 14>

50 重量%のポリブチレンテレフタレート、20 重量%のエチルー 3-アミノプロピルーホスフィン酸アルミニウム (III) 塩 (実施例 9 におけるように製造した) および 30 重量%のグラスファイバーの混合物を、二軸スクリュウ押出機 (Leistritz LSM (登録商標) 30/34) で、230~260℃の温度で配合し、ポリマー成形材料を形成させる。均一化されたポリマーstrandを引き抜き、水浴中で冷却し、次いでペレット化する。乾燥した後、該成形材料を、射出成形機 (Aarburg Allrounder) で、240~270℃で加工してポリマー成形体を得られ、そして V-0 の UL94 クラス付けが得られる。

30

【0204】

<実施例 15>

53 重量%のポリアミド 6, 6、30 重量%のグラスファイバー、17 重量%のエチルー (2-メチルー 3-アミノプロピル) -ホスフィン酸チタン塩 (実施例 10 におけるように製造した) の混合物を、二軸スクリュウ押出機 (Leistritz LSM (登録商標) 30/34) で配合し、ポリマー成形材料を形成させる。均一化されたポリマーstrandを引き抜き、水浴中で冷却し、次いでペレット化する。乾燥した後、該成形材料を、射出成形機 (Aarburg Allrounder) で、260~290℃で加工してポリマー成形体を得られ、そして V-0 の UL94 クラス付けが得られる。

40

【0205】

<実施例 16>

15.1 g のエチルー (3-アミノプロピル) -ホスフィン酸 (実施例 5 におけるように製造した) および 372.4 g のアジピン酸ヘキサメチレンジアミン塩の水における 75% 懸濁液を、窒素下でステンレススチール製オートクレーブに仕込み、徐々に 220℃の温度および 20 bar の圧力にする。その後、圧力を維持しながら温度を段階的に約 240℃および約 270℃に上げ、生成した水を連続的にオートクレーブから除去し、圧力

50

を徐々に大気圧まで減少させる。ポリマー（335 g）は0.9%のリンを含み、LOIは32である。未処理ポリアミド6.6：LOIは24。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/007134

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C07F9/30 C07F9/48 C08K5/53 C09K21/12		
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 C08K C09K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, BEILSTEIN Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	MONTCHAMP J L: "Recent advances in phosphorus-carbon bond formation: synthesis of H-phosphinic acid derivatives from hypophosphorous compounds" JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, vol. 690, no. 10, 16 May 2005 (2005-05-16) , pages 2388-2406, XP004877374 ISSN: 0022-328X Scheme 10; page 2400 - page 2402; tables 3,4 ----- -/-	1-11
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 2 February 2010		Date of mailing of the international search report 18/02/2010
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) 340-3018		Authorized officer Richter, Herbert

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/007134

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SYLVINE DEPRÈLE ET AL: "Palladium-Catalyzed Hydrophosphinylation of Alkenes and Alkynes" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC, US, vol. 124, no. 32, 1 January 2002 (2002-01-01), page 9387, XP002500862 ISSN: 0002-7863 tables 1,2	1-11
A	BRAVO-ALTAMIRANO ET AL: "A novel approach to phosphonic acids from hypophosphorous acid" TETRAHEDRON LETTERS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 48, no. 33, 19 July 2007 (2007-07-19) , pages 5755-5759, XP022163552 ISSN: 0040-4039 Scheme 1,; page 5756; table 1	1-11
A	SYLVINE DEPRÈLE ET AL: "Environmentally Benign Synthesis of H-Phosphinic Acids Using a Water-Tolerant, Recyclable Polymer-Supported Catalyst" ORGANIC LETTERS, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, vol. 6, no. 21, 1 January 2004 (2004-01-01), pages 3805-3808, XP002500861 ISSN: 1523-7060 [retrieved on 2004-09-18] Scheme 1,tables 1,2	1-11
A	PATRICE RIBIÈRE ET AL: "NiCl ₂ -Catalyzed Hydrophosphinylation" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, EASTON.; US, vol. 70, no. 10, 1 January 2005 (2005-01-01), pages 4064-4072, XP002530191 ISSN: 0022-3263 Reaktionsgleichung 1; page 4064 - page 4064; table 2	1-11
A	WO 2005/044830 A1 (HOFFMANN LA ROCHE [CH]; HILPERT HANS [CH]; HUMM ROLAND [DE]; KNOPP DIE) 19 May 2005 (2005-05-19) examples 1a (IV-1)	1-11
	-/-	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/007134

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FROESTL W. ET AL: "PHOSPHINIC ACID ANALOGUES OF GABA. 2. SELECTIVE, ORALLY ACTIVE GABAB ANTAGONISTS" JOURNAL OF MEDICINAL CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, US, vol. 38, no. 17, 1 January 1995 (1995-01-01), pages 3313-3331, XP000999491 ISSN: 0022-2623	12
A	Scheme 1 ; page 3315, column 1 page 3322, column 2; examples Method C, D, E tables 1,2	1-11
X	EP 0 463 560 A1 (CIBA GEIGY AG [CH]) 2 January 1992 (1992-01-02)	12
A	page 19, line 22 - line 42; example 3	1-11
X	US 2002/187977 A1 (PEARLMAN RODNEY [CA] ET AL) 12 December 2002 (2002-12-12) paragraph [0121] - paragraph [0123]; claim 20; figure 3	12
X	EP 0 319 482 A2 (CIBA GEIGY AG [CH]) 7 June 1989 (1989-06-07)	12
A	examples 5-7,57 claim 35; examples 6,8	1-11
X	US 2005/187196 A1 (MADRID ANNETTE [US] ET AL) 25 August 2005 (2005-08-25) paragraphs [0004], [0050] - [0055]; claim 3	12
X	US 5 190 934 A (MICKEL STUART J [CH] ET AL) 2 March 1993 (1993-03-02) claims 12,21,22; example 5	12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2009/007134

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see Supplemental sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2009/007134

The International Searching Authority has found that the International application contains multiple (groups of) inventions, as follows:

1. Claims 1-11

Method for producing mono-aminofunctionalized dialkylphosphinic acids and salts and esters thereof.

--

2. Claims 12-15

Use of mono-aminofunctionalized dialkylphosphinic acids, salts and esters thereof, flame-retardant polymer materials.

--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/007134

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 2005044830	A1	19-05-2005	AT	383160 T		15-01-2008
			AU	2004287586 A1		19-05-2005
			BR	PI0416450 A		06-03-2007
			CA	2544203 A1		19-05-2005
			CN	1878781 A		13-12-2006
			DE	602004011255 T2		08-01-2009
			ES	2298837 T3		16-05-2008
			JP	2007510684 T		26-04-2007
			KR	20060083230 A		20-07-2006
			RU	2367666 C2		20-09-2009
			US	2005107341 A1		19-05-2005
EP 0463560	A1	02-01-1992	AT	129500 T		15-11-1995
			AU	641772 B2		30-09-1993
			CA	2045077 A1		23-12-1991
			DE	59106756 D1		30-11-1995
			DK	0463560 T3		04-12-1995
			ES	2079520 T3		16-01-1996
			FI	912998 A		23-12-1991
			GR	3017895 T3		31-01-1996
			HR	940512 A2		30-04-1996
			HU	59148 A2		28-04-1992
			IE	912158 A1		01-01-1992
			IL	98502 A		05-04-1998
			IL	114631 A		06-12-1998
			JP	3222487 B2		29-10-2001
			JP	4243829 A		31-08-1992
			NO	912429 A		23-12-1991
			NZ	238636 A		22-12-1994
			NZ	247934 A		27-07-1997
			PT	98064 A		30-04-1992
			SI	9111099 A		28-02-1998
			US	5229379 A		20-07-1993
US 2002187977	A1	12-12-2002	US	2005222093 A1		06-10-2005
EP 0319482	A2	07-06-1989	AT	105840 T		15-06-1994
			AU	2654488 A		08-06-1989
			CA	1337352 C		17-10-1995
			DD	283630 A5		17-10-1990
			DE	3889638 D1		23-06-1994
			DE	3889638 T2		15-09-1994
			DK	673588 A		05-06-1989
			EP	0319479 A2		07-06-1989
			ES	2054869 T3		16-08-1994
			FI	885623 A		05-06-1989
EP 0319482	A2		HU	48897 A2		28-07-1989
			IE	63607 B1		17-05-1995
			JP	1301687 A		05-12-1989
			JP	2716761 B2		18-02-1998
			MX	14033 A		28-02-1994
			NO	885361 A		05-06-1989
			NZ	227182 A		26-03-1991
			PT	89134 A		29-12-1989
			US	5013863 A		07-05-1991
			US	5051524 A		24-09-1991
			US	5064819 A		12-11-1991

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/007134

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		YU 218788 A1	31-12-1990
		ZA 8809015 A	30-08-1989
US 2005187196	A1	25-08-2005	NONE
US 5190934	A	02-03-1993	NONE

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/007134

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV. C07F9/30	C07F9/48	C08K5/53 C09K21/12
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
C07F C08K C09K		
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, BEILSTEIN Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	MONTCHAMP J L: "Recent advances in phosphorus-carbon bond formation: synthesis of H-phosphinic acid derivatives from hypophosphorous compounds" JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, Bd. 690, Nr. 10, 16. Mai 2005 (2005-05-16), Seiten 2388-2406, XP004877374 ISSN: 0022-328X Scheme 10; Seite 2400 - Seite 2402; Tabellen 3,4 ----- -/-	1-11
☒ 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" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgelöhrt) "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 erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "G" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche		Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
2. Februar 2010		18/02/2010
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde		Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Richter, Herbert

Formblatt PCT/ISA210 (Blatt 2) (April 2005)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/007134

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	SYLVINE DEPRÈLE ET AL: "Palladium-Catalyzed Hydrophosphinylation of Alkenes and Alkynes" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC, US, Bd. 124, Nr. 32, 1. Januar 2002 (2002-01-01), Seite 9387, XP002500862 ISSN: 0002-7863 Tabellen 1,2	1-11
A	BRAVO-ALTAMIRANO ET AL: "A novel approach to phosphonic acids from hypophosphorous acid" TETRAHEDRON LETTERS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, Bd. 48, Nr. 33, 19. Juli 2007 (2007-07-19) , Seiten 5755-5759, XP022163552 ISSN: 0040-4039 Scheme 1,; Seite 5756; Tabelle 1	1-11
A	SYLVINE DEPRÈLE ET AL: "Environmentally Benign Synthesis of H-Phosphinic Acids Using a Water-Tolerant, Recyclable Polymer-Supported Catalyst" ORGANIC LETTERS, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, Bd. 6, Nr. 21, 1. Januar 2004 (2004-01-01) , Seiten 3805-3808, XP002500861 ISSN: 1523-7060 [gefunden am 2004-09-18] Scheme 1,Tabellen 1,2	1-11
A	PATRICE RIBIÈRE ET AL: "NiCl ₂ -Catalyzed Hydrophosphinylation" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, EASTON.; US, Bd. 70, Nr. 10, 1. Januar 2005 (2005-01-01), Seiten 4064-4072, XP002530191 ISSN: 0022-3263 Reaktionsgleichung 1; Seite 4064 - Seite 4064; Tabelle 2	1-11
A	WO 2005/044830 A1 (HOFFMANN LA ROCHE [CH]; HILPERT HANS [CH]; HUMM ROLAND [DE]; KNOPP DIE) 19. Mai 2005 (2005-05-19) Beispiele 1a (IV-1)	1-11
	----- -/-- -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/007134

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	FROESTL W. ET AL: "PHOSPHINIC ACID ANALOGUES OF GABA. 2. SELECTIVE, ORALLY ACTIVE GABAB ANTAGONISTS" JOURNAL OF MEDICINAL CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, US, Bd. 38, Nr. 17, 1. Januar 1995 (1995-01-01), Seiten 3313-3331, XP000999491 ISSN: 0022-2623	12
A	Scheme 1 ; Seite 3315, Spalte 1 Seite 3322, Spalte 2; Beispiele Method C, D, E Tabellen 1,2	1-11
X	EP 0 463 560 A1 (CIBA GEIGY AG [CH]) 2. Januar 1992 (1992-01-02)	12
A	Seite 19, Zeile 22 - Zeile 42; Beispiel 3	1-11
X	US 2002/187977 A1 (PEARLMAN RODNEY [CA] ET AL) 12. Dezember 2002 (2002-12-12) Absatz [0121] - Absatz [0123]; Anspruch 20; Abbildung 3	12
X	EP 0 319 482 A2 (CIBA GEIGY AG [CH]) 7. Juni 1989 (1989-06-07)	12
A	Beispiele 5-7,57 Anspruch 35; Beispiele 6,8	1-11
X	US 2005/187196 A1 (MADRID ANNETTE [US] ET AL) 25. August 2005 (2005-08-25) Absätze [0004], [0050] - [0055]; Anspruch 3	12
X	US 5 190 934 A (MICKEL STUART J [CH] ET AL) 2. März 1993 (1993-03-02) Ansprüche 12,21,22; Beispiel 5	12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/007134

Feld Nr. II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein internationaler Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche diese Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich _____
2. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, dass eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich _____
3. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefasst sind.

Feld Nr. III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Diese internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☒ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung solcher Gebühren aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr. _____
4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Dieser internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfasst:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Der Anmelder hat die zusätzlichen Recherchengebühren unter Widerspruch entrichtet und die gegebenenfalls erforderliche Widerspruchsgebühr gezahlt.
- ☐ Die zusätzlichen Recherchengebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt, jedoch wurde die entsprechende Widerspruchsgebühr nicht innerhalb der in der Aufforderung angegebenen Frist entrichtet.
- ☐ Die Zahlung der zusätzlichen Recherchengebühren erfolgte ohne Widerspruch.

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2009/007134

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1-11

Verfahren zur Herstellung von mono-aminofunktionalisierten
Dialkylphosphinsäuren, deren Salze und Ester

2. Ansprüche: 12-15

Verwendung von mono-aminofunktionalisierten
Dialkylphosphinsäuren, deren Salze und Ester ,
flammgeschützte Polymermassen

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/007134

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2005044830 A1	19-05-2005	AT 383160 T	15-01-2008
		AU 2004287586 A1	19-05-2005
		BR PI0416450 A	06-03-2007
		CA 2544203 A1	19-05-2005
		CN 1878781 A	13-12-2006
		DE 602004011255 T2	08-01-2009
		ES 2298837 T3	16-05-2008
		JP 2007510684 T	26-04-2007
		KR 20060083230 A	20-07-2006
		RU 2367666 C2	20-09-2009
		US 2005107341 A1	19-05-2005
EP 0463560 A1	02-01-1992	AT 129500 T	15-11-1995
		AU 641772 B2	30-09-1993
		CA 2045077 A1	23-12-1991
		DE 59106756 D1	30-11-1995
		DK 0463560 T3	04-12-1995
		ES 2079520 T3	16-01-1996
		FI 912998 A	23-12-1991
		GR 3017895 T3	31-01-1996
		HR 940512 A2	30-04-1996
		HU 59148 A2	28-04-1992
		IE 912158 A1	01-01-1992
		IL 98502 A	05-04-1998
		IL 114631 A	06-12-1998
		JP 3222487 B2	29-10-2001
		JP 4243829 A	31-08-1992
		NO 912429 A	23-12-1991
		NZ 238636 A	22-12-1994
		NZ 247934 A	27-07-1997
		PT 98064 A	30-04-1992
		SI 9111099 A	28-02-1998
		US 5229379 A	20-07-1993
US 2002187977 A1	12-12-2002	US 2005222093 A1	06-10-2005
EP 0319482 A2	07-06-1989	AT 105840 T	15-06-1994
		AU 2654488 A	08-06-1989
		CA 1337352 C	17-10-1995
		DD 283630 A5	17-10-1990
		DE 3889638 D1	23-06-1994
		DE 3889638 T2	15-09-1994
		DK 673588 A	05-06-1989
		EP 0319479 A2	07-06-1989
		ES 2054869 T3	16-08-1994
		FI 885623 A	05-06-1989
EP 0319482 A2		HU 48897 A2	28-07-1989
		IE 63607 B1	17-05-1995
		JP 1301687 A	05-12-1989
		JP 2716761 B2	18-02-1998
		MX 14033 A	28-02-1994
		NO 885361 A	05-06-1989
		NZ 227182 A	26-03-1991
		PT 89134 A	29-12-1989
		US 5013863 A	07-05-1991
		US 5051524 A	24-09-1991
		US 5064819 A	12-11-1991

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie) (April 2005)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/007134

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
		YU 218788 A1	31-12-1990
		ZA 8809015 A	30-08-1989
US 2005187196 A1	25-08-2005	KEINE	
US 5190934 A	02-03-1993	KEINE	

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, 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, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 ヒル・ミハエル

ドイツ連邦共和国、50827 ケルン、ロッフスストラーセ、35

(72)発明者 クラウゼ・ヴェルナー

ドイツ連邦共和国、50354 ヒュルト、ヘンリエッテ・ロットーヴェーク、8

(72)発明者 ジッケン・マルティーン

ドイツ連邦共和国、51149 ケルン、マインストラーセ、40アー

Fターム(参考) 4H028 AA34 BA02 BA06

4H039 CA90 CF10

4H050 AA02 AA03 AB80 AC50 AC90 BA17 BA48 BD70 BE04 WA12

WA26

【要約の続き】

e、Ti、Fe、Zr、Zn、Ce、Bi、Sr、Mn、Cu、Ni、Li、Na、Kおよび／またはプロトン化窒素塩基であり、そしてYは鉱酸、カルボン酸、ルイス酸または有機酸であり、nは0～4の整数または分数を表し、そして触媒Aは遷移金属および／または遷移金属化合物、および／または遷移金属および／または遷移金属化合物および少なくとも1つの配位子からなる触媒系であり、そして触媒Bは、ペルオキシド形成化合物および／またはペルオキシ化合物および／またはアゾ化合物である、
モノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸類、一エステル類、一塩類の製造方法に関する。

