

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第4113669号
(P4113669)

(45) 発行日 平成20年7月9日(2008.7.9)

(24) 登録日 平成20年4月18日(2008.4.18)

(51) Int.Cl.

F I

CO7F 9/30 (2006.01)

CO1B 25/163 (2006.01)

CO7B 61/00 (2006.01)

CO7F 9/30

CO1B 25/163

CO7B 61/00 300

請求項の数 22 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2000-523221 (P2000-523221)	(73) 特許権者	597109656
(86) (22) 出願日	平成10年11月17日 (1998.11.17)		クラリアント・プロドゥクテ・(ドイツユ ラント)・ゲゼルシャフト・ミト・ベシュ レンクテル・ハフツング
(65) 公表番号	特表2001-525329 (P2001-525329A)		ドイツ連邦共和国、65929フランクフ ルト・アム・マイン、ブリューニングスト ラーセ、50
(43) 公表日	平成13年12月11日 (2001.12.11)		
(86) 国際出願番号	PCT/EP1998/007352		
(87) 国際公開番号	W01999/028329	(74) 代理人	100069556
(87) 国際公開日	平成11年6月10日 (1999.6.10)		弁理士 江崎 光史
審査請求日	平成17年9月29日 (2005.9.29)	(74) 代理人	100092244
(31) 優先権主張番号	197 52 726.4		弁理士 三原 恒男
(32) 優先日	平成9年11月28日 (1997.11.28)	(74) 代理人	100093919
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		弁理士 奥村 義道
(31) 優先権主張番号	198 51 768.8	(74) 代理人	100111486
(32) 優先日	平成10年11月10日 (1998.11.10)		弁理士 鍛冶澤 實
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ジアルキルホスフィン酸塩の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ジアルキルホスフィン酸塩を製造する方法において、
a) 元素状黄燐をアルカリ金属 - またはアルカリ土類金属水酸化物の存在下にアルキルハロゲン化物と反応させて、主成分としてアルキル亜ホスホン酸、亜燐酸およびホスフィン酸の塩を含有する混合物を得、
b) この混合物を7より小さいpH値に調整し、次いで遊離基開始剤の存在下にオレフィンと反応させそして、
c) b) に従って得られたジアルキルホスフィン酸および/またはそのアルカリ金属塩をMg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Zn、Fe、Zr、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Naおよび/またはKの金属化合物と反応させて、これら金属のジアルキルホスフィン酸塩を得る
ことを特徴とする、上記方法。

【請求項 2】

段階a) で元素状黄燐をアルカリ金属 - およびアルカリ土類金属水酸化物水溶液の混合物の存在下にアルキルハロゲン化物と反応させる請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

アルキルハロゲン化物として塩化メチルまたは臭化メチルを使用する請求項1または2に記載の方法。

【請求項 4】

段階 a) で有機溶剤または溶剤混合物を添加する請求項 1 ~ 3 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 5】

段階 a) で二相系で相間移動触媒の存在下に反応を実施する請求項 1 ~ 4 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 6】

相間移動触媒がテトラアルキルホスホニウム - ハロゲン化物、トリフェニルアルキルホスホニウム - ハロゲン化物またはテトラオルガニルアンモニウム - ハロゲン化物である請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

段階 b) で混合物を鉱酸または炭酸で 7 より小さい pH 値に調整する請求項 1 ~ 6 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 8】

遊離基開始剤としてアゾ化合物を使用する請求項 1 ~ 7 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 9】

アゾ化合物がカチオン系および/または非カチオン系アゾ化合物である請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

カチオン系アゾ化合物として 2, 2' - アゾビス(2 - アミジノプロパン)ジヒドロクロライドまたは 2, 2' - アゾビス(N, N' - ジメチレンイソブチルアミジン)ジヒドロクロライドを使用する請求項 8 または 9 に記載の方法。

【請求項 11】

非カチオン系アゾ化合物としてアゾビス(イソブチロニトリル)、4, 4' - アゾビス(4 - シアノペンタン酸)または 2, 2' - アゾビス(2 - メチルブチロニトリル)を使用する請求項 8 または 9 に記載の方法。

【請求項 12】

遊離基開始剤として過酸化物の無機系および/または有機系遊離基開始剤を使用する請求項 1 ~ 7 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 13】

過酸化物の無機系遊離基開始剤として過酸化水素、ペルオキシ二硫酸アンモニウムおよび/またはペルオキシ二硫酸カリウムを使用する請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

過酸化物の有機系遊離基開始剤としてジベンゾイルペルオキシド、ジ第三ブチルペルオキシドおよび/または過酢酸を使用する請求項 12 に記載の方法。

【請求項 15】

オレフィンとして線状のまたは枝分かれした α - オレフィンを使用する請求項 1 ~ 14 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 16】

オレフィンとしてエチレン、n - 、i - プロピレン、n - 、i - ブテン、n - 、i - ペンテン、n - 、i - ヘキセン、n - 、i - オクテン、1 - デセン、1, 3 - シクロオクタジエン、1, 3 - シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエンおよび/または 2, 4, 4 - トリメチルペンテン異性体混合物を使用する請求項 1 ~ 15 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 17】

オレフィンとして二重結合が内在するもの、環状オレフィン並びに炭素原子数 4 ~ 20 の環状鎖 - または開鎖ジエンおよび/またはポリエンを使用する請求項 1 ~ 14 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 18】

オレフィンが官能性基を持つ請求項 1 ~ 17 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 19】

10

20

30

40

50

金属化合物が金属酸化物、-水酸化物、-酸化物水酸化物、-硫酸塩、-酢酸塩、-硝酸塩、-塩化物および/またはアルコキシドである請求項1~18のいずれか一つに記載の方法。

【請求項20】

金属化合物が酸化アルミニウムまたは硫酸アルミニウムである請求項1~19のいずれか一つに記載の方法。

【請求項21】

ジアルキルホスフィン酸を20~150の温度で金属化合物と反応させる請求項1~20のいずれか一つに記載の方法。

【請求項22】

ジアルキルホスフィン酸を酢酸性および/または水性媒体中で金属化合物と反応させる請求項1~21のいずれか一つに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、ジアルキルホスフィン酸塩を製造する方法およびその用途に関する。

【0002】

【従来の技術】

ジアルキルホスフィン酸のアルミニウム塩およびカルシウム塩は難燃剤として公知である(ヨーロッパ特許出願公開(A1)第699,708号明細書)。これらは色々な方法で製造することができる。

【0003】

ドイツ特許出願公開(A1)第2,447,727号明細書にはホスフィン酸またはジホスフィン酸の塩を含有する難燃性ポリアミド成形材料が開示されている。

【0004】

上記のヨーロッパ特許出願公開(A1)第699,708号明細書には防災加工ポリエステル成形材料が開示されており、この場合にはポリエステル成形材料をホスフィン酸またはジホスフィン酸のカルシウム塩またはアルミニウム塩の添加によって難燃加工している。これらの塩は相応するジアルキルホスフィン酸を水酸化カルシウムまたは-アルミニウムと反応させることによって得られる。

【0005】

上記の各方法は、特に工業的に製造できないかまたは多大な費用を掛けなければ製造できない原料から出発しており、それ故にこれらは全く不経済であるという欠点がある。これは特に、短いアルキル鎖のジアルキルホスフィン酸について言えることである。例えばジエチルホスフィンを製造するには今日まで工業的に実施されていないかまたは実施できない方法が示されている。

【0006】

ドイツ特許出願公開(A1)第2,100,779号明細書だけにはアルキル亜ホスホン酸エステルに炭素原子数2~22のオレフィンを付加することによってジアルキルホスフィン酸アルキルエステルを製造する方法が開示されている。

米国特許第3,316,293号明細書には、元素状黄燐を触媒量の特定の金属化合物の存在下にアルキルハロゲン化物と反応させることによって有機燐化合物を製造する方法が記載されている。

同様な方法が米国特許第3,579,576号明細書に開示されている。

更に米国特許第2,957,931号明細書には、ホスフィン酸からおよびアルキル亜ホスホン酸から遊離基開始剤の存在下にオレフィンと反応させることによってジアルキルホスフィン酸を製造する方法が開示されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、上述の欠点を回避し、そして原料としての元素状燐から出発するジアル

10

20

30

40

50

キルホスフィン酸金属塩の製造方法を提供することである。更にこの合成法は多大の費用の掛かる精製段階なしに成功しそして簡単にジアルキルホスフィン酸金属塩をもたらすべきである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

この課題は、

a) 元素状黄燐をアルカリ金属 - またはアルカリ土類金属水酸化物の存在下にアルキルハロゲン化物と反応させて、主成分としてアルキル亜ホスホン酸、亜燐酸およびホスフィン酸の塩を含有する混合物を得、

b) この混合物を7より小さいpH値に調整し、次いで遊離基開始剤の存在下にオレフィンと反応させそして、

c) b) に従って得られたジアルキルホスフィン酸および/またはそのアルカリ金属塩をMg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Zn、Fe、Zr、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Naおよび/またはKの金属化合物と反応させて、これら金属のジアルキルホスフィン酸塩を得る

ことを特徴とする、冒頭に記載の方法によって解決される。

【0009】

段階a) で元素状黄燐をアルカリ金属 - およびアルカリ土類金属水酸化物水溶液の混合物の存在下にアルキルハロゲン化物と反応させるのが有利である。

【0010】

かかる方法は反応で生じるホスフィン酸塩が例えばCa(HPO₃)として容易に分離できるという長所を有している。

【0011】

アルキルハロゲン化物としては塩化メチルまたは臭化メチルが有利である。

【0012】

段階a) では有機溶剤または溶剤混合物を添加するのが有利である。

【0013】

段階a) で相間移動触媒の存在下に二相系で実施するのが有利である。

【0014】

相間移動触媒がテトラアルキルホスホニウム - ハロゲン化物、トリフェニルアルキルホスホニウム - ハロゲン化物またはテトラオルガニルアンモニウム - ハロゲン化物であるのが有利である。

【0015】

段階b) では混合物を鉱酸またはカルボン酸で7より小さいpH値に調整するのが有利である。

【0016】

遊離基開始剤としてはアゾ化合物を使用するのが有利である。

【0017】

アゾ化合物はカチオン系および/または非カチオン系アゾ化合物であるのが好ましい。

【0018】

カチオン系アゾ化合物として2, 2' - アゾビス(2 - アミジノプロパン)ジヒドロクロライドまたは2, 2' - アゾビス(N, N' - ジメチレンイソブチルアミジン)ジヒドロクロライドを使用するのが好ましい。

【0019】

非カチオン系アゾ化合物としてはアゾビス(イソブチロニトリル)、4, 4' - アゾビス(4 - シアノペンタン酸)または2, 2' - アゾビス(2 - メチルブチロニトリル)を使用するのが好ましい。

【0020】

遊離基開始剤としては過酸化物の無機系および/または有機系遊離基開始剤を使用するのが好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 1 】

過酸化物の無機系遊離基開始剤は過酸化水素、ペルオキシ二硫酸アンモニウムおよび／またはペルオキシ二硫酸カリウムであるのが有利である。

【 0 0 2 2 】

過酸化物の有機系遊離基開始剤としてジベンゾイルペルオキシド、ジ第三ブチルペルオキシドおよび／または過酢酸を使用するのが好ましい。

【 0 0 2 3 】

適する遊離基開始剤の広範な選択は例えば(Houben-Weyl, 追補第20巻, "Polymerisation durch radikalische Initiierung(遊離基開始重合)", 第15~74頁)に説明されている。

【 0 0 2 4 】

オレフィンとしては線状のまたは枝分かれした α -オレフィンを使用するのが有利である。

【 0 0 2 5 】

オレフィンとしてはエチレン、 n -、 i -プロピレン、 n -、 i -ブテン、 n -、 i -ペンテン、 n -、 i -ヘキセン、 n -、 i -オクテン、1-デセン、1,5-シクロオクタジエン、1,3-シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエンおよび／または2,4,4-トリメチルペンテン異性体混合物を使用するのが有利である。

【 0 0 2 6 】

同様に、オレフィンとしては二重結合が内在するもの、環状オレフィン並びに炭素原子数4~20の環状鎖-または開鎖ジエンおよび／またはポリエンを使用するのが有利である。

【 0 0 2 7 】

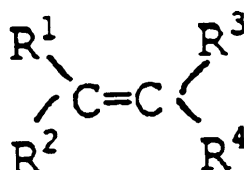
オレフィンが官能性基を持つのが好ましい。

【 0 0 2 8 】

オレフィンとしては一般式

【 0 0 2 9 】

【 化 1 】



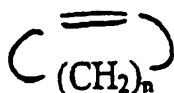
〔式中、 $R^1 \sim R^4$ は互いに同一であるか異なり、水素原子、炭素原子数1~18のアルキル基、フェニル、ベンジルまたはアルキル置換された芳香族基である。〕で表される化合物が適している。

【 0 0 3 0 】

同様に式

【 0 0 3 1 】

【 化 2 】



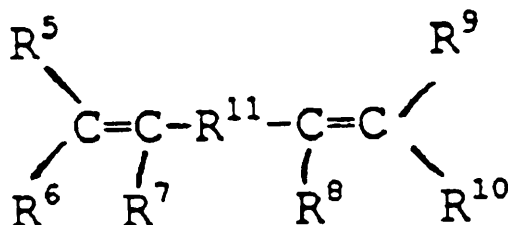
で表される環状オレフィン、特にシクロペンテン、シクロヘキセン、シクロオクテンおよびシクロデセンが適している。

【 0 0 3 2 】

式

【 0 0 3 3 】

【 化 3 】



[式中、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^{10}$ は互いに同一であるか異なり、水素原子または炭素原子数 1 ～ 6 のアルキル基でありそして R^{11} は $(\text{CH}_2)_n$ であり、ただし n は 0 ～ 6 である。]
 で表される開鎖ジエンも使用できる。この場合、ブタジエン、イソブレンおよび 1, 5 -

10

【 0 0 3 4 】

シクロジエンとしては 1, 3 - シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエンおよび 1, 5 - シクロオクタジエン並びにノルボルナジエンが有利である。

【 0 0 3 5 】

金属化合物は金属酸化物、 - 水酸化物、 - 酸化物水酸化物、 - 硫酸塩、 - 酢酸塩、 - 硝酸塩、 - 塩化物および / またはアルコキシドであるのが有利である。

【 0 0 3 6 】

金属化合物は水酸化アルミニウムおよび硫酸アルミニウムであるのが特に有利である。

【 0 0 3 7 】

ジアルキルホスフィン酸を 20 ～ 150 の温度で金属化合物と反応させるのが有利である。

20

【 0 0 3 8 】

ジアルキルホスフィン酸は酢酸性媒体および / または水性媒体中で金属化合物と反応させるのが好ましい。これを場合によってはそれぞれのジアルキルホスフィン酸 / 金属化合物 - 系にとって最適な pH 域に調整した後に塩を沈殿させる。

【 0 0 3 9 】

本発明は更に本発明の方法で製造されたジアルキルホスフィン酸金属塩を難燃剤の製造に用いることにも関する。

【 0 0 4 0 】

また本発明は本発明の方法で製造されたジアルキルホスフィン酸金属塩を熱可塑性ポリマーおよび熱硬化性樹脂の為の難燃剤を製造するために用いることにも関する。

30

【 0 0 4 1 】

更に、本発明は本発明の方法で製造されたジアルキルホスフィン酸金属塩をポリスチレン、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またはポリアミドの為の難燃剤を製造するために用いることにも関する。

【 0 0 4 2 】

最後に本発明は本発明の方法で製造されたジアルキルホスフィン酸金属塩をポリマー成形材料の添加剤として用いることにも関する。

【 0 0 4 3 】

40

【 実施例 】

本発明を以下の実施例によって説明する：

実施例 1：

a) 黄燐とハロゲン化アルキルとの反応：

25 g (0.05 モル) のトリブチルヘキサデシルホスホニウム臭化物を予め溶解した 2 L のトルエンを 5 L のステンレス製耐圧式反応器に最初に導入し、60 に予熱する。62 g (2 モル) の熔融黄燐をこの反応器に導入し、激しい攪拌下に 0 に冷却し、202 g (4 モル) の塩化メチルを次に凝縮させる。その後 1 時間の間に、600 g の KOH を 400 g の水に溶解した 1,000 g の溶液を導入し、その際に温度を 0 に維持しそして更にこの温度で 1 時間、後反応させる。生成物混合物を室温に加温し、400 mL の

50

水で希釈し、次いで反応器を燃焼を経て放圧する。二種類の均一な液相が得られる。これらを分離しそして分析する。

【 0 0 4 4 】

水性相（重量：1520 g）は64.2モル%のメチル亜ホスホン酸、15.8モル%の亜リン酸および14.2モル%のホスフィン酸並びに2.8モル%のジメチルホスフィン酸をカリウム塩の状態を含む。有機相は主成分としてトリブチルヘキサデシルホスホニウム臭化物を含有している。

【 0 0 4 5 】

b) a) の生成物とオレフィンとの反応：

上述の様に得られた水性相を600 gの氷酢酸に溶解しそして回転式蒸発器で元の容量の約半分にまで濃縮する。室温に冷却した後に沈殿する酢酸カリウムを濾去し、100 gの冷たい氷酢酸で洗浄する。この氷酢酸溶液と一緒にしそして得られる透明な溶液（1066 g）を2 Lの耐圧式反応器に移しそして85 に加熱する。次いで20 barのエチレンを圧入する。計量供給ポンプによって30分の間に、50 gの水に10.8 g（0.04モル）の2, 2' - アゾビス（2 - アミジノプロパン）ジヒドロクロライドを溶解した溶液をポンプ供給する。反応温度を4時間の間、85 ~ 90 に維持する。その際に低下するエチレン圧を時間の経過につれて再び20 barに調整する。次に冷まし、放圧しそして反応混合物を³¹P - NMRスペクトロスコピーによって分析する。生成物混合物の収量は1110 gである。

【 0 0 4 6 】

ジアルキルホスフィン酸： 79.8モル%
メチル亜ホスホン酸： 0.8モル%
亜リン酸： 14.9モル%
未同定の化合物： 4.5モル%。

【 0 0 4 7 】

c) ジアルキルホスフィン酸塩の製造：

b) の所で得られた反応生成物を2 Lの耐圧式反応器中で58.5 g（0.75モル）の水酸化アルミニウムと120 で6時間反応させる。室温に冷却し、得られる懸濁物を加圧濾過器で濾過する。250 gの氷酢酸、500 gの蒸留水および200 gのアセトンにて相前後して洗浄する。無色の反応生成物を油圧式真空ポンプで140 で8時間乾燥させる。230 g / Lの嵩密度を有する228 gの無色で全く水に不溶の生成物が得られる。

【 0 0 4 8 】

分析で26.3%のP - 含有量および9.4%のAl - 含有量が判った。更に分析するために試料を25%濃度NaOH水溶液に溶解しそして³¹P - NMRスペクトロスコピーによって測定した。

【 0 0 4 9 】

ジメチルホスフィン酸ナトリウム塩： 2.6モル%
メチルエチルホスフィン酸ナトリウム塩： 64.6モル%
ジエチルホスフィン酸ナトリウム塩： 13.8モル%
メチル亜ホスホン酸ナトリウム塩： 0.1モル%
エチル亜ホスホン酸ナトリウム塩： 0.3モル%
亜リン酸ナトリウム： 15.2モル%
未同定化合物： 3.4モル%。

【 0 0 5 0 】

実施例 2：

a) 黄燐とハロゲン化アルキルとの反応：

26.1 g（0.05モル）のトリブチルヘキサデシルホスホニウム臭化物を1000 mLのトルエンに溶解した溶液を5 Lのステンレス製耐圧式反応器に最初に導入し、60 に予熱する。62 g（2モル）の黄燐の添加後に、激しい攪拌下に - 10 に冷却し、2

10

20

30

40

50

0.2 g (4 mol) の塩化メチルを次に凝縮させる。その後2時間の間に、400 g の50%濃度水酸化ナトリウム水溶液を計量供給し、その際に温度を-10に維持する。1時間の間に400 g の水を添加し、その後更に1時間、後攪拌し、室温に加温し、次に反応器を燃焼を経て放圧する。二種類の均一な液相が得られる。これらを分離しそして分析する。

【0051】

水性相(重量: 920 g)は65.6 mol%のメチル亜ホスホン酸、14.9 mol%の亜リン酸および13.7 mol%のホスフィン酸並びに2.8 mol%のジメチルホスフィン酸をナトリウム塩の状態を含む。

【0052】

b) a) の生成物とオレフィンとの反応:

上述の溶液を600 g の氷酢酸と混合する。含まれる水を留去した後に、沈殿する酢酸ナトリウムを濾去しそして100 g の氷酢酸で洗浄する。この氷酢酸溶液と一緒にしそして得られる透明な溶液を2 L の耐圧式反応器に移す。反応混合物を100に加熱した後に、10 bar に調整された減圧弁を通してエチレンを反応器に飽和するまで導入する。100 g の酢酸に6.6 g (0.04 mol) のアゾビス(イソブチロニトリル)を溶解した溶液を10 bar のエチレン圧および100~105の温度のもとで一定の攪拌下に6時間にわたって一様に計量供給する。1時間の後反応時間、反応器の放圧および室温への冷却の後に、内容物を分析する:

³¹ P-NMR	ジアルキルホスフィン酸:	80.6 mol%
	メチル亜ホスホン酸:	0.8 mol%
	亜リン酸:	14.8 mol%
	未同定の化合物:	3.8 mol%。

【0053】

得られた反応生成物を実施例1c)に記載した様に、58.5 g (0.75 mol) の水酸化アルミニウムと反応させそして後処理する。230 g の無色の反応生成物が得られる。分析で25.8%のP-含有量および9.2%のAl-含有量が判った。更に分析するために試料を25%濃度NaOH水溶液に溶解しそして³¹P-NMRスペクトロスコピーによって測定した。

【0054】

ジメチルホスフィン酸ナトリウム塩:	2.7 mol%
メチルエチルホスフィン酸ナトリウム塩:	66.0 mol%
ジエチルホスフィン酸ナトリウム塩:	13.5 mol%
エチル亜ホスホン酸ナトリウム塩:	0.1 mol%
メチル亜ホスホン酸ナトリウム塩:	0.4 mol%
亜リン酸ナトリウム:	13.8 mol%
未同定化合物:	3.5 mol%。

【0055】

実施例3:

a) 黄燐とハロゲン化アルキルとの反応

29 g (0.05 mol) のテトラオクチルホスホニウム臭化物を1000 mL のトルエンに溶解した溶液を5 L のステンレス製耐圧式反応器に最初に導入し、60に予熱する。62 g (2 mol) の黄燐の添加後に、激しい攪拌下に-10に冷却し、次に202 g (4 mol) の塩化メチルを凝縮させる。その後20に加温し、2時間の間に、400 g の50%濃度水酸化ナトリウム水溶液を計量供給し、その際に温度を20に維持する。1時間の間に400 g の水を添加し、その後更に1時間、後攪拌し、室温に加温し、次に反応器を燃焼を経て放圧する。二種類の均一な液相が得られる。これらを分離しそして分析する。

【0056】

水性相(重量: 940 g)は51.2 mol%のメチル亜ホスホン酸、24.7 mol%の亜

10

20

30

40

50

燐酸および 18.5 モル% のホスフィン酸並びに 2.6 モル% のジメチルホスフィン酸をナトリウム塩の状態を含む。

【0057】

b) a) の生成物とオレフィンとの反応：

上述の溶液を 600 g の氷酢酸に添加する。含まれる水を留去した後に、沈殿する酢酸ナトリウムを濾去しそして 100 g の氷酢酸で洗浄する。この氷酢酸溶液と一緒にしそして得られる透明な溶液を 2 L の耐圧式反応器に移す。反応混合物を 100 に加熱した後に、5 bar に調整された減圧弁を通してエチレンを反応器に飽和するまで導入する。100 g の酢酸に 9.7 g (0.04 モル) のジベンゾイルペルオキシドを溶解した溶液を 5 bar のエチレン圧および 100 ~ 105 の温度のもとで一定の攪拌下に 6 時間にわたって一様に計量供給する。1 時間の後反応時間、反応器の放圧および室温への冷却の後に、内容物を分析する：

³¹P-NMR ジアルキルホスフィン酸： 68.8 モル%
 メチル亜ホスホン酸： 0.4 モル%
 亜燐酸： 26.1 モル%
 未同定の化合物： 4.7 モル%。

【0058】

得られた反応生成物を実施例 1 c) に記載した様に、58.5 g (0.75 モル) の水酸化アルミニウムと反応させそして後処理する。230 g の無色の反応生成物が得られる。分析で 26.3 % の P - 含有量および 9.4 % の Al - 含有量が判った。更に分析するために試料を 25 % 濃度 NaOH 水溶液に溶解しそして ³¹P - NMR スペクトロスコピーによって測定した。

【0059】

ジメチルホスフィン酸ナトリウム塩： 2.9 モル%
 メチルエチルホスフィン酸ナトリウム塩： 51.1 モル%
 ジエチルホスフィン酸ナトリウム塩： 17.0 モル%
 エチル亜ホスホン酸ナトリウム塩： 0.2 モル%
 メチル亜ホスホン酸ナトリウム塩： 0.5 モル%
 亜燐酸ナトリウム： 24.9 モル%
 未同定化合物： 3.4 モル%。

10

20

30

フロントページの続き

- (72)発明者 ヴェーファリング・ノルベルト
ドイツ連邦共和国、D - 5 0 3 5 4 ヒュルト、シェースベルクストラーセ、13
- (72)発明者 シュミッツ・ハンス・ペーター
ドイツ連邦共和国、D - 5 0 3 2 1 ブリュール、アム・レーマーカナル、12アー
- (72)発明者 コルベ・ギュンター
ドイツ連邦共和国、D - 5 0 1 6 9 ケルペン、ポストストラーセ、33

審査官 関 美祝

- (56)参考文献 特公昭42 - 012887 (JP, B1)
特開昭58 - 222097 (JP, A)
特開昭55 - 062098 (JP, A)
特開平10 - 036381 (JP, A)
国際公開第98 / 025937 (WO, A1)
特開平05 - 247068 (JP, A)
特開昭53 - 084919 (JP, A)
特表平04 - 505463 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07F 9/30
C07F 9/48
C07F 9/52
C08K 5/5313