

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5619757号
(P5619757)

(45) 発行日 平成26年11月5日 (2014. 11. 5)

(24) 登録日 平成26年9月26日 (2014. 9. 26)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 F 9/30 (2006. 01)

C O 7 F 9/30

C O 7 F 9/32 (2006. 01)

C O 7 F 9/32

C O 8 K 5/5313 (2006. 01)

C O 8 K 5/5313

C O 8 L 101/00 (2006. 01)

C O 8 L 101/00

C O 7 B 61/00 (2006. 01)

C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 9 (全 38 頁)

(21) 出願番号 特願2011-533568 (P2011-533568)
 (86) (22) 出願日 平成21年10月6日 (2009. 10. 6)
 (65) 公表番号 特表2012-507476 (P2012-507476A)
 (43) 公表日 平成24年3月29日 (2012. 3. 29)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2009/007125
 (87) 国際公開番号 W02010/051885
 (87) 国際公開日 平成22年5月14日 (2010. 5. 14)
 審査請求日 平成24年10月1日 (2012. 10. 1)
 (31) 優先権主張番号 102008055914. 8
 (32) 優先日 平成20年11月5日 (2008. 11. 5)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 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）
 (74) 代理人 100069556
 弁理士 江崎 光史
 (74) 代理人 100111486
 弁理士 鍛冶澤 實
 (74) 代理人 100139527
 弁理士 上西 克礼
 (74) 代理人 100164781
 弁理士 虎山 一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アクロレイン類によるモノヒドロキシ官能化ジアルキルホスフィン酸、そのエステルおよび塩の製造方法ならびにその使用

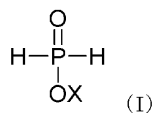
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アクロレイン類によるモノヒドロキシ官能化ジアルキルホスフィン酸、そのエステルおよび塩の製造方法において、

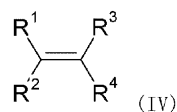
a) ホスフィン酸源 (I)

【化 1】



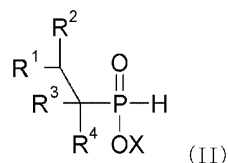
を、オレフィン (IV)

【化 2】



と、触媒 A の存在下で反応させて、アルキル亜ホスホン酸、その塩またはエステル (I I)

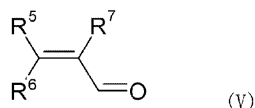
【化 3】



とし、

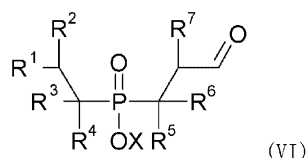
b) そのようにして生じたアルキル亜ホスホン酸、その塩またはエステル (II) を触媒 B の存在下でアクロレイン (V)

【化 4】



と反応させて、モノ官能化ジアルキルホスフィン酸誘導体 (VI)

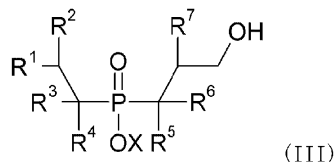
【化 5】



とし、そして

c) モノ官能化ジアルキルホスフィン酸誘導体 (VI) を、還元剤と、または触媒 C の存在下で水素と反応させて、モノヒドロキシ官能化ジアルキルホスフィン酸誘導体 (III)

【化 6】



とすることを特徴とする製造方法 [式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 は、同一かまたは異なり、互いに独立に、H、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール、 $C_6 \sim C_{18}$ アラルキル、 $C_6 \sim C_{18}$ 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)R⁸、(CH₂)_mC(O)R⁸、CH=CH - R⁸、CH=CH - C(O)R⁸ を意味し、R⁸ は、 $C_1 \sim C_8$ アルキルまたは $C_6 \sim C_{18}$ アリールを表し、m は、0 ~ 10 の整数を意味し、X は、H、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール、 $C_6 \sim C_{18}$ アラルキル、 $C_6 \sim C_{18}$ 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 (ただし、k は、0 ~ 10 の整数である) 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を表し、触媒 A および

10

20

30

40

50

C は、遷移金属および/または遷移金属化合物および/または触媒系であり、前記触媒系は、遷移金属および/または遷移金属化合物と、少なくとも一つの配位子とから構成され、触媒 B は、ペルオキシド形成性化合物および/またはペルオキシ化合物および/またはアゾ化合物および/またはアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属、それらの水素化合物および/またはそれらのアルコールである】。

【請求項 2】

ステップ c) により得られたモノヒドロキシ官能化ジアルキルホスフィン酸、その塩またはエステル (I I I) を、続いてステップ 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、これらの金属および/または窒素化合物の対応するモノヒドロキシ官能化ジアルキルホスフィン酸塩 (I I I) とすることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 3】

ステップ a) により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)、および/またはステップ b) により得られたモ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 (V I)、および/またはステップ c) により得られたモノヒドロキシ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/またはそのときどきの結果として得られたその反応溶液を、アルキレンオキシドまたはアルコール M - OH および/もしくは M' - OH でエステル化し、そのときどきに生じたアルキル亜ホスホン酸エステル (I I) および/またはモノ官能化ジアルキルホスフィン酸エステル (V I) および/またはモノヒドロキシ官能化ジアルキルホスフィン酸エステル (I I I) をさらなる反応ステップ b) または d) に供すること、ならびに一般式 M - OH のアルコールが、 $C_1 \sim C_{18}$ の炭素鎖長を有する直鎖または分岐の飽和または不飽和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直鎖または分岐の飽和または不飽和多価有機アルコールであることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 4】

基 $C_6 \sim C_{18}$ アリール、 $C_6 \sim C_{18}$ アラルキルおよび $C_6 \sim C_{18}$ アルキル - アリールが、 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 $OC(O)CH_3$ で置換されていることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか一つに記載の方法。

30

【請求項 5】

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 が、同一であるかまたは異なり、互いに独立に 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/またはフェニルを意味することを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか一つに記載の方法。

【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、プロピルグリコール、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/またはグリセリンを意味することを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか一つに記載の方法。

40

【請求項 7】

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、ルテニウムであることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 8】

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 - t - 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

50

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、および/またはリチウム、水素化リチウム、水素化アルミニウムリチウム、メチルリチウム、ブチルリチウム、t - ブチルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド、ナトリウム、水素化ナトリウム、水素化ホウ素ナトリウム、ナトリウムメタノラート、ナトリウムエタノラートまたはナトリウムブトキシド、カリウムメタノラート、カリウムエタノラートおよび/またはカリウムブトキシドであることを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 9】

アクロレイン誘導体 (V) が、2 - プロペナール、2 - メチル - 2 - プロペナール、2 - フェニル - 2 - プロペナール、3 - フェニル - 2 - プロペナール、2 - メチル - 3 - フェニル - 2 - プロペナール、2 - ブテナール、2 - メチル - 2 - ブテナール、2 - フェニル - 2 - ブテナール、3 - メチル - 2 - ブテナール、2 - メチル - 2 - ブテナール、2 - ペテナール、2 - メチル - 2 - ペテナール、2 - フェニル - 2 - ペテナール、4 - メチル - 2 - フェニル - 2 - ペテナールおよび/または 2, 2 - ジメチル - 4 - ペテナールであることを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれか一つに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アクロレインによるモノヒドロキシ官能化ジアルキルホスフィン酸、そのエステルおよび塩の製造方法ならびにその使用に関する。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0002】

現在まで、商業的および工業的に入手可能で、特に高い空時収量を可能にする、モノヒドロキシ官能化ジアルキルホスフィン酸、そのエステルおよび塩の製造方法が欠如している。同様に、出発物質として妨害性のハロゲン化合物を用いずに十分有効であり、その上、最終生成物が容易に取得もしくは単離できる、または所期の反応条件で (例えばエステル交換反応など) 狙い通り望み通りに製造できる方法が欠如している。

【課題を解決するための手段】

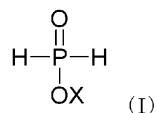
【0003】

この課題は、モノヒドロキシ官能化ジアルキルホスフィン酸、そのエステルおよび塩の製造方法であって、

a) ホスフィン酸源 (I)

【0004】

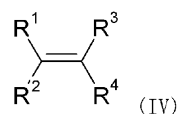
【化 1】



を、オレフィン (IV)

【0005】

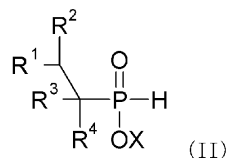
【化 2】



と、触媒 A の存在下で反応させて、アルキル亜ホスホン酸、その塩またはエステル (II)

【0006】

【化 3】



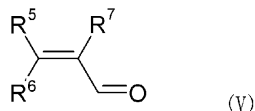
とし、

b) そのようにして生じたアルキル亜ホスホン酸、その塩またはエステル (II) を、触媒 B の存在下でアクロレイン (V)

【0007】

10

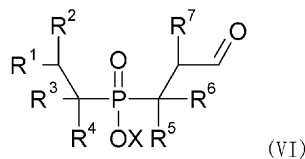
【化 4】



と反応させて、モノ官能化ジアルキルホスフィン酸誘導体 (VI)

【0008】

【化 5】

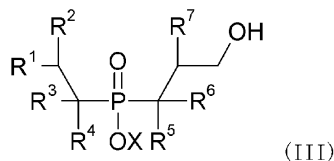


20

とし、c) モノ官能化ジアルキルホスフィン酸誘導体 VI を、還元剤と、または触媒 C の存在下で水素と反応させて、モノヒドロキシ官能化ジアルキルホスフィン酸誘導体 (III)

【0009】

【化 6】



30

とすることを特徴とする方法によって解決され、式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 は、同一かまたは異なり、互いに独立に、 H 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ アルキル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ アリール、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ アラルキル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ アルキル-アリール、 CN 、 CHO 、 $\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN}$ 、 $\text{CH}(\text{OH})\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ 、9-アントラセン、2-ピロリドン、 $(\text{CH}_2)_m\text{OH}$ 、 $(\text{CH}_2)_m\text{NH}_2$ 、 $(\text{CH}_2)_m\text{NCS}$ 、 $(\text{CH}_2)_m\text{NC}(\text{S})\text{NH}_2$ 、 $(\text{CH}_2)_m\text{SH}$ 、 $(\text{CH}_2)_m\text{S}-2$ -チアゾリン、 $(\text{CH}_2)_m\text{SiMe}_3$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{R}^8$ 、 $(\text{CH}_2)_m\text{C}(\text{O})\text{R}^8$ 、 $\text{CH}=\text{CH}-\text{R}^8$ 、 $\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{R}^8$ を意味し、 R^8 は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキルまたは $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ アリールを表し、 m は、0 ~ 10 の整数を意味し、 X は、 H 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ アルキル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ アリール、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ アラルキル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ アルキル-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、 $(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_k(\text{CH}_2-\text{C}[\text{CH}_3]\text{HO})\text{O}$ -アルキル、 $(\text{CH}_2)_k-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_k\text{H}$ 、 $(\text{CH}_2)_k\text{NH}_2$ 、 $(\text{CH}_2)_k\text{N}[(\text{CH}_2)_k\text{H}]_2$ (ただし、 k は、0 ~ 10 の整数である) および /

40

50

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を表し、触媒AおよびCは、遷移金属および/または遷移金属化合物および/または触媒系であり、この触媒系は、遷移金属および/または遷移金属化合物と、少なくとも一つの配位子とから構成され、触媒Bは、ペルオキシド形成性化合物および/またはペルオキシ化合物および/またはアゾ化合物および/またはアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属、それらの水素化物および/またはそれらのアルコラートである。

【0010】

好ましくは、ステップc)により得られたモノヒドロキシ官能化ジアルキルホスフィン酸、その塩またはエステル(III)を、続いてステップ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ヒドロキシ官能化ジアルキルホスフィン酸塩(III)とする。

10

【0011】

好ましくは、ステップa)により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)、および/またはステップb)により得られたモ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(VI)、および/またはステップc)により得られたモノヒドロキシ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/またはそのときどきに結果として得られたその反応溶液を、アルキレンオキシドまたはアルコールM-OHおよび/もしくはM'-OHでエステル化し、そのときどきに生じたアルキル亜ホスホン酸エステル(II)および/またはモノ官能化ジアルキルホスフィン酸エステル(VI)および/またはモノヒドロキシ官能化ジアルキルホスフィン酸エステル(III)をさらなる反応ステップb)、c)またはd)に供する。

20

【0012】

好ましくは、基C₆~C₁₈アリール、C₆~C₁₈アラルキルおよびC₆~C₁₈アルキル-アリールは、SO₃X₂、-C(O)CH₃、OH、CH₂OH、CH₃SO₃X₂、PO₃X₂、NH₂、NO₂、OCH₃、SHおよび/またはOC(O)CH₃で置換されている。

30

【0013】

好ましくは、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷は、同一かまたは異なり、互いに独立に、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/またはフェニルを意味する。

【0014】

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、プロピルグリコール、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、アリルおよび/またはグリセリンである。

40

【0015】

好ましくは、m = 1 ~ 10であり、k = 2 ~ 10である。

【0016】

好ましくは、触媒系AまたはCは、遷移金属および/または遷移金属化合物と、少なくとも一つの配位子との反応により形成される。

【0017】

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

【0018】

好ましくは、遷移金属および/または遷移金属化合物は、ロジウム、ニッケル、パラジ

50

ウム、白金、ルテニウムである。

【 0 0 1 9 】

好ましくは、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 - t - 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) - ジヒドロクロリドおよび / またはリチウム、水素化リチウム、水素化アルミニウムリチウム、メチルリチウム、ブチルリチウム、t - ブチルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド、ナトリウム、水素化ナトリウム、水素化ホウ素ナトリウム、ナトリウムメタノラート、ナトリウムエタノラートまたはナトリウムブトキシド、カリウムメタノラート、カリウムエタノラートおよび / またはカリウムブトキシドである。

10

【 0 0 2 0 】

好ましくは、アクロレイン (V) は、2 - プロペナール、2 - メチル - 2 - プロペナール、2 - フェニル - 2 - プロペナール、3 - フェニル - 2 - プロペナール、2 - メチル - 3 - フェニル - 2 - プロペナール、2 - ブテナール、2 - メチル - 2 - ブテナール、2 - フェニル - 2 - ブテナール、3 - メチル - 2 - ブテナール、2 - メチル - 2 - ブテナール、2 - ペテナール、2 - メチル - 2 - ペテナール、2 - フェニル - 2 - ペテナール、4 - メチル - 2 - フェニル - 2 - ペテナールおよび / または 2, 2 - ジメチル - 4 -

20

【 0 0 2 1 】

好ましくは、一般式 $M-OH$ のアルコールは、 $C_1 \sim C_{18}$ の炭素鎖長を有する直鎖または分岐の飽和および不飽和一価有機アルコールであり、一般式 $M'-OH$ のアルコールは、 $C_1 \sim C_{18}$ の炭素鎖長を有する直鎖または分岐の飽和および不飽和多価有機アルコールである。

【 0 0 2 2 】

本発明は、また、さらなる合成のための中間生成物としての、バインダーとしての、エポキシ樹脂、ポリウレタン、不飽和ポリエステル樹脂の硬化時の架橋剤または促進剤としての、ポリマー安定化剤としての、農薬としての、ヒトおよび動物用の治療薬または治療薬中の添加剤としての、金属イオン封鎖剤としての、鉱物油添加剤としての、腐食防止剤としての、洗剤および洗浄剤用途における、ならびに電子工学用途における、請求項 1 ~ 11 の一つまたは複数に従って製造されたモノヒドロキシ官能化ジアルキルホスフィン酸、その塩およびエステルに関する。

30

【 0 0 2 3 】

本発明は、同様に、難燃剤としての、特にクリアコートおよび発泡塗料 (Intumeszenzbesechtungen) 用の難燃剤、木材および他のセルロース含有製品用の難燃剤としての、ポリマー用の反応型および / もしく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、ならびに / または含浸によるポリエステルおよびセルロース純紡および混紡織布の難燃性加工のための、請求項 1 ~ 11 の一つまたは複数に従って製造されたモノヒドロキシ官能化ジアルキルホスフィン酸、その塩およびエステル (III) の使用に関する。

40

【 0 0 2 4 】

本発明は、また、請求項 1 ~ 11 の一つまたは複数に従って製造された 0.5 ~ 45 重量 % のモノヒドロキシ官能化ジアルキルホスフィン酸、その塩またはエステル (III)、0.5 ~ 95 重量 % の熱可塑性もしくは熱硬化性ポリマーまたはその混合物、0 ~ 55 重量 % の添加剤、および 0 ~ 55 重量 % の充填材または強化材を含有する、難燃性の熱可塑性または熱硬化性ポリマー成形材料に関し、その際、成分の合計は 100 重量 % である。

【 0 0 2 5 】

50

その上最後に、本発明は、請求項 1 ~ 11 の一つまたは複数に従って製造された 0.5 ~ 45 重量%のモノヒドロキシ官能化ジアルキルホスフィン酸、その塩またはエステル (III)、0.5 ~ 95 重量%の熱可塑性もしくは熱硬化性ポリマーまたはその混合物、0 ~ 55 重量%の添加剤、および 0 ~ 55 重量%の充填材または強化材を含有する、難燃性の熱可塑性または熱硬化性ポリマー成形体、フィルム、糸および繊維に関し、その際、成分の合計は 100 重量%である。

【0026】

全ての前記反応は、段階的に実施することもでき、また、そのときどきに結果として得られた反応溶液を様々な工程ステップに使用することもできる。

【0027】

ステップ c) 後のモノヒドロキシ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、遊離のモノヒドロキシ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、好ましくは酸性または塩基性加水分解を実施することができる。

【0028】

好ましくは、モノヒドロキシ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 - ヒドロキシプロパン、3 - (プロピルヒドロキシホスフィニル) - 1 - ヒドロキシプロパン、3 - (i - プロピルヒドロキシホスフィニル) - 1 - ヒドロキシプロパン、3 - (ブチルヒドロキシホスフィニル) - 1 - ヒドロキシプロパン、3 - (sec - ブチルヒドロキシホスフィニル) - 1 - ヒドロキシプロパン、3 - (i - ブチルヒドロキシホスフィニル) - 1 - ヒドロキシプロパン、3 - (2 - フェニルエチルヒドロキシホスフィニル) - 1 - ヒドロキシプロパン、3 - (エチルヒドロキシホスフィニル) - 2 - メチル - 1 - ヒドロキシプロパン、3 - (プロピル - ヒドロキシホスフィニル) - 2 - メチル - 1 - ヒドロキシプロパン、3 - (i - プロピルヒドロキシホスフィニル) - 2 - メチル - 1 - ヒドロキシプロパン、3 - (ブチルヒドロキシホスフィニル) - 2 - メチル - 1 - ヒドロキシプロパン、3 - (sec - ブチルヒドロキシホスフィニル) - 2 - メチル - 1 - ヒドロキシプロパン、3 - (i - ブチルヒドロキシホスフィニル) - 2 - メチル - 1 - ヒドロキシプロパン、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 - ヒドロキシ - 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 - ヒドロキシプロパン、3 - (プロピルヒドロキシホス - フィニル) - 3 - フェニル - 1 - ヒドロキシプロパン、3 - (i - プロピルヒドロキシホスフィニル) - 3 - フェニル - 1 - ヒドロキシプロパン、3 - (ブチルヒドロキシホスフィニル) - 3 - フェニル - 1 - ヒドロキシプロパン、3 - (sec - ブチルヒドロキシ - ホスフィニル) - 3 - フェニル - 1 - ヒドロキシプロパン、3 - (i - ブチルヒドロキシホスフィニル) - 3 - フェニル - 1 - ヒドロキシプロパン、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 - ヒドロキシプロパンであり、エステルは、前記モノヒドロキシ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、塩は、前記モノヒドロキシ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) - 、Cer (III) - 、Ti (IV) - および / または亜鉛 (II) 塩である。

【0029】

好ましくは、触媒 A 用の遷移金属は、第 7 および第 8 亜族の元素 (最近の命名法では、第 7、第 8、第 9 または第 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。

【0030】

好ましくは、遷移金属源および遷移金属化合物源として、それらの金属塩が使用される。適切な塩は、陰イオンであるフッ化物イオン、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

10

20

30

40

50

塩素酸イオン、次亜臭素酸イオン、次亜ヨウ素酸イオン、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、炭酸イオンおよ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およびスルホン化されたイオン交換樹脂を含む鉱物の塩；ならびに/または有機塩、例えばアセチルアセトナート、および炭素原子が20個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、ステアリン酸塩およびクエン酸塩（炭素原子数が20個までのハロゲン化カルボン酸の塩、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

【0031】

さらなる遷移金属源および遷移金属化合物源は、遷移金属と、テトラフェニルホウ酸陰イオンおよびハロゲン化テトラフェニルホウ酸陰イオンとの、例えばペルフルオロフェニルホウ酸陰イオンとの塩を表す。

【0032】

適切な塩には、一つまたは複数の遷移金属イオンと、互いに独立に、一つまたは複数のアルカリ金属-、アルカリ土類金属-、アンモニウム-、有機アンモニウム-、ホスホニウム-および有機ホスホニウムイオンと、互いに独立に、一つまたは複数の上記陰イオンとから成る複塩および錯塩も含まれる。適切な複塩は、例えばヘキサクロロパラジウム酸アンモニウムおよびテトラクロロパラジウム酸アンモニウムである。

20

【0033】

好ましくは、遷移金属源は、元素としての遷移金属および/または0価状態の遷移金属化合物である。

【0034】

好ましくは、遷移金属は、金属として用いられるか、またはさらなる金属との合金として使用され、この場合は、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、白金および/または金が好ましい。その際、使用される合金中の遷移金属含量は、好ましくは45~99.95重量%である。

30

【0035】

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

【0036】

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、白亜、ゼオライト、ペントナイト、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、例えばSiliaBond（登録商標）、QuadraSil（商標）上に、官能化ポリシロキサン、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、灰重石、ペロプスカイト、ヒドロタルサイト、ヘテロポリ陰イオン上に、官能化および非官能化セルロース上に、キトサン、ケラチン、ヘテロポリ陰イオン上に、イオン交換樹脂、例えばAmberlite（商標）、Amberjet（商標）、Ambersep（商標）、Dowex（登録商標）、Lewatit（登録商標）、ScavNet（登録商標）上に、官能化ポリマー、例えばChellex（登録商標）、QuadraPure（商

40

50

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、ホスファンオキシド、ホスフィン酸塩、ホスホン酸塩、リン酸塩、アミン、アンモニウム塩、アミド、チオアミド、尿素、チオ尿素、トリアジン、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、チオール、チオールエーテル、チオールエステル、アルコール、アルコキシド、エーテル、エステル、カルボン酸、アセテート、アセタール、ペプチド、ヘタレン、ポリエチレンイミン/二酸化ケイ素および/または dendrimer 上に担持させて使用される。

【0037】

適切な金属塩源および/または遷移金属源は、好ましくはまた、それら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、一つまたは複数の錯化剤とから構成される。適切な錯化剤は、例えばオレフィン、ジオレフィン、ニトリル、ジニトリル、一酸化炭素、ホスフィン、ジホスフィン、亜リン酸エステル、ジ亜リン酸エステル、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。適切な金属塩および/または遷移金属の錯体化合物は、上記担体物質に担持させることができる。

【0038】

好ましくは、挙げられた、担持された遷移金属の含量は、担体物質の全質量に対して 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。

【0039】

適切な遷移金属源および遷移金属化合物源は、例えば、パラジウム、白金、ニッケル、ロジウム; アルミナ、シリカ、炭酸バリウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム、炭および/または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-酸化物; パラジウム(II)、ニッケル(II)、白金(II)、および/またはロジウムの塩化物、臭化物、ヨウ化物、フッ化物、水素化物、酸化物、過酸化物、シアニ化物、硫酸塩、硝酸塩、リン化物、ホウ化物、クロム酸化物、コバルト酸化物、炭酸水酸化物、シクロヘキサノール、水酸化物、モリブデン酸塩、オクタン酸塩、シュウ酸塩、過塩素酸塩、フタロシアニン、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、スルファミン酸塩、過塩素酸塩、チオシアン酸塩、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタジオン酸)塩、プロピオン酸塩、酢酸塩、ステアリン酸塩、2-エチルヘキサノール、アセチルアセトナート、ヘキサフルオロアセチルアセトナート、テトラフルオロホウ酸塩、チオ硫酸塩、トリフルオロ酢酸塩、フタロシアニントラフルホン酸四ナトリウム塩、メチル、シクロペンタジエニル、メチルシクロペンタジエニル、エチルシクロペンタジエニル、ペンタメチルシクロペンタジエニル、2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタエチル-21H, 23H-ポルフィン、5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン、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)、2, 11, 20, 29-テトラ-tert-ブチル-2, 3-ナフタロシアニン、2, 9, 16, 23-テトラフェノキシ-29H, 31H-フタロシアニン、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、ならびにそれらの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-、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,

10

20

30

40

50

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 - o - 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' - ビビリジン -、(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 -、ビリジン -、2, 2' : 6', 2'' - テルピリジン -、ジエチルスルフィド -、エチレン -、アミン錯体 ; カリウム、ナトリウム、アンモニウムのヘキサクロロパラジウム (IV) 酸塩、カリウム、ナトリウム、アンモニウムのテトラクロロパラジウム (II) 酸塩、プロモ (トリ - tert - ブチルホスフィン) パラジウム (I) 二量体、(2 - メチル - アリル) パラジウム (II) クロリド二量体、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 - 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 (phosphinidyn) - トリス (ベンゼンスルホナト) パラジウム (0) 九ナトリウム塩、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)、およびそれらのクロロホルム錯体 ; アリルニッケル (II) クロリド二量体、硫酸ニッケル (II) アンモニウム、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 (亜リン酸トリフェニル) ニッケル (0)、ヘキサフルオロニッケル (IV) 酸カリウム、テトラシアノニッケル (II) 酸カリウム、ニッケル (IV) パラ過ヨウ素酸カリウム、テトラプロモニッケル (II) 酸ニリチウム、テトラシアノニッケル (II) 酸カリウム ; 塩化白金 (IV)、酸化白金 (IV)、硫化白金 (IV)、ヘキサクロロ白金 (IV) 酸カリウム、ヘキサクロロ白金 (IV) 酸ナトリウム、ヘキサクロロ白金 (IV) 酸アンモニウム、テトラクロロ白金 (II) 酸カリウム、テトラクロロ白金 (II) 酸アンモニウム、テトラシアノ白金 (II) 酸カリウム、トリメチル (メチルシクロペンタジエニル) 白金 (IV)、シス - ジアンミンテトラクロロ白金 (IV)、トリクロロ (エチレン) 白金 (II) 酸カリウム、ヘキサヒドロキシ白金 (IV) 酸ナトリウム、テトラアミン白金 (II) テトラクロロ白金 (II) 酸、ヘキサクロロ白金 (IV) 酸テトラブチルアンモニウム、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, 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リフィリン、クロロ白金酸、カルボプラチン ; クロロビス (エチレン) ロジウム二量体、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) ロジウム二量体、クロロ (ノルボマジエン (norbornadiene)) - ロジウム二量体、クロロ (1, 5 - ヘキサジエン) ロジウム二量体である。

【0040】

10

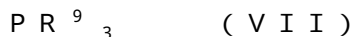
20

30

40

50

好ましくは、配位子は、式(VII)のホスフィンである。



式中、基 R^9 は、互いに独立に、水素、直鎖、分岐もしくは環状の $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルアリアル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキニル、 $C_1 \sim C_{20}$ カルボキシラート、 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルケニルオキシ、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキニルオキシ、 $C_2 \sim C_{20}$ アルコキシ-カルボニル、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルチオ、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルスルホニル、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルスルフィニル、シリルおよび/もしくはその誘導体ならびに/または少なくとも一つの R^{10} で置換されたフェニルまたは少なくとも一つの R^{10} で置換されたナフチルを表す。 R^{10} は、互いに独立に、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、分岐もしくは環状の $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ、 $HN(C_1 \sim C_{20} \text{アルキル})$ 、 $N(C_1 \sim C_{20} \text{アルキル})_2$ 、 $-CO_2-(C_1 \sim C_{20} \text{アルキル})$ 、 $-CON(C_1 \sim C_{20} \text{アルキル})_2$ 、 $-OCO(C_1 \sim C_{20} \text{アルキル})$ 、 $NHCO(C_1 \sim C_{20} \text{アルキル})$ 、 $C_1 \sim C_{20}$ アシル、 $-SO_3M$ 、 $-SO_2N(R^{11})M$ 、 $-CO_2M$ 、 $-PO_3M_2$ 、 $-AsO_3M_2$ 、 $-SiO_2M$ 、 $-C(CF_3)_2OM$ ($M=H, Li, Na$ または K)であり、 R^{11} は、水素、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、直鎖、分岐もしくは環状の $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキニル、 $C_1 \sim C_{20}$ カルボキシラート、 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_{20}$ アルケニルオキシ、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキニルオキシ、 $C_2 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルチオ、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルスルホニル、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルスルフィニル、シリルおよび/もしくはその誘導体、アリアル、 $C_1 \sim C_{20}$ アリアルアルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル-アリアル、フェニルならびに/またはビフェニルを意味する。好ましくは、基 R^9 は全て同一である。

【0041】

適切なホスフィン(VII)は、例えば、トリメチル-、トリエチル-、トリプロピル-、トリイソプロピル-、トリブチル-、トリイソブチル-、トリイソペンチル-、トリヘキシル-、トリシクロヘキシル-、トリオクチル-、トリデシル-、トリフェニル-、ジフェニルメチル-、フェニルジメチル-、トリ(o-トリル)-、トリ(p-トリル)-、エチルジフェニル-、ジシクロヘキシルフェニル-、2-ピリジルジフェニル-、ビス(6-メチル-2ピリジル)-フェニル-、トリ-(p-クロロフェニル)-、トリ-(p-メトキシフェニル)-、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、ナトリウム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、亜リン酸トリメチルおよび/または亜リン酸トリフェニルである。

【0042】

特に好ましくは、配位子は、下記一般式の二座配位子である。



式中、 M'' は、互いに独立に、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。

【0043】

それぞれの基 R^9 は、互いに独立に、式(VII)に記載された基を表す。特に、基 R^9 は全て同一である。

【0044】

Zは、好ましくは、少なくとも1個の架橋原子を含む二価架橋基であり、この架橋基は、好ましくは2~6個の架橋原子を含んでいる。

【 0 0 4 5 】

架橋原子は、C、N、O、Si および 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 個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、架橋原子のうち少なくとも 2 個は、非置換でも、置換されていてもよい炭素原子である。

【 0 0 4 6 】

好ましい基 Z は、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$ 、 $-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-C(C_2H_5)-CH_2-$ 、 $-CH_2-Si(CH_3)_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-O-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH(C_2H_5)-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH(n-Pr)-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH(n-Bu)-CH_2-$ 、非置換または置換された 1, 2 - フェニル -、1, 2 - シクロヘキシル -、1, 1' - または 1, 2 - フェロセニル基、2, 2' - (1, 1' - ビフェニル) -、4, 5 - キサンテン - および / または オキシジ - 2, 1 - フェニレン基である。

【 0 0 4 7 】

適切な二座ホスフィン配位子 (V I I I) は、例えば 1, 2 - ビス (ジメチル -)、1, 2 - ビス (ジエチル -)、1, 2 - ビス (ジプロピル -)、1, 2 - ビス (ジイソプロピル -)、1, 2 - ビス (ジブチル -)、1, 2 - ビス (ジ - tert - ブチル -)、1, 2 - ビス (ジシクロヘキシル -) 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 -)、1, 3 - ビス (ジイソプロピル -)、1, 3 - ビス (ジ - tert - ブチル -) 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 -) 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 -)、1, 2 - ビス (ジ - フェニル -)、1, 2 - ビス (ジ - シクロヘキシル -)、1, 2 - ビス (ジシクロペンチル -)、1, 3 - ビス (ジ - tert - ブチル -)、1, 3 - ビス (ジフェニル -)、1, 3 - ビス (ジ - シクロヘキシル -) 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, 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 - イソプロプロピリデン (Isopropopylidene) - 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 -

10

20

30

40

50

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 - テトラキス (4 - スルホナトフェニル) ポルフィン、メソ - 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 - 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クス [4] アレンのカリウム、ナトリウムおよびアンモニウム塩である。

【0048】

加えて、式 (VII) および (VIII) の配位子は、基 R^9 および / または架橋基によって適切なポリマーまたは無機支持体に結合していてもよい。

【0049】

触媒系は、1 : 0.01 ~ 1 : 100、好ましくは 1 : 0.05 ~ 1 : 10、特に 1 : 1 ~ 1 : 4 の遷移金属 : 配位子のモル比を有する。

【0050】

好ましくは、反応は、工程段階 a)、b)、c) および d) において任意選択で例えば窒素、酸素、アルゴン、二酸化炭素のようなさらなる気体成分を含有する雰囲気中で行われ、温度は -20 ~ 340、特に 20 ~ 180 であり、総圧は 1 ~ 100 bar である。

【0051】

工程段階 a)、b)、c) および d) による生成物および / または成分および / または遷移金属および / または遷移金属化合物および / または触媒系および / または配位子および / または出発物質の単離は、任意選択で、蒸留または精留によって、結晶化または沈殿によって、濾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他の公知の方法によって行われる。

【0052】

本発明によると、溶媒、助剤および場合により他の揮発性成分は、例えば蒸留、濾過および / または抽出によって分離される。

【0053】

好ましくは、工程段階 a)、b)、c) および d) における反応は、任意選択で吸収塔、スプレー塔、気泡塔、攪拌タンク、散水ろ床反応器、フローチューブ、ループ型反応器および / または捏和機中で行われる。

【0054】

適切な混合装置は、例えばアンカー型攪拌機、パドル型攪拌機、MIG 攪拌機、プロペラ型攪拌機、インペラ式攪拌機、タービン型攪拌機、クロス攪拌機 (Kreuz - Rührer)、分散ディスク、キャビテーション (ガス化) 攪拌機 (Hohl - (Begassungs -) - Rührer)、ローター - ステーター - ミキサー、スタティックミキサー、ベンチュリーノズルおよび / またはエアリフトポンプである。

【0055】

その際に好ましくは、反応溶液 / 混合物は、1 ~ 1000000、好ましくは 100 ~ 1000000 の回転レイノルズ数に相当する混合強度に供される。

【0056】

好ましくは、それぞれの反応パートナーなどの激しい混合は、0.080 ~ 10 kW / m³、好ましくは 0.30 ~ 1.65 kW / m³ のエネルギー投入量で行われる。

【0057】

好ましくは、反応中にそれぞれの触媒 A または C は、均一系および / または不均一系で働く。したがって、それぞれ不均一系で働く触媒は、反応中に懸濁物として、または固相に結合して働く。

【0058】

好ましくは、それぞれの触媒 A または C は、反応前および / または反応開始時および / または反応中にその場 (in situ) で生成される。

【0059】

10

20

30

40

50

好ましくは、それぞれの反応は、均一もしくは不均一混合物中の一相系として溶媒中で、および/または気相中で行われる。

【0060】

多相系を用いる場合、相間移動触媒を追加的に使用することができる。

【0061】

本発明による反応は、液相中、気相中、または超臨界相中でも実施することができる。その際に、それぞれの触媒 A または C は、液体の場合には好ましくは均一系で、または懸濁物として使用され、気相または超臨界運転様式の間では、固定床配置が有利である。

【0062】

適切な溶媒は、水、アルコール、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。さらに、グリコール、例えばエチレングリコール、1, 2 - プロパンジオール、1, 3 - プロパンジオール、1, 3 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオール、ジエチレングリコールなど；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、および石油エーテル、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；ハロゲン炭化水素、例えば塩化メチレン、クロロホルム、1, 2 - ジクロロエタン、クロロベンゼン、四塩化炭素、テトラブromoエチレンなど；脂環式炭化水素、例えばシクロペンタン、シクロヘキサンおよびメチルシクロヘキサンなど；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 - プロピルケトンなど；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 - プロピルおよび酢酸 n - ブチルなど；カルボン酸、例えばギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸などの単独または組合せが好ましい。

【0063】

使用されたオレフィンおよびホスフィン酸源もまた、適切な溶媒である。これらは、高い空時収量という利点を与える。

【0064】

好ましくは、反応は、オレフィンおよび/または溶媒の固有蒸気圧の下で実施される。

【0065】

好ましくは、オレフィン (IV) の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、同一かまたは異なり、互いに独立に、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/またはフェニルを意味する。

【0066】

好ましくは、イソチオシアン酸アリル、メタクリル酸アリル、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、アリルシアニド、シアノ酢酸アリル、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、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 - ピロリドンなどの官能化オレフィンも使用される。

【0067】

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

【0068】

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。

【0069】

好ましくは、1 : 1 ~ 1 : 0.000000001、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。

10

【0070】

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。

【0071】

式(II)の化合物を製造するための本発明の方法は、ホスフィン酸源を触媒の存在下でオレフィンと反応させ、生成物(II)(アルキル亜ホスホン酸、その塩またはエステル)から触媒、遷移金属または遷移金属化合物、配位子、錯化剤、塩および副生成物を除去することを特徴とする。

【0072】

20

本発明によると、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の添加、ならびに抽出および/または濾過による触媒、触媒系、遷移金属および/または遷移金属化合物の除去によって分離される。

【0073】

本発明によると、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を用いた蒸留により分離される。

【0074】

助剤1は、好ましくは、水および/または金属捕捉剤(金属捕集剤: Metal Scavenger)の群の少なくとも一つのメンバーである。好ましい金属捕捉剤は、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、酸化マグネシウム、Celite(登録商標)、珪藻土; 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のような金属炭酸塩; 金属硫酸塩、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、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、例えば炭化ケイ素; 金属アルミン酸塩、例えばアルミン酸カルシウム; 金属ケイ酸塩、例えばケイ酸アルミニウム、白亜、ゼオライト、ベントナイト、モンモリロナイト、ヘクトライト; 官能化ケイ酸塩、官能化シリカゲル、例えばSiliaBond(登録商標)、QuadraSil(商標); 官能化ポリシロキサン、例えばDeloxan(登録商標); 金属窒化物、炭、活性炭、ムライト、ボーキサイト、アンチモナイト、灰重石、ペロフスカイト、ヒドロタルサイト、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、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)、ScavNet(登録商標); 官能化ポリマー、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、ホスファンオキシド、ホスフィン酸塩、ホスホン酸塩、リン酸塩、アミン、アンモニウム塩、アミド、チオアミド、尿素、チオ尿素、トリアジン、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、チオール、チオールエーテル、チオールエステル、アルコール、アルコキシド、エーテル、エステル、カルボン酸、アセテート、アセタール、ペプチド、ヘタレン、ポリエチレンイミン/二酸化ケイ素および/または dendrimer である。

30

40

50

【 0 0 7 5 】

好ましくは、助剤 1 は、助剤 1 に対して 0 . 1 ~ 4 0 重量 % の金属負荷に対応する量で添加される。

【 0 0 7 6 】

好ましくは、助剤 1 は、2 0 ~ 9 0 の温度で使用される。

【 0 0 7 7 】

好ましくは、助剤 1 の滞留時間は、0 . 5 ~ 3 6 0 分である。

【 0 0 7 8 】

助剤 2 は、好ましくは工程段階 a) で使用されるような本発明による前記溶媒であることが好ましい。

10

【 0 0 7 9 】

モノヒドロキシ官能化ジアルキルホスフィン酸 (I I I) またはモノ官能化ジアルキルホスフィン酸 (V I) またはアルキル亜ホスホン酸誘導体 (I I) 、およびホスフィン酸源 (I) から対応するエステルへのエステル化は、例えば生成した水を共沸蒸留によって取り除き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 (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。

【 0 0 8 0 】

その際、好ましくは、ステップ a) に従って、アルキルホスホン酸 (I I) は、一般式 $M - OH$ および / もしくは $M' - OH$ のアルコールで直接エステル化されるか、または下記のようにアルキレンオキシドとの反応によって直接エステル化される。

20

【 0 0 8 1 】

好ましくは、 $M - OH$ は、 $C_1 \sim C_{18}$ 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。特に好ましいのは、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である。

【 0 0 8 2 】

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 - ヘキサンジオール、1, 4 - シクロヘキサンジメタノール、グリセリン、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 $EO - PO$ - ブロックポリマーである。

30

【 0 0 8 3 】

$M - OH$ および $M' - OH$ として、 $C_1 \sim C_{18}$ の炭素鎖長を有する一価または多価不飽和アルコール、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適切である。

【 0 0 8 4 】

$M - OH$ および $M' - OH$ として、一価アルコールと、一つまたは複数分子のアルキレンオキシドとの、好ましくはエチレンオキシドおよび / または 1, 2 - プロピレンオキシドとの反応生成物もまた適切である。好ましいのは、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である。

40

【 0 0 8 5 】

好ましくは、 $M - OH$ および $M' - OH$ は、また、多価アルコールと、アルキレンオキシド分子 1 個または複数個との、好ましくはジグリコールおよびトリグリコールとの反応生成物、およびグリセリン、トリスヒドロキシメチルプロパンまた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またはプロピレンオキシドの付加物である。

50

【0086】

M-OHおよびM'-OHとして、水と、アルキレンオキシド分子1個または複数個との反応生成物も使用することができる。100~1000 g/mol、特に好ましくは150~350 g/molの平均グラム分子量を有する、様々な分子の大きさ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。

【0087】

M-OHおよびM'-OHとして、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；同じく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ラートとの反応生成物も好ましい。100~1000 g/mol、特に好ましくは150~450 g/mol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。

10

【0088】

M-OHおよびM'-OHとして、アルキレンオキシドと、アンモニア、第一級または第二級アミン、硫化水素、メルカプタン、リン酸素酸およびC₂~C₆-ジカルボン酸との反応生成物も使用可能である。エチレンオキシドと窒素化合物との適切な反応生成物は、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。

20

【0089】

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。

【0090】

適切な溶媒は、工程段階a)に挙げられた溶媒、および使用されたアルコールM-OH、M'-OHおよびアルキレンオキシドである。これは、高い空時収量という利点を与える。

【0091】

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ならびに/または溶媒の固有蒸気圧で実施される。

30

【0092】

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の分圧0.01~100 barで、特に好ましくはアルコールの分圧0.1~10 barで行われる。

【0093】

好ましくは、反応は、-20~340 の温度、特に好ましくは20~180 の温度で実施される。

【0094】

好ましくは、反応は、1~100 barの総圧で行われる。

40

【0095】

好ましくは、反応は、10000:1~0.001:1のアルコール成分またはアルキレンオキシド成分：ホスフィン酸源(I)またはアルキル亜ホスホン酸(II)またはモノ官能化ジアルキルホスフィン酸(VI)またはモノヒドロキシ官能化ジアルキルホスフィン酸(III)のモル比で、特に好ましくは1000:1~0.01:1の比で行われる。

【0096】

好ましくは、反応は、1:10000~1:0のホスフィン酸源(I)またはアルキル亜ホスホン酸(II)またはモノヒドロキシ官能化ジアルキルホスフィン酸(III)ま

50

たはモノ官能化ジアルキルホスフィン酸(VI)：溶媒のモル比で、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。

【0097】

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、例えばペルオキソー硫酸、一過硫酸カリウム(ペルオキソー硫酸カリウム)、Caroat(商標)、Oxone(商標)、ペルオキシ二硫酸、過硫酸カリウム(ペルオキシ二硫酸カリウム)、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。

【0098】

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、過酸化ナトリウム二過酸化水素化物、過酸化ナトリウム二過酸化水素化物水和物、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、ペルオキシホウ酸ナトリウム、ペルオキシホウ酸ナトリウム水和物、ペルオキシホウ酸カリウム過酸化水素化物、ペルオキシホウ酸マグネシウム、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、ペルオキソーリン酸、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、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、ピロリン酸ナトリウム二過酸化水素化物八水和物、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。

【0099】

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、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、過安息香酸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。

【0100】

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-Biestertiz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

10

20

30

40

50

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。

【0101】

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の、1-tert-アミルアゾ-1-シアノシクロヘキサンもまた適切である。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。

10

【0102】

好ましい触媒Bは、また、金属、金属水素化物および金属アルコラート、例えばリチウム、水素化リチウム、水素化アルミニウムリチウム、メチルリチウム、ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド、ナトリウム、水素化ナトリウム、水素化ホウ素ナトリウム、ナトリウムメタノラート、ナトリウムエタノラートまたはナトリウムブトキシド、カリウムメタノラート、カリウムエタノラートまたはカリウムブ

20

【0103】

好ましくは、触媒Bは、そのときどきのアクロレイン(V)に対して0.05~5mol%の量で使用される。

【0104】

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

【0105】

好ましくは、触媒Bは、リン含有化合物に対して1時間あたり0.01~10mol%の触媒の速度で添加される。

30

【0106】

適切な溶媒は、先に工程段階a)で使用されたような溶媒である。

【0107】

好ましくは、アルキル亜ホスホン酸(II)とアクロレイン(V)との反応は、0~250、特に好ましくは20~200、とりわけ50~150の温度で行われる。

【0108】

好ましくは、アクロレイン(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クロレイン(V)から成る。

【0109】

好ましくは、アクロレイン(V)を添加する間の反応は、1~20barの圧力で行われる。

40

【0110】

この方法のさらなる実施形態では、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(aufgearbeitet)される。

【0111】

この方法のさらなる実施形態では、工程段階a)により得られた生成物混合物が後処理され、その後、工程段階b)により得られたモノ官能化ジアルキルホスフィン酸ならびに/またはそのエステルおよびアルカリ塩が工程段階c)で転換される。

【0112】

さらに本発明の対象は、ステップb)においてアルキル亜ホスホン酸エステル(II)

50

を金属アルコラート（触媒 B）の存在下でアクロレイン（V）と反応させることによって、モノ官能化ジアルキルホスフィン酸エステル（VI）を連続的に製造するための方法であり、この方法は、

a) 反応混合物を循環するように設計された、自立型で、冷却装置およびオーバーフロー管を備える反応器に、製造すべきモノ官能化ジアルキルホスフィン酸エステル（VI）を、反応器の容量に対応する体積量で、場合により溶媒として金属アルコラートに対応するアルコールと混合して入れ、循環させること；

b) 循環された反応器内容物を冷却しながら、反応器にアルキル亜ホスホン酸エステル（II）、アクロレイン（V）、および金属アルコラートのアルコール溶液を連続的に導入し、約 0 ~ 80 の温度で約 5 ~ 120 分間反応させ、その際、アルキル亜ホスホン酸エステル（II）：アクロレイン（V）のモル比が、約 1 : 0.9 ~ 2 であり、アルキル亜ホスホン酸エステル（II）に対する金属アルコラートの量が、約 0.1 ~ 5 mol % であること；ならびに

c) 反応器のオーバーフローから、工程生成物を含む混合物を連続的に回収し、蒸留によりその混合物からモノ官能化ジアルキルホスフィン酸エステル（VI）を分離することを特徴とする。

【0113】

本発明の方法の好ましい実施形態は、反応成分の反応を 20 ~ 50 の温度で実施することにある。反応器への反応成分および触媒溶液の供給は、例えば、

a) アルキル亜ホスホン酸エステル（II）、アクロレイン（V）、および金属アルコラートのアルコール溶液を別々に反応器に導入するか、

b) アルキル亜ホスホン酸エステル（II）とアクロレイン（V）との混合物を、金属アルコラートのアルコール溶液と別々に反応器に導入するか、または

c) アルキル亜ホスホン酸エステル（II）と金属アルコラートのアルコール溶液との混合物を、アクロレイン（V）と別々に反応器に導入する方式で行うことができる。

【0114】

その上、溶媒として使用されるアルコールおよび/または金属アルコラートのアルコール成分が、アルキル亜ホスホン酸エステル（II）のアルコール成分に対応すると有利である。

【0115】

アルキル亜ホスホン酸エステル（II）および金属アルコラートのアルコール溶液が、異なるアルコール成分と共に使用される場合、工程生成物として混合生成物が得られる。

【0116】

最後に、本発明の好ましい特徴は、アルキル亜ホスホン酸エステル（II）：アクロレイン（V）のモル比が 1 : 1 ~ 1.3 であり、アルキル亜ホスホン酸エステル（II）に対する触媒 B の量が 1 ~ 5 mol % であり、溶媒として使用されるアルコールの量が、アルキル亜ホスホン酸エステル（II）1 mol あたり 0.1 ~ 1000 mol であることにある。

【0117】

本発明の手順によれば、工業的規模で、モノ官能化ジアルキルホスフィン酸エステル（VI）を、これまでに達成されていない理論値の約 90 % という収率で、連続的に製造することが可能になる。

【0118】

ステップ c) に記載された反応は、還元剤によるか、または、触媒 C、ならびに場合によりアミンおよび助触媒（Promoters）の存在下で触媒的に水素による選択的な水素化によって、モ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（VI）を水素化することによって達成される。

【0119】

好ましい還元剤は、金属水素化物、水素化ホウ素、水素化ホウ素金属塩、水素化アルミ

10

20

30

40

50

ニウム、水素化アルミニウム金属塩である。好ましい還元剤の例は、デカボラン、ジボラン、水素化ジイソブチルアルミニウム、ジメチルスルフィドボラン、ジメチルスルフィドボラン、水素化銅、水素化アルミニウムリチウム、水素化ビス(2-メトキシエトキシ)アルミニウムナトリウム、水素化ホウ素ナトリウム、トリアセトキシ水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素ニッケル、水素化トリブチルスズ、水素化スズである。

【0120】

好ましくは、反応は、1:10~1:0.1のジアルキルホスフィン酸:還元剤のモル比、特に好ましくは1:2~1:0.25のジアルキルホスフィン酸:還元剤のモル比で行われる。

【0121】

好ましい接触水素化は、触媒C、ならびに場合によりアミンおよび/または助触媒の存在下で、水素により行われる。

【0122】

モノ官能化ジアルキルホスフィン酸誘導体VIを、水素および場合により助触媒によってモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸誘導体(III)に転換させるための、工程段階c)における触媒のような触媒Cは、好ましくは触媒Aでありうる。

【0123】

亜リン酸ジフェニル-p-、-m-または-o-トリル、亜リン酸ジ-p-、-m-または-o-トリルフェニル、亜リン酸m-トリル-o-トリル-p-トリル、亜リン酸o-トリル-p-または-m-トリルフェニル、亜リン酸ジ-p-トリル-m-または-o-トリル、亜リン酸ジ-m-トリル-p-または-o-トリル、亜リン酸トリ-m-、-p-または-o-トリル、亜リン酸ジ-o-トリル-m-または-p-トリル; 亜リン酸トリス(2-エチルヘキシル)、-トリベンジル、-トリラウリル、-トリ-n-ブチル、-トリエチル、-トリ-neo-ペンチル、-トリ-i-プロピル、-トリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)、-トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)、-ジエチルトリメチル-シリル、-ジイソデシルフェニル、-ジメチルトリメチルシリル、-トリイソデシル、-トリス(tert-ブチルジメチルシリル)、-トリス(2-クロロエチル)、-トリス(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロピル)、-トリス(ノニルフェニル)、-トリス(2,2,2-トリフルオロエチル)、-トリス(トリメチルシリル)、-2,2-ジメチルトリメチレン-フェニル、-トリオクタデシル、トリメチロールプロパン(Triimethylolpropan)、-ベンジルジエチル、-(R)-ビナフチルイソブチル、-(R)-ビナフチルシクロペンチル、-(R)-ビナフチルイソプロピル、-トリス(2-トリル)、-トリス(ノニルフェニル)および-メチルジフェニル; (11aR)-(+) -10,11,12,13-テトラヒドロ-ジインデノ[7,1-de:1',7'-fg][1,3,2]ジオキサホスホシン(dioxaphosphocin)-5-フェノキシ、4-エチル-2,6,7-トリオキサ-1-ホスファビシクロ[2.2.2]オクタン、(11bR,11'bR)-4,4'-(9,9-ジメチル-9H-キサンテン-4,5-ジイル)ビス-ジナフト[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]ジオキサホスフェピン、(11bR,11'bR)-4,4'-(オキシジ-2,1-フェニレン)ビス-ジナフト[2,1-d:,1',2'-f][1,3,2]ジオキサホスフェピン、(11bS,11'bS)-4,4'-(9,9-ジメチル-9H-キサンテン-4,5-ジイル)ビス-ジナフト[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]ジオキサホスフェピン、(11bS,11'bS)-4,4'-(オキシジ-2,1-フェニレン)ビス-ジナフト[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]ジオキサホスフェピン、1,1'ビス[(11bR)-および1,1'ビス[(11bS)-ジナフト[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]ジオキサホスフェピン-4-イル]フェロセン; ホスホン酸ジメチルフェニル、-ジエチルメチル(Diethylmethylethylp)および-ジエチルフェニルおよび-ジイソプロピルフェニル; ホスフィン酸ジメチルフェニル、-ジイソプロピルフェニル、-エチルジフェニルおよび-メチルジフェニル。

10

20

30

40

50

【 0 1 2 4 】

触媒 A の項に挙げられた二座配位子に追加して、以下の化合物も使用することができる。

1, 2 - ビス (ジアダマンチルホスフィノメチル) ベンゼン、1, 2 - ビス (ジ - 3, 5 - ジメチルアダマンチル - ホスフィノメチル) ベンゼン、1, 2 - ビス (ジ - 5 - tert - ブチルアダマンチル (adamantayl) ホスフィノメチル) ベンゼン、1, 2 - ビス (1 - アダマンチル tert - ブチル - ホスフィノメチル) ベンゼン、1 - (ジ - tert - ブチルホスフィノメチル) - および 1 - (ジアダマンチルホスフィノメチル) - 2 - (ホスファアダマンチルホスフィノメチル) ベンゼン、1, 2 - ビス (ジ - tert - ブチルホスフィノメチル) - フェロセン、1, 2 - ビス (ジシクロヘキシルホスフィノメチル) - フェロセン、1, 2 - ビス (ジ - イソブチルホスフィノメチル) フェロセン、1, 2 - ビス (ジシクロペンチル - ホスフィノメチル) フェロセン、1, 2 - ビス - (ジエチルホスフィノメチル) - フェロセン、1, 2 - ビス (ジイソプロピルホスフィノメチル) フェロセン、1, 2 - ビス (ジメチルホスフィノメチル) フェロセン、9, 9 - ジメチル - 4, 5 - ビス (ジフェノキシホスフィン) - キサンテン、9, 9 - ジメチル - 4, 5 - ビス (ジ - p - メチルフェノキシホスフィン) キサンテン、9, 9 - ジメチル - 4, 5 - ビス (ジ - o - メチルフェノキシホスフィン) キサンテン、9, 9 - ジメチル - 4, 5 - ビス (ジ - 1, 3, 5 - トリメチルフェノキシ - ホスフィン) キサンテン、9, 9 - ジメチル - 4, 5 - ビス (ジフェノキシホスフィン) - 2, 7 - ジ - tert - ブチル - キサンテン、9, 9 - ジメチル - 4, 5 - ビス (ジ - o - メチルフェノキシホスフィン) - 2, 7 - ジ - tert - ブチル - キサンテン、9, 9 - ジメチル - 4, 5 - ビス (ジ - p - メチルフェノキシホスフィン) - 2, 7 - ジ - tert - ブチル - キサンテン、9, 9 - ジメチル - 4, 5 - ビス (ジ - 1, 3, 5 - トリメチルフェノキシホスフィン) - 2, 7 - ジ - tert - ブチル - キサンテン、1, 1' - ビス (ジフェノキシホスフィン) フェロセン、1, 1' - ビス (ジ - o - メチルフェノキシ) フェロセン、1, 1' - ビス (ジ - p - メチルフェノキシホスフィン) フェロセン、1, 1' - ビス (ジ - 1, 3, 5 - トリメチルフェノキシホスフィン) フェロセン、2, 2' - ビス (ジフェノキシホスフィン) - 1, 1' - ピナフチル、2, 2' - ビス (ジ - o - メチルフェノキシホスフィン) - 1, 1' - ピナフチル、2, 2' - ビス (ジ - p - メチルフェノキシ - ホスフィン) - 1, 1' - ピナフチル、2, 2' - ビス (ジ - 1, 3, 5 - トリメチルフェノキシホスフィン) - 1, 1' - ピナフチル、(オキシジ - 2, 1 - フェニレン) ビス (ジフェノキシ - ホスフィン)、(オキシジ - 2, 1 - フェニレン) ビス (ジ - o - メチルフェノキシホスフィン)、(オキシジ - 2, 1 - フェニレン) ビス (ジ - p - メチルフェノキシホスフィン)、(オキシジ - 2, 1 - フェニレン) ビス (ジ - 1, 3, 5 - トリメチルフェノキシホスフィン)、2, 2' - ビス (ジフェノキシ - ホスフィン) - 1, 1' - ビフェニル、2, 2' - ビス (ジ - o - メチルフェノキシホスフィン) - 1, 1' - ビフェニル、2, 2' - ビス (ジ - p - メチルフェノキシホスフィン) - 1, 1' - ビフェニル、2, 2' - ビス (ジ - 1, 3, 5 - トリメチルフェノキシホスフィン) - 1, 1' - ビフェニル、1, 2 - ビス (ジ - (1, 3, 5, 7 - テトラメチル - 6, 9, 10 - トリオキサ - 2 - ホスファアダマンチルメチル) フェロセン、1 - (tert - ブトキシカルボニル) - (2S, 4S) - 2 - [(ジフェニルホスフィノ) メチル] - 4 - (ジベンゾホスホリル) ピロリジン、1 - (tert - ブトキシカルボニル) - (2S, 4S) - 2 - [(ジベンゾホスホリル) メチル] - 4 - (ジフェニルホスフィノ) ピロリジン、1 - (tert - ブトキシカルボニル) - (2S, 4S) - 4 - (ジベンゾホスホリル) - 2 - [(ジベンゾホスホリル) メチル] - ピロリジン、BINAPHOS、ケリファイト (Kelliphit)、キラファイト (Chiraphit)、ビス - 3, 4 - ジアゾホスホラン; ビス (ホスホラン) 配位子、例えばビス (2, 5 - trans ジアルキルホスホラン)、ビス (2, 4 - trans - ジアルキルホスフェタン)、1, 2 - ビス (フェノキシホスフィン) エタン、1, 2 - ビス (3 - メチルフェノキシホスフィン) エタン、1, 2 - ビス (2 - メチルフェノキシホスフィン) エタン、1, 2 - ビス (1 - メチルフェノキ

シホスフィン)エタン、1,2-ビス(1,3,5-トリメチルフェノキシホスフィン)エタン、1,3-ビス(フェノキシホスフィン)プロパン、1,3-ビス(3-メチルフェノキシホスフィン)プロパン、1,3-ビス(2-メチルフェノキシホスフィン)プロパン、1,3-ビス(1-メチルフェノキシホスフィン)プロパン、1,3-ビス(1,3,5-トリメチルフェノキシホスフィン)プロパン、1,4-ビス(フェノキシホスフィン)ブタン、1,4-ビス(3-メチルフェノキシホスフィン)ブタン、1,4-ビス(2-メチルフェノキシホスフィン)ブタン、1,4-ビス(1-メチルフェノキシホスフィン)ブタン、1,4-ビス(1,3,5-トリメチルフェノキシホスフィン)ブタン。

【0125】

10

好ましくは、使用されるモノ官能化ジアルキルホスフィン酸(VI)に対する触媒Cの割合は、0.00001~20mol%、特に好ましくは0.00001~10mol%である。

【0126】

好ましくは、水素化反応は、アミンの存在下で行われる。

【0127】

好ましいアミンは、アンモニア、モノアミン、ジアミン、高級アミンである。

【0128】

好ましいモノアミンは、例えば式 $R' - NH_2$ [式中、 R' は、直鎖または分岐 $C_{1 \sim 20}$ アルキルに対応する]のアミンである。メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、i-プロピルアミン、ブチルアミン、i-ブチルアミン、ペンチルアミンおよび2-エチルヘキシルアミンが好ましい。

20

【0129】

好ましいジアミンは、例えば式 $H_2N - R'' - NH_2$ [式中、 R'' は、直鎖または分岐 $C_{1 \sim 20}$ アルキルに対応する]のアミンである。エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ジアミノブタン、ペンタメチレンジアミンおよびヘキサメチレンジアミンが好ましい。

【0130】

アンモニアがアミンとして使用される場合、アンモニアの分圧は、とりわけ0.01~100bar、特に好ましくは0.05~50bar、特に0.1~20barである。

30

【0131】

好ましくは、反応混合物中のアンモニア濃度は、1~30重量%、特に好ましくは5~25重量%である。

【0132】

好ましくは、反応混合物中のモノアミンおよび/またはジアミン濃度は、1~80重量%、特に好ましくは5~60重量%である。

【0133】

好ましくは、水素化反応は、助触媒の存在下で実施され、その際、助触媒としてアルカリ金属およびアルカリ土類金属の水酸化物およびアルコラートが好ましい。好ましい助触媒の例は、NaOH、KOH、 $Mg(OH)_2$ 、 $Ca(OH)_2$ 、 $Ba(OH)_2$ およびナトリウムメタノラートまたはカリウムメタノラート、ナトリウムエタノラートまたはナトリウムブトキシドであり、NaOH、KOHが特に好ましい。

40

【0134】

助触媒：触媒の比は、とりわけ約0.001:1~0.5:1、好ましくは約0.01:1~0.2:1、特に好ましくは0.04:1~0.1:1である。

【0135】

好ましくは、まず助触媒の少なくとも一部分が、次にアミンが、触媒および/または触媒を含有する溶液/懸濁液に添加される。とりわけ、まず助触媒の少なくとも10重量%、好ましくは20重量%および特に好ましくは50重量%が添加される。

【0136】

50

特に好ましくは、100重量%の助触媒が添加される。

【0137】

特に好ましくは、遷移金属は、その0価状態で使用される。

【0138】

好ましくは、不均一系で働く触媒は、反応中に懸濁物として、または固相に結合して作用する。

【0139】

好ましくは、反応は、均一もしくは不均一混合物中の一相系として溶媒中で、および/または気相中で行われる。

【0140】

適切な溶媒は、さらに前記工程段階a)に使用されるような溶媒である。

【0141】

好ましくは、反応は、1:10000~1:0のジアルキルホスフィン酸:溶媒のモル比で、特に好ましくは1:50~1:1のジアルキルホスフィン酸:溶媒のモル比で行われる。

【0142】

好ましくは、反応は、20~200、特に好ましくは40~150、特に60~100の温度で行われる。

【0143】

好ましくは、反応時間は、0.1~20時間である。

【0144】

好ましくは、反応は、水素および/または溶媒の分圧下で実施される。

【0145】

本発明の方法の工程段階は、とりわけ0.1~100bar、特に好ましくは0.5~50bar、特に1~20barの水素分圧で実施される。

【0146】

本発明の方法の工程段階は、とりわけ0.1~150bar、特に好ましくは0.5~70bar、特に1~30barの絶対圧で実施される。

【0147】

本発明の水素化は、液相中、気相中、または超臨界相中でも実施することができる。液体の場合、触媒は、とりわけ均一系または懸濁物として使用され、一方、気相または超臨界運転の場合は、固定床配置が有利である。

【0148】

モノヒドロキシ官能化ジアルキルホスフィン酸またはその塩(III)を、次に反応させて、さらなる金属塩とすることができる。

【0149】

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

【0150】

工程段階d)に適切な溶媒は、先に前記工程段階a)で使用されたような溶媒である。

【0151】

好ましくは、工程段階d)における反応は、水性媒体中で行われる。

【0152】

好ましくは、工程段階d)において、工程段階c)により得られたモノヒドロキシ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て、これらの金属のモノヒドロキシ官能化ジアルキルホスフィン酸塩(III)とする。

【0153】

この反応は、モノヒドロキシ官能化ジアルキルホスフィン酸/そのエステル/塩(III)

10

20

30

40

50

I) : 金属のモル比が、8 : 1 ~ 1 : 3 (4 価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ついて)、6 : 1 ~ 1 : 3 (3 価金属イオンまたは安定な 3 価の酸化状態を有する金属の場合)、4 : 1 ~ 1 : 3 (2 価金属イオンまたは安定な 2 価の酸化状態を有する金属の場合) および 3 : 1 ~ 1 : 4 (1 価金属イオンまたは安定な 1 価の酸化状態を有する金属の場合) で行われる。

【 0 1 5 4 】

好ましくは、工程段階 c) において得られたモノヒドロキシ官能化ジアルキルホスフィン酸エステル / 塩 (I I I) を、対応するジアルキルホスフィン酸に変換し、工程段階 d) 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ヒドロキシ官能化ジアルキルホスフィン酸塩 (I I I) とする。

10

【 0 1 5 5 】

好ましくは、工程段階 c) において得られたモノヒドロキシ官能化ジアルキルホスフィン酸 / エステル (I I I) をジアルキルホスフィン酸アルカリ塩に転換し、工程段階 d) 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ヒドロキシ官能化ジアルキルホスフィン酸塩 (I I I) とする。

【 0 1 5 6 】

好ましくは、工程段階 d) における 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、金属水酸化物、金属酸化物水酸化物、金属ホウ酸塩、金属炭酸塩、金属ヒドロキソ炭酸塩、金属ヒドロキソ炭酸塩水和物、混合金属ヒドロキソ炭酸塩、混合金属ヒドロキソ炭酸塩水和物、金属リン酸塩、金属硫酸塩、金属硫酸塩水和物、金属ヒドロキソ硫酸塩水和物、混合金属ヒドロキソ硫酸塩水和物、金属オキシ硫酸塩、金属酢酸塩、金属硝酸塩、フッ化物、金属フッ化物水和物、金属塩化物、塩化物水和物、金属オキシ塩化物、金属臭化物、金属ヨウ化物、金属ヨウ化物水和物、金属カルボン酸誘導体および / または金属アルコキシドである。

20

【 0 1 5 7 】

好ましくは、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。

30

【 0 1 5 8 】

金属アルミニウム、そのフッ化物、ヒドロキシ塩化物、臭化物、ヨウ化物、硫化物、セレン化物；リン化物、次亜リン酸塩、アンチモン化物、窒化物；炭化物、ヘキサフルオロケイ酸塩；水素化物、カルシウム水素化物、ボロヒドリド；塩素酸塩；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、硝酸塩、メタリン酸塩、リン酸塩、ケイ酸塩、マグネシウムケイ酸塩、炭酸塩、ヒドロタルシト、ナトリウム炭酸塩、ホウ酸塩；チオシアン酸塩；酸化物、酸化物水酸化物、それに対応する水和物および / または特にアルミニウム含量が 9 ~ 40 重量 % のポリアルミニウムヒドロキシ化合物もまた適切である。

【 0 1 5 9 】

40

モノカルボン酸、ジカルボン酸、オリゴカルボン酸、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適切である。

【 0 1 6 0 】

同じく、元素状金属亜鉛、および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) のような亜鉛塩もまた適切である。

【 0 1 6 1 】

50

亜鉛ホウ酸塩、炭酸塩、水酸化炭酸塩、ケイ酸塩、ヘキサフルオロケイ酸塩、スズ酸塩、水酸化スズ酸塩、マグネシウム - アルミニウム - 水酸化炭酸塩；硝酸塩、亜硝酸塩、リン酸塩、ピロリン酸塩；硫酸塩、リン化物、セレン化物、テルル化物および第 7 主族のオキソ酸亜鉛塩（次亜ハロゲン酸塩、亜ハロゲン酸塩、ハロゲン酸塩、例えばヨウ素酸亜鉛、過ハロゲン酸塩、例えば過塩素酸亜鉛）；疑似ハロゲン化物（Pseudo halogenid）の亜鉛塩（チオシアン酸亜鉛、シアン酸亜鉛、シアン化亜鉛）；亜鉛酸化物、過酸化物、水酸化物または混合酸化水酸化亜鉛もまた適切である。

【0162】

遷移金属オキソ酸の亜鉛塩（例えば水酸化クロム酸（VI）亜鉛、亜クロム酸塩、モリブデン酸塩、過マンガン酸塩、モリブデン酸塩）が好ましい。

10

【0163】

モノカルボン酸、ジカルボン酸、オリゴカルボン酸、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（亜鉛フェノラートなど）、亜鉛 - p - フェノールスルホン酸塩、アセチルアセトン酸塩、スズ酸塩、ジメチルジチオカルバミン酸塩、トリフルオルメタンスルホン酸塩もまた適切である。

【0164】

チタン化合物の場合、金属チタン、ならびにチタン（III）および／または（IV）の塩化物、硝酸塩、硫酸塩、ギ酸塩、酢酸塩、臭化物、フッ化物、オキシ塩化物、オキシ硫酸塩、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である。

20

【0165】

金属スズ、およびスズ塩（スズ（II）および／または（IV）塩化物）；スズ酸化物およびスズ - アルコキシド、例えばスズ - （IV） - tert - ブトキシドもまた適切である。

【0166】

セリウム（III）フッ化物、塩化物、硝酸塩もまた適切である。

【0167】

30

ジルコニウム化合物の場合、金属ジルコニウム、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、酸化ジルコニウムおよびジルコニウム（IV）tert - ブトキシドが好ましい。

【0168】

好ましくは、工程段階 d）における反応は、0.1 ~ 70 重量%、好ましくは 5 ~ 40 重量%のモノヒドロキシ官能化ジアルキルホスフィン酸塩の固体含量で行われる。

【0169】

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

【0170】

40

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

【0171】

好ましくは、工程段階 d）における反応は、 1×10^{-7} ~ 1×10^{-2} 時間の反応時間で行われる。

【0172】

好ましくは、工程段階 d）に従って濾過および／または遠心分離によって反応混合物から分離されたモノヒドロキシ官能化ジアルキルホスフィン酸塩（III）を、乾燥させる。

【0173】

50

好ましくは、工程段階 c) により得られた生成物混合物を、さらに精製せずに金属化合物と反応させる。

【 0 1 7 4 】

好ましい溶媒は、工程段階 a) に挙げられた溶媒である。

【 0 1 7 5 】

工程段階 d) 、 c) および / または b) における反応は段階 a) に示された溶媒系で行うことが好ましい。

【 0 1 7 6 】

工程段階 d) における反応は、与えられた溶媒系を改変した溶媒系で行うことが好ましい。このために、酸成分、可溶化剤、消泡剤などが添加される。

10

【 0 1 7 7 】

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

【 0 1 7 8 】

この方法のさらなる実施形態では、工程段階 c) により得られた生成物混合物を処理し、続いて工程段階 c) により得られたモノヒドロキシ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、工程段階 d) において金属化合物と反応させる。

【 0 1 7 9 】

好ましくは、生成物混合物は、工程段階 c) の後、モノヒドロキシ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。

20

【 0 1 8 0 】

好ましくは、金属 M g 、 C a 、 A l 、 Z n 、 T i 、 S n 、 Z r 、 C e または F e のモノヒドロキシ官能化ジアルキルホスフィン酸塩 (I I I) は、任意選択で 0 . 0 1 ~ 1 0 重量 % 、好ましくは 0 . 1 ~ 1 重量 % の残留水分含量、 0 . 1 ~ 2 0 0 0 μ m 、好ましくは 1 0 ~ 5 0 0 μ m の平均粒径、 8 0 ~ 8 0 0 g / l 、好ましくは 2 0 0 ~ 7 0 0 g / l の容積密度、 0 . 5 ~ 1 0 、好ましくは 1 ~ 5 のフレングル (P f r e n g l e) 流動性を有する。

【 0 1 8 1 】

特に好ましくは、この成形体、 - フィルム、 - 糸および - 繊維は、 5 ~ 3 0 重量 % の、請求項 1 ~ 1 1 の一つまたは複数に従って製造されたモノヒドロキシ官能化ジアルキルホスフィン酸 / そのエステル / 塩、 5 ~ 9 0 重量 % のポリマーまたはその混合物、 5 ~ 4 0 重量 % の添加剤および 5 ~ 4 0 重量 % 充填材を含有し、その際、上記成分の合計は、常に 1 0 0 重量 % である。

30

【 0 1 8 2 】

好ましくは、添加剤は、酸化防止剤、静電防止剤、発泡剤、さらなる難燃剤、熱安定化剤、耐衝撃性改質剤、工程助剤、滑剤、光安定剤、滴下防止剤 (A n t i d r i p p i n g m i t t e l) 、相溶化剤、補強材、充填材、種晶形成剤 (K e i m b i l d u n g s m i t t e l) 、核形成剤、レーザーマーキング用添加剤、加水分解安定化剤、鎖伸長剤、色素、柔軟剤および / または可塑剤を含む。

40

【 0 1 8 3 】

0 . 1 ~ 9 0 重量 % の低ハロゲン性モノヒドロキシ官能化ジアルキルホスフィン酸、そのエステルおよび塩 (I I I) ならびに 0 . 1 ~ 5 0 重量 % のさらなる添加剤、特に好ましくはジオールを含有する難燃剤が好ましい。

【 0 1 8 4 】

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、臭化芳香族または脂環式炭化水素、フェノール、エーテル、クロルパラフィン、ヘキサクロロシクロペンタジエン付加物、赤リン、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、さらなる難燃剤、特にジア

50

ルキルホスフィン酸塩である。

【0185】

本発明は特に、難燃剤としての、または熱可塑性ポリマー用、例えばポリエステル、ポリスチレンもしくはポリアミド用および熱硬化性ポリマー用、例えば不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタンもしくはアクリレート用の難燃剤を製造するための中間段階としての、本発明のモノヒドロキシ官能化ジアルキルホスフィン酸、そのエステルおよび塩(III)の使用に関する。

【0186】

適切なポリエステルは、ジカルボン酸およびそのエステルおよびジオールから、ならびに/またはヒドロキシカルボン酸もしくは対応するラクトンから得られる。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-ジオールおよびブタン-1,3-ジオールが使用される。

【0187】

適切なポリエステルは、とりわけ、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、Facelanes;Ultradur(登録商標)、BASF社)、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得られるブロック-ポリエーテルエステル;さらにポリカーボネートまたはMBS変性ポリエステルである。

【0188】

永続的な難燃性を有する合成直鎖ポリエステルは、本発明のモノヒドロキシ官能化ジアルキルホスフィン酸およびそのエステルのジカルボン酸成分、ジオール成分から、またはリン含有鎖メンバー(Kettenglieder)として本発明の方法により製造されたモノヒドロキシ官能化ジアルキルホスフィン酸およびそのエステルから構成される。リン含有鎖メンバーは、ポリエステルのジカルボン酸成分の2~20%の重量%になる。好ましくは、結果としてのポリエステル中のリン含量は、0.1~5重量%、特に好ましくは0.5~3重量%である。

【0189】

以下のステップは、本発明により製造された化合物の添加によりまたは添加の下に実施することができる。

【0190】

好ましくは、遊離ジカルボン酸およびジオールから成形材料を製造するために、まずそれらを直接エステル化し、次に重縮合させる。

【0191】

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し、まずそれらをエステル交換し、次にそのための通常の触媒を使用して重縮合させる。

【0192】

好ましくは、ポリエステルの製造する場合に、普通の触媒以外に通常の添加剤(架橋剤、艶消し剤および安定化剤、核形成剤、着色剤および充填材など)も添加することができる。

【0193】

好ましくは、ポリエステルの製造時のエステル化および/またはエステル交換は、100~300、特に好ましくは150~250の温度で実施される。

【0194】

好ましくは、ポリエステルの製造する場合の重縮合は、0.1~1.5mbarの圧力および150~450、特に好ましくは200~300の温度で実施される。

【0195】

本発明により製造された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に使用される。

【0196】

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と、ジオール成分として主にエチレングリコールとを含有する系、繊維、フィルムおよび成形体である。

【0197】

好ましくは、結果として生じる、難燃性ポリエステルから製造された糸および繊維中のリン含量は、0.1～18、好ましくは0.5～15であり、フィルムでは0.2～15、好ましくは0.9～12重量%である。

【0198】

適切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)および/またはポリ-(m-メチルスチレン)である。

10

【0199】

好ましくは、適切なポリスチレン類は、スチレンまたはm-メチルスチレンと、ジエン類またはアクリル誘導体とのコポリマー、例えばスチレン-ブタジエン、スチレン-アクリロニトリル、スチレン-メタクリル酸アルキル、スチレン-ブタジエン-アクリル酸アルキルおよび-メタクリル酸アルキル、スチレン-無水マレイン酸、スチレン-アクリロニトリル-アクリル酸メチル；スチレン-コポリマーおよび他のポリマー、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-プロピレン-ジエン-ターポリマーからの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-ブタジエン-スチレン、スチレン-イソプレン-スチレン、スチレン-エチレン/ブチレン-スチレンまたはスチレン-エチレン/プロピレン-スチレンである。

20

【0200】

好ましくは、適切なポリスチレンは、また、スチレンまたはm-メチルスチレンのグラフトコポリマー、例えばポリブタジエンへのスチレン、ポリブタジエン-スチレン-またはポリブタジエン-アクリロニトリル-コポリマーへのスチレン、ポリブタジエンへのスチレンおよびアクリロニトリル(場合によりメタクリルニトリル)；ポリブタジエンへのスチレン、アクリロニトリルおよびメタクリル酸メチル；ポリブタジエンへのスチレンおよび無水マレイン酸；ポリブタジエンへのスチレン、アクリロニトリルおよび無水マレイン酸またはマレイン酸イミド；ポリブタジエンへのスチレンおよびマレイン酸イミド、ポリブタジエンへのスチレンおよびアクリル酸アルキルまたはメタクリル酸アルキル、エチレン-プロピレン-ジエン-ターポリマーへのスチレンおよびアクリロニトリル、ポリアクリル酸アルキルまたはポリメタクリル酸アルキルへのスチレンおよびアクリロニトリル、アクリレート-ブタジエン-コポリマーへのスチレンおよびアクリロニトリルのグラフトコポリマー、ならびにその混合物、例えばいわゆるABS、MBS、ASAまたはAESポリマーとして公知のものなどである。

30

【0201】

好ましくは、ポリマーは、ジアミンおよびジカルボン酸から、ならびに/またはアミノカルボン酸もしくは対応するラクタムから得られた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、ポリアミド4,6、ポリアミド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などである。そ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)の商品名で知られている。

40

【0202】

m-キシレン、ジアミンおよびアジピン酸からの芳香族ポリアミド；ヘキサメチレンジアミンならびにイソフタル酸および/またはテレフタル酸ならびに場合により変性剤としてのエラストマーから製造されたポリアミド、例えばポリ-2,4,4-トリメチルヘキ

50

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；前記ポリアミドと、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結合したもしくはグラフトされたエラストマーとのブロックコポリマー、またはポリエーテルとの、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールもしく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適切である。さらになお、EPDMまたはABSで変性されたポリアミドまたはコポリアミド；および加工中に縮合されたポリアミド（「RIM - ポリアミドシステム」）も適切である。

【0203】

請求項1～11の一つまたは複数に従って製造されたモノヒドロキシ官能化ジアルキルホスフィン酸/そのエステル/塩は、好ましくは成形材料に利用され、その成形材料は、さらにポリマー成形体の生産に使用される。

10

【0204】

特に好ましくは、難燃性成形材料は、請求項1～11の一つまたは複数に従って製造された5～30重量%のモノヒドロキシ官能化ジアルキルホスフィン酸、その塩またはエステル、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%の充填材を含有し、その際、上記成分の合計は、常に100重量%である。

【0205】

本発明は、また、請求項1～11の一つまたは複数に従って製造されたモノヒドロキシ官能化ジアルキルホスフィン酸、その塩またはエステルを含有する難燃剤に関する。

【0206】

20

さらに、本発明は、本発明により製造された、金属Mg、Ca、Al、Zn、Ti、Sn、Zr、CeまたはFeのモノヒドロキシ官能化ジアルキルホスフィン酸塩（III）を含有する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、ポリマー糸およびポリマー繊維に関する。

【0207】

本発明を、以下の実施例により説明する。

【実施例】

【0208】

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

【0209】

30

難燃性成分をポリマーペレットおよび場合により添加剤と混合し、二軸スクリュウ押出機（Leistritz LSM（登録商標）30/34型）に230～260（PBT-GV）または260～280（PA66-GV）の温度で導入する。均一化されたポリマースtrandを引き抜き、水浴中で冷却し、続いてペレット化した。

【0210】

十分に乾燥させた後で、成形材料を射出成形機（Aarburg Allroundertype）で融解温度240～270（PBT-GV）または260～290（PA66-GV）で加工して検体とした。その検体をUL94（Underwriter Laboratories）試験により難燃性（防炎性）について試験および分類する。厚さ1.5mmの試料片を用いて、各混合物からの検体について燃焼性分類UL94（Underwriter Laboratories）を決定した。

40

【0211】

UL94によれば以下の燃焼性分類が得られる。

V-0：残炎は10秒を超えない、10回接炎した場合の総残炎時間は50秒を超えない、燃焼滴下物なし、試料の全焼なし、試料は接炎終了後30秒を超えて赤熱せず

V-1：接炎終了後30秒を超える残炎なし、10回接炎した場合の総残炎時間は250秒を超えない、試料は接炎終了後60秒を超えて赤熱せず、その他の基準はV-0と同様

V-2：燃焼滴下物による綿の着火、その他の基準はV-1と同様

分類不可能（nk1）：燃焼性等級V-2を満たさず。

【0212】

50

さらに、いくつかの被験試料の 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中でプラスチックの燃焼を支援する最低酸素濃度（体積パーセント）である。L O I 値が高いほど、被験材料は燃焼しにくい。

L O I 2 3 可燃性
L O I 2 4 ~ 2 8 準可燃性
L O I 2 9 ~ 3 5 難燃性
L O I > 3 6 特に難燃性

【 0 2 1 3 】

使用した化学物質および略語

V E - 水 完全脱塩水

A I B N アゾ - ビス - （イソブチロニトリル）、（W A K O C h e m i c a l s
G m b H 社）

W a k o V 6 5 2 , 2 ' - アゾビス（2 , 4 - ジメチル - バレロニトリル）、（W
A K O C h e m i c a l s G m b H 社）

D e l o x a n（登録商標） T H P I I 金属捕捉剤（E v o n i k I n d u
s t r i e s A G 社）

【 0 2 1 4 】

例 1

攪拌装置および高性能冷却器を備える三口フラスコに室温で 1 8 8 g の水を入れ、攪拌しながら窒素を通気させて脱気する。次に、そこに窒素下で 0 . 2 m g の硫酸パラジウム（I I）および 2 . 3 m g 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添加し、攪拌し、次に 6 6 g の水に入った 6 6 g のホスフィン酸を添加する。反応溶液を 2 l 容のビュッヒ（B u e c h i）反応器に移し、攪拌しながら加圧下でエチレンを送り、反応混合物を 8 0 に加熱する。2 8 g のエチレンが吸収された後で冷却し、遊離のエチレンを放出させる。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 1 0 0 g の V E - 水と混合し、室温で窒素雰囲気下で攪拌し、次に濾過し、濾液をトルエンで抽出し、続いてロータリーエバポレーターで溶媒を除去し、得られたエチル亜ホスホン酸を回収する。そこで 9 2 g（理論値の 9 8 %）のエチル亜ホスホン酸が得られる。

【 0 2 1 5 】

例 2

例 1 と同様に、9 9 g のホスフィン酸、3 9 6 g のブタノール、4 2 g のエチレン、6 . 9 m g のトリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム、9 . 5 m g 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、次に精製のために、D e l o x a n（登録商標）T H P I I を充填したカラムに入れ、その後もう一度 n - ブタノールを添加する。生成した水を 8 0 ~ 1 1 0 の反応温度で共沸蒸留により取り除く。生成物は、減圧蒸留により精製する。そこで 1 8 9 g（理論値の 8 4 %）のエチル亜ホスホン酸ブチルエステルが得られる。

【 0 2 1 6 】

例 3

例 1 と同様に、1 9 8 g のホスフィン酸、1 9 8 g の水、8 4 g のエチレン、6 . 1 m g の硫酸パラジウム（I I）、2 5 . 8 m g 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、次に精製のために、D e l o x a n（登録商標）T H P I I を充填したカラムに入れ、その後 n - ブタノールを添加する。生成した水を 8 0 ~ 1 1 0 の反応温度で共沸蒸留により取り除く。生成物は、減圧蒸留により精製する。そこで 3 7 4 g（理論値の 8 3 %）のエチル亜ホスホン酸ブチルエステルが得られる。

【 0 2 1 7 】

例 4

ガス導入管、温度計、強力攪拌装置およびガス燃焼付き還流冷却器を備える500mlの五口フラスコに94g(1mol)のエチル亜ホスホン酸(例1と同様に製造)を入れる。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℃に調整し、さらに1時間80℃で後反応させる。エチレンオキシドの取り込みは65.7gである。生成物の酸価は、1mg KOH/g未満である。無色透明の生成物として129g(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)が得られる。

【0218】

例5

温度計、還流冷却器、強力攪拌装置および滴下漏斗を備える1lの五口フラスコに447g(3mol)のエチル亜ホスホン酸ブチルエステル(例3と同様に製造)および168g(3mol)の2-プロペナールを入れた。攪拌しながら、反応温度が最大120℃に調整されるような速度で15mlのナトリウムブトキシド(濃度30%のブタノール溶液)を滴加する。そのように得られた粗生成物を真空中で蒸留する。550g(理論値の89%)のエチル-(2-ホルミルエチル)-ホスフィン酸ブチルエステルが無色の液体として得られた。

【0219】

例6

温度計、還流冷却器、強力攪拌装置および滴下漏斗を備える500mlの五口フラスコに63.5g(0.46mol)のエチル亜ホスホン酸-2-ヒドロキシエチルエステル(例4と同様に製造)および32.2g(0.46mol)の2-メチル-2-プロペナールを入れる。攪拌しながら、反応温度が60℃に調整されるような速度で25mlのナトリウムエトキシド(濃度30%のエタノール溶液)を滴加する。淡黄色に着色した液体が得られる。そのように得られた粗生成物を真空中で蒸留する。84g(理論値の88%)のエチル-(2-メチル-2-ホルミルエチル)-ホスフィン酸-2-ヒドロキシエチルエステルが無色の液体として得られた。

【0220】

例7

1lの容積を有するループ型反応器に、801g(4.5mol)のエチル-2-ホルミルエチルホスフィン酸エチルエステル(例10と類似の方法で製造)と62g(1.35mol)のエタノールから成る混合物を満たす。ポンプの運転開始後に、1時間あたり726g(6.00mol)のエチル亜ホスホン酸エチルエステル(例2と類似の方法で製造)および336g(6.00mol)2-プロペナールの混合物、ならびに16.8g(0.20mol)のカリウムエトキシドの120g(2.61mol)エタノールにおける溶液を加え、その際、冷水循環を使って反応混合物の温度を約40℃に維持した。溢流している粗生成物を30時間収集し、反応器から排出された生成物と合わせて35.5kgの合計量を得た。水流を用いて真空(Wassersstrahlvakuum)下で蒸留により低沸点物質を分離および濾過した後、薄膜蒸発装置を用いて生成物を真空下で蒸留し、30.0kg(168.6mol)のエチル-(2-ホルミルエチル)-ホスフィン酸エチルエステルが得られた。反応器に入れた量を差し引いた後で、これは、約1000g/l・hの生産量で93.8%のP収率に対応する。この例が示すように、良好な空時収量でモノ-2-ホルミル官能化ジアルキルホスフィン酸エステルの連続生産が可能である。

【0221】

例8

564g(6mol)のエチル亜ホスホン酸(例1と同様に製造)を860gの水に溶解させ、温度計、還流冷却器、強力攪拌装置および滴下漏斗を備える5l容の五口フラスコに入れる。反応混合物を100℃に加熱後に、392g(7mol)の2-プロペナールおよび500gの5%ペルオキシ二硫酸ナトリウム溶液(2-プロペナールに対して1.5mol%)を常圧で1時間以内に滴加する。続いて、水を真空中で留去する。残渣をテトラヒドロフランに加え、不溶性の塩を濾過して除く。濾液の溶媒を真空中で分離する

。675 g (理論値の75%)のエチル - (2 - ホルミルエチル) - ホスフィン酸が油として得られる。

【0222】

例9

217 gのトルエン中の149 g (1 mol)のエチル亜ホスホン酸ブチルエステル (例2と同様に製造) および67 g (1.2 mol)の2 - プロパナールを約100 に加温する。攪拌しながら10%のWako V65のトルエン溶液を124 g加える。溶媒を真空中で留去する。171 g (理論値の78%)のエチル - (2 - ホルミルエチル) - ホスフィン酸ブチルエステルが得られる。

【0223】

10

例10

ガラス製オートクレーブ中で240 gのエタノール、68 gのアンモニア、52 gの水、6.4 gのRaney (登録商標) ニッケル (1.5重量%のクロムを添加)、55.5 g (0.37 mol)のエチル - (2 - ホルミルエチル) - ホスフィン酸 (例8と同様に製造) を、70 で水素と25 barで反応させる。8時間の反応時間の後に、オートクレーブの圧を抜いた。精製のために反応溶液を濾過し、真空中で濃縮する。得られた残渣を150 gの水に加え、約30 g (0.37 mol)の50%水酸化ナトリウム溶液と混合し、続いて約18.1 g (0.19 mol)の濃硫酸の添加により中和する。続いて、水を真空中で留去する。残渣をエタノールに加え、不溶性の塩を濾過して除く。濾液の溶媒は、真空中で分離する。生成物をクロマトグラフィーにより精製する。37.1 g (理論値の66%)のエチル - (3 - ヒドロキシプロピル) - ホスフィン酸が無色の油として得られる。

20

【0224】

例11

ガラス製オートクレーブ中で240 gのヘキサメチレンジアミン、52 gの水、6.4 gのRaney (登録商標) ニッケル (1.5重量%のクロムを添加)、0.18 g (4 mmol)の水酸化カリウム、75.1 g (0.37 mol)のエチル - (2 - ホルミルエチル) - ホスフィン酸ブチルエステル (例9と同様に製造) を、50 で水素と25 barで反応させる。8時間の反応時間の後で、オートクレーブの圧を抜いた。精製のために反応溶液を濾過し、Dexan (登録商標) THP IIを充填したカラムに入れ、真空中で濃縮する。生成物をクロマトグラフィーにより精製する。63.9 g (理論値の83%)のエチル - (3 - ヒドロキシプロピル) - ホスフィン酸ブチルエステルが無色の油として得られる。

30

【0225】

例12

攪拌装置、滴下漏斗および強力冷却器を備える三口フラスコに、室温で100 mlの無水ジエチルエーテル中の2.3 g (0.06 mol)の水素化アルミニウムリチウムを入れ、絶えず攪拌しながら22.0 g (0.1 mol)のエチル - (2 - メチル - 2 - ホルミルエチル) - ホスフィン酸ブチルエステルの100 mlジエチルエーテルにおける溶液を、ジエチルエーテルが適度に沸騰するように滴加する。滴加の終了後に、還流下で1時間加熱し、続いて反応溶液に1.8 g (0.1 mol)の水を混合する。不溶性の塩を濾過して除く。濾液の溶媒を真空中で分離し、生成物をクロマトグラフィーにより精製する。18.9 g (理論値の85%)のエチル - (2 - メチル - 3 - ヒドロキシプロピル) - ホスフィン酸ブチルエステルが無色の油として得られる。

40

【0226】

例13

温度計、還流冷却器、強力攪拌装置および滴下漏斗を備える1 l容の五口フラスコに44.4 g (2 mol)のエチル - (2 - メチル - 3 - ヒドロキシプロピル) - ホスフィン酸ブチルエステル (例13と同様に製造) を入れる。160 で4時間500 mlの水を加え、ブタノール - 水混合物を留去する。固体残渣をアセトンから晶出させる。32.9 g (

50

理論値の99%)のエチル-(2-メチル-3-ヒドロキシプロピル)-ホスフィン酸が油として得られる。

【0227】

例14

912 g (6 mol)のエチル-(3-ヒドロキシプロピル)-ホスフィン酸(例10と同様に製造)を860 gの水に溶解させ、温度計、還流冷却器、強力攪拌装置および滴下漏斗を備える5 l容の五口フラスコに入れ、約480 g (6 mol)の50%水酸化ナトリウム溶液で中和する。85 で $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$ の46%水溶液1291 gの混合物を加える。続いて、得られた固体を濾過して除き、熱水で洗浄し、130の真空中で乾燥させる。収量：無色の塩として860 g (理論値の89%)のエチル-(3-ヒドロキシプロピル)-ホスフィン酸アルミニウム(III)塩。

10

【0228】

例15

166 g (1 mol)のエチル-(2-メチル-3-ヒドロキシプロピル)-ホスフィン酸(例13と同様に製造)および85 gのテトラブトキシチタンを500 mlのトルエンに40時間還流下で加熱する。そのときに生成しているブタノールを部分量のトルエンで時々留去する。続いて生じた溶液を溶媒から除去する。161 g (理論値の91%)のエチル-(2-メチル-3-ヒドロキシプロピル)-ホスフィン酸チタン塩が得られる。

【0229】

例16

456 g (3 mol)のエチル-ヒドロキシプロピルホスフィン酸(例10と同様に製造)を85 で400 mlのトルエンに溶解させ、888 g (12 mol)のブタノールを混合する。生成した水を約100の反応温度で共沸蒸留により取り除く。減圧蒸留により精製して、524 g (理論値の84%)のエチル-(3-ヒドロキシプロピル)-ホスフィン酸ブチルエステルが得られる。

20

【0230】

例17

498 g (3.0 mol)のエチル-(2-メチル-3-ヒドロキシプロピル)ホスフィン酸(例13と同様に製造)を80 で400 mlのトルエンに溶解させ、594 g (6.6 mol)の1,4-ブタンジオールと混合し、水分離器を備える蒸留装置中で約100で4時間エステル化する。エステル化の終了後にトルエンを真空中で分離する。557 g (理論値の78%)のエチル-(2-メチル-3-ヒドロキシプロピル)-ホスフィン酸-4-ヒドロキシブチルエステルが無色の油として得られる。

30

【0231】

例18

416 g (2 mol)のエチル-(3-ヒドロキシプロピル)-ホスフィン酸ブチルエステル(例11と同様に製造)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で2時間攪拌する。ゆっくりと真空にすることによって易揮発性画分を留去する。439 g (理論値の98%)のエチル-(3-ヒドロキシプロピル)-ホスフィン酸-2-ヒドロキシエチルエステルが得られる。

40

【0232】

例19

ガス導入管、温度計、強力攪拌装置およびガス燃焼付き還流冷却器を備える500 mlの五口フラスコに152 g (1 mol)のエチル-(3-ヒドロキシプロピル)-ホスフィン酸(例13と同様に製造)を入れる。室温でエチレンオキシドを導入する。冷却下で70の反応温度に調整し、80でさらに1時間、後反応を行う。エチレンオキシドの取り込みは64.8 gである。生成物の酸価は、1 mg KOH / g未満である。無色透明の液体である、186 g (理論値の95%)のエチル-3-ヒドロキシプロピル-ホスフィン酸-2-ヒドロキシエチルエステルが得られる。

50

【 0 2 3 3 】

例 2 0

テレフタル酸、エチレングリコールおよびエチル - (3 - ヒドロキシプロピル) - ホスフィン酸 - 2 - ヒドロキシエチルエステル (例 1 8 と同様に製造) を、 1 0 0 0 : 6 5 0 : 7 0 の重量比で、酢酸亜鉛および酸化アンチモン (I I I) の存在下で通常の条件で重合させる。 1 9 . 6 g のエチル - 3 - ヒドロキシプロピルホスフィン酸 - 2 - ヒドロキシエチルエステルに 2 9 0 g のテレフタル酸、 1 8 2 g のエチレングリコール、 0 . 3 4 g の酢酸亜鉛を加え、 2 0 0 で 2 時間加熱する。次に、 0 . 2 9 g の無水リン酸三ナトリウムおよび 0 . 1 4 g の酸化アンチモン (I I I) を加え、 2 8 0 に加熱し、次に真空にする。

10

【 0 2 3 4 】

得られた融解物 (3 5 1 g 、リン含量 0 . 9 %) から、 I S O 4 5 8 9 - 2 による酸素指数 (L O I) の測定用および燃焼試験 U L 9 4 (U n d e r w r i t e r L a b o r a t o r i e s) 用に厚さ 1 . 6 m m の試料片を射出する。このように製造された試料片は、 4 0 % O_2 の L O I をもたらし、 U L 9 4 による燃焼性分類 V - 0 を満たした。エチル - (3 - ヒドロキシプロピル) - ホスフィン酸 - 2 - ヒドロキシエチルエステルを有さない、対応する試料片は、わずか 3 1 % O_2 の L O I をもたらし、 U L 9 4 による燃焼性分類 V - 2 しか満たさなかった。したがって、エチル - (3 - ヒドロキシプロピル) - ホスフィン酸 - 2 - ヒドロキシエチルエステルを含有するポリエステル成形体は、明らかな難燃性を示す。

20

【 0 2 3 5 】

例 2 1

1 4 . 0 g のエチル - (2 - メチル - 3 - ヒドロキシプロピル) ホスフィン酸 (例 1 3 と同様に製造) に 7 . 6 g の 1 , 3 - プロピレングリコールを加え、エステル化の際に生成した水を 1 6 0 で留去する。次に、 3 7 8 g のジメチルテレフタレート、 1 5 2 g の 1 , 3 - プロパンジオール、 0 . 2 2 g のテトラブチルチタネート (T e t r a b u t y l i t a n a t) および 0 . 0 5 g の酢酸リチウムを加え、次にその混合物を 2 時間撹拌しながら 1 3 0 ~ 1 8 0 に加熱し、続いて減圧下で 2 7 0 に加熱する。このポリマー (4 3 3 g) は、 0 . 6 % のリンを含有し、 L O I は 3 4 である。

【 0 2 3 6 】

30

例 2 2

1 2 . 8 g のエチル - (3 - ヒドロキシ) - プロピルホスフィン酸 (例 1 0 と同様に製造) に 3 6 7 g のジメチルテレフタレート、 1 7 0 g の 1 , 4 - ブタンジオール、 0 . 2 2 g のテトラブチルチタネートおよび 0 . 0 5 g の酢酸リチウムを加え、次にその混合物を 2 時間撹拌しながら 1 3 0 ~ 1 8 0 に加熱し、続いて減圧下で 2 7 0 に加熱する。このポリマー (4 2 6 g) は、 0 . 6 % のリンを含有し、 L O I は 3 4 であり、未処理のポリブチレンテレフタレートの L O I は 2 3 である。

【 0 2 3 7 】

例 2 3

還流冷却器、撹拌装置、温度計および窒素導入口を備える 2 5 0 m l 容の五口フラスコ中で、 0 . 5 5 m o l / 1 0 0 g のエポキシ価を有する 1 0 0 g のビスフェノール A - ビスグリシドエーテル (B e c k o p o x E P 1 4 0 、 S o l u t i a 社) および 2 1 . 6 g (0 . 1 3 m o l) のエチル - (2 - メチル - 3 - ヒドロキシプロピル) ホスフィン酸 (例 1 0 と類似の方法で製造) を撹拌しながら最高 1 5 0 に加熱する。 3 0 分後に、透明な融解物が生じる。さらに 1 時間 1 5 0 で撹拌後に、融解物を冷却し、摩砕する。 3 . 3 重量 % のリン含量を有する 1 1 8 . 5 g の白色粉末が得られる。

40

【 0 2 3 8 】

例 2 4

撹拌装置、水分離器、温度計、還流冷却器および窒素導入口を備える 2 L のフラスコ中で、 2 9 . 4 g の無水フタル酸、 1 9 . 6 g の無水マレイン酸、 2 4 . 8 g のプロピレン

50

グリコール、15.5 gのエチル - (3 - ヒドロキシプロピル) - ホスフィン酸 - 2 - ヒドロキシエチルエステル(例18と同様に製造)、20 gのキシレンおよび50 mgのヒドロキノン、を、攪拌および窒素導入下で100 に加熱する。発熱反応が開始した場合は、加熱を取り止める。反応が次第に弱まった後も、約190 でさらに攪拌する。14 gの水が放出された後に、キシレンを留去し、ポリマー融解物を冷却する。2.3重量%のリン含量を有する、91.5 gの白色粉末が得られる。

【0239】

例25

50重量%のポリブチレンテレフタレート、20重量%のエチル - 3 - (ヒドロキシプロピル) - ホスフィン酸アルミニウム(III)塩(例14と同様に製造)および30重量%のガラス繊維の混合物を二軸スクリュウ押出機(Leistritz LSM30/34型)で230~260 の温度で混ぜ合わせてポリマー成形材料にする。均一なポリマースtrandを引き抜き、水浴中で冷却し、続いてペレット化した。乾燥させた後で、成形材料を射出成形機(Aarburg Allrounder型)で240~270 でポリマー成形体加工し、V-0のUL-94分類を決定する。

10

【0240】

例26

53重量%のポリアミド6.6、30重量%のガラス繊維、17重量%のエチル - (2 - メチル - 3 - ヒドロキシプロピル) - ホスフィン酸チタン塩(例15と同様に製造)の混合物を二軸スクリュウ押出機(Leistritz LSM30/34型)で混ぜ合わせてポリマー成形材料にする。均一なポリマースtrandを引き抜き、水浴中で冷却し、続いてペレット化した。乾燥させた後で、成形材料を射出成形機(Aarburg Allrounder型)で260~290 でポリマー成形体加工し、V-0のUL-94分類を得る。

20

フロントページの続き

- (72)発明者 ヒル・ミハエル
ドイツ連邦共和国、5 0 8 2 7 ケルン、ロッフストラーセ、3 5
- (72)発明者 ク라우ゼ・ヴェルナー
ドイツ連邦共和国、5 0 3 5 4 ヒュルト、ヘンリエッテ - ロット - ヴェーク、8
- (72)発明者 ジッケン・マルティーン
ドイツ連邦共和国、5 1 1 4 9 ケルン、マインストラーセ、4 0 アー

審査官 品川 陽子

- (56)参考文献 特開平 0 6 - 2 2 8 1 7 3 (J P , A)
特開平 1 1 - 0 3 5 5 8 8 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 0 3 8 3 9 8 (J P , A)
特開昭 6 0 - 0 8 7 2 9 3 (J P , A)
特開昭 5 4 - 0 8 4 5 2 9 (J P , A)
特開昭 5 8 - 2 1 9 1 9 1 (J P , A)
特開 2 0 0 7 - 2 3 8 9 4 0 (J P , A)
特開 2 0 0 7 - 2 3 8 6 1 7 (J P , A)
SYLVINE DEPRELE , JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY , 2 0 0 2 年 1 月 1 日 , V12
4 N32 , P9387
COUDRAY L , ORGANIC LETTERS , 2 0 0 8 年 2 月 2 1 日 , V10 N6

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
- | | |
|---------|---------|
| C 0 7 F | 9 / 3 0 |
| C 0 7 F | 9 / 3 2 |
| C 0 7 F | 9 / 4 8 |