

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5570523号  
(P5570523)

(45) 発行日 平成26年8月13日 (2014. 8. 13)

(24) 登録日 平成26年7月4日 (2014. 7. 4)

(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 10 (全 35 頁)

(21) 出願番号 特願2011-538848 (P2011-538848)  
 (86) (22) 出願日 平成21年10月6日 (2009. 10. 6)  
 (65) 公表番号 特表2012-510480 (P2012-510480A)  
 (43) 公表日 平成24年5月10日 (2012. 5. 10)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2009/007137  
 (87) 国際公開番号 W02010/063343  
 (87) 国際公開日 平成22年6月10日 (2010. 6. 10)  
 審査請求日 平成24年10月3日 (2012. 10. 3)  
 (31) 優先権主張番号 102008060035.0  
 (32) 優先日 平成20年12月2日 (2008. 12. 2)  
 (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】 カルボン酸ビニルエステル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

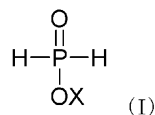
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

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、

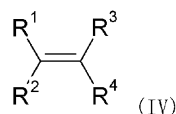
a) ホスフィン酸源 (I)

【化 1】



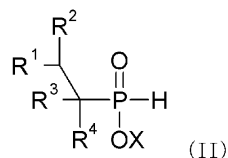
を、オレフィン (IV)

【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  
 )

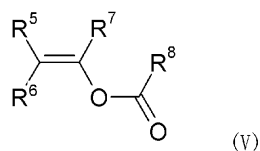
## 【化 3】



とし、

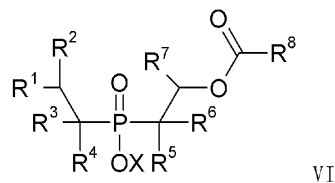
b) そのようにして生じたアルキル亜ホスホン酸、その塩またはエステル (II) を、カルボン酸ビニルエステル (V)

## 【化 4】



と、触媒 B の存在下で反応させて、モノ官能化ジアルキルホスフィン酸誘導体 (VI)

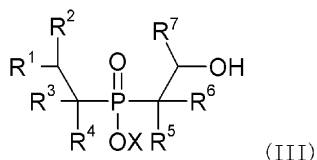
## 【化 5】



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、触媒 C の存在下で反応させて、モノ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方法

[式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  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、 $CN$ 、 $CHO$ 、 $OC(O)CH_2CN$ 、 $CH(OH)C_2H_5$ 、 $CH_2CH(OH)CH_3$ 、9-アントラセン、2-ピロリドン、 $(CH_2)_mOH$ 、 $(CH_2)_mNH_2$ 、 $(CH_2)_mNCS$ 、 $(CH_2)_mNC(S)NH_2$ 、 $(CH_2)_mSH$ 、 $(CH_2)_mS-2$ -チアゾリン、 $(CH_2)_mSiMe_3$ 、 $C(O)R^9$ 、 $(CH_2)_mC(O)R^9$ 、 $CH=CHR^9$  および/または  $CH=CH-C(O)R^9$  を意味し、 $R^9$  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、 $(CH_2)_kOH$ 、 $CH_2-CHOH-CH_2OH$ 、 $(CH_2)_kO(CH_2)_kH$ 、 $(CH_2)_k-CH(OH)-(CH_2)_kH$ 、 $(CH_2-CH_2O)_kH$ 、 $(CH_2-C[CH_3]HO)_kH$ 、 $(CH_2-C[CH_3]HO)_k(CH_2-CH_2O)_kH$ 、 $(CH_2-CH_2O)_k(CH_2-C[CH_3]HO)H$ 、 $(CH_2-CH_2O)_k$ -アルキル、 $(CH_2-C[CH_3]HO)_k$ -アルキル、 $(CH_2-C[CH_3]HO)_k(CH_2-CH_2O)_k$ -アルキル、 $(CH_2CH_2O)_k(CH_2-C[CH_3]HO)O$ -アルキル、 $(CH_2)_k-CH=CH(CH_2)_kH$ 、 $(CH_2)_kNH_2$  および/または  $(CH_2)_kN[(CH_2)_kH]_2$  (ただし、 $k$  は、0~10の整数を意味する) および/または  $Mg$ 、 $Ca$ 、 $Al$ 、 $Sb$ 、 $Sn$ 、 $Ge$ 、 $Ti$ 、 $Fe$ 、 $Zr$ 、 $Zn$ 、 $Ce$ 、 $Bi$ 、 $Sr$ 、 $Mn$ 、 $C$

10

20

30

40

50

u、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/またはアゾ化合物であり、そして触媒Cは、酸または塩基である】。

#### 【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(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、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(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/またはM'-OHとエステル化し、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)、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)に供すること、ならびに一般式M-OHのアルコールが、C<sub>1</sub>~C<sub>18</sub>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<sub>1</sub>~C<sub>18</sub>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<sub>6</sub>~C<sub>18</sub>アリール、C<sub>6</sub>~C<sub>18</sub>アラルキルおよびC<sub>6</sub>~C<sub>18</sub>アルキル-アリールが、SO<sub>3</sub>X<sub>2</sub>、C(O)CH<sub>3</sub>、OH、CH<sub>2</sub>OH、CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>X<sub>2</sub>、PO<sub>3</sub>X<sub>2</sub>、NH<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、OCH<sub>3</sub>、SHおよび/またはOC(O)CH<sub>3</sub>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<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>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1~6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-tert-ブチルペルオキシドおよび/またはペルオキ

50

ソニ硫酸および／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1～7のいずれか一つに記載の方法。

【請求項9】

触媒Cが、金属、金属水素化物、金属水酸化物および金属アルコラート、ならびに無機酸、例えば硫酸、硝酸、塩酸、リン酸またはその混合物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。

【請求項10】

カルボン酸ビニルエステル(V)が、酢酸、プロピオン酸、酪酸、ピバル酸、安息香酸、桂皮酸、ステアリン酸および／またはラウリン酸のビニル、1 - プロペニル、1 - ブテニルエステルであることを特徴とする、請求項1～9のいずれか一つに記載の方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、カルボン酸ビニルエステル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】

20

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、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】

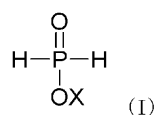
この課題は、モノヒドロキシ官能化ジアルキルホスフィン酸、そのエステルおよび塩の製造方法であって、

a) ホスフィン酸源(I)

30

【0004】

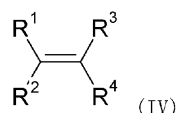
【化1】



を、オレフィン(IV)

【0005】

【化2】

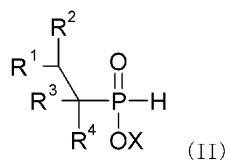


40

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】



50

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、カルボン酸ビニルエステル (V)

【化 4】



10

【化 5】



c) モノ官能化ジアルキルホスフィン酸誘導体 (V I) を、触媒 C の存在下で反応させて、モノヒドロキシ官能化ジアルキルホスフィン酸誘導体 (I I I)

20

【化 6】



50

またはペルオキシ化合物および/またはアゾ化合物であり、触媒 C は、酸または塩基である。

【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。

【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 とエステル化させ、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)、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。

【0012】

好ましくは、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。

【0013】

好ましくは、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  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。

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

【0015】

好ましくは、触媒系 A 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。

【0016】

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。

【0017】

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、パラジウム、白金、ルテニウムである。

【0018】

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)ジヒドロクロリドである。

## 【 0 0 1 9 】

好ましくは、触媒 C は、金属、金属水素化物、金属水酸化物および金属アルコラートならびに無機酸、例えば硫酸、硝酸、塩酸、リン酸またはその混合物である。

## 【 0 0 2 0 】

好ましくは、カルボン酸ビニルエステル ( V ) は、酢酸、プロピオン酸、酪酸、ピバル酸、安息香酸、桂皮酸、ステアリン酸、ラウリン酸のビニル、1 - プロペニル、1 - ブテニルエステルである。

## 【 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。

10

## 【 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、および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、電子工学用途における、請求項 1 ~ 12 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、そのエステルおよび塩 ( I I I ) の使用に関する。

20

## 【 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 ( *Intumeszenzbeschichtungen* ) 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 ~ 12 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の使用に関する。

## 【 0 0 2 4 】

本発明は、それに加えて、請求項 1 ~ 12 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、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。

30

## 【 0 0 2 5 】

その上最後に、本発明は、請求項 1 ~ 12 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 ( I I I ) 、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。

40

## 【 0 0 2 6 】

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。

## 【 0 0 2 7 】

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、2 - ( エチルヒドロキシホスフィニル ) - 1 - ヒドロキシエタン、2 - ( プロピルヒドロキシホスフィニル ) - 1 - ヒドロキシエタン、2 - ( *i* - プロピルヒドロキシホスフィニル ) - 1 - ヒドロキシエタン、2 - ( ブチルヒドロキシホスフィニル ) - 1 - ヒドロキシエタン、2 - ( *sec* - ブチルヒドロキシ - ホスフィニル ) - 1 - ヒドロキシエタン、2 - ( *i* - ブチルヒドロ

50

キシホスフィニル) - 1 - ヒドロキシエタン、2 - (2 - フェニルエチルヒドロキシホスフィニル) - 1 - ヒドロキシエタン、2 - (エチルヒドロキシホスフィニル) - 1 - メチル - 1 - ヒドロキシエタン、2 - (プロピルヒドロキシホスフィニル) - 1 - メチル - 1 - ヒドロキシエタン、2 - (i - プロピルヒドロキシホスフィニル) - 1 - メチル - 1 - ヒドロキシエタン、2 - (ブチルヒドロキシホスフィニル) - 1 - メチル - 1 - ヒドロキシエタン、2 - (sec - ブチルヒドロキシホスフィニル) - 1 - メチル - 1 - ヒドロキシエタン、2 - (i - ブチルヒドロキシホスフィニル) - 1 - メチル - 1 - ヒドロキシエタンおよび/または2 - (2 - フェニルエチルヒドロキシホスフィニル) - 1 - メチル - 1 - ヒドロキシエタンである。

#### 【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る。

#### 【0029】

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)、Ce (III)、Ti (IV) および/または亜鉛 (II) 塩である。

#### 【0030】

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。

#### 【0031】

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、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、シアニ化物イオン、シアニ酸イオン、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酸の塩; 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。

#### 【0032】

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。

#### 【0033】

適切な塩には、一つまたは複数の遷移金属イオンと、互いに独立した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、互いに独立した一つまたは複数の上記陰イオン

10

20

30

40

50



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。

【 0 0 3 4 】

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。

【 0 0 3 5 】

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、ここで、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。

10

【 0 0 3 6 】

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

【 0 0 3 7 】

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、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、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。

20

30

【 0 0 3 8 】

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。

40

【 0 0 3 9 】

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。

【 0 0 4 0 】

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、

50

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、ペルオキシド、シアン化物、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、シクロヘキサン酪酸塩、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 - ナフトロシアニン、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 - ヘプタンジオン酸）塩、プロピオン酸塩、酢酸塩、ステアリン酸塩、2 - エチルヘキサン酸塩、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、フタロシアニントトラス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 - ナフトロシアニン、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、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)ピフェニル - 、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, 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）イミダゾル - 2 - イリデン - 、1, 3 - ビス（メシチル）イミダゾル - 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'' - 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

10

20

30

40

50

、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  
ポ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) - イミダゾル - 2 - イリデン(1, 4  
- ナフトキノ) パラジウム(0)、およびそ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(norbo  
madien)) - 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。

#### 【0041】

好ましくは、配位子は、式(VII)のホスフィンである。



式中、基  $\text{R}^{10}$  は、互いに独立に、水素、直鎖、分岐もしくは環状の  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$  アルキ  
ル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$  アルキルアリール、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$  アルケニル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$  アルキニル  
、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$  カルボキシラート、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$  アルコキシ、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$  - アルケニル  
オキシ、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$  アルキニルオキシ、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$  アルコキシ - カルボニル、 $\text{C}_1 \sim$   
 $\text{C}_{20}$  アルキルチオ、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$  アルキルスルホニル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$  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  $\text{R}^{11}$  で置  
換されたフェニルまたは少なくとも一つの  $\text{R}^{11}$  で置換されたナフチルを表す。 $\text{R}^{11}$  は  
、互いに独立に、水素、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、 $\text{NH}_2$ 、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  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$  アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$  アルコ  
キシ、 $\text{HN}(\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$  アルキル)、 $\text{N}(\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$  アルキル) $_2$ 、 $-\text{CO}_2-$ ( $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$   
アルキル)、 $-\text{CON}(\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$  アルキル) $_2$ 、 $-\text{OCO}(\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$  アルキル)、 $\text{NHCO}(\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$   
アルキル)、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$  アシル、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^{12})\text{M}$ 、 $-\text{CO}_2\text{M}$ 、 $-\text{PO}_3\text{M}_2$ 、 $-\text{AsO}_3\text{M}_2$ 、 $-\text{SiO}_2\text{M}$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OM}$ ( $\text{M}=\text{H}$ 、 $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ または $\text{K}$ )であり、 $\text{R}^{12}$  は、水素、フッ素、  
塩素、臭素、ヨウ素、直鎖、分岐もしくは環状の  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$  アルキル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$  アル  
ケニル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$  アルキニル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$  カルボキシラート、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$  アル  
コキシ、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$  アルケニルオキシ、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$  アルキニルオキシ、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$   
アルコキシカルボニル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$  アルキルチオ、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$  アルキルスルホニル、

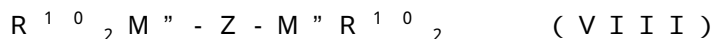
$C_1 \sim C_{20}$  アルキルスルフィニル、シリルおよび/もしくはその誘導体、アリール、 $C_1 \sim C_{20}$  アリールアルキル、 $C_1 \sim C_{20}$  アルキル - アリール、フェニルならびに/またはビフェニルを意味する。好ましくは、基  $R^{10}$  は全て同一である。

#### 【0042】

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。

#### 【0043】

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。

#### 【0044】

それぞれの基  $R^{10}$  は、互いに独立に、式(VII)に記載された基を表す。特に、基  $R^{10}$  は全て同一である。

#### 【0045】

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。

#### 【0046】

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。

#### 【0047】

好ましい基Zは、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$ 、 $-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-C(C_2H_5)-CH_2-$ 、 $-CH_2-Si(CH_3)_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-O-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH(C_2H_5)-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH(n-Pr)-CH_2-$ および $-CH_2-CH(n-Bu)-CH_2-$ 、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。

#### 【0048】

適切な二座ホスフィン配位子(VIII)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

10

20

30

40

50

- 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'-ピナフチル、2,2'-ビス(ジ-p-トリルホスフィノ)-1,1'-ピナフチル、(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'-ピナフチル、(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'-ピナフチル、(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-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-ジシクロ-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。

#### 【0049】

加えて、式(VII)および(VIII)の配位子は、基 $R^{10}$ 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。

#### 【0050】

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。

#### 【0051】

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1~100barである。

#### 【0052】

工程段階a)、b)、c)およびd)による生成物および/または遷移金属および/または遷移金属化合物および/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

10

20

30

40

50

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。

【0053】

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

【0054】

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。

10

【0055】

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、M I G 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 (K r e u z - R u e h r e r)、分散ディスク、キャピテーション (ガス化) 攪拌機 (H o h l - (B e g a s u n g s -) - R u e h r e r)、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。

【0056】

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。

【0057】

20

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 / m<sup>3</sup>、好ましくは 0.30 ~ 1.65 kW / m<sup>3</sup> のエネルギー投入量で行われる。

【0058】

好ましくは、反応中にそれぞれの触媒 A 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。

【0059】

好ましくは、それぞれの触媒 A 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で (i n s i t u) 生成される。

【0060】

30

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。

【0061】

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。

【0062】

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 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。

【0063】

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

40

50

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。

【0064】

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。

【0065】

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。

【0066】

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。

【0067】

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/または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。

【0068】

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。

【0069】

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。

【0070】

好ましくは、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。

【0071】

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。

【0072】

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とを特徴とする。

【0073】

10

20

30

40

50

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。

【００７４】

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。

【００７５】

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／またはデンドリマーである。

【００７６】

好ましくは、助剤１は、助剤１に対して０．１～４０重量％の金属負荷に対応する量で添加される。

【００７７】

好ましくは、助剤１は、２０～９０の温度で使用される。

【００７８】

好ましくは、助剤１の滞留時間は、０．５～３６０分である。

【００７９】

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。

【００８０】

モノヒドロキシ官能化ジアルキルホスフィン酸（ⅠⅠⅠ）またはモノ官能化ジアルキルホスフィン酸（ⅤⅠ）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）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って、またはエポキシド（アルキレンオキシド）と反応させることによって達成することができる。

【００８１】

その際、好ましくは、ステップa)に従って、アルキル亜ホスホン酸（ⅠⅠ）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。



## 【 0 0 8 2 】

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 3 】

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、 $\alpha$ -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。

10

## 【 0 0 8 4 】

$M-OH$ 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 5 】

$M-OH$ 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、特に好ましくはエチレンオキシドおよび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。

20

## 【 0 0 8 6 】

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一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。

30

## 【 0 0 8 7 】

$M-OH$ および $M'-OH$ として、水と、アルキレンオキシド分子一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。

## 【 0 0 8 8 】

$M-OH$ 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。

40

## 【 0 0 8 9 】

$M-OH$ 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 $C_2 \sim C_6$ -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。

50

## 【 0 0 9 0 】

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。

## 【 0 0 9 1 】

適切な溶媒は、工程ステップ a ) に挙げられた溶媒、および使用されたアルコール M - OH および 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。

## 【 0 0 9 2 】

好ましくは、反応は、使用されるアルコール M - OH および 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。

## 【 0 0 9 3 】

好ましくは、反応は、使用されるアルコール M - OH および M' - OH およびアルキレンオキシドの分圧 0.01 ~ 100 bar で、特に好ましくはオレフィンの分圧 0.1 ~ 10 bar で行われる。

## 【 0 0 9 4 】

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。

## 【 0 0 9 5 】

好ましくは、反応は、1 ~ 100 bar の総圧で行われる。

## 【 0 0 9 6 】

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。

## 【 0 0 9 7 】

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 ) : 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。

## 【 0 0 9 8 】

工程ステップ b ) に関して、アルキル亜ホスホン酸、その塩またはエステル ( II ) をカルボン酸ビニルエステル ( V ) と反応させ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 ) とするために使用されるような好ましい触媒 B は、ペルオキシ化合物、例えばペルオキソ硫酸、一過硫酸カリウム ( ペルオキソ硫酸カリウム )、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。

## 【 0 0 9 9 】

好ましい触媒 B は、これに加えて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合物、過酸化ナトリウム二過酸化水素化合物水和物、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合物、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

10

20

30

40

50

キソ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ペルオキシド、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、三リン酸ニ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。

#### 【0100】

好ましい触媒Bは、また、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。

#### 【0101】

好ましい触媒Bは、これに加えて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)522,2'-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)672,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、VAZO(登録商標)881,1'-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-702,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、V-652,2'-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-592,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、V-401,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、VF-0962,2'-アゾビス[N-(2-プロペニル)-2-メチルプロピオンアミド]、V-301-[(シアノ-1-メチルエチル)アゾ]ホルムアミド、VAm-1102,2'-アゾビス(N-ブチル-2-メチル-プロピオンアミド)、VAm-1112,2'-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-046B2,2'-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-0572,2'-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-0612,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]、VA-0802,2'-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-0852,2'-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-0862,2'-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。

#### 【0102】

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。

#### 【0103】

好ましくは、触媒Bは、そのときどきのカルボン酸ビニルエステル(V)に対して0.05~5mol%の量で使用される。

#### 【0104】

10

20

30

40

50

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

【0105】

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

【0106】

好ましくは、触媒 B は、反応の間に連続的に添加される。

【0107】

好ましくは、触媒 B は、反応の間にオレフィン (I V) 溶液の形態で連続的に添加される。

10

【0108】

好ましくは、触媒 B は、反応の間に使用される溶媒の溶液の形態で連続的に添加される。

【0109】

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。

【0110】

好ましくは、アルキル亜ホスホン酸 (I I) とカルボン酸ビニルエステル (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。

【0111】

20

好ましくは、カルボン酸ビニルエステル (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% の溶媒成分およびカルボン酸ビニルエステル (V) から成る。

【0112】

好ましくは、カルボン酸ビニルエステル (V) を添加する間の反応は、1 ~ 20 bar の圧力で行われる。

【0113】

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処理される。

【0114】

30

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。

【0115】

ステップ c) に記載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 (I I I) への転換は、水の存在下で酸または塩基によるモノ官能化ジアルキルホスフィン酸、その塩またはエステル (V I) の酸加水分解またはアルカリ加水分解により達成される。

【0116】

モノ官能化ジアルキルホスフィン酸塩 (I I I) が得られる場合、これを無機酸と反応させて、対応する酸とし、これを、アルコール M - OH もしくは M' - OH またはアルキレンオキシドでエステル化することができる。

40

【0117】

モノヒドロキシ官能化ジアルキルホスフィン酸 (I I I) が得られる場合、これを塩基と反応させて、モノヒドロキシ官能化ジアルキルホスフィン酸塩とすることができる。

【0118】

適切な無機酸は、例えば塩酸、硫酸、硝酸もしくはリン酸またはこれらの酸の混合物である。

【0119】

適切な塩基は、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

50

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またはカリウムブトキシド、および加えて水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化バリウムである。

【0120】

好ましくは、酸加水分解またはアルカリ加水分解は、水および不活性溶媒の存在下で行うことができる。適切な不活性溶媒は、工程ステップa)で挙げられた溶媒であり、好ましくは1~6個の炭素原子を有する低分子アルコールである。飽和脂肪族アルコールの使用が特に好ましい。適切なアルコールの例は、メタノール、エタノール、プロパノール、*i*-プロパノール、ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、*n*-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-2-ブタノール、3-メチル-2-ブタノール、2-メチル-3-ブタノール、3-メチル-1-ブタノールまたは2-メチル-1-ブタノールである。アルカリ加水分解を実施するための好ましい塩基(触媒C)は、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、*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またはカリウムブトキシド、および加えて水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化バリウムおよび水酸化アンモニウムである。好ましくは、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムおよび水酸化バリウムが使用される。

【0121】

酸加水分解を実施するための好ましい無機酸(触媒C)は、例えば硫酸、硝酸、塩酸、リン酸またはその混合物である。好ましくは、硫酸または塩酸が使用される。

【0122】

加水分解を実施する場合、水の存在が重大である。水の量は、最小量としての化学量論的必要量から過剰量まで及び得る。

【0123】

好ましくは、加水分解は、1:1~1:1000、特に好ましくは1:1~1:10のリン:水のモル比で行われる。

【0124】

好ましくは、加水分解は、1:1~1:300、特に好ましくは1:1~1:20のリン:塩基または酸のモル比で行われる。

【0125】

使用されるアルコールの量は、1kgのモノ官能化ジアルキルホスフィン酸、その塩またはエステル(VI)に対して概して0.5kg~1.5kg、好ましくは0.6kg~1.0kgである。

【0126】

反応温度は、好ましくは50~140、好ましくは80~130である。

【0127】

好ましくは、反応は、1~100barの総圧、特に好ましくは1~10barの総圧で行われる。

【0128】

好ましくは、反応時間は、0.2~20時間、特に好ましくは1~12時間である。

【0129】

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。

【0130】

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、

10

20

30

40

50

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。

【0131】

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。

【0132】

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。

【0133】

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。

10

【0134】

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)：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。

【0135】

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(III)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(III)とする。

20

【0136】

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(III)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(III)とする。

30

【0137】

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。

【0138】

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。

40

【0139】

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

50

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。

【0140】

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。

【0141】

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。

【0142】

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。

【0143】

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。

【0144】

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（亜鉛フェノレートなど）、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、トリフルオロメタンスルホン酸塩もまた適切である。

【0145】

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。

【0146】

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。

【0147】

セリウム（III）フッ化物、塩化物、硝酸塩もまた適切である。

【0148】

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。

【0149】

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。

【0150】

好ましくは、工程段階 e ) 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。

【0151】

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。

【0152】

好ましくは、工程段階 d ) における反応は、 $1 \times 10^{-7}$  ~ 1000 時間の反応時間で行われる。

【0153】

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 ( I I I ) を、乾燥させる。

10

【0154】

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。

【0155】

好ましい溶媒は、工程段階 a ) に挙げられた溶媒である。

【0156】

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

20

【0157】

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中に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。

【0158】

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処理される。

【0159】

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。

30

【0160】

好ましくは、生成物混合物は、工程段階 c ) により、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処理される。

【0161】

好ましくは、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 ( I I I ) は、任意選択で 0.01 ~ 10 重量%、好ましくは 0.1 ~ 1 重量%の残留水分含量、0.1 ~ 2000  $\mu$ m、好ましくは 10 ~ 500  $\mu$ m の平均粒径、80 ~ 800 g / l、好ましくは 200 ~ 700 g / l の容積密度、0.5 ~ 10、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。

40

【0162】

特に好ましくは、この成形体、- フィルム、- 糸および - 繊維は、5 ~ 30 重量%の、請求項 1 ~ 12 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 ~ 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%充填材を含有し、その際、成分の合計は、常に 100 重量%である。

【0163】

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

50



剤、耐衝撃性調節剤、工程助剤、滑剤、光保護剤、滴下防止剤 (Antidrippingmittel)、相溶化剤、補強材、充填材、種晶形成剤 (Keimbildungsmittel)、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。

【0164】

0.1~90重量%のモノヒドロキシ官能化ジアルキルホスフィン酸、そのエステルおよび塩(III)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を含有する難燃剤が好ましい。

【0165】

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、特にジアルキルホスフィン酸塩である。

【0166】

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。

【0167】

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。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-ジオールおよびブタン-1,3-ジオールが使用される。

【0168】

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改変ポリエステルである。

【0169】

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。

【0170】

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。

【0171】

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。

【0172】

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。

【0173】

好ましくは、ポリエステルを製造する場合に、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）を添加することができる。

【0174】

好ましくは、ポリエステル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。

【0175】

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

【0176】

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。

【0177】

好ましいポリエステル成形体は、糸、繊維、フィルム、および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成形体である。

【0178】

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、0.1～1.8、好ましくは0.5～1.5であり、フィルムでは0.2～1.5、好ましくは0.9～1.2重量%である。

【0179】

適切なポリスチレンは、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。

【0180】

好ましくは、適切なポリスチレンは、スチレンまたはm-メチルスチレンと、ジエン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。

【0181】

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。

【0182】

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

10

20

30

40

50

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, 6, 6、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 Grilamid (登録商標) (Ems Chemie 社) の商品名で知られている。

#### 【0183】

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改質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 で改変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。

#### 【0184】

請求項 1 ~ 12 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。

#### 【0185】

特に好ましくは、難燃性成形材料は、請求項 1 ~ 12 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、成分の合計は、常に 100 重量%である。

#### 【0186】

本発明は、また、請求項 1 ~ 12 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。

#### 【0187】

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、-フィルム、-糸および-繊維に関する。

なお、本願は特許請求の範囲に記載の発明に関するものであるが、他の態様として以下も含み得る。

1. 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)を、オレフィン(IV)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)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、カルボン酸ビニルエステル(V)と、触媒Bの存在下で反応させて、モノ官能化ジアルキルホスフィン酸誘導体(VI)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、触媒Cの存在下で反応させて、モノ官能化ジアルキルホスフィン酸誘導体(III)とすることを特徴とする方法

[式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>は、同一かまたは異なり、互いに独立に、H、C<sub>1</sub> ~ C<sub>18</sub> アルキル、C<sub>6</sub> ~ C<sub>18</sub> アリール、C<sub>6</sub> ~ C<sub>18</sub> アラルキ

10

20

30

40

50

ル、 $C_6 \sim C_{18}$  アルキル - アリール、 $CN$ 、 $CHO$ 、 $OC(O)CH_2CN$ 、 $CH(OH)C_2H_5$ 、 $CH_2CH(OH)CH_3$ 、9 - アントラセン、2 - ピロリドン、 $(CH_2)_mOH$ 、 $(CH_2)_mNH_2$ 、 $(CH_2)_mNCS$ 、 $(CH_2)_mNC(S)NH_2$ 、 $(CH_2)_mSH$ 、 $(CH_2)_mS$  - 2 - チアゾリン、 $(CH_2)_mSiMe_3$ 、 $C(O)R^9$ 、 $(CH_2)_mC(O)R^9$ 、 $CH=CHR^9$  および / または  $CH=CH-C(O)R^9$  を意味し、 $R^9$  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、 $(CH_2)_kOH$ 、 $CH_2-CHOH-CH_2OH$ 、 $(CH_2)_kO(CH_2)_kH$ 、 $(CH_2)_k-CH(OH)-(CH_2)_kH$ 、 $(CH_2-CH_2O)_kH$ 、 $(CH_2-C[CH_3]HO)_kH$ 、 $(CH_2-C[CH_3]HO)_k(CH_2-CH_2O)_kH$ 、 $(CH_2-CH_2O)_k(CH_2-C[CH_3]HO)H$ 、 $(CH_2-CH_2O)_k$  - アルキル、 $(CH_2-C[CH_3]HO)_k$  - アルキル、 $(CH_2-C[CH_3]HO)_k(CH_2-CH_2O)_k$  - アルキル、 $(CH_2CH_2O)_k(CH_2-C[CH_3]HO)O$  - アルキル、 $(CH_2)_k-CH=CH(CH_2)_kH$ 、 $(CH_2)_kNH_2$  および / または  $(CH_2)_kN[(CH_2)_kH]_2$  (ただし、 $k$  は、0 ~ 10 の整数を意味する) 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 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 アゾ化合物であり、そして触媒 C は、酸または塩基である]。

10

20

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 (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、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) とすることを特徴とする、上記 1 に記載の方法。

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 (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 / または  $M'-OH$  とエステル化し、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)、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) に供することを特徴とする、上記 1 に記載の方法。

30

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、上記 1 ~ 3 のいずれか一つに記載の方法。

40

5.  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  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、上記 1 ~ 4 のいずれか一つに記載の方法。

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、上記 1 ~ 5 のいずれか一つに記載の方法。

50

7. 前記遷移金属および/または遷移金属化合物が、第7および第8亜族のものであることを特徴とする、上記1～6のいずれか一つに記載の方法。

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、上記1～7のいずれか一つに記載の方法。

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-*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)-ジヒドロクロリドであることを特徴とする、上記1～8のいずれか一つに記載の方法。

10

10. 触媒Cが、金属、金属水素化物、金属水酸化物および金属アルコラート、ならびに無機酸、例えば硫酸、硝酸、塩酸、リン酸またはその混合物であることを特徴とする、上記1～9のいずれか一つに記載の方法。

11. カルボン酸ビニルエステル(V)が、酢酸、プロピオン酸、酪酸、ピバル酸、安息香酸、桂皮酸、ステアリン酸および/またはラウリン酸のビニル、1-プロペニル、1-ブテニルエステルであることを特徴とする、上記1～10のいずれか一つに記載の方法。

12. 一般式M-OHのアルコールが、C<sub>1</sub>～C<sub>18</sub>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のアルコールが、C<sub>1</sub>～C<sub>18</sub>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ことを特徴とする、上記1～11のいずれか一つに記載の方法。

20

13. 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、ポリウレタンおよび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における添加剤としての、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、上記1～12のいずれか一つ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、そのエステルおよび塩の使用。

14. 難燃剤としての、特にクリアコートおよび発泡塗料(Intumeszenbeschichtungen)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、上記1～12のいずれか一つ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の使用。

30

15. 上記1～12のいずれか一つ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、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し、上記成分の合計が100重量%である、難燃性熱可塑性または熱硬化性ポリマー成形材料。

40

16. 上記1～12のいずれか一つ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、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し、上記成分の合計が100重量%である、難燃性熱可塑性または熱硬化性ポリマー成形体、ポリマーフィルム、ポリマー系およびポリマー繊維。

【0188】

本発明を、以下の例により説明する。

【実施例】

50

## 【0189】

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。

## 【0190】

十分に乾燥させた後で、成形材料を射出成形機 (Aarburg Allrounde r 型) 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 (防災性) について試験および分類する。

10

## 【0191】

厚さ 1.5 mm 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。

## 【0192】

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

20

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。

## 【0193】

さらに、いくつかの被験試料の LOI 値を測定した。LOI 値 (限界酸素指数) は、ISO 4589 に従って測定する。ISO 4589 によると、LOI 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。LOI 値が高いほど、被験材料は燃焼しにくい。

LOI 23 可燃性

LOI 24 ~ 28 準可燃性

LOI 29 ~ 35 難燃性

30

LOI > 36 特に難燃性

## 【0194】

使用した化学物質および略語

VE - 水 完全脱塩水

AI BN アゾ - ビス - (イソブチロニトリル)、(WAKO Chemicals GmbH 社)

Wako V65 2, 2' - アゾビス (2, 4 - ジメチル - パレロニトリル)、(WAKO Chemicals GmbH 社)

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

40

## 【0195】

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 188 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 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添加し、攪拌し、次に 66 g の水に入った 66 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 (Buechi) 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 80 に加熱する。28 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 100 g の VE - 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

50

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。エチル亜ホスホン酸 92 g (理論値の 98%) が得られる。

【0196】

例 2

例 1 と同様に、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、次に精製のために、Deloxan (登録商標) THP II 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 80 ~ 110 の反応温度で共沸蒸留により取り除く。生成物 (エチル亜ホスホン酸ブチルエステル) は、減圧蒸留により精製する。そこで 189 g (理論値の 84%) のエチル亜ホスホン酸ブチルエステルが得られる。

10

【0197】

例 3

例 1 と同様に、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、次に精製のために、Deloxan (登録商標) THP II 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 80 ~ 110 の反応温度で共沸蒸留により取り除く。生成物 (エチル亜ホスホン酸ブチルエステル) は、減圧蒸留により精製する。そこで 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。

20

【0198】

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 500 ml の五口フラスコに 94 g (1 mol) 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 65.7 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) が得られる。

【0199】

例 5

564 g (6 mol) のエチル亜ホスホン酸を 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る。反応混合物を 100 に加熱後に、602 g (7 mol) のビニルアセテートおよび 500 g の 5% ペルオキシ二硫酸ナトリウム溶液 (ビニルアセテートに対して 1.5 mol%) 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溶かし、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。クロマトグラフィーの精製により、1026 g (理論値の 95%) のエチル - (2 - アセトキシエチル) - ホスフィン酸が油として得られる。

30

【0200】

例 6

94 g (1 mol) のエチル亜ホスホン酸 (例 1 と同様に製造) および 86 g (1 mol) のビニルアセテートを、攪拌装置、還流冷却器、温度計および窒素導入口を備える四口フラスコ中の 200 g のブタノール (200 ml のエタノール) に入れ、加温する。1 時間以内に約 100 で 98.4 g の 5% AIBN エタノール 溶液を滴加する。続いて、その溶媒を真空中で留去する。クロマトグラフィーの精製により、215 g (理論値 91%) のエチル - (2 - アセトキシエチル) - ホスフィン酸が得られる。

40

【0201】

例 7

例 2 に従って製造された 150 g (1 mol) のエチル亜ホスホン酸ブチルエステルおよび 137 g (1.2 mol) の酪酸ビニルを 217 g のトルエン中で約 100 に加温

50

する。攪拌しながら、124 g の濃度 10 % の Wako V65 のトルエン溶液を添加する。溶媒を真空中で留去する。クロマトグラフィーによる精製の後で、227 g (理論値の 86 %) のエチル - (2 - ブチロキシエチル) - ホスフィン酸ブチルエステルが得られる。

【0202】

例 8

攪拌装置中で 180 g (1 mol) のエチル - (2 - アセトキシエチル) - ホスフィン酸 (例 6 と同様に製造) を 200 ml (2 mol) の濃塩酸に溶解させる。その混合物をよく攪拌しながら約 90 に加温し、この温度で約 8 時間反応させた。続いて、水を真空中で完全に留去する。残渣を酢酸に溶かし、抽出する。濾液の溶媒を真空中で分離する。143 g (理論値の 94 %) のエチル - (2 - ヒドロキシエチル) - ホスフィン酸が油として得られる。

【0203】

例 9

攪拌装置中に、150 g のブタノール、65 g の水、150 g (3.75 mol) の水酸化ナトリウムおよび 330 g (1.25 mol) のエチル - (2 - ブチロキシエチル) - ホスフィン酸ブチルエステル (例 7 と同様に製造) を入れる。その混合物をよく攪拌しながら約 120 に加温し、この温度で約 6 時間反応させた。続いて、250 ml の水を添加し、蒸留によりブタノールを反応混合物から取り除いた。さらに 500 ml の水を添加した後に、その混合物を約 184 g (1.88 mol) の濃硫酸の添加により中和した。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溶かし、抽出する。不溶性の塩を濾過して除く。濾液の溶媒を真空中で、220 g (理論値の 98 %) のエチル - (2 - ヒドロキシエチル) - ホスフィン酸が油として得られる。

【0204】

例 10

828 g (6 mol) のエチル - (2 - ヒドロキシエチル) - ホスフィン酸 (例 8 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  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  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 803 g (理論値の 91 %) のエチル - (2 - ヒドロキシエチル) - ホスフィン酸アルミニウム (III) 塩。

【0205】

例 11

138 g (1 mol) のエチル - (2 - ヒドロキシエチル) - ホスフィン酸 (例 9 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。136 g (理論値の 91 %) のエチル - (2 - ヒドロキシエチル) - ホスフィン酸チタン塩が得られる。

【0206】

例 12

414 g (3 mol) のエチル - (2 - ヒドロキシエチル) - ホスフィン酸 (例 8 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、500 g (理論値の 86 %) のエチル - (2 - ヒドロキシエチル) - ホスフィン酸ブチルエステルが得られる。

【0207】

例 13

414 g (3.0 mol) のエチル - (2 - ヒドロキシエチル) - ホスフィン酸 (例 9 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。504 g (理論値の 80%) のエチル - (2 - ヒドロキシエチル) - 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。

【0208】

例 14

388 g (2 mol) のエチル - (2 - ヒドロキシエチル) - ホスフィン酸ブチルエステル (例 12 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 のシュウ酸チタンカリウムを加え、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。315 g (理論値の 96%) のエチル - (2 - ヒドロキシエチル) - ホスフィン酸 - 2 - ヒドロキシエチルエステルが得られる。

10

【0209】

例 15

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 138 g (1 mol) のエチル - (2 - ヒドロキシエチル) - ホスフィン酸 (例 8 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 時間後反応させる。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。173 g (理論値の 95%) のエチル - (2 - ヒドロキシエチル) - ホスフィン酸 - 2 - ヒドロキシエチルエステルの無色の透明な液体が得られる。

20

【0210】

例 16

18.2 g のエチル - (2 - ヒドロキシエチル) - ホスフィン酸 - 2 - ヒドロキシエチルエステル (例 14 と同様に製造) に 290 g のテレフタル酸、188 g のエチレングリコール、0.34 g の酢酸亜鉛を加え、200 で 2 時間加熱する。次に、0.29 g の無水リン酸三ナトリウムおよび 0.14 g の酸化アンチモン (III) を加え、280 に加熱し、次に真空にする。

得られた融解物 (349 g、リン含量 0.9%) から、ISO 4589 - 2 による酸素指数 (LOI) の測定用および燃焼試験 UL 94 (Underwriter Laboratories) 用に厚さ 1.6 mm の検体を射出する。このように製造された検体は、40% O<sub>2</sub> の LOI をもたらし、UL 94 による燃焼性分類 V - 0 を満たした。エチル - (2 - ヒドロキシエチル) - ホスフィン酸 - 2 - ヒドロキシエチルエステルを有さない、対応する検体は、わずか 31% O<sub>2</sub> の LOI をもたらし、UL 94 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 - (2 - ヒドロキシエチル) - 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。

30

【0211】

例 17

11.6 g のエチル - (2 - ヒドロキシエチル) ホスフィン酸 (例 9 と同様に製造) に 12.9 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 160 で留去する。次に、378 g のジメチルテレフタレート、152 g の 1, 3 - プロパンジオール、0.22 g のテトラブチリタネート (Tetrabutyl titanate) および 0.05 g の酢酸リチウムを加え、次にその混合物を 2 時間攪拌しながら 130 ~ 180 に加熱し、続いて減圧下で 270 に加熱する。このポリマー (431 g) は、0.6% のリンを含有し、LOI は 34 である。

40

【0212】

例 18

11.6 g のエチル - (2 - ヒドロキシエチル) - ホスフィン酸 (例 8 と同様に製造) に 367 g のジメチルテレフタレート、170 g の 1, 4 - ブタンジオール、0.22 g のテトラブチリタネートおよび 0.05 g の酢酸リチウムを加え、次にその混合物を 2

50

時間攪拌しながら 130 ~ 180 に加熱し、続いて減圧下で 270 に加熱する。このポリマー (424 g) は、0.6% のリンを含有し、LOI は 34 であり、未処理のポリブチレンテレフタレートの LOI は 23 である。

【0213】

例 19

還流冷却器、攪拌装置、温度計および窒素導入口を備える 250 ml 容の五口フラスコ中で、0.55 mol / 100 g のエポキシ価を有する 100 g のビスフェノール A - ビスグリシドエーテル (Beckopox EP140、Solutia 社) および 17.9 g (0.13 mol) のエチル - (2 - ヒドロキシエチル) - ホスフィン酸 (例 8 と類似の方法で製造) を攪拌しながら最高 150 に加熱する。30 分後に、透明な融解物が生じる。さらに 1 時間 150 で攪拌後に、融解物を冷却し、摩砕する。3.3 重量% のリン含量を有する 116.4 g の白色粉末が得られる。

【0214】

例 20

攪拌装置、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、29.4 g の無水フタル酸、19.6 g の無水マレイン酸、24.8 g のプロピレングリコール、14.4 g のエチル - (2 - ヒドロキシエチル) - ホスフィン酸 - 2 - ヒドロキシエチルエステル (例 15 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、89.6 g の白色粉末が得られる。

【0215】

例 21

50 重量% のポリブチレンテレフタレート、20 重量% のエチル - (2 - ヒドロキシエチル) - ホスフィン酸アルミニウム (III) 塩 (例 10 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。均一化されたポリマーランドを引き抜き、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 (Arburg Allrounder 型) で 240 ~ 270 でポリマー成形体に加工し、V-0 の UL-94 分類を決定する。

【0216】

例 22

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 - ヒドロキシエチル) ホスフィン酸チタン塩 (例 11 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。均一化されたポリマーランドを引き抜き、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 (Arburg Allrounder 型) で 260 ~ 290 でポリマー成形体に加工し、V-0 の UL-94 分類を得る。

## 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 2 0 0 6 - 1 0 4 2 9 1 ( J P , A )  
特開 2 0 0 4 - 2 3 8 3 7 8 ( J P , A )  
特表 2 0 0 4 - 5 3 2 2 0 0 ( J P , A )  
特開昭 5 1 - 1 1 5 4 2 0 ( J P , A )  
特開昭 4 7 - 0 0 4 7 6 7 ( J P , A )  
特開 2 0 0 0 - 0 5 3 6 8 9 ( 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 )  
独国特許出願公開第 0 2 2 0 8 7 5 7 ( D E , A 1 )  
独国特許出願公開第 0 2 1 2 7 8 2 1 ( D E , A 1 )  
SYLVINE DEPRELE, JOURNAL OF AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 米国, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY  
, 2 0 0 2 年 1 月 1 日, V124 N32, P9386-9387  
MONTCHAMP J L, JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, スイス, ELSEVIER-SEQUOIA S.A., 2  
0 0 5 年 5 月 1 6 日, V690 N10, P2388-2406

- (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 |