

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5669742号  
(P5669742)

(45) 発行日 平成27年2月12日(2015.2.12)

(24) 登録日 平成26年12月26日(2014.12.26)

(51) Int.Cl.

C07F 9/32 (2006.01)

F 1

C07F 9/32

請求項の数 10 (全 42 頁)

(21) 出願番号 特願2011-535018 (P2011-535018)  
 (86) (22) 出願日 平成21年10月6日 (2009.10.6)  
 (65) 公表番号 特表2012-508197 (P2012-508197A)  
 (43) 公表日 平成24年4月5日 (2012.4.5)  
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2009/007132  
 (87) 國際公開番号 WO2010/051892  
 (87) 國際公開日 平成22年5月14日 (2010.5.14)  
 審査請求日 平成24年10月2日 (2012.10.2)  
 (31) 優先権主張番号 102008056341.2  
 (32) 優先日 平成20年11月7日 (2008.11.7)  
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(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、ウイックハムズ・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 鍛治澤 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】アクリロニトリルによるモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸類、そのエステル類および塩類の製造方法、ならびにこれらの使用。

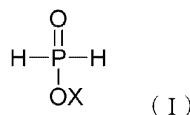
## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

以下:

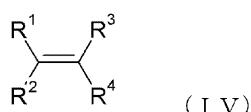
a) ホスフィン酸源 (I)

## 【化 1】



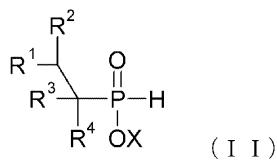
を、触媒 A の存在下でオレフィン類 (IV)

## 【化 2】



と反応させてアルキル亜ホスホン酸、その塩もしくはエステル (II)

## 【化3】

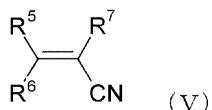


とすること、

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

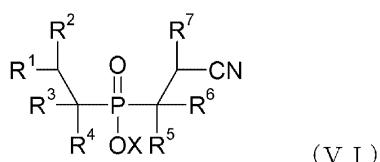
10

## 【化4】



のアクリロニトリルと反応させて、モノ官能化ジアルキルホスフィン酸誘導体(VI)

## 【化5】

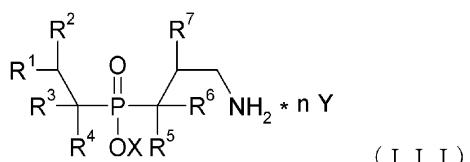


20

とすること、および

c) そのようにして得られた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、続いて任意選択的に、鉛酸、カルボン酸、ルイス酸、有機酸またはこれらの酸の混合物と反応させてアンモニウム塩を形成させて  
モノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸誘導体(III)

## 【化6】



30

とすることを特徴とし、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>は同一であるかまたは異なっており、そして互いに独立してH、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチルまたはtert-ブチルを表し、そしてXは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>-アラルキル、C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-アルキル-アリール、(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>OH、CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>OH、(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>H、(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>H、(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O)<sub>k</sub>H、(CH<sub>2</sub>-C[CH<sub>3</sub>]HO)<sub>k</sub>H、(CH<sub>2</sub>-C[CH<sub>3</sub>]HO)<sub>k</sub>(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O)<sub>k</sub>H、(CH<sub>2</sub>-C[CH<sub>3</sub>]HO)<sub>k</sub>(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O)<sub>k</sub>H、(CH<sub>2</sub>-C[CH<sub>3</sub>]HO)<sub>k</sub>-アルキル、(CH<sub>2</sub>-C[CH<sub>3</sub>]HO)<sub>k</sub>(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O)<sub>k</sub>-アルキル、(CH<sub>2</sub>-C[CH<sub>3</sub>]HO)<sub>k</sub>(CH<sub>2</sub>-C[CH<sub>3</sub>]HO)<sub>k</sub>O-アルキル、(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O)<sub>k</sub>(CH<sub>2</sub>-C[CH<sub>3</sub>]HO)<sub>k</sub>O-アルキル、(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>-CH=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>H、(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>NH<sub>2</sub>、(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>N[(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>H]<sub>2</sub>(kは0~10の整数である)であり、および/またはMg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Fe、Zr、Zn、Ce、Bi、Sr、Mn、Cu、Ni、Li、Na、K、Hおよび/またはプロトン化窒素塩基であり、そしてYは鉛酸、カル

40

50

ボン酸、ルイス酸または有機酸であり、nは0～4の整数または分数を表し、そして触媒AおよびCは遷移金属、遷移金属化合物、および/または遷移金属および/または遷移金属化合物および少なくとも1つの配位子からなる触媒系であり、そして触媒Bは、ペルオキシド形成化合物、ペルオキソ化合物、アゾ化合物、アルカリ金属水素化物、アルカリ土類金属水素化物、アルカリ金属アルコキシドおよび/またはアルカリ土類金属アルコキシドである。

モノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸類、-エステル類、-塩類のアクリロニトリルによる製造方法。

【請求項2】

段階c)の後に得られるモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸、その塩もしくはエステル(III)を引き続き、任意選択的に対応するジアルキルホスフィン酸に転化し、段階d)において、Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Fe、Zr、Zn、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na、Kの金属化合物および/またはプロトン化窒素塩基と反応させて、これらの金属および/または窒素化合物の対応するモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸塩(III)とすることを特徴とする、請求項1記載の方法。 10

【請求項3】

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

【請求項5】

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、CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>OHおよび/またはアリルであることを特徴とする、請求項1～4のいずれか1つに記載の方法。 30

【請求項6】

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1～5のいずれか1つに記載の方法。

【請求項7】

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、ペルオキソニ硫酸ナトリウム、ペルオキソホウ酸カリウム、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、および/またはリチウム、水素化リチウム、水素化リチウムアルミニウム、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、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシドまたはナトリウムブトキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシドおよび/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1～6のいずれか1つに記載の方法。 40

【請求項8】

50

20

50

アクリロニトリルが、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、エチル-2-シアノアクリレート、3-フェニルアクリロニトリル、2-メチル-2-ブテンニトリルであることを特徴とする、請求項1～7のいずれか1つに記載の方法。

【請求項9】

還元剤が、金属水素化物、水素化ホウ素、水素化ホウ素金属、水素化アルミニウムおよび/または水素化アルミニウム金属であることを特徴とする、請求項1～8のいずれか1つに記載の方法。

【請求項10】

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<sub>1</sub>～C<sub>18</sub>の炭素鎖長を有する多価有機アルコールであることを特徴とする、請求項3～9のいずれか1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、アクリロニトリルによるモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸類、そのエステル類および塩類の製造方法、ならびにこれらの使用に関する。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0002】

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

20

【課題を解決するための手段】

【0003】

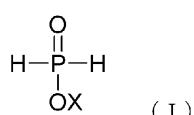
従って、本発明は以下:

a) ホスフィン酸源(I)

【0004】

30

【化1】

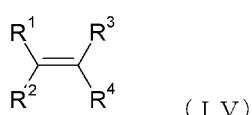


【0005】

を、触媒Aの存在下でオレフィン類(IV)

【0006】

【化2】



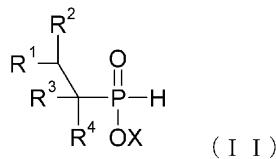
40

【0007】

と反応させてアルキル亜ホスホン酸、その塩もしくはエステル(II)

【0008】

## 【化3】



## 【0009】

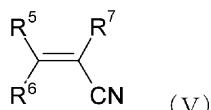
とすること、

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

10

## 【0010】

## 【化4】

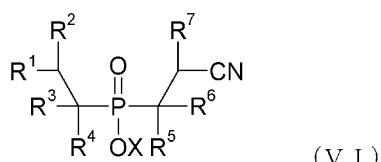


## 【0011】

のアクリロニトリルと反応させて、モノ官能化ジアルキルホスフィン酸誘導体(VI)

## 【0012】

## 【化5】



20

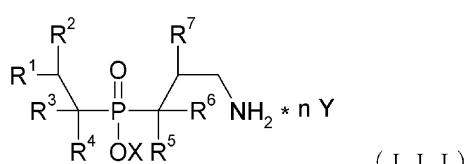
## 【0013】

とすること、および

c) そのようにして得られた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、モノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸誘導体(III)

## 【0014】

## 【化6】



30

## 【0015】

とすることを特徴とし、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>は同一であるかまたは異なっており、そして互いに独立してH、C<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>-アラルキル、C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-アルキル-アリール、CN、CHO、OC(O)CH<sub>2</sub>CN、CH(OH)CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>3</sub>、9-アントラセン、2-ピロリドン、(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>OH、(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>NH<sub>2</sub>、(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>NCS、(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>N(C)(S)NH<sub>2</sub>、(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>SH、(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>S-2-チアゾリン、(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>SiMe<sub>3</sub>、C(O)R<sup>8</sup>、(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>C(O)R<sup>8</sup>、CH=CH-R<sup>8</sup>、CH=CH-C(O)R<sup>8</sup>を表し、R<sup>8</sup>はC<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-アルキルまたはC<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-アリールであり、そしてmは0~10の整数を表し、そしてXはC<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>-アラルキル、C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-アルキル-アリール、(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>OH、CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>OH、(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>H、(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>-CH(OH)-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>H、(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O)<sub>k</sub>H、(CH<sub>2</sub>-C[CH<sub>3</sub>])<sub>k</sub>

40

50

$\text{H}_2\text{O})_k\text{H}$ 、 $(\text{CH}_2 - \text{C}[\text{CH}_3]\text{HO})_k(\text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{O})_k\text{H}$ 、 $(\text{CH}_2 - \text{C}\text{H}_2\text{O})_k(\text{CH}_2 - \text{C}[\text{CH}_3]\text{HO})\text{H}$ 、 $(\text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{O})_k$  - アルキル、 $(\text{CH}_2 - \text{C}[\text{CH}_3]\text{HO})_k$  - アルキル、 $(\text{CH}_2 - \text{C}[\text{CH}_3]\text{HO})_k(\text{CH}_2 - \text{C}\text{H}_2\text{O})_k$  - 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、 $(\text{CH}_2)_k - \text{CH} = \text{CH}(\text{CH}_2)_k\text{H}$ 、 $(\text{CH}_2)_k\text{NH}_2$ 、 $(\text{CH}_2)_k\text{N}[(\text{CH}_2)_k\text{H}]_2$  ( $k$  は 0 ~ 10 の整数である) であり、および / または Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Fe、Zr、Zn、Ce、Bi、Sr、Mn、Cu、Ni、Li、Na、K、H および / またはプロトン化窒素塩基であり、そして Y は鉛酸、カルボン酸、ルイス酸または有機酸であり、n は 0 ~ 4 の整数または分数を表し、そして触媒 A および C は遷移金属、遷移金属化合物、および / または遷移金属および / または遷移金属化合物および少なくとも 1 つの配位子からなる触媒系であり、そして触媒 B は、ペルオキシド形成化合物、ペルオキソ化合物、アゾ化合物、アルカリ金属水素化物、アルカリ土類金属水素化物、アルカリ金属アルコキシドおよび / またはアルカリ土類金属アルコキシドである。

モノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸類、-エステル類、-塩類のアクリロニトリルによる製造方法に関する。

#### 【0016】

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

#### 【0017】

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

#### 【0018】

好ましくは、基  $\text{C}_6 - \text{C}_{1-8}$  - アリール、 $\text{C}_6 - \text{C}_{1-8}$  - アラルキルおよび  $\text{C}_6 - \text{C}_{1-8}$  - アルキル - アリールは、 $\text{SO}_3\text{X}_2$ 、-  $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ 、 $\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{X}_2$ 、 $\text{PO}_3\text{X}_2$ 、 $\text{NH}_2$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{OCH}_3$ 、 $\text{SH}$  および / または  $\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$  で置換されている。

#### 【0019】

好ましくは、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$  は同一であるかまたは異なつてあり、そして互いに独立して、H、メチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - プチル、イソブチル、tert - プチルおよび / またはフェニルを表す。

#### 【0020】

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 - プチル、イソブチル、tert - プチル、フェニル、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチルグリコール、ペンチルグリコール、ヘキシルグリコール、アリルおよび / またはグリセロールである。

#### 【0021】

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

#### 【0022】

好ましくは、Y は塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸、ギ酸、酢酸

10

20

30

40

50

、プロピオン酸、酪酸、乳酸、パルミチン酸、ステアリン酸、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、酒石酸、クエン酸、アスコルビン酸、トリメチルボラン、トリエチルボラン、トリブチルボランまたはトリフェニルボランである。

【0023】

好ましくは、nは0、1/4、1/3、1/2、1、2、3および4である。

【0024】

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

【0025】

好ましくは、前記遷移金属および/または遷移金属化合物は、第7および8亜族のものである。 10

【0026】

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

【0027】

好ましい触媒Bは、過酸化水素、過酸化ナトリウム、過酸化リチウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、ペルオキソ二硫酸ナトリウム、ペルオキソホウ酸カリウム、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/またはペルオキソ二硫酸、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、水素化リチウムアルミニウム、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、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシドまたはナトリウムブトキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシドおよび/またはカリウムブトキシドである。 20

【0028】

好ましくは、アクリロニトリル類(V)は、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、エチル-2-シアノアクリレート、3-フェニルアクリロニトリル、2-メチル-2-ブテンニトリルである。 30

【0029】

好ましくは、一般式M-OHのアルコールは、C<sub>1</sub>~C<sub>18</sub>の炭素鎖長を有する飽和および不飽和の直鎖状もしくは分岐状一価有機アルコールであり、一般式M'-OHのアルコールは、C<sub>1</sub>~C<sub>18</sub>の炭素鎖長を有する飽和および不飽和の直鎖状もしくは分岐状多価有機アルコールである。

【0030】

本発明はまた、請求項1~12の1つまたは2つ以上に従って製造されたモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸、-エステルおよび-塩の、さらなる合成のための中間物質としての、バインダーとしての、エポキシ樹脂、ポリウレタンおよび不飽和ポリエステル樹脂の硬化の際の架橋剤または促進剤としての、ポリマー安定剤としての、植物保護剤としての、ヒト及び動物のための治療薬としてのまたは治療薬中の助剤としての、金属イオン封鎖剤としての、鉱油添加剤としての、腐食防止剤としての、洗剤及び洗浄剤の用途での、およびエレクトロニクスの用途での使用に関する。 40

【0031】

加えて、本発明は、請求項1~12の1つまたは2つ以上に従って製造されたモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸、-塩および-エステルの、難燃剤としての、特にクリアコート及び発泡塗料(Intumeszenzbeschichtungen)用の難燃剤、木材及び他のセルロース含有材料のための難燃剤としての、ポリマー用の反応型及び/または非反応型難燃剤としての、難燃性ポリマー成形材料の製造のための、難燃性ポリマー成形体の製造のための、及び/または含浸によるポリエステルの難燃性加工及びセ 50

ルロース純紡または混紡織布の難燃性加工のための、使用に関する。

【0032】

本発明はまた、請求項1～12の1つまたは2つ以上に従って製造されたモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸、-塩または-エステルを0.5～45重量%、熱可塑性もしくは熱硬化性ポリマーまたはこれらの混合物を0.5～95重量%、添加剤を0～55重量%、及びフィラーもしくは強化材を0～55重量%の割合で含み、この際、これらの成分の合計は100重量%である、難燃性熱可塑性もしくは熱硬化性ポリマー成形材料にも関する。

【0033】

最後に、本発明は、請求項1～12の1つまたは2つ以上に従って製造されたモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸、-塩または-エステルを0.5～45重量%、熱可塑性もしくは熱硬化性ポリマーまたはこれらの混合物を0.5～95重量%、添加剤を0～55重量%、及びフィラーもしくは強化材を0～55重量%の割合で含み、この際、これらの成分の合計は100重量%である、難燃性熱可塑性もしくは熱硬化性ポリマー成形体、ポリマーフィルム、ポリマーフィラメント及びポリマー繊維に関する。

【0034】

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

【0035】

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

【0036】

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

10

20

30

40

50

## 【0037】

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

## 【0038】

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

## 【0039】

好ましいカルボン酸は、例えばギ酸、酢酸、プロピオン酸、酢酸、乳酸、パルミチン酸、ステアリン酸、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、酒石酸、クエン酸およびアスコルビン酸である。10

## 【0040】

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

## 【0041】

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

## 【0042】

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

ヨウ素酸イオン、亜フッ素酸イオン、亜塩素酸イオン、亜臭素酸イオン、亜ヨウ素酸イオン、次亜フッ素酸イオン、次亜塩素酸イオン、次亜臭素酸イオン、次亜ヨウ素酸イオン、過フッ素酸イオン、過塩素酸イオン、過臭素酸イオン、過ヨウ素酸イオン、シアン化物イオン、シアン酸イオン、硝酸イオン、窒化物イオン、亜硝酸イオン、酸化物イオン、水酸化物イオン、ホウ酸イオン、硫酸イオン、亜硫酸イオン、硫化物イオン、過硫酸イオン、チオ硫酸イオン、スルファミン酸イオン、リン酸イオン、亜リン酸イオン、次亜リン酸イオン、リン化物イオン、炭酸イオン及びスルホン酸イオン、例えばメタンスルホン酸イオン、クロロスルホン酸イオン、フルオロスルホン酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオン、ナフチルスルホン酸イオン、トルエンスルホン酸イオン、t-ブチルスルホン酸イオン、2-ヒドロキシプロパンスルホン酸イオン及びスルホン化されたイオン交換樹脂；及び/または有機塩、例えばアセチルアセトネート、及び炭素原子数が20までのカルボン酸の塩、例えばギ酸塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、酪酸塩、シウ酸塩、ステアリン酸塩及びクエン酸塩（また有機塩には、炭素原子数が20までのハロゲン化されたカルボン酸の塩、例えばトリフルオロ酢酸塩、トリクロロ酢酸塩も含まれる）である。30

## 【0043】

さらに別の遷移金属源及び遷移金属化合物源は、遷移金属とテトラフェニルボレートアニオン及びハロゲン化されたテトラフェニルボレートアニオン、例えばパーフルオロフェニルボレートアニオンとの塩である。40

## 【0044】

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

## 【0045】

10

20

30

40

50

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

【0046】

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

【0047】

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

【0048】

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、Celeste（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、金属アルミニン酸塩上に、例えばアルミニン酸カルシウム上に、金属ケイ酸塩上に、例えばケイ酸アルミニウム、チョーク類、ゼオライト類、ベントナイト、モンモリロナイト、ヘクトライト上に、官能化ケイ酸塩、官能化シリカゲル上、例えばSiliaBond（登録商標）、Quadrasil（商標）上に、官能化ポリシロキサン類上に、例えばDeioxan（登録商標）上に、金属窒化物上に、炭、活性炭、ムライト、ボーキサイト、アンチモナイト、シェーライト、ペロブスカイト、ヒドロタルサイト、ヘテロポリアニオン上に、官能化および非官能化セルロース、キトサン、ケラチン、ヘテロポリアニオン上に、イオン交換体、例えばAmberlite（商標）、Amberjet（商標）、Ambersep（商標）、Dowex（登録商標）、Lewatit（登録商標）、ScavNet（登録商標）上に、官能化ポリマー類、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類、ホスファンオキシド類、ホスフィネート類、ホスホネート類、ホスフェート類、アミン類、アンモニウム塩、アミド類、チオアミド類、尿素類、チオ尿素類、トリアジン類、イミダゾール類、ピラゾール類、ピリジン類、ピリミジン類、ピラジン類、チオール類、チオールエーテル、チオールエステル、アルコール類、アルコキシド類、エーテル、エステル、カルボン酸、酢酸塩、アセタール類、ペプチド類、ヘタレン類（Heterene）、ポリエチレンイミン／二酸化ケイ素および／またはデンドリマー類上に担持させた形で使用される。

【0049】

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

【0050】

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

【0051】

遷移金属及び遷移金属化合物の好適な源は、例えばパラジウム、白金、ニッケル、ロジウム；アルミナ上の、シリカ上の、炭酸バリウム上の、硫酸バリウム上の、炭酸カルシウム上の、炭酸ストロンチウム上の、炭上の、活性炭上のパラジウム、白金、ニッケルまた

10

20

30

40

50

はロジウム；白金-パラジウム-金-、アルミニウム-ニッケル-、鉄-ニッケル-、ランタノイド-ニッケル、ジルコニウム-ニッケル-、白金-イリジウム-、白金-ロジウム合金；Raney (登録商標)-ニッケル、ニッケル-亜鉛-鉄-オキシド；塩化パラジウム(II)、臭化パラジウム(II)、ヨウ化パラジウム(II)、フッ化パラジウム(II)、水素化パラジウム(II)、酸化パラジウム(II)、過酸化パラジウム(II)、シアン化パラジウム(II)、硫酸パラジウム(II)、硝酸パラジウム(II)、リン化パラジウム(II)、ホウ化パラジウム(II)、パラジウム(II)クロムオキシド、パラジウム(II)コバルトオキシド、パラジウム(II)カルボネートヒドロキシド、パラジウム(II)シクロヘキサンブチレート、水酸化パラジウム(II)、モリブデン酸パラジウム(II)、オクタン酸パラジウム(II)、シュウ酸パラジウム(II)、過塩素酸パラジウム(II)、パラジウム(II)フタロシアニン、パラジウム(II)5,9,14,18,23,27,32,36-オクタブトキシ-2,3-ナフタロシアニン、スルファミン酸パラジウム(II)、過塩素酸パラジウム(II)、チオシアン酸パラジウム(II)、パラジウム(II)ビス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオネート)、プロピオン酸パラジウム(II)、酢酸パラジウム(II)、ステアリン酸パラジウム(II)、パラジウム(II)-2-エチルヘキサノエート、パラジウム(II)アセチルアセトネート、パラジウム(II)ヘキサフルオロアセチルアセトネート、パラジウム(II)テトラフルオロボレート、パラジウム(II)チオスルフェート、パラジウム(II)トリフルオロアセテート、パラジウム(II)フタロシアニンテトラスルホン酸テトラナトリウム塩、パラジウム(II)メチル、パラジウム(II)シクロペンタジエニル、パラジウム(II)メチルシクロペンタジエニル、パラジウム(II)エチルシクロペンタジエニル、パラジウム(II)ペニタメチルシクロペンタジエニル、パラジウム(II)2,3,7,8,12,13,17,18-オクタエチル-21H,23H-ポルフィン、パラジウム(II)-5,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ポルフィン、パラジウム(II)ビス(5-[4-(ジメチルアミノ)フェニル]イミノ]-8(5H)-キノリノン)、パラジウム(II)2,11,20,29-テトラ-tert-ブチル-2,3-ナフタロシアニン、パラジウム(II)2,9,16,23-テトラフェノキシ-29H,31H-フタロシアニン、パラジウム(II)5,10,15,20-テトラキス(ペニタフルオロフェニル)-21H,23H-ポルフィン、およびそれらの1,4-ビス(ジフェニルホスフィン)ブタン-、1,3-ビス(ジフェニル-ホスフィノ)プロパン-、2-(2'-ジ-tert-ブチルホスフィン)ビフェニル-、アセトニトリル-、ベンゾニトリル-、エチレンジアミン-、クロロホルム-、1,2-ビス(フェニルスルフィニル)エタン-、1,3-ビス(2,6-ジイソプロピルフェニル)-イミダゾリデン)(3-クロロピリジル)-、2'-(ジメチルアミノ)-2-ビフェニルイル-、ジノルボルニルホスフィン-、2-(ジメチルアミノ-メチル)フェロセン-、アリル-、ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン-、(N-スクシンイミジル)ビス-(トリフェニルホスフィン)-、ジメチルフェニルホスフィン-、メチルジフェニル-ホスフィン-、1,10-フェナントロリン-、1,5-シクロオクタジエン-、N,N,N,N-テトラメチルエチレン-ジアミン-、トリフェニル-ホスフィン-、トリ-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(メシチル)イミダゾール-2-イリデン-、1,1-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン-、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン-、N-メチルイミダゾール-、2,2-ビピリジン-、(ビシクロ[2.2.1]-ヘプタ-2,5-ジエン)-、ビス(ジ-tert-ブチル(4-ジメチルアミノフェニル)ホスフィン)-、ビス(tert-ブチルイソシアニド)-、2-メトキシエチルエーテル-、エチレングリコールジメチルエーテル-、1,2-ジメトキシエタン-、ビス(1,3-ジアミノ-2-プロパノール)-、ビス(N,N-ジエチルエチレンジアミン)-、1,2-ジアミノシクロヘキサン-、  
10  
20  
30  
40  
50

ピリジン-、2,2':6',2''-ターピリジン-、ジエチルスルフィド-、エチレン-、アミン-錯体；塩化ニッケル(II)、臭化ニッケル(II)、ヨウ化ニッケル(II)、フッ化ニッケル(II)、水素化ニッケル(II)、酸化ニッケル(II)、過酸化ニッケル(II)、シアノ化ニッケル(II)、硫酸ニッケル(II)、硝酸ニッケル(II)、リン化ニッケル(II)、ホウ化ニッケル(II)、ニッケル(II)クロムオキシド、ニッケル(II)コバルトオキシド、ニッケル(II)カルボネートヒドロキシド、ニッケル(II)シクロヘキサンブチレート、水酸化ニッケル(II)、モリブデン酸ニッケル(II)、オクタン酸ニッケル(II)、シュウ酸ニッケル(II)、過塩素酸ニッケル(II)、ニッケル(II)フタロシアニン、ニッケル(II)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、スルファミン酸ニッケル(II)、過塩素酸ニッケル(II)、チオシアノ酸ニッケル(II)、ニッケル(II)ビス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオネート)、プロピオン酸ニッケル(II)、酢酸ニッケル(II)、ステアリン酸ニッケル(II)、ニッケル(II)-2-エチルヘキサノエート、ニッケル(II)アセチルアセトネート、ニッケル(II)ヘキサフルオロアセチルアセトネート、ニッケル(II)テトラフルオロボレート、ニッケル(II)チオスルフェート、ニッケル(II)トリフルオロアセテート、ニッケル(II)フタロシアニンテトラスルホン酸テトラナトリウム塩、ニッケル(II)メチル、ニッケル(II)シクロペンタジエニル、ニッケル(II)メチルシクロペンタジエニル、ニッケル(II)エチルシクロペンタジエニル、ニッケル(II)ペンタメチルシクロペンタジエニル、ニッケル(II)2,3,7,8,12,13,17,18-オクタエチル-21H,23H-ポルフィン、ニッケル(II)-5,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ポルフィン、ニッケル(II)ビス(5-[4-(ジメチルアミノ)フェニル]イミノ]-8(5H)-キノリノン)、ニッケル(II)2,11,20,29-テトラ-tert-ブチル-2,3-ナフタロシアニン、ニッケル(II)2,9,16,23-テトラフェノキシ-29H,31H-フタロシアニン、ニッケル(II)5,10,15,20-テトラキス(ペンタフルオロフェニル)-21H,23H-ポルフィン、およびそれらの1,4-ビス(ジフェニルホスフィン)ブタン-、1,3-ビス(ジフェニル-ホスフィノ)プロパン-、2-(2'-ジ-tert-ブチルホスフィン)ビフェニル-、アセトニトリル-、ベンゾニトリル-、エチレンジアミン-、クロロホルム-、1,2-ビス(フェニルスルフィニル)エタン-、1,3-ビス(2,6-ジイソプロピルフェニル)-イミダゾリデン)(3-クロロピリジル)-、2'-(ジメチルアミノ)-2-ビフェニルイル-、ジノルボルニルホスフィン-、2-(ジメチルアミノ-メチル)フェロセン-、アリル-、ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン-、(N-スクシンイミジル)ビス-(トリフェニルホスフィン)-、ジメチルフェニルホスフィン-、メチルジフェニル-ホスフィン-、1,10-フェナントロリン-、1,5-シクロオクタジエン-、N,N,N,N-テトラメチルエチレン-ジアミン-、トリフェニル-ホスフィン-、トリ-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(メシチル)イミダゾール-2-イリデン-、1,1-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン-、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン-、N-メチルイミダゾール-、2,2-ビピリジン-、(ビシクロ[2.2.1]-ヘプタ-2,5-ジエン)-、ビス(ジ-tert-ブチルイソシアニド)-、2-メトキシエチルエーテル-、エチレングリコールジメチルエーテル-、1,2-ジメトキシエタン-、ビス(1,3-ジアミノ-2-プロパノール)-、ビス(N,N-ジエチルエチレンジアミン)-、1,2-ジアミノシクロヘキサン-、ピリジン-、2,2':6',2''-ターピリジン-、ジエチルスルフィド-、エチレン-、アミン-錯体；塩化白金(II)、臭化白金(II)、ヨウ化白金(II)、フッ化白金(II)、水素化白金(II)、酸化白金(II)、過酸化白金(II) 10

20

30

40

50

I)、シアノ化白金(II)、硫酸白金(II)、硝酸白金(II)、リン化白金(II)、ホウ化白金(II)、白金(II)クロムオキシド、白金(II)コバルトオキシド、白金(II)カルボネートヒドロキシド、白金(II)シクロヘキサンプチレート、水酸化白金(II)、モリブデン酸白金(II)、オクタン酸白金(II)、シュウ酸白金(II)、過塩素酸白金(II)、白金(II)フタロシアニン、白金(II)5,9,14,18,23,27,32,36-オクタブトキシ-2,3-ナフタロシアニン、スルファミン酸白金(II)、過塩素酸白金(II)、チオシアノ酸白金(II)、白金(II)ビス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオネート)、プロピオン酸白金(II)、酢酸白金(II)、ステアリン酸白金(II)、白金(II)-2-エチルヘキサノエート、白金(II)アセチルアセトネート、白金(II)ヘキサフルオロアセチルアセトネート、白金(II)テトラフルオロボレート、白金(II)チオスルフェート、白金(II)トリフルオロアセテート、白金(II)フタロシアニンテトラスルホン酸テラナトリウム塩、白金(II)メチル、白金(II)シクロペニタジエニル、白金(II)メチルシクロペニタジエニル、白金(II)エチルシクロペニタジエニル、白金(II)ペニタメチルシクロペニタジエニル、白金(II)2,3,7,8,12,13,17,18-オクタエチル-21H,23H-ポルフィン、白金(II)-5,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ポルフィン、白金(II)ビス(5-[4-(ジメチルアミノ)フェニル]イミノ]-8(5H)-キノリノン)、白金(II)2,11,20,29-テトラ-tert-ブチル-2,3-ナフタロシアニン、白金(II)2,9,16,23-テトラフェノキシ-29H,31H-フタロシアニン、白金(II)5,10,15,20-テトラキス(ペニタフルオロフェニル)-21H,23H-ポルフィン、およびそれらの1,4-ビス(ジフェニルホスフィン)ブタン-、1,3-ビス(ジフェニル-ホスフィノ)プロパン-、2-(2'-ジ-tert-ブチルホスフィン)ビフェニル-、アセトニトリル-、ベンゾニトリル-、エチレンジアミン-、クロロホルム-、1,2-ビス(フェニルスルフィニル)エタン-、1,3-ビス(2,6-ジイソプロピルフェニル)-イミダゾリデン)(3-クロロピリジル)-、2'-(ジメチルアミノ)-2-ビフェニルイル-、ジノルボルニルホスフィン-、2-(ジメチルアミノ-メチル)フェロセン-、アリル-、ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン-、(N-スクシンイミジル)ビス-(トリフェニルホスフィン)-、ジメチルフェニルホスフィン-、メチルジフェニル-ホスフィン-、1,10-フェナントロリン-、1,5-シクロオクタジエン-、N,N,N,N-テトラメチルエチレン-ジアミン-、トリフェニル-ホスフィン-、トリ-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(メシチル)イミダゾール-2-イリデン-、1,1-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン-、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン-、N-メチルイミダゾール-、2,2-ビピリジン-、(ビシクロ[2.2.1]-ヘプタ-2,5-ジエン)-、ビス(ジ-tert-ブチル(4-ジメチルアミノフェニル)ホスフィン)-、ビス(tert-ブチルイソシアニド)-、2-メトキシエチルエーテル-、エチレングリコールジメチルエーテル-、1,2-ジメトキシエタン-、ビス(1,3-ジアミノ-2-プロパノール)-、ビス(N,N-ジエチルエチレンジアミン)-、1,2-ジアミノシクロヘキサン-、ピリジン-、2,2':6',2''-ターピリジン-、ジエチルスルフィド-、エチレン-、アミン-錯体；塩化ロジウム(II)、臭化ロジウム(II)、ヨウ化ロジウム(II)、フッ化ロジウム(II)、水素化ロジウム(II)、酸化ロジウム(II)、過酸化ロジウム(II)、シアノ化ロジウム(II)、硫酸ロジウム(II)、硝酸ロジウム(II)、リン化ロジウム(II)、ホウ化ロジウム(II)、ロジウム(II)クロムオキシド、ロジウム(II)コバルトオキシド、ロジウム(II)カルボネートヒドロキシド、ロジウム(II)シクロヘキサンプチレート、水酸化ロジウム(II)、モリブデン酸ロジ 10 20 30 40 50

ウム(II)、オクタン酸ロジウム(II)、シュウ酸ロジウム(II)、過塩素酸ロジウム(II)、ロジウム(II)フタロシアニン、ロジウム(II)5,9,14,18,23,27,32,36-オクタブトキシ-2,3-ナフタロシアニン、スルファミン酸ロジウム(II)、過塩素酸ロジウム(II)、チオシアノ酸ロジウム(II)、ロジウム(II)ビス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオネート)、プロピオン酸ロジウム(II)、酢酸ロジウム(II)、ステアリン酸ロジウム(II)、ロジウム(II)-2-エチルヘキサノエート、ロジウム(II)アセチルアセトネート、ロジウム(II)ヘキサフルオロアセチルアセトネート、ロジウム(II)テトラフルオロボレート、ロジウム(II)チオスルフェート、ロジウム(II)トリフルオロアセテート、ロジウム(II)フタロシアニンテトラスルホン酸テトラナトリウム塩、ロジウム(II)メチル、ロジウム(II)シクロペニタジエニル、ロジウム(II)メチルシクロペニタジエニル、ロジウム(II)エチルシクロペニタジエニル、ロジウム(II)ペニタメチルシクロペニタジエニル、ロジウム(II)2,3,7,8,12,13,17,18-オクタエチル-21H,23H-ポルフィン、ロジウム(II)-5,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ポルフィン、ロジウム(II)ビス(5-[4-(ジメチルアミノ)フェニル]イミノ]-8(5H)-キノリノン)、ロジウム(II)2,11,20,29-テトラ-tert-ブチル-2,3-ナフタロシアニン、ロジウム(II)2,9,16,23-テトラフェノキシ-29H,31H-フタロシアニン、ロジウム(II)5,10,15,20-テトラキス(ペニタフルオロフェニル)-21H,23H-ポルフィン、およびそれらの1,4-ビス(ジフェニルホスフィン)ブタン-、1,3-ビス(ジフェニル-ホスフィノ)プロパン-、2-(2'-ジ-tert-ブチルホスフィン)ビフェニル-、アセトニトリル-、ベンゾニトリル-、エチレンジアミン-、クロロホルム-、1,2-ビス(フェニルスルフィニル)エタン-、1,3-ビス(2,6-ジイソプロピルフェニル)-イミダゾリデン)(3-クロロピリジル)-、2'-(ジメチルアミノ)-2-ビフェニルイル-、ジノルボルニルホスフィン-、2-(ジメチルアミノ-メチル)フェロセン-、アリル-、ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン-、(N-スクシンイミジル)ビス-(トリフェニルホスフィン)-、ジメチルフェニルホスフィン-、メチルジフェニル-ホスフィン-、1,10-フェナントロリン-、1,5-シクロオクタジエン-、N,N,N,N-テトラメチルエチレン-ジアミン-、トリフェニル-ホスフィン-、トリ-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(メシチル)イミダゾール-2-イリデン-、1,1-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン-、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン-、N-メチルイミダゾール-、2,2-ビピリジン-、(ビシクロ[2.2.1]-ヘプタ-2,5-ジエン)-、ビス(ジ-tert-ブチル(4-ジメチルアミノフェニル)ホスフィン)-、ビス(tert-ブチルイソシアニド)-、2-メトキシエチルエーテル-、エチレングリコールジメチルエーテル-、1,2-ジメトキシエタン-、ビス(1,3-ジアミノ-2-プロパノール)-、ビス(N,N-ジエチルエチレンジアミン)-、1,2-ジアミノシクロヘキサン-、ピリジン-、2,2':6',2'''-ターピリジン-、ジエチルスルフィド-、エチレン-、アミン-錯体；カリウムヘキサクロロ-パラデート(IV)、ナトリウムヘキサクロロ-パラデート(IV)、アンモニウムヘキサクロロ-パラデート(IV)、カリウムテトラクロロパラデート(II)、ナトリウムテトラクロロパラデート(II)、アンモニウムテトラクロロパラデート(II)、プロモ(トリ-tert-ブチルホスフィン)パラジウム(I)ダイマー、(2-メチル-アリル)パラジウム(II)クロリドダイマー、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0)、トリス(ジ-ベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)、テトラキス-(トリシクロヘキシルホスフィン)パラジウム(0)、ビス[1,2-ビス(ジフェニルホスフィン)エタン]-パラジウム(0)、ビス(3,5,3,5-

10

20

30

40

50

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 - t e r t - 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'', 3''' - ホスフィニジン - トリス(ベンゼンスルホナト) パラジウム(0) ノナナトリウム塩、1, 3 - ビス(2, 4, 6 - トリメチルフェニル) - イミダゾール - 2 - イリデン(1, 4 - ナフトキノン) 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 - ナフトキノン) パラジウム(0)、およびこれらのクロロホルム錯体;

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

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

クロロビス(エチレン) ロジウムダイマー、ヘキサロジウムヘキサデカカルボニル、クロロ(1, 5 - シクロオクタジエン) ロジウムダイマー、クロロ(ノルボマジエン) ダイマー - (Chloro(norbornadien) - rhodium Dimer)、クロロ(1, 5 - ヘキサジエン) ロジウムダイマーである。

### 【0052】

好ましくは、配位子は、次式(VII) :



[式中、R<sup>9</sup>基は、互いに独立して、水素、直鎖状、分枝状もしくは環状C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>アルキル、C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>アルキルアリール、C<sub>2</sub> - C<sub>20</sub>アルケニル、C<sub>2</sub> - C<sub>20</sub>アルキニル、C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>カルボキシレート、C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>アルコキシ、C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>アルケニルオキシ、C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>アルキニルオキシ、C<sub>2</sub> - C<sub>20</sub>アルコキシカルボニル、C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>アルキルチオ、C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>アルキルスルホニル、C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>アルキルスルフィニル、シリル及び / またはこれらの誘導体、及び / または少なくとも1つのR<sup>10</sup>によって置換されたフェニルまたは少なくとも1つのR<sup>10</sup>によって置換されたナフチルを表す。R<sup>10</sup>は、互いに独立して、水素、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、NH<sub>2</sub>、ニトロ、ヒドロキシ、シアノ、ホルミル、直鎖状、分枝状もしくは環状C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>アルキル、C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>アルコキシ、HN(C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>アルキル)、N(C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>アルキル)<sub>2</sub>、-CO<sub>2</sub> - (C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>アルキル)、-CON(C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>アルキル)<sub>2</sub>、-OCO(C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>アルキル)、NHC(O)(C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>アルキル)、C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>アシリル、-SO<sub>3</sub>M、-SO<sub>2</sub>N(R<sup>11</sup>)M、-CO<sub>2</sub>M、-PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>、-AsO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>、-SiO<sub>2</sub>M、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OM(M = H、Li、NaまたはK)を表し、この際、R<sup>11</sup>は、水素、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、直鎖状、分枝状もしくは環状C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>アルキル、C<sub>2</sub> - C<sub>20</sub>アルケニル、C<sub>2</sub> - C<sub>20</sub>アルキニル、C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>カルボキシ

10

20

30

40

50

レート、C<sub>1</sub> - C<sub>2</sub> 0 アルコキシ、C<sub>1</sub> - C<sub>2</sub> 0 アルケニルオキシ、C<sub>1</sub> - C<sub>2</sub> 0 アルキニルオキシ、C<sub>2</sub> - C<sub>2</sub> 0 アルコキシカルボニル、C<sub>1</sub> - C<sub>2</sub> 0 アルキルチオ、C<sub>1</sub> - C<sub>2</sub> 0 アルキルスルホニル、C<sub>1</sub> - C<sub>2</sub> 0 アルキルスルフィニル、シリル及び / またはこれらの誘導体、アリール、C<sub>1</sub> - C<sub>2</sub> 0 アリールアルキル、C<sub>1</sub> - C<sub>2</sub> 0 アルキルアリール、フェニル及び / またはビフェニルである ]

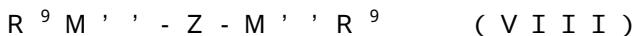
のホスフィン類である。好ましくは、R<sup>9</sup> 基は全て同一である。

【 0 0 5 3 】

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

0 0 5 4 ]

特に好ましくは、配位子は、一般式：



の二座配位子である。

( 0 0 5 5 )

この式中、 $M'$  は互いに独立して、 $N$ 、 $P$ 、 $A_s$  または  $S_b$  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。

【 0 0 5 6 】

各  $R^9$  基は、互い独立して、式 (VII) に記載の基を表す。好ましくは、 $R^9$  基は全て同一である。

【 0 0 5 7 】

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

【 0 0 5 8 】

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

【 0 0 5 9 】

好ましいZ基は、-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-OCH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-CH(n-Pr)-CH、及び-CH<sub>2</sub>-CH(n-Bu)-CH<sub>2</sub>-、置換されていないかもしくは置換された1,2-フェニル基、置換されていないかもしくは置換された1,1'-シクロヘキシル基、置換されていないかもしくは置換された1,1'-

もしくは1, 2-フェロセニル基、及び/または置換されていないかもしくは置換された2, 2'-(1, 1'-ビフェニル)基、置換されていないかもしくは置換された4, 5-キサンテン基、及び/または置換されていないかもしくは置換されたオキシジ-2, 1-フェニレン基である。

## 【0060】

適当な二座ホスフィン配位子(VIII)は、例えば、1, 2-ビス(ジメチルホスフィノ)エタン、1, 2-ビス(ジエチルホスフィノ)エタン、1, 2-ビス(ジプロピルホスフィノ)エタン、1, 2-ビス(ジイソプロピルホスフィノ)エタン、1, 2-ビス(ジブチルホスフィノ)エタン、1, 2-ビス(ジ-tert-ブチルホスフィノ)エタン、1, 2-ビス(ジシクロヘキシルホスフィノ)エタンおよび1, 2-ビス(ジフェニル-ホスフィノ)エタン；1, 3-ビス(ジシクロヘキシルホスフィノ)プロパン、1, 3-ビス(ジイソプロピルホスフィノ)プロパン、1, 3-ビス(ジ-tert-ブチルホスフィノ)プロパンおよび1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン；1, 4-ビス-(ジイソプロピルホスフィノ)ブタンおよび1, 4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン；1, 5-ビス(ジシクロヘキシルホスフィノ)ベンタン；1, 2-ビス(ジ-tert-ブチルホスフィノ)ベンゼン、1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)ベンゼン、1, 2-ビス(ジ-シクロヘキシルホスフィノ)ベンゼン、1, 2-ビス(ジシクロベンチルホスフィノ)ベンゼン、1, 3-ビス(ジ-tert-ブチルホスフィノ)ベンゼン、1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)ベンゼン、1, 3ビス(ジ-シクロヘキシルホスフィノ)ベンゼンおよび1, 3-ビス(ジシクロベンチルホスフィノ)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-イソプロピリデン-2, 3-ジヒドロキシ-1, 4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン、2, 2'-ビス(ジ-tert-ブチルホスフィノ)-1, 1'-ビフェニル、2, 2'-ビス(ジシクロヘキシルホスフィノ)-1, 1'-ビフェニル、2-(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]-4, 4', 7, 7'-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]-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]-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ックス[4]アレンのカリウム塩、ナトリウム塩およびアンモニウム塩である。

## 【0061】

加えて、式(VII)及び(VIII)の配位子は、R<sup>9</sup>基及び/または架橋基を介して、適当なポリマーまたは無機基材上に結合させることができる。

【0062】

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

【0063】

好ましくは、前記反応は、工程段階a)、b)、c)およびd)において、場合により、さらなる気体状成分(例えば窒素、酸素、アルゴン、二酸化炭素のような)を含む雰囲気下で実施され；温度は-20~340、特に20~180であり、そして、総圧は1~100barである。

10

【0064】

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

【0065】

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

【0066】

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

20

【0067】

好適な混合機は、例えば、錨型攪拌機、ブレード型攪拌機、MIG攪拌機、プロペラ型攪拌機、インペラ型攪拌機、タービン型攪拌機、クロス攪拌機、分散ディスク、キャビテーション(ガス化)攪拌機、ローターステーター混合機、静的混合機、ベンチュリノズルおよび/またはエアリフトポンプ(Mammut pumpen)である。

【0068】

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

30

【0069】

好ましくは、0.080~10kW/m<sup>3</sup>、好ましくは0.30~1.65kW/m<sup>3</sup>のエネルギー導入の下に、各反応体等の強力な混合が行われる。

【0070】

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

【0071】

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

40

【0072】

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

【0073】

多相系を使用する場合には、追加的に相間移動触媒を使用することができる。

【0074】

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

50

) が有利である。

【0075】

好適な溶媒は、水、アルコール類、例えばメタノール、エタノール、i - プロパノール、n - プロパノール、n - ブタノール、i - ブタノール、t - ブタノール、n - アミルアルコール、i - アミルアルコール、t - アミルアルコール、n - ヘキサノール、n - オクタノール、i - オクタノール、n - トリデカノール、ベンジルアルコールなどである。更に、グリコール類、例えば、エチレングリコール、1, 2 - プロパンジオール、1, 3 - プロパンジオール、1, 3 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオール、ジエチレングリコールなど；脂肪族炭化水素、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン及び石油エーテル、石油ベンジン、ケロシン、石油、パラフィン油など；芳香族炭化水素、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼンなど；

ハロゲン化炭化水素、例えばメチレンクロライド、クロロホルム、1, 2 - ジクロロエタン、クロロベンゼン、四塩化炭素、テトラブロモエチレンなど；脂肪環式炭化水素、例えばシクロペンタン、シクロヘキサン及びメチルシクロヘキサンなど；エーテル、例えばアニソール（メチルフェニルエーテル）、t - ブチルメチルエーテル、ジベンジルエーテル、ジエチルエーテル、ジオキサン、ジフェニルエーテル、メチルビニルエーテル、テトラヒドロフラン、トリイソプロピルエーテルなど；グリコールエーテル、例えばジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル（ジグリム）、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、1, 2 - ジメトキシ - エタン（DMEモノグリム）、エチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル（トリグリム）、トリエチレングリコールモノメチルエーテルなど；ケトン、例えばアセトン、ジイソブチルケトン、メチル - n - プロピルケトン；メチルエチルケトン、メチル - i - ブチルケトンなど；エステル、例えばギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n - プロピル及び酢酸n - ブチルなど；カルボン酸、例えばギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸などである（これらの化合物を単独または組み合わせて）。

【0076】

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

【0077】

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

【0078】

好ましくは、オレフィン（IV）のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は同一であるかまたは異なっており、互いに独立してH、メチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、イソブチル、tert - ブチルおよび/またはフェニルを表す。

【0079】

好ましくは、以下のような官能化オレフィンも使用される：アリルイソチオシアネート、アリルメタクリレート、2 - アリルフェノール、N - アリルチオ尿素、2 - (アリルチオ) - 2 - チアゾリン、アリルトリメチルシラン、酢酸アリル、アセト酢酸アリル、アリルアルコール、アリルアミン、アリルベンゼン、シアノ化アリル、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。

【0080】

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

10

20

30

40

50

## 【0081】

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。

## 【0082】

好ましくは、反応は、1:1~1:0.00000001、特に好ましくは1:0.01~1:0.000001のホスフィン酸-触媒のモル比で行われる。

## 【0083】

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。

## 【0084】

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

## 【0085】

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

## 【0086】

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

## 【0087】

助剤1は、好ましくは、水、および/または金属捕捉剤の群の少なくとも1種である。好ましくは、金属捕捉剤は、金属酸化物、例えば酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、二酸化チタン、二酸化ジルコニアム、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、セライト(Celite(登録商標))、珪藻土；金属炭酸塩類、例えば炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム；金属硫酸塩類、例えば硫酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸ストロンチウム；金属リン酸塩類、例えばリン酸アルミニウム、リン酸バナジウム、金属炭化物類、例えば炭化ケイ素；金属アルミニン酸塩類、例えばアルミニン酸カルシウム；金属ケイ酸塩類、例えばケイ酸アルミニウム、チョーク類、ゼオライト類、ペントナイト、モンモリロナイト、ヘクトライト；官能化されたケイ酸塩、官能化されたシリカゲル、例えばSiliaBond(登録商標)、Quadrasil(商標)、官能化されたポリシロキサン、例えばDelenoxan(登録商標)；金属窒化物類、炭、活性炭、ムライト、ボーキサイト、アンチモナイト、シェーライト、ペロブスカイト、ハイドロタルサイト、官能化されたもしくは官能化されていないセルロース、キトサン、ケラチン、ヘテロポリアニオン、イオン交換体、例えばAmberlite(商標)、Amberje(商標)、Ambersep(商標)、Dowex(登録商標)、Lewatit(登録商標)、ScavNet(登録商標)；官能化されたポリマー、例えばChellex(登録商標)、Quadrapure(商標)、Smopex(登録商標)、PolyOrgs(登録商標)；ポリマー結合型ホスファン類、ホスファンオキシド類、ホスフィネート類、ホスホネート類、ホスフェート類、アミン類、アンモニウム塩、アミド類、チオアミド類、尿素類、チオ尿素類、トリアジン類、イミダゾール類、ピラゾール類、ピリジン類、ピリミジン類、ピラジン類、チオール類、チオールエーテル類、チオールエステル類、アルコール類、アルコキシド類、エーテル、エステル、カルボン酸類、アセテート類、アセタール類、ペプチド類、ヘタレン類(Hetarene)、ポリエチレンイミン/二酸化ケイ素、および/またはデンドリマー類である。

## 【0088】

好ましくは、助剤1は、助剤1に基づいて0.1~40重量%濃度の金属負荷量に相当する量で加えられる。

## 【0089】

10

20

30

40

50

好ましくは、助剤 1 は 20 ~ 90 の温度で使用される。

【0090】

好ましくは、助剤 1 の滞留時間は 0.5 ~ 360 分間である。

【0091】

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

【0092】

モノアミノ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) の、対応するエステルへのエステル化は、例えば、共沸蒸留により生成水を除去しながら高沸点アルコールと反応させることにより、あるいはエポキシド類 (アルキレンオキシド) と反応させることにより、達成することができる。

10

【0093】

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

【0094】

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。メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、 $n$ -ブタノール、2-ブタノール、*tert*-ブタノール、アミルアルコールおよび / またはヘキサノールが特に好ましい。

20

【0095】

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、グリセロール、トリスヒドロキシメチルエタン、トリスヒドロキシメチルプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニトール、-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。

【0096】

30

$M - OH$  および  $M' - OH$  としては、一価もしくは多価の、 $C_1 \sim C_{18}$  の炭素鎖長を有する不飽和アルコール、例えば  $n$ -ブテン-2-オール-1、1,4-ブテンジオールおよびアリルアルコールもまた好適である。

【0097】

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

40

【0098】

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

【0099】

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

50

びポリ - 1 , 2 - プロピレングリコールが好ましい。

【 0 1 0 0 】

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

【 0 1 0 1 】

M - OH および M' - OH としては、アルキレンオキシドとアンモニア、第一級もしくは第二級アミン、硫化水素、メルカプタン、リンの酸素酸および C<sub>2</sub> - C<sub>6</sub> - ジカルボン酸との反応生成物もまた使用可能である。エチレンオキシドと窒素化合物との好適な反応生成物は、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、n - ブチル - ジエタノールアミン、n - ドデシル - ジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、n - ブチル - メチル - エタノールアミン、ジ - n - ブチル - エタノールアミン、n - ドデシルメチル - エタノールアミン、テトラヒドロキシエチル - エチレンジアミンまたはペントヒドロキシエチル - ジエチレントリアミンである。

【 0 1 0 2 】

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 - プテンである。

【 0 1 0 3 】

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

【 0 1 0 4 】

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

【 0 1 0 5 】

好ましくは、0 . 0 1 ~ 1 0 0 b a r の使用されるアルコール M - OH 、 M' - OH およびアルキレンオキシドの分圧下で、特に好ましくは0 . 1 ~ 1 0 b a r のアルコールの分圧下で行われる。

【 0 1 0 6 】

好ましくは、反応は - 2 0 ~ 3 4 0 の温度で行われ、特に好ましくは 2 0 ~ 1 8 0 の温度で行われる。

【 0 1 0 7 】

好ましくは、反応は 1 ~ 1 0 0 b a r の総圧下に行われる。

【 0 1 0 8 】

好ましくは、反応は、1 0 , 0 0 0 : 1 ~ 0 . 0 0 1 : 1 の、アルコール - またはアルキレンオキシド成分の、ホスフィン酸源 (I) もしくはアルキル亜ホスホン酸 (II) もしくはモノ官能化ジアルキルホスフィン酸 (VI) もしくはモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸 (III) に対するモル比、特に好ましくは 1 , 0 0 0 : 1 ~ 0 . 0 1 : 1 のモル比で行われる。

【 0 1 0 9 】

好ましくは、反応は、1 : 1 0 , 0 0 0 ~ 1 : 0 の、ホスフィン酸源 (I) もしくはアルキル亜ホスホン酸 (II) もしくはモノ官能化ジアルキルホスフィン酸 (VI) もしくはモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸 (III) の溶媒に対するモル比、特に好ましくは 1 : 5 0 ~ 1 : 1 のホスフィン酸 - 溶媒モル比で行われる。

【 0 1 1 0 】

工程段階 b ) に使用されるような特に好ましい触媒 B は、ペルオキソ化合物、例えばペ

10

20

30

40

50

ルオキソ一硫酸、一過硫酸カリウム(ペルオキソ一硫酸カリウム)、Caroat(商標)、Oxon e(商標)、ペルオキソニ硫酸、過硫酸カリウム(ペルオキソニ硫酸化リウム)、過硫酸ナトリウム(ペルオキソニ硫酸ナトリウム)、過硫酸アンモニウム(ペルオキソニ硫酸アンモニウム)である。

## 【0111】

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ができる化合物、例えば、過酸化ナトリウム、過酸化ナトリウム水和物、過酸化リチウム、過酸化リチウム水和物、過酸化カルシウム、過酸化ストロンチウム、過酸化バリウム、過酸化マグネシウム、過酸化亜鉛、超酸化カリウム、超酸化カリウム水和物、ペルオキソホウ酸カリウム水和物、ペルオキソホウ酸ストロンチウム、ペルオキソホウ酸カルシウム、ペルオキソホウ酸バリウム、ペルオキソホウ酸ストロンチウム、ペルオキソホウ酸カリウム、ペルオキソーリン酸、ペルオキソニリン酸、ペルオキソニリン酸カリウム、ペルオキソニリン酸アンモニウム、ペルオキソニリン酸カリウムアンモニウム(複塩)、炭酸ナトリウム過酸化水素化物、尿素過酸化水素化物、シウ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ソリン酸アンモニウム水和物、フッ化カリウム過酸化水素化物、フッ化カリウム三過酸化水素化物、フッ化カリウム二過酸化水素化物、ピロリン酸ナトリウム二過酸化水素化物、酢酸カリウム過酸化水素化物、リン酸ナトリウム過酸化水素化物、ケイ酸ナトリウム過酸化水素化物である。

## 【0112】

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

## 【0113】

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-Bielestertitz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-メチルプロピオニアミド]、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-プロピオニアミド)、VAm-1112,2'-アゾビス(N-シクロヘキシル-2-メチルプロピオニアミド)、VA-046B2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパンニ硫酸二水和物、VA-0572,2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオニアミジン]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]プロピオニアミド、VA-0852,2'-アゾビス{2-メチル-N-[2-(1-ヒドロキシブチル)プロピオニアミド}、VA-0862,2'-アゾビス[2-メチル-N-(

10

20

30

40

50

2 - ヒドロキシエチル) - プロピオンアミド] が特に好ましい。

【0114】

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

【0115】

好ましい触媒 B はまた、金属、金属水素化物およびアルカリ金属アルコキシド、例えばリチウム、水素化リチウム、水素化リチウムアルミニウム、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ビルアミド、ナトリウム、水素化ナトリウム、水素化ホウ素ナトリウム、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシドまたはナトリウムブトキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシドまたはカリウムブトキシドである。

【0116】

好ましくは、触媒 B は、そのときどきのアクリロニトリル( V )を基準として 0.05 ~ 5 mol % の量で使用される。

【0117】

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

【0118】

好適な溶媒は、先に工程段階 a ) で使用されたような溶媒である。

【0119】

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

【0120】

好ましくは、アルキル亜ホスホン酸( II )とアクリロニトリル( V )との反応は、0 ~ 250 、特に好ましくは 20 ~ 200 、特に 50 ~ 150 の温度で行われる。

【0121】

好ましくはアクリロニトリル( 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 % の溶媒成分およびアクリロニトリル( V )からなる。

【0122】

好ましくは、アクリロニトリル( V )を添加する間の反応は、1 ~ 20 bar の圧力で行われる。

【0123】

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

【0124】

この方法のさらなる実施態様では、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および / 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。

【0125】

さらに本発明の対象は、段階 b ) においてアルキル亜ホスホン酸エステル( II )を金属アルコラート(触媒 B )の存在下でアクリロニトリル( 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って、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、場合により溶剤として金属アルコラートに対応する

10

20

30

40

50

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)、アクリロニトリル(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)とアクリロニトリル(V)とのモル比が約1:0.9～2であり、アルキル亜ホスホン酸エステル(II)を基準とする金属アルコラートの量が、約0.1～5mol%であること；および

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。

10

#### 【0126】

本発明の好ましい実施態様は、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)、アクリロニトリル(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)とアクリロニトリル(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を、アクリロニトリル(V)と別々に反応器に導入する、

方式で行うことができる。

20

#### 【0127】

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。

#### 【0128】

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。

#### 【0129】

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)とアクリロニトリル(V)とのモル比が1:1～1:1.3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1～5mol%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)1molあたり0.1～1000molであることがある。

30

#### 【0130】

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。

#### 【0131】

段階c)で記載された反応は、還元剤による選択的水素化により、あるいは触媒Cおよび場合によりアミンおよびプロモーターの存在下において水素を用いて触媒的に、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り達成される。

40

#### 【0132】

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、水素化アルミニウムおよび水素化アルミニウム金属である。例えば、好ましい還元剤は、デカボラン、ジボラン、ジイソブチルアルミニウム水素化物、ジメチルスルファイドボラン、ジメチルスルファイドボラン、水素化銅、水素化リチウムアルミニウム、ナトリウム-ビス(2-メトキシエトキシ)アルミニウム水素化物、水素化ナトリウムホウ素、水素化ナトリウムトリエトキシホウ素、水素化ニッケルホウ素、水素化トリブチルスズ、水素化スズである。

50

## 【0133】

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

## 【0134】

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/またはプロモーターの存在下で、水素を用いて行われる。

## 【0135】

モノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸誘導体(III)を得るためのモノ官能化ジアルキルホスフィン酸誘導体(VI)と水素および場合によりプロモーターとの反応のための工程段階c)に使用されるような触媒Cは、好ましくは触媒Aであることができる。  
10

## 【0136】

触媒Aで列挙された配位子に加えて、以下の化合物もまた使用することができる：

ジフェニル-p-、-m-もしくは-o-トリルホスファイト、ジ-p-、-m-もしくは-o-トリルフェニルホスファイト、m-トリル-o-トリル-p-トリルホスファイト、o-トリル-p-もしくは-m-トリルフェニルホスファイト、ジ-p-トリル-m-もしくは-o-トリルホスファイト、ジ-m-トリル-p-もしくは-o-トリルホスファイト、トリ-m-、-p-もしくは-o-トリルホスファイト、ジ-o-トリル-m-もしくは-p-トリルホスファイト；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-ネオ-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-t-er-t-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(t-er-t-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-、トリオクタデシリル-、トリメチロールプロパン-、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ホスファイト；(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(dioxaaphosphocin)-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,11bR)-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,11bR)-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,11bS)-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、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；ジメチルフェニル-、ジエチルメチル-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ホナイト；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ホスフィナイト。  
20  
30  
40

## 【0137】

触媒Aで列挙された二座配位子に加えて、以下の化合物もまた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-ter-  
50

t - プチルアダマンチルホスフィノ - メチル) ベンゼン、1 , 2 - ビス(1 - アダマンチル t e r t - プチル - ホスフィノメチル) ベンゼン、1 - (ジ - t e r t プチルホスフィノ - 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 - t e r t - プ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 - 10 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 - t e r t - プチル - 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 - t e r t - プチル - 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 - t e r t - プチル - 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 ' - ビナフチル、2 , 2 ' - ビス(ジ - o - メチルフェノキシホスフィン) - 1 , 1 ' - ビナフチル、2 , 2 ' - ビス(ジ - p - メチルフェノキシ - ホスフィン) - 1 , 1 ' - ビナフチル、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 ' - ビナフチル、(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 - 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 - (t e r t - プトキシカルボニル) - (2 S , 4 S ) - 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 - (t e r t - プトキシカルボニル) - 4 - (ジフェニルホスフィノ) メチル] - 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 - (t e r t - プトキシカルボニル) - (2 S , 4 S ) - 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、B I N A P H O S 、ケリファイト(K e l l i p h i t ) 40 、キラファイト(C h i r a p h i t ) 、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 - トランスジアルキルホスホラン) 、ビス(2 , 4 - トランス - 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 , 4 - ビス(フェノキシ - ホスフィン) プタ 50

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。

【0138】

好ましくは、触媒Cの割合は、使用されるモノ官能化ジアルキルホスフィン酸(VI)を基準として、0.00001~20モル%、特に好ましくは0.0001~10モル%である。

【0139】

好ましくは、水素化反応はアミンの存在下で行われる。

【0140】

好ましいアミンは、アンモニア、モノアミン類、ジアミン類、高級アミン類、およびモノアミ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である。

【0141】

好ましくはモノアミン類は、例えば式 $R' - NH_2$  ( $R'$ は直鎖状もしくは分岐状の $C_{1-20}$ -アルキルである)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-エチルヘキシリアミンが好ましい。

【0142】

好ましいジアミン類は、式 $H_2N - R'' - NH_2$  ( $R''$ は直鎖状もしくは分岐状の $C_{1-20}$ -アルキルである)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。

【0143】

アンモニアをアミンとして使用する場合、アンモニアの分圧は好ましくは0.01~100bar、特に好ましくは0.05~50bar、特に0.1~20barである。

【0144】

好ましくは、反応混合物におけるアンモニアの濃度は、1~30重量%、特に好ましくは5~25重量%である。

【0145】

好ましくは、反応混合物におけるモノアミンおよび/またはジアミンの濃度は、1~80重量%、特に好ましくは5~60重量%である。

【0146】

好ましくは、水素化反応はプロモーター(Pro-motors)の存在下で実施され、プロモーターとしては、アルカリ-およびアルカリ土類金属水酸化物および-アルコレートが好ましい。好ましいプロモーターの例は、 $NaOH$ 、 $KOH$ 、 $Mg(OH)_2$ 、 $Ca(OH)_2$ 、 $Ba(OH)_2$ 、およびナトリウム-もしくはカリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、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。

【0147】

プロモーターの触媒に対する比は、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。

【0148】

好ましくは、最初に少なくとも一部のプロモーターを、そして第二にアミンを、触媒および/または触媒を含む溶液/懸濁液に加える。好ましくは、少なくとも10重量%、好ましくは20重量%、特に好ましくは50重量%のプロモーターを最初に添加する。

【0149】

特に好ましくは、100重量%のプロモーターを添加する。

【0150】

特に好ましくは、遷移金属はゼロ価状態で添加される。

【0151】

好ましくは、不均一系として機能する触媒は、反応中に、懸濁体としてまたは固形の相

10

20

30

40

50

に結合して機能する。

【0152】

好ましくは、反応は溶媒において一相系として均一系もしくは不均一混合物においておよび／または気相において行われる。

【0153】

好適な溶媒は、上記のような工程段階a)で使用される溶媒である。

【0154】

好ましくは、反応は、1:10, 000~1:0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。

10

【0155】

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

【0156】

好ましくは、反応時間は0.1~20時間である。

【0157】

好ましくは、反応は水素および／または溶媒の分圧下で行われる。

【0158】

本発明の方法の工程段階は、好ましくは、0.1~100bar、特に好ましくは0.5~50bar、特に1~20barの水素の分圧下で行われる。

20

【0159】

本発明の方法の工程段階は、好ましくは、0.1~150bar、特に好ましくは0.5~70bar、特に1~30barの絶対圧力下で行われる。

【0160】

本発明の水素化は、液相中で、気相中でまたは超臨界相中で実施することができる。その際、触媒は、液体の場合に均一系もしくは懸濁液として使用され、気相もしくは超臨界操作の間には、固定床配列が有利である。

【0161】

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

30

【0162】

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

【0163】

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

【0164】

好ましくは、工程段階d)における反応は、水性媒体において行われる。

【0165】

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

40

【0166】

その際、反応は、8対1~1対3(4価の金属イオンまたは安定な4価の酸化状態を有する金属に関して)の、6対1~1対3(3価の金属イオンまたは安定な3価の酸化状態を有する金属に関して)の、4対1~1対3(2価の金属イオンまたは安定な2価の酸化状態を有する金属に関して)の、および3対1~1対4(1価の金属イオンまたは安定な1価の酸化状態を有する金属に関して)の、モノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸/

50

- エステル / - 塩 ( I I I ) と金属とのモル比で行われる。

【 0 1 6 7 】

好ましくは、工程段階 c ) において得られるモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸エステル / - 塩 ( I I I ) を、対応するジアルキルホスフィン酸に転化し、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アミノ官能化ジアルキルホスフィン酸塩 ( I I I ) を得る。

【 0 1 6 8 】

好ましくは、工程段階 c ) で得られるモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸 / - エステル ( I I I ) を、ジアルキルホスフィン酸アルカリ塩に転化し、工程段階 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アミノ官能化ジアルキルホスフィン酸塩 ( I I I ) を得る。

10

【 0 1 6 9 】

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

20

【 0 1 7 0 】

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

【 0 1 7 1 】

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

30

【 0 1 7 2 】

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

40

【 0 1 7 3 】

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

50

## 【0174】

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

## 【0175】

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

## 【0176】

モノ-、ジ-、オリゴ-、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、カブリル酸亜鉛、オレイン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、シウ酸亜鉛、酒石酸亜鉛、クエン酸亜鉛、安息香酸亜鉛、サリチル酸亜鉛、乳酸亜鉛、アクリル酸亜鉛、マレイン酸亜鉛、コハク酸亜鉛、アミノ酸（グリシン）の塩、酸性ヒドロキシ官能基の塩（亜鉛フェノレート等）、亜鉛-p-フェノールスルホネート、-アセチルアセトネート、-スタネート、-ジメチルジチオカルバメート、-トリフルオロメタンスルホネートもまた好適である。

## 【0177】

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

## 【0178】

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

## 【0179】

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

## 【0180】

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

## 【0181】

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%のモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸塩の固体含有量で行われる。

## 【0182】

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

## 【0183】

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の圧力下で行われる。

## 【0184】

好ましくは、工程段階d）における反応は、1\*10<sup>-7</sup>~1000 hの反応時間の間行われる。

## 【0185】

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

10

20

30

40

50

## 【0186】

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

## 【0187】

好ましい溶媒は、工程段階a)で挙げられた溶媒である。

## 【0188】

好ましくは、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)により与えられた溶媒系である。

## 【0189】

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

10

## 【0190】

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

## 【0191】

本方法のさらなる実施態様において、工程段階c)後に得られた生成物混合物を後処理し、その後、工程段階c)後に得られたモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸および/またはその塩もしくはエステル(III)を工程段階d)において金属化合物と反応させる。

## 【0192】

20

好ましくは、工程段階c)後の生成物混合物は、モノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸および/またはその塩もしくはエステル(III)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。

## 【0193】

好ましくは、金属Mg、Ca、Al、Zn、Ti、Sn、Zr、CeまたはFeのモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸塩(III)は適宜、0.01~10重量%、好ましくは0.1~1重量%の残存湿度; 0.1~2000μm、好ましくは10~500μmの平均粒度、80~800g/l、好ましくは200~700g/lのかさ密度、0.5~1.0、好ましくは1~5のPfengle流動性を有する。

## 【0194】

30

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

## 【0195】

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

## 【0196】

好適な溶媒は、上記のような工程段階a)で使用される溶媒である。

## 【0197】

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

40

## 【0198】

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

## 【0199】

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

## 【0200】

50

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

【0201】

特に好ましくは、上記成形体、成形フィルム、成形フィラメントおよび成形繊維は、請求項1～12のいずれか1つに従って製造された5～30重量%のモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸/-エステル/-塩、5～90重量%のポリマーまたはその混合物、5～40重量%の添加剤、および5～40重量%のフィラーを含み、上記成分の合計は常に100重量%である。

【0202】

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

【0203】

好ましくは、0.1～90重量%の低ハロゲンモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸、-エステルおよび-塩(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類を含む難燃剤が好ましい。

【0204】

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

【0205】

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

【0206】

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

【0207】

好適なポリエステルは、特に、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート(Celanex(登録商標)2500、Celanex(登録商標)2002、Celanese社製；Ultradur(登録商標)、BASF社製)、ポリ-1,4-ジメチロールシクロヘキサンテレフタレート、ポリヒドロキシベンゾエート、およびヒドロキシル末端基を有するポリエーテルから誘導されるブロックポリエーテルエステル；さらに、ポリカーボネットもしくはMBS(メチルメタクリレート-ブタジエン-スチレン)で変性されたポリエステルである。

【0208】

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

【0209】

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

10

20

30

40

50

## 【0210】

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

## 【0211】

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

## 【0212】

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

## 【0213】

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

## 【0214】

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

## 【0215】

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

## 【0216】

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

## 【0217】

好適なポリスチレン類は、ポリスチレン、ポリ-(p-メチルスチレン)及び/またはポリ(アルファ-メチルスチレン)である。

## 【0218】

好ましくは、上記好適なポリスチレン類は、スチレンまたはアルファ-メチルスチレンとジエンまたはアクリル酸誘導体とのコポリマー、例えばスチレン-ブタジエン、スチレン-アクリロニトリル、スチレン-アルキルメタクリレート、スチレン-ブタジエン-アルキルアクリレート及び-メタクリレート、スチレン-無水マレイン酸、スチレン-アクリロニトリル-メチルアクリレート；スチレンコポリマーと他のポリマー（例えばポリアクリレート、ジエンポリマーまたはエチレン-プロピレン-ジエンターポリマー）からなる高い耐衝撃性の混合物； ならびにスチレンのブロックコポリマー、例えばスチレン-ブタジエン-スチレン、スチレン-イソブレン-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。

## 【0219】

好ましくは、好適なポリスチレン類はまた、スチレンまたはアルファ-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上にスチレンがグラフトしたポリマー、ポリブタジエン-スチレンコポリマーまたはポリブタジエン-アクリロニトリルコポリマー上にスチレンがグラフトしたポリマー、ポリブタジエン上にスチレン及びアクリロニトリル（またはメタクリロニトリル）がグラフトしたポリマー；ポリブタジエン上にスチレン、アクリロニトリルおよびメチルメタクリレートがグラフトしたポリマー；ポリブタジエン上にスチレンおよび無水マレイン酸がグラフトしたポリマー；ポリブタジエン上にスチレン、アクリロニトリルおよび無水マレイン酸もしくはマレイン酸イミドがグラフトしたポリマー；ポリブタジエン上にスチレンおよびマレイン酸イミドがグラフトしたポリマー、ポリブタジエン上にスチレンおよびアルキルアクリレートまたはアルキルメタクリレートがグラフトしたポリマー、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー上にスチレンおよびアクリロニトリルがグラフトしたポリマー、ポリアルキルアクリレート上またはポリアルキルメタクリレート上にスチレンおよびアクリロニトリルがグラフトしたポリマー、

10

20

30

40

50

アクリレート - ブタジエンコポリマー上にスチレンおよびアクリロニトリルがグラフトしたポリマー、ならびにこれらの混合物、例えばいわゆる A B S ポリマー、M B S ポリマー、A S A ポリマーまたはA E S ポリマーとして知られるものである。

【 0 2 2 0 】

好ましくは、上記ポリマーは、ジアミンおよびジカルボン酸からおよび / またはアミノカルボン酸またはその対応するラクタムから誘導されるポリアミドおよびコポリアミド、例えばポリアミド 2 , 1 2 、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 , 1 0 、ポリアミド 6 , 1 2 、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 1 0 , 9 、ポリアミド 1 0 , 1 0 、ポリアミド 1 1 、ポリアミド 1 2 等である。このようなポリアミドは、例えばN y l o n (登録商標)、Du P o n t 社; U l t r a m i d (登録商標)、B A S F 社; A k u l o n (登録商標) K 1 2 2 、D S M 社; Z y t e l (登録商標) 7 3 0 1 、Du P o n t 社; D u r e t h a n (登録商標) B 2 9 、B a y e r 社; 10 およびG r i l l a m i d (登録商標)、E m s C h e m i e 社という商品名で知られている。

【 0 2 2 1 】

m - キシレン、ジアミンおよびアジピン酸を原料とする芳香族ポリアミド；ヘキサメチレンジアミンおよびイソ - および / またはテレフタル酸および場合によっては変性剤としてのエラストマーから製造されるポリアミド、例えばポリ - 2 , 4 , 4 - トリメチルヘキサメチレンテレフタルアミドまたはポリ - m - フェニレンイソフタルアミド、上記のポリアミドとポリオレフィン、オレフィンコポリマー、アイオノマーまたは化学的に結合もしくはグラフトしたエラストマーとのブロックコポリマー、あるいは上記ポリアミドとポリエーテル、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールまたはポリテトラメチレングリコールとのブロックコポリマーもまた好適である。さらに、E P D M またはA B S で変性したポリアミドまたはコポリアミド；ならびに加工中に縮合するポリアミド“R I M ポリアミドシステム”も好適である。

【 0 2 2 2 】

請求項 1 ~ 1 2 のいずれか 1 つまたはそれ以上に従って製造されるモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸 / - エステル / - 塩は、好ましくは、ポリマー成形体の製造のためにさらに使用される成形材料として使用される。

【 0 2 2 3 】

特に好ましくは、難燃性成形材料は、請求項 1 ~ 1 2 のいずれか 1 つまたはそれ以上に従って製造される 5 ~ 3 0 重量 % のモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸、 - 塩もしくは - エステル、5 ~ 9 0 重量 % のポリマーもしくはポリマー混合物、5 ~ 4 0 重量 % の添加剤、および 5 ~ 4 0 重量 % のフィラーを含み、その際、各成分の合計は 1 0 0 重量 % である。

【 0 2 2 4 】

本発明はまた、請求項 1 ~ 1 2 のいずれか 1 つまたはそれ以上に従って製造されるモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸、 - 塩もしくは - エステルが含まれる難燃剤に関する。

【 0 2 2 5 】

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

【 0 2 2 6 】

以下の実施例により本発明を説明する。

【 実施例 】

【 0 2 2 7 】

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

10

20

30

40

50

難燃剤系成分を、ポリマーペレットおよび場合によっては添加剤と混合し、そして二軸スクリュー押出機 (Leisstritz LSM (登録商標) 30/34) に、230~260 (PBT-GV) または260~280 (PA66-GV) の温度で加える。均一化されたポリマーストランドを引き抜き、水浴中で冷却し、次いでペレット化した。

## 【0228】

十分に乾燥した後、得られた成形材料を、射出成形機 (Aarburg Allrounder) で、240~270 (PBT-GV) または260~290 (PA66-GV) の溶融温度で加工して試験片を得た。UL94試験 (アンダーライターズ・ラボラトリーズ) に基づいて試験片を難燃性について試験、クラス付けした。

## 【0229】

UL94 (アンダーライターズ・ラボラトリーズ) 耐火クラスを、厚さ1.5mmの試験片を用いて、各々の混合物から得た試験片について求めた。

## 【0230】

UL94とは以下の耐火クラスである：

V-0：残炎時間が10秒以下、10回接炎した場合の全残炎時間が50秒以下、燃焼滴下物無し、試験片の燃え尽き無し、接炎終了後の試験片の残燼時間が30秒以下。

V-1：接炎終了後の残炎時間が30秒以下、10回接炎した際の全残炎時間が250秒以下、接炎終了後の試験片の残燼時間が60秒以下、他の基準はV-0と同じ。

V-2：綿指示材が燃焼滴下物によって着火する。他の基準はV-1と同じ。

分類不能 (unc)：耐火クラスV-2を満たさない。

## 【0231】

いくつかの試験片について、さらにLOI値を測定した。LOI値 (限界酸素指数) は、ISO4589に従って測定する。ISO4589によると、LOIは、酸素および窒素の混合物においてプラスチックの燃焼をかろうじて支持する、最も低い酸素濃度 (容積%) に相当する。LOIが高いほど、試験材料はより難燃性になる。

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

## 使用される化学物質および略語

VE水：完全脱イオン水

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

THF：テトラヒドロフラン

Wakovo 65：2,2'-アゾビス(2,4-ジメチル-バレロニトリル)、(WAKO Chemicals GmbH)

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

## 【0232】

## &lt;実施例1&gt;

室温下に、攪拌機および強力冷却器を備えた三首フラスコ中に脱気した188gの水を仕込み、そして窒素下で0.2mgの硫酸パラジウム (II) および2.3mgのトリス (3-スルホフェニル) ホスフィン三ナトリウム塩を加えて攪拌し、その後、66gの水における66gのホスフィン酸を添加する。反応溶液を21のビュッヒ反応器に移し、攪拌下および加圧下でエチレンを加え、80℃に加熱する。28gのエチレンが吸収された後に冷却し、そして遊離のエチレンを抜く。反応混合物から、ロータリーエバポレーターで溶媒を除去する。残渣を100gのVE水と混合してろ過し、そしてろ液をトルエンで抽出し、その後溶媒を除去し、生成したエチル亜ホスホン酸を回収する。92g (理論値の98%) のエチル亜ホスホン酸が得られる。

10

20

30

40

50

## 【0233】

## &lt;実施例2&gt;

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

## 【0234】

10

## &lt;実施例3&gt;

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

## 【0235】

20

## &lt;実施例4&gt;

ガス導入管、温度計、強力攪拌機および還流冷却器を備えた500mlの五首フラスコ中に、ガス燃焼とともに、94 g(1 mol)のエチル亜ホスホン酸(実施例1で製造された)を仕込む。室温でエチレンオキシドを導入する。冷却しながら、反応温度を70に調節し、さらに1時間80で反応させる。エチレンオキシドの吸収は65.7 gである。生成物の酸価は1 mg KOH/g未満である。収量:無色透明の生成物として129 g(理論値の94%)の(エチル亜ホスホン酸-2-ヒドロキシエチルエステル)。

## 【0236】

## &lt;実施例5&gt;

564 g(6 mol)のエチル亜ホスホン酸(実施例1におけるように製造した)を860 gの水に溶解し、温度計、還流冷却器、強力攪拌機および滴下漏斗を備えた5 lの五首フラスコ中に仕込む。反応混合物を100に加熱した後、常圧下で371 g(7 mol)のアクリロニトリルおよび500 gの5%ペルオキソ二硫酸ナトリウム溶液(アクリロニトリルを基準として1.5 mol%)を滴加する。引き続き、水を留去し、残渣をTHFに取り、抽出し、そしてろ過する。ろ液の溶媒を減圧下で除去する。732 g(理論値の83%)のエチル-(2-シアノエチル)-ホスフィン酸が油状物として得られる。

30

## 【0237】

## &lt;実施例6&gt;

94 g(1 mol)のエチル亜ホスホン酸(実施例1におけるように製造した)および67 g(1 mol)のメタクリロニトリルを、攪拌機、還流冷却器、温度計および窒素吸入口を備えた四首丸底フラスコ中に仕込み、加熱する。1時間内に、約100において、98.4 gの5%AINの酢酸溶液を滴加する。その後、溶媒を減圧蒸留した。117 g(理論値の80%)のエチル-(2-シアノ-2-メチルエチル)-ホスフィン酸が得られた。

40

## 【0238】

## &lt;実施例7&gt;

150 g(1 mol)のエチル亜ホスホン酸ブチルエステル(実施例2におけるように製造した)および217 gトルエンにおける64 g(1.2 mol)のアクリロニトリルを、約100に加熱する。攪拌下で、トルエンにおけるWako V65の10%溶液124 gを計り入れる。溶媒を減圧蒸留する。171 g(理論値の84%)のエチル-(2-シアノエチル)-ホスフィン酸ブチルエステルが得られる。

50

## 【0239】

## &lt;実施例8&gt;

温度計、還流冷却器、強力攪拌機および滴下漏斗を備えた11五首フラスコ中に、447 g (3 mol) のエチル亜ホスホン酸ブチルエステル(実施例2におけるように製造した)および159 g (3 mol) のアクリロニトリルを仕込む。攪拌下、15 ml のナトリウムブトキシド(ブタノール中30%)を、最大120 の反応温度が達成されるような速度で滴加する。そのようにして得られた粗生成物を減圧蒸留する。548 g (理論値の90%)のエチル-(2-シアノエチル)-ホスフィン酸ブチルエステルが得られる。

## 【0240】

## &lt;実施例9&gt;

1 L の容積を有するループ型反応器に、914 g (4.5 mol) のエチル-(2-シアノエチル)-ホスフィン酸ブチルエステル(実施例7におけるように製造)および62 g のブタノールからなる混合物を満たす。ポンプの運転開始後に、1時間あたり726 g (6.00 mol) のエチル亜ホスホン酸エチルエステルおよび318 g (6.00 mol) のアクリロニトリルの混合物、ならびに22.4 g (0.20 mol) のカリウムブトキシドの193 g (2.61 mol) ブ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37.1 kg の合計量を得た。蒸留およびろ過により低沸点物質を分離した後、薄膜蒸発装置を用いて生成物を真空下で蒸留し、29.1 kg (143.5 mol) のエチル-(2-シアノエチル)ホスフィン酸ブ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970 g / 1 \* h の生産量で93.0%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-シアノ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。

## 【0241】

## &lt;実施例10&gt;

441 g (3 mol) のエチル-(2-シアノエチル)-ホスフィン酸(実施例5におけるように製造)を85 で400 ml トルエンに溶解し、888 g (12 mol) のブタノールと混合する。約100 の反応温度において、生成する水を共沸蒸留により除去する。生成物エチル-(2-シアノエチル)-ホスフィン酸ブチルエステルを減圧蒸留により精製する。

## 【0242】

## &lt;実施例11&gt;

441 g (3 mol) のエチル-2-シアノエチル-ホスフィン酸(実施例5におけるように製造した)を80 で400 ml のトルエンに溶解し、315 g (3.5 mol) の1,4-ブタンジオールと混合し、ウォータートラップを有する蒸留装置において、約100 で4時間エステル化する。エステル化の終了後、トルエンを減圧下で除去する。604 g (理論値の92%)のエチル-(2-シアノエチル)ホスフィン酸-4-ヒドロキシブチルエステルが無色の油状物として得られる。

## 【0243】

## &lt;実施例12&gt;

441 g (3.0 mol) のエチル-(2-シアノエチル)-ホスフィン酸(実施例5におけるように製造した)を85 で400 ml のトルエンに溶解し、248 g (4 mol) のエチルグリコールと混合し、ウォータートラップを有する蒸留装置において、約100 で4時間エステル化する。エステル化の終了後、トルエンおよび過剰のエチレングリコールを減圧下で除去する。510 g (理論値の89%)のエチル-2-シアノ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油状物として得られる。

## 【0244】

## &lt;実施例13&gt;

ガラス製オートクレーブにおいて、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%のクロムを加えた)

10

20

30

40

50

、54.4 g (0.37 mol) のエチル - (2-シアノエチル) - ホスフィン酸 (実施例5におけるように製造した) を70で、水素と25 barで反応させた。8時間の反応時間後、オートクレーブを緩め、反応溶液をろ過し、減圧下で濃縮する。得られた残渣を150 g の水に取り、約30 g (0.37 mol) の50%水酸化ナトリウム溶液と混合して、その後、約18.1 g (0.19 mol) の濃硫酸の添加により中和して、水を減圧下で留去する。残渣をエタノールに取り、ろ過し、そしてろ液の溶媒を減圧下で除去する。生成物をクロマトグラフィーにより精製する。37.4 g (理論値の67%) のエチル - (3-アミノプロピル) - ホスフィン酸が無色の油状物として得られる。

## 【0245】

&lt;実施例14&gt;

ガラス製オートクレーブにおいて、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%のクロムを加えた)、0.18 g (4 mmol) 水酸化カリウム、75.1 g (0.37 mol) のエチル - (2-シアノエチル) - ホスフィン酸ブチルエステル (実施例8におけるように製造した) を50で、水と25 barで反応させた。8時間後、オートクレーブを緩める。精製のために反応溶液をろ過し、Deloxan (登録商標) THP II が充填されたカラムに通し、減圧下で濃縮する。生成物をクロマトグラフィーにより精製する。62.0 g (理論値の81%) のエチル - (3-アミノプロピル) - ホスフィン酸ブチルエステルが無色の油状物として得られる。

## 【0246】

&lt;実施例15&gt;

室温下に、攪拌機、滴下漏斗および強力冷却器を備えた三首フラスコ中に、100 ml の無水ジエチルエーテルにおける2.3 g (0.06 mol) の水素化リチウムアルミニウムを仕込み、連続的攪拌の下、100 ml のジエチルエーテルにおける21.7 g (0.1 mol) のエチル - (2-シアノ-2-メチルエチル) - ホスフィン酸ブチルエステル (実施例10におけるように製造した) の溶液を、ジエチルエーテルが適度に沸騰するように滴下する。1時間還流加熱し、反応溶液を1.8 g (0.1 mol) の水と混合し、不溶性の塩をろ過で除去し、溶媒を減圧下で除去し、生成物をクロマトグラフィーにより精製する。18.8 g (理論値の85%) のエチル - (2-メチル-3-アミノプロピル) - ホスフィン酸ブチルエステルが無色の油状物として得られる。

## 【0247】

&lt;実施例16&gt;

温度計、還流冷却器、強力攪拌機および滴下漏斗を備えた1 l の五首フラスコ中に、414 g (2 mol) のエチル - (3-アミノプロピル) - ホスフィン酸ブチルエステル (実施例14におけるように製造した) を仕込む。160で4時間、500 ml の水を計り入れ、ブタノール - 水混合物を留去する。固体の残渣をアセトンから再結晶する。296 g (理論値の98%) のエチル - (3-アミノプロピル) - ホスフィン酸が無色透明の固体として得られる。

## 【0248】

&lt;実施例17&gt;

414 g (2 mol) のエチル - (3-アミノプロピル) - ホスフィン酸ブチルエステル (実施例14におけるように製造した) に、155 g (2.5 mol) のエチレングリコールおよび0.4 g のシュウ酸チタニルカリウムを加え、200で2時間攪拌する。徐々に真空排気することにより、簡単に揮発成分を留去させる。374 g (理論値の96%) のエチル - (3-アミノプロピル) - ホスフィン酸 - 2 - ヒドロキシエチルエステルが得られる。

## 【0249】

&lt;実施例18&gt;

906 g (6 mol) のエチル - (3-アミノプロピル) - ホスフィン酸 (実施例16におけるように製造した) を860 g の水に溶解し、温度計、還流冷却器、強力攪拌機お

10

20

30

40

50

より滴下漏斗を備えた 5 l の五首フラスコ中に仕込み、約 480 g (6 mol) の 50% 水酸化ナトリウム溶液で中和する。85 度、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  の 46% 水溶液の 1291 g の混合物を添加する。引き続き、得られる固体をろ過し、熱水で洗浄し、そして 130 度で減圧下で乾燥する。収量：887 g (理論値の 93%) のエチル-3-アミノプロピル-ホスフィン酸アルミニウム (III) 塩が無色の塩として得られる。

#### 【0250】

<実施例 19 >

165 g (1 mol) のエチル- (2-メチル-3-アミノプロピル) - ホスフィン酸 (実施例 16 におけるように製造した) および 85 g のチタンテトラブトキシドを、500 ml のトルエンにおいて、40 時間還流加熱する。その際、生成するブタノールを一部のトルエンで時々留去し、生成した溶液を溶媒から除去する。172 g (理論値の 98%) のエチル- (2-メチル-3-アミノプロピル) - ホスフィン酸チタン塩が得られる。

#### 【0251】

<実施例 20 >

165 g (1 mol) のエチル- (2-アミノ-3-アミノプロピル) - ホスフィン酸 (実施例 16 におけるように製造した) および 100 g の濃塩酸を、室温で 1 時間攪拌する。水を減圧蒸留する。201 g (理論値の 100%) のエチル- (2-メチル-3-アミノプロピル) - ホスフィン酸ヒドロクロリドが得られる。

#### 【0252】

<実施例 21 >

207 g (1 mol) のエチル- (3-アミノプロピル) - ホスフィン酸ブチルエステル (実施例 15 におけるように製造した) および 242 g (1 mol) のトリフェニルボランを 400 ml のトルエンにおいて室温で 1 時間攪拌する。トルエンを減圧留去する。449 g (理論値の 100%) のエチル- (3-アミノプロピル) - ホスフィン酸ブチルエステルがトリフェニルボラン付加物として得られる。

#### 【0253】

<実施例 22 >

159 g (1 mol) のエチル-3-アミノプロピル-ホスフィン酸アルミニウム (III) 塩 (実施例 18 におけるように製造した) を 100 ml の酢酸において室温で 1 時間攪拌する。余剰の酢酸を留去する。219 g (理論値の 100%) のエチル-3-アミノプロピル-ホスフィン酸アルミニウム (III) 塩が酢酸塩として得られる。

#### 【0254】

<実施例 23 >

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-アミノプロピル-ホスフィン酸アルミニウム (III) 塩 (実施例 18 におけるように製造した) および 30 重量% のグラスファイバーの混合物を、二軸スクリュー押出機 (Leistritz LSM (登録商標) 30/34) で、230 ~ 260 の温度で配合し、ポリマー成形材料を形成させる。均一化されたポリマーストランドを引き抜き、水浴中で冷却し、次いでペレット化する。乾燥した後、該成形材料を、射出成形機 (Aarburg Allrounder) で、240 ~ 270 で加工してポリマー成形体が得られ、そして V-0 の UL 94 クラス付けが得られる。

#### 【0255】

<実施例 24 >

53 重量% のポリアミド 6.6、30 重量% のグラスファイバー、17 重量% のエチル- (2-メチル-3-アミノプロピル) - ホスフィン酸チタン塩 (実施例 19 におけるように製造した) の混合物を、二軸スクリュー押出機 (Leistritz LSM (登録商標) 30/34) で配合し、ポリマー成形材料を形成させる。均一化されたポリマーストランドを引き抜き、水浴中で冷却し、次いでペレット化する。乾燥した後、該成形材料を、射出成形機 (Aarburg Allrounder) で、260 ~ 290 で加工

10

20

30

40

50

してポリマー成形体が得られ、そしてV-0のUL94クラス付けが得られる。

【0256】

<実施例25>

15.1gのエチル-(3-アミノプロピル)-ホスフィン酸(実施例16におけるように製造した)および372.4gのアジピン酸ヘキサメチレンジアミン塩の水における75%懸濁液を、窒素下でステンレススチール製オートクレーブに仕込み、徐々に220の温度および20barの圧力にする。その後、圧力を維持しながら温度を段階的に約240および約270に上げ、生成した水を連続的にオートクレーブから除去し、徐々に大気圧まで減少させる。ポリマー(335g)は0.9%のリンを含み、LOIは32である。未処理ポリアミド6.6:LOIは24。

---

フロントページの続き

(72)発明者 ヒル・ミヒヤエル  
ドイツ連邦共和国、50827 ケルン、ロッフスストラーセ、35

(72)発明者 クラウゼ・ヴェルナー  
ドイツ連邦共和国、50354 ヒュルト、ヘンリエッテ-ロット-ヴェーク、8

(72)発明者 ジッケン・マルティーン  
ドイツ連邦共和国、51149 ケルン、マイнстラーセ、40ア-

審査官 水島 英一郎

(56)参考文献 特開平01-301687 (JP, A)

特開平04-243829 (JP, A)

特開平03-020288 (JP, A)

特開昭47-002115 (JP, A)

特開昭60-087293 (JP, A)

RIBIERE,P. et al , NiCl<sub>2</sub>-Catalyzed Hydrophosphinylation , Journal of Organic Chemistry , 2005年 , Vol.70, No.10 , p.4064-4072

DEPRELE,S. et al , Environmentally Benign Synthesis of H-Phosphinic Acids Using a Water -Tolerant, Recyclable Polymer-Supported Catalyst , Organic Letters , 2004年 , Vol.6, No.21 , p.3805-3808

MONTCHAMP,J. , Recent advances in phosphorus-carbon bond formation: synthesis of H-phosphinic acid derivatives from hypophosphorous compounds , Journal of Organometallic Chemistry , 2005年 , Vol.690, No.10 , p.2388-2406

DEPRELE,S. et al , Palladium-Catalyzed Hydrophosphinylation of Alkenes and Alkynes , Journal of the American Chemical Society , 2002年 , Vol.124, No.32 , p.9386-9387

BRAVO-ALTAMIRANO,K. et al , A novel approach to phosphonic acids from hypophosphorous acid , Tetrahedron Letters , 2007年 , Vol.48, No.33 , p.5755-5759

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C 07 F

C A p l u s ( S T N )

C A S R E A C T ( S T N )

R E G I S T R Y ( S T N )