

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. Mai 2010 (14.05.2010)(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/051883 A1

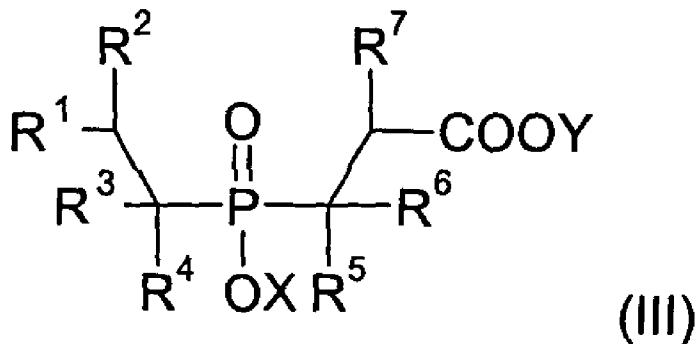
PCT

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C07F 9/30 (2006.01) *C08K 5/53* (2006.01)
C07F 9/48 (2006.01) *C09K 21/12* (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/007123
- (22) Internationales Anmeldedatum: 6. Oktober 2009 (06.10.2009)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
 10 2008 055 915.6 5. November 2008 (05.11.2008) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): CLARIANT INTERNATIONAL LTD [CH/CH]; Rothausstrasse 61, CH-4132 Muttenz 1 (CH).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): HILL, Michael [DE/DE]; Rochusstrasse 35, 50827 Köln (DE). KRAUSE, Werner [DE/DE]; Henriette-Lott-Weg 8, 50354 Hürth (DE). SICKEN, Martin [DE/DE]; Mainstrasse 40a, 51149 Köln (DE).
- (74) Anwälte: MIKULECKY, Klaus et al.; CLARIANT PRODUKTE (DEUTSCHLAND) GMBH, Group Intellectual Property, Am Unisys-Park 1, 65843 Sulzbach (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING DIALKYLPHOSPHINIC ACIDS AND ESTERS AND SALTS THEREOF BY MEANS OF ALLYL ALCOHOLS/ACROLEINS AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON DIALKYLPHOSPHINSÄUREN, -ESTERN UND -SALZEN MITTELS ALLYLALKOHOLEN/ACROLEINEN UND IHRE VERWENDUNG



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing mono-carboxyfunctionalized dialkylphosphinic acids and esters and salts thereof, characterized in that a) a phosphinic acid source (I) is reacted with olefins (IV) to yield an alkylphosphonic acid, salt or ester (II) thereof in the presence of a catalyst A, b) the thus obtained alkyl phosphonic acid, salt or ester (II) thereof is reacted with compounds of formula (V) and/or (VI) to yield mono-functionalized dialkylphosphinic acid derivatives (VI) and/or (VII) in the presence of a catalyst B, and c) the thus obtained mono-functionalized dialkylphosphinic acid derivatives (VI) and/or (VII) are reacted to yield a mono-carboxyfunctionalized dialkylphosphinic acid derivative (III) in the presence of a catalyst C, wherein R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ are the same or different and stand independently of each other, among other things, for H, C₁-C₁₈ alkyl, C₆-C₁₈ aryl, C₆-C₁₈ aralkyl, C₆-C₁₈ alkylaryl, and X and Y are the same or different and stand independently of each other for H, C₁-C₁₈ alkyl, C₆-C₁₈ aryl, C₆-C₁₈ aralkyl, C₆-C₁₈ alkylaryl, Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Zn, Ce, Bi, Sr, Mn, Cu, Ni, Li, Na, K and/or a protonized nitrogen base, and the catalysts A and C are formed by transition metals and/or transition metal compounds and/or catalyst systems composed of a transition metal and/or a transition metal compound and at least one ligand, and catalyst B is formed by compounds forming peroxides and/or peroxy compounds and/or azo compounds and/or alkali metals and/or alkaline earth metals, alkali hydrides, alkaline earth hydrides and/or alkali alcoholates and alkaline earth alcoholates.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, Veröffentlicht:
GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von mono-carboxyfunktionalisierten Dialkylphosphinsäuren, -estern und -salzen, dadurch gekennzeichnet, dass man a) eine Phosphinsäurequelle (I) mit Olefinen (IV) in Gegenwart eines Katalysators A zu einer Alkylphosphonigsäure, deren Salz oder Ester (II) umsetzt, b) die so entstandene Alkylphosphonigsäure, deren Salz oder Ester (II) mit Verbindungen der Formel (V) und/oder (VI) in Gegenwart eines Katalysators B zu mono-funktionalisierten Dialkylphosphinsäurederivaten (VI) und/oder (VI') umsetzt und c) so entstandene mono-funktionalisierte Dialkylphosphinsäurederivate (VI) und/oder (VI') in Gegenwart eines Katalysators C zum mono-carboxyfunktionalisierten Dialkylphosphinsäurederivat (III) umsetzt, wobei R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander u.a. H, C₁-C₁₈-Alkyl, C₆-C₁₈-Aryl, C₆-C₁₈-Aralkyl, C₆-C₁₈-Alkylaryl und X und Y gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für H, C₁-C₁₈-Alkyl, C₆-C₁₈-Aryl, C₆-C₁₈-Aralkyl, C₆-C₁₈-Alkylaryl, Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Zn, Ce, Bi, Sr, Mn, Cu, Ni, Li, Na, K und/oder eine protonierte Stickstoffbase stehen und es sich bei den Katalysatoren A und C um Übergangsmetalle und/oder Übergangsmetallverbindungen und/oder Katalysatorsysteme handelt, die sich aus einem Übergangsmetall und/oder einer Übergangsmetallverbindung und mindestens einem Liganden zusammensetzen und es sich bei dem Katalysator B um Peroxide bildende Verbindungen und/oder Peroxoverbindungen und/oder um Azo-Verbindungen und/oder um Alkali- und/oder Erdalkalimetalle, -hydride und/oder -alkoholate handelt.

Verfahren zur Herstellung von Dialkylphosphinsäuren, -estern und -salzen mittels Allylalkoholen/Acroleinen und ihre Verwendung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Dialkylphosphinsäuren,

5 -estern und -salzen sowie ihre Verwendung.

Von bestimmten Dialkylphosphinsäuren, den sog. mono-carboxyfunktionalisierten Dialkylphosphinsäuren, wie sie weiter unten definiert sind, sind bisher fast ausschließlich die Ester zugänglich. Letztere können über mehrere Schritte

10 ausgehend von Phosphonigsäure-dihalogeniden hergestellt werden. Hierzu gehört die Umsetzung von Dihalogenphosphinen mit aktivierten olefinischen Verbindungen wie Acrylsäure, gefolgt von der Veresterung der zunächst gebildeten Säurechlorid- und Anhydrid-Derivate mit Alkoholen (V.K. Khairullin, R. R. Shagidullin, Zh. Obshch. Khim. 36, 289-296).

15

Dialkylphosphinsäuren im Sinne der vorliegenden Erfindung sind also immer mono-carboxyfunktionalisierten Dialkylphosphinsäuren, auch wenn dies nicht ausdrücklich erwähnt ist. Dies schließt die entsprechenden Ester und Salze mit ein.

20

Solche Dialkylphosphinsäureester werden auch erhalten, wenn man Phosphonigsäureester in Gegenwart peroxidischer Katalysatoren an α,β-ungesättigte Carbonsäureester addiert (Houben-Weyl, Band 1211, S. 258-259). Die Phosphonigsäureester selbst werden aus

25 Phosphonigsäuredihalogeniden durch Umsetzung mit Alkoholen bzw. Hydrolyse und anschließender Veresterung hergestellt. Die vorgenannten Phosphonigsäuredihalogenide selbst werden in einer aufwendigen Synthese aus Phosphortrichlorid und Alkylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid hergestellt (Houben-Weyl, Band 1211, S. 306). Die Reaktion ist stark exotherm und technisch 30 nur schwierig zu beherrschen. Es werden zudem verschiedene Nebenprodukte gebildet, die, wie zum Teil auch die vorgenannten Ausgangsprodukte, giftig und/oder korrosiv, also höchst unerwünscht sind (insbesondere weil die Produkte nicht halogenfrei hergestellt werden können).

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von mono-carboxyfunktionalisierten Dialkylphosphinsäureestern basiert auf der Umsetzung von gelbem Phosphor mit Methylchlorid, wobei Methylphosphonigsäure entsteht, die in dann verestert und 5 daraufhin mit Acrylsäureester umgesetzt wird (DE-A-101 53 780).

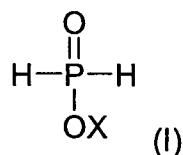
Mono-carboxyfunktionalisierte Dialkylphosphinsäureester können auch durch Umsetzung von Phosphonigsäure- Bis(trimethylsilyl)ester - HP(OSiMe₃)₂ - mit α,β-ungesättigten Carbonsäure-Komponenten, anschließender Alkylierung mit 10 Alkylhalogeniden nach der Arbuzov-Reaktion und Alkoholyse erhalten werden (Kurdyumova, N. R.; Rozhko, L. F.; Ragulin, V. V.; Tsvetkov, E. N.; Russian Journal of General Chemistry (Translation of Zhurnal Obshchey Khimii) (1997), 67(12), 1852-1856). Der Phosphonigsäure-Bis(trimethylsilyl)ester wird dabei aus Kalium- oder Ammoniumhypophosphit durch Umsetzung mit Hexamethyldisilazan 15 erhalten.

Bisher fehlt es an Verfahren zur Herstellung von mono-carboxyfunktionalisierten Dialkylphosphinsäuren, -estern und -salzen, die wirtschaftlich und großtechnisch zugänglich sind und die insbesondere eine hohe Raum-/Zeitausbeute 20 ermöglichen. Auch fehlt es an Verfahren, die ohne störende Halogenverbindungen als Edukte ausreichend effektiv sind und zudem an solchen, bei denen die Endprodukte leicht erhalten bzw. isoliert werden können oder unter gezielten Reaktionsbedingungen (wie etwa einer Umesterung) gezielt und gewünscht hergestellt werden können.

25

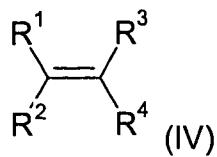
Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von mono-carboxyfunktionalisierten Dialkylphosphinsäuren, -estern und -salzen, dadurch gekennzeichnet, dass man

a) eine Phosphinsäurequelle (I)

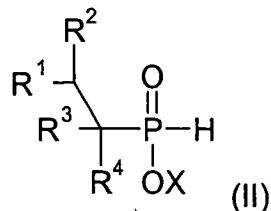


30

mit Olefinen (IV)



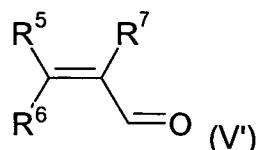
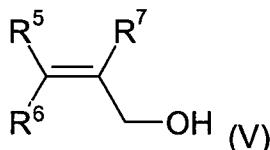
in Gegenwart eines Katalysators A zu einer Alkylphosphonigsäure, deren Salz oder Ester (II)



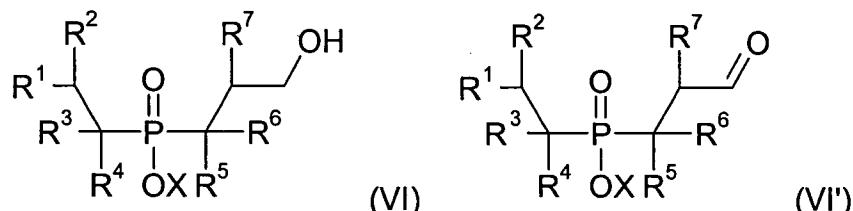
5 umsetzt,

b) die so entstandene Alkylphosphonigsäure, deren Salz oder Ester (II) mit einem

Allylalkohol (V) und/oder Acrolein (V')

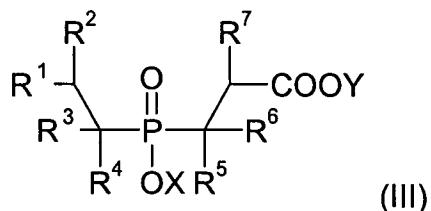


10 in Gegenwart eines Katalysators B zum mono-funktionalisierten Dialkylphosphinsäurederivat (VI) und/oder (VI') umsetzt und



c) das mono-funktionalisierten Dialkylphosphinsäurederivat (VI) und/oder (VI') mit einem Oxidationsmittel oder mit einem Oxidationsmittel und Wasser oder in

15 Gegenwart eines Katalysators C mit Sauerstoff und Wasser zum mono-carboxyfunktionalisierten Dialkylphosphinsäurederivat (III)



umsetzt, wobei $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander H, C₁-C₁₈-Alkyl, C₆-C₁₈-Aryl, C₆-C₁₈-Aralkyl, C₆-C₁₈-Alkyl-

Aryl, CN, CHO, OC(O)CH₂CN, CH(OH)C₂H₅, CH₂CH(OH)CH₃, 9-Anthracen,
2-Pyrrolidon, (CH₂)_mOH, (CH₂)_mNH₂, (CH₂)_mNCS, (CH₂)_mNC(S)NH₂, (CH₂)_mSH,
(CH₂)_mS-2-thiazolin, (CH₂)_mSiMe₃, C(O)R⁸, (CH₂)_mC(O)R⁸, CH=CH-R⁸,

CH=CH-(O)R⁸ bedeuten und wobei R⁸ für C₁-C₈-Alkyl oder C₆-C₁₈-Aryl steht und

- 5 m eine ganze Zahl von 0 bis 10 bedeutet und X und Y gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für H, C₁-C₁₈-Alkyl, C₆-C₁₈-Aryl, C₆-C₁₈-Aralkyl, C₆-C₁₈-Alkyl-Aryl, (CH₂)_kOH, CH₂-CHOH-CH₂OH, (CH₂)_kO(CH₂)_kH, (CH₂)_k-H(OH)-(CH₂)_kH, (CH₂-CH₂O)_kH, (CH₂-C[CH₃]HO)_kH, (CH₂-C[CH₃]HO)_k(CH₂-CH₂O)_kH, (CH₂-CH₂O)_k(CH₂-C[CH₃]HO)H, (CH₂-CH₂O)_k-alkyl, (CH₂-C[CH₃]HO)_k-alkyl,
- 10 (CH₂-[CH₃]HO)_k(CH₂-CH₂O)_k-alkyl, (CH₂-CH₂O)_k(CH₂-C[CH₃]HO)O-alkyl, (CH₂)_k-H=CH(CH₂)_kH, (CH₂)_kNH₂, (CH₂)_kN[(CH₂)_kH]₂ stehen wobei k eine ganze Zahl von 0 bis 10 ist und/oder für Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Zn, Ce, Bi, Sr, Mn, Cu, Ni, Li, Na, K, H und/oder eine protonierte Stickstoffbase steht und es sich bei den Katalysatoren A und C um Übergangsmetalle und/oder
- 15 Übergangsmetallverbindungen und/oder Katalysatorsysteme handelt, die sich aus einem Übergangsmetall und/oder einer Übergangsmetallverbindung und mindestens einem Liganden zusammensetzen und es sich bei dem Katalysator B um Peroxide bildende Verbindungen und/oder Peroxoverbindungen und/oder um Azo-Verbindungen und/oder um Alkali- und/oder Erdalkalimetalle, -hydride
- 20 und/oder -alkoholate handelt.

Bevorzugt wird die nach Schritt c) erhaltene mono-carboxyfunktionalisierte Dialkylphosphinsäure, deren Salz oder Ester (III) anschließend in einem Schritt d) mit Metallverbindungen von Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Zn, Ce, Bi, Sr, Mn, 25 Li, Na, K und/oder einer protonierte Stickstoffbase zu den entsprechenden mono-carboxyfunktionalisierten Dialkylphosphinsäuresalzen (III) dieser Metalle und/oder einer Stickstoffverbindung umgesetzt.

- 30 Bevorzugt wird die nach Schritt a) erhaltene Alkylphosphonigsäure, deren Salz oder Ester (II) und/oder die nach Schritt b) erhaltene mono-funktionalisierte Dialkylphosphinsäure, deren Salz oder Ester (VI) und/oder (VI') und/oder die nach Schritt c) erhaltene mono-carboxyfunktionalisierte Dialkylphosphinsäure, deren Salz oder Ester (III) und/oder die jeweils resultierende Reaktionslösung davon mit

einem Alkylenoxid oder einem Alkohol M-OH und/oder M'-OH verestert, und der jeweils entstandene Alkylphosphonigsäureester (II), monofunktionalisierte Dialkylphosphinsäureester (VI) und/oder (VI') und/oder monocarboxyfunktionalisierte Dialkylphosphinsäureester (III) den weiteren

- 5 Reaktionsschritten b), c) oder d) unterworfen.

Bevorzugt sind die Gruppen C₆-C₁₈-Aryl, C₆-C₁₈-Aralkyl und C₆-C₁₈-Alkyl-Aryl mit SO₃X₂, -C(O)CH₃, OH, CH₂OH, CH₃SO₃X₂, PO₃X₂, NH₂, NO₂, OCH₃, SH und/oder OC(O)CH₃ substituiert.

10

Bevorzugt sind R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ gleich oder verschieden und bedeuten, unabhängig voneinander H, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, tert. Butyl und/oder Phenyl.

15 Bevorzugt sind X und Y gleich oder verschieden und bedeuten jeweils H, Ca, Mg, Al, Zn, Ti, Fe, Ce, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, tert. Butyl, Phenyl, Ethylenglykol, Propylglykol, Butylglykol, Pentylglykol, Hexylglykol, Allyl und/oder Glycerin.

20 Bevorzugt ist m = 1 bis 10 und k = 2 bis 10.

Bevorzugt wird das Katalysatorsystem A bzw. C durch Umsetzung von einem Übergangsmetall und/oder einer Übergangsmetallverbindung und mindestens einem Liganden gebildet.

25

Bevorzugt handelt es sich bei den Übergangsmetallen und/oder Übergangsmetallverbindungen um solche aus der ersten, siebten und achten Nebengruppe.

30 Bevorzugt handelt es sich bei den Übergangsmetallen und/oder Übergangsmetallverbindungen um Rhodium, Nickel, Palladium, Platin, Ruthenium und/oder Gold.

Bevorzugt handelt es sich bei dem Katalysator B um Wasserstoffperoxid, Natriumperoxid, Lithiumperoxid, Kaliumpersulfat, Natriumpersulfat, Ammoniumpersulfat, Natriumperoxodisulfat, Kaliumperoxoborat, Peressigsäure, Benzoylperoxid, Di-t-butylperoxid und/oder Peroxodischwefelsäure und/oder um

- 5 Azodiisobutyronitril, 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid und/oder 2,2'-Azobis(N,N'-dimethylen-isobutyramidin)-dihydrochlorid und/oder um Lithium, Lithiumhydrid, Lithium-aluminiumhydrid, Methylolithium, Butyllithium, t-Butyllithium, Lithiumdiisopropylamid, Natrium, Natriumhydrid, Natriumborhydrid, Natriummethanolat, Natriummethanolat oder Natriumbutylat, Kaliummethanolat,
- 10 Kaliummethanolat und/oder Kaliumbutylat.

Bevorzugt handelt es sich bei den Allylalkoholen (V) um 2-Propen-1-ol, 2-Methyl-2-propen-1-ol, 2-isobutyl-2-propen-1-ol, 2-(Trimethylsilyl)-2-propen-1-ol, 3-Phenyl-2-propen-1-ol, 3-(Trimethylsilyl)-2-propen-1-ol, 3-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-

- 15 propen-1-ol, 2-Methyl-3-phenyl-2-propen-1-ol, 2-Buten-1-ol, 2-Methyl-2-buten-1-ol, 3-(Trimethylsilyl)-2-buten-1-ol, 3-Methyl-2-buten-1-ol, 3-Phenyl-2-buten-1-ol, 3-(Trimethylsilyl)-2-buten-1-ol, 2-Methyl-3-phenyl-2-buten-1-ol, 2-Penten-1-ol, 2-Methyl-2-penten-1-ol, 2-(Trimethylsilyl)-2-penten-1-ol, 3-Methyl-2-penten-1-ol, 3-Phenyl-2-penten-1-ol, 4-Methyl-2-penten-1-ol und/oder 4-Phenyl-2-penten-1-ol.

- 20 Bevorzugt handelt es sich bei den Acroleinen (V') um 2-Propenal, 2-Methyl-2-propenal, 2-Phenyl-2-propenal, 3-Phenyl-2-propenal, 2-Methyl-3-phenyl-2-propenal, 2-Butenal, 2-Methyl-2-butenal, 2-Phenyl-2-butenal, 3-Methyl-2-butenal, 2-Methyl-2-butenal, 2-Pentenal, 2-Methyl-2-pentenal, 2-Phenyl-2-pentenal, 25 4-Methyl-2-phenyl-2-pentenal und/oder 2,2-Dimethyl-4-pentenal.

Bevorzugt handelt es sich bei dem Alkohol der allgemeinen Formel M-OH um lineare oder verzweigte, gesättigte und ungesättigte, einwertige organische Alkohole mit einer Kohlenstoffkettenlänge von C₁-C₁₈ und es bei dem Alkohol der allgemeinen

- 30 Formel M'-OH um lineare oder verzweigte, gesättigte und ungesättigte, mehrwertige organische Alkohole mit einer Kohlenstoffkettenlänge von C₁-C₁₈.

Die Erfindung betrifft zudem die Verwendung von mono-carboxyfunktionalisierten Dialkylphosphinsäuren, -salzen und -estern, hergestellt nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13 als Zwischenprodukt für weitere Synthesen, als Binder, als Vernetzer bzw. Beschleuniger beim Aushärten von Epoxyharzen,

- 5 Polyurethanen, ungesättigten Polyesterharzen, als Polymerstabilisatoren, als Pflanzenschutzmittel, als Therapeutikum oder Additiv in Therapeutika für Menschen und Tiere, als Sequestrierungsmittel, als Mineralöl-Additiv, als Korrosionsschutzmittel, in Wasch- und Reinigungsmittelanwendungen, in Elektronikanwendungen.

10

Die Erfindung betrifft ebenfalls die Verwendung von mono-carboxyfunktionalisierte Dialkylphosphinsäuren, -salzen und -estern (III), die nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13 hergestellt wurden, als Flammeschutzmittel, insbesondere Flammeschutzmittel für Klarlacke und Intumeszenzbeschichtungen,

- 15 Flammeschutzmittel für Holz und andere cellulosehaltige Produkte, als reaktives und/oder nicht reaktives Flammeschutzmittel für Polymere, zur Herstellung von flammgeschützten Polymerformmassen, zur Herstellung von flammgeschützten Polymerformkörpern und/oder zum flammhemmend Ausrüsten von Polyester und Cellulose-Rein- und Mischgeweben durch Imprägnierung.

20

Die Erfindung betrifft auch eine flammgeschützte thermoplastische oder duroplastische Polymerformmasse, enthaltend 0,5 bis 45 Gew.-% mono-carboxyfunktionalisierte Dialkylphosphinsäuren, -salze oder -ester (III), die nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13 hergestellt wurden, 0,5 bis

- 25 95 Gew.-% thermoplastisches oder duroplastisches Polymer oder Mischungen derselben, 0 bis 55 Gew.-% Additive und 0 bis 55 Gew.-% Füllstoff bzw. Verstärkungsmaterialien, wobei die Summe der Komponenten 100 Gew.-% beträgt.

- 30 Schließlich betrifft die Erfindung zudem flammgeschützte thermoplastische oder duroplastische Polymer-Formkörper, -Filme,- Fäden und Fasern, enthaltend 0,5 bis 45 Gew.-% mono-carboxyfunktionalisierte Dialkylphosphinsäuren, -salze oder -ester (III), die nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13 hergestellt

wurden, 0,5 bis 95 Gew.-% thermoplastisches oder duroplastisches Polymer oder Mischungen derselben, 0 bis 55 Gew.-% Additive und 0 bis 55 Gew.-% Füllstoff bzw. Verstärkungsmaterialien, wobei die Summe der Komponenten 100 Gew.-% beträgt.

5

Alle vorgenannten Umsetzungen können auch stufenweise ausgeführt werden; ebenso können in den verschiedenen Verfahrensschritten auch die jeweiligen resultierenden Reaktionslösungen eingesetzt werden.

- 10 Handelt es sich bei der mono-carboxyfunktionalisierter Dialkylphosphinsäure (III) nach Schritt d) um einen Ester, so kann bevorzugt eine saure oder basische Hydrolyse durchgeführt werden, um die freie mono-carboxyfunktionalisierte Dialkylphosphinsäure oder deren Salz zu erhalten.
- 15 Bevorzugt handelt es sich bei der mono-carboxyfunktionalisierten Dialkylphosphinsäure um 3-(Ethylhydroxyphosphinyl)-propionsäure, 3-(Propylhydroxyphosphinyl)-propionsäure, 3-(i-Propylhydroxyphosphinyl)-propionsäure, 3-(Butylhydroxyphosphinyl)-propionsäure, 3-(sec-Butylhydroxyphosphinyl)-propionsäure, 3-(i-Butylhydroxyphosphinyl)-propionsäure, 3-(2-Phenylethylhydroxyphosphinyl)-propionsäure,
- 20 3-(Ethylhydroxyphosphinyl)-2-methylpropionsäure, 3-(Propylhydroxyphosphinyl)-2-methylpropionsäure, 3-(i-Propylhydroxyphosphinyl)-2-methylpropionsäure, 3-(Butylhydroxyphosphinyl)-2-methylpropionsäure, 3-(sec-Butylhydroxyphosphinyl)-2-methylpropionsäure, 3-(i-Butylhydroxyphosphinyl)-2-methylpropionsäure, 3-(2-
- 25 Phenylethylhydroxyphosphinyl)-2-methylpropionsäure, 3-(Ethylhydroxyphosphinyl)-3-phenylpropionsäure, 3-(Propylhydroxyphosphinyl)-3-phenylpropionsäure, 3-(i-Propylhydroxyphosphinyl)-3-phenylpropionsäure, 3-(Butylhydroxyphosphinyl)-3-phenylpropionsäure, 3-(i-Butylhydroxyphosphinyl)-3-phenylpropionsäure, 3-(sec-Butylhydroxyphosphinyl)-3-phenylpropionsäure, 3-(2-
- 30 Phenylethylhydroxyphosphinyl)-3-phenylpropionsäure.

Bevorzugt handelt es sich bei dem mono-carboxyfunktionalisierten Dialkylphosphinsäureester um einen Propionsäure-, methyl-, ethyl-, i-propyl-;

butyl-, phenyl-; 2-hydroxyethyl-, 2-hydroxypropyl-, 3-hydroxypropyl-, 4-hydroxybutyl- und/oder 2,3-dihydroxypropylester der vorgenannten mono-carboxyfunktionalisierten Dialkylphosphinsäuren oder Mischungen davon.

- 5 Bevorzugt handelt es sich bei dem mono-carboxyfunktionalisierten Dialkylphosphinsäure-Salz um ein Aluminium(III)-, Calcium(II)-, Magnesium (II)-, Cer(III)-, Ti(IV)- und/oder Zink(II)salz der vorgenannten mono-carboxyfunktionalisierten Dialkylphosphinsäuren oder der vorgenannten Ester der mono-carboxyfunktionalisierten Dialkylphosphinsäuren.
- 10 Dabei gelten als Zielverbindungen auch diejenigen Ester und Salze, bei denen die Veresterung bzw. die Salzbildung an der Phosphinsäuregruppe (bei X in Formel (III)) oder an der Propionsäuregruppe (bei Y in Formel (III)) erfolgt.
- 15 Bevorzugt handelt es sich bei den Übergangsmetallen für den Katalysator A um Elemente der siebten und achten Nebengruppe (nach moderner Nomenklatur ein Metall der Gruppe 7, 8, 9 oder 10), wie etwa Rhenium, Ruthenium, Cobalt, Rhodium, Iridium, Nickel, Palladium und Platin.
- 20 Bevorzugt werden als Quelle der Übergangsmetalle und Übergangsmetallverbindungen deren Metallsalze verwendet. Geeignete Salze sind solche von Mineralsäuren, die die Anionen Fluorid, Chlorid, Bromid, Iodid, Fluorat, Chlorat, Bromat, Iodat, Fluorit, Chlorit, Bromit, Iodit, Hypofluorit, Hypochlorit, Hypobromit, Hypoiodit, Perfluorat, Perchlorat, Perbromat, Periodat,
- 25 Cyanid, Cyanat, Nitrat, Nitrid, Nitrit, Oxid, Hydroxid, Borat, Sulfat, Sulfit, Sulfid, Persulfat, Thiosulfat, Sulfamat, Phosphat, Phosphit, Hypophosphit, Phosphid, Carbonat und Sulfonat, wie etwa Methansulfonat, Chlorosulfonat, Fluorosulfonat, Trifluoromethansulfonat, Benzolsulfonat, Naphthyl-sulfonat, Toluolsulfonat, t-Butylsulfonat, 2-Hydroxypropansulfonat und sulfonierte Ionen-tauscherharze;
- 30 und/oder organische Salze, wie etwa Acetyl-acetonate und Salze einer Carbonsäure mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen, wie etwa Format, Acetat, Propionat, Butyrat, Oxalat, Stearat und Zitrat einschliesslich halogenierter

Carbonsäuren mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen, wie etwa Trifluoracetat, Trichloracetat, enthalten.

Eine weitere Quelle der Übergangsmetalle und Übergangsmetallverbindungen

- 5 stellen Salze der Übergangsmetalle mit Tetraphenylborat- und halogenierten Tetraphenylboratanionen, wie etwa Perfluorophenylborat, dar.

Geeignete Salze beeinhalten ebenso Doppelsalze und Komplexsalze bestehend aus einem oder mehreren Übergangsmetallionen und unabhängig voneinander ein

- 10 oder mehrere Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium-, organische Ammonium-, Phosphonium- und organische Phosphoniumionen und unabhängig voneinander ein oder mehrere oben genannter Anionen. Geeignete Doppelsalze stellen z. B. Ammoniumhexachloropalladat und Ammoniumtetrachloropalladat dar.

- 15 Bevorzugt ist eine Quelle der Übergangsmetalle das Übergangsmetall als Element und/oder eine Übergangsmetallverbindung in dessen null-wertigem Zustand.

Bevorzugt wird das Übergangsmetall metallisch eingesetzt oder als Legierung mit weiteren Metallen verwendet, wobei hier Bor, Zirconium, Tantal, Wolfram,

- 20 Rhenium, Kobalt, Iridium, Nickel, Palladium, Platin und/oder Gold bevorzugt ist. Dabei ist der Übergangsmetallgehalt in der eingesetzten Legierung bevorzugt 45 - 99,95 Gew.-%.

- 25 Bevorzugt wird das Übergangsmetall mikrodispers (Teilchengröße 0,1 mm - 100 µm) eingesetzt.

Bevorzugt wird das Übergangsmetall auf einem Metalloxid wie etwa

Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titandioxid, Zirkoniumdioxid, Zinkoxid, Nickeloxid, Vanadiumoxid, Chromoxid, Magnesiumoxid, Celite®, Kieselgur, auf einem

- 30 Metallcarbonat wie etwa Bariumcarbonat, Calciumcarbonat, Strontiumcarbonat, auf einem Metallsulfat wie etwa Bariumsulfat, Calciumsulfat, Strontiumsulfat, auf einem Metallphosphat wie etwa Aluminiumphosphat, Vanadiumphosphat, auf einem Metallcarbid wie etwa Siliconcarbid, auf einem Metallaluminat wie etwa

Calciumaluminat, auf einem Metallsilikat wie etwa Aluminiumsilikat, Kreiden, Zeolithe, Bentonit, Montmorillonit, Hectorit, auf funktionalisierten Silikaten, funktionalisierten Silikagelen wie etwa SiliaBond®, QuadraSil™, auf funktionalisierten Polysiloxanen wie etwa Deloxan®, auf einem Metallnitrid, auf

- 5 Kohle, Aktivkohle, Mullite, Bauxite, Antimonite, Scheelite, Perovskite, Hydrotalcite, Heteropolyanionen, auf funktionalisierter und unfunktionalisierter Cellulose, Chitosan, Keratin, Heteropolyanionen, auf Ionentauschern wie etwa Amberlite™, Amberjet™, Ambersep™, Dowex®, Lewatit®, ScavNet®, auf funktionalisierten Polymeren wie etwa Chelex®, QuadraPure™, Smopex®, PolyOrgs®, auf
- 10 polymergebundenen Phosphanen, Phosphanoxyden, Phosphinaten, Phosphonaten, Phosphaten, Aminen, Ammoniumsalzen, Amiden, Thioamiden, Harnstoffen, Thioharnstoffen, Triazinen, Imidazolen, Pyrazolen, Pyridinen, Pyrimidinen, Pyrazinen, Thiolen, Thioether, Thioester, Alkoholen, Alkoxiden, Ether, Ester, Carbonsäuren, Acetaten, Acetalen, Peptiden, Hetarenen,
- 15 Polyethylenimin/Siliciumdioxid und/oder Dendrimeren geträgert verwendet.

Geeignete Quellen der Metallsalze und/oder Übergangsmetalle stellen bevorzugt ebenfalls deren Komplexverbindungen dar. Komplexverbindungen der Metallsalze und/oder Übergangsmetalle setzen sich aus den Metallsalzen bzw.

- 20 Übergangsmetalle und einem oder mehreren Komplexbildnern zusammen. Geeignete Komplexbildner sind z. B. Olefine, Diolefine, Nitrile, Dinitrile, Kohlenmonoxid, Phosphine, Diphosphine, Phosphite, Diphosphite, Dibenzylidenaceton, Cyclopentadienyl, Indenyl oder Styrol. Geeignete Komplexverbindungen der Metallsalze und/oder Übergangsmetalle können auf
- 25 den oben genannten Trägermaterialien geträgert sein.

Bevorzugt ist der Gehalt an den genannten geträgerten Übergangsmetallen 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Trägermaterials.

- 30 Geeignete Quellen von Übergangsmetallen und Übergangsmetallverbindungen sind beispielsweise

Palladium, Platin, Nickel, Rhodium; Palladium Platin, Nickel oder Rhodium,auf
Alumina, auf Silika, auf Bariumcarbonat, auf Bariumsulfat, auf Calciumcarbonat,
auf Strontiumcarbonat, auf Kohle, auf Aktivkohle; Platin-Palladium-Gold-,
Aluminum-Nickel-, Eisen-Nickel-, Lanthanoid-Nickel, Zirconium-Nickel-, Platin-
5 Iridium-, Platin-Rhodium-Legierung; Raney®-Nickel, Nickel-Zink-Eisen-Oxid;
Palladium(II)-, Nickel(II)- ,Platin(II)-, Rhodiumchlorid, -bromid, -iodid, -fluorid,
-hydrid, -oxid, -peroxid, -cyanid, -sulfat, -nitrat, -phosphid, -borid, -chromoxid,
-cobaltoxid, -carbonathydroxid, -cyclohexanbutyrat, -hydroxid, -molybdat,
-octanoat, -oxalat, -perchlorat, -phthalocyanin, -5,9,14,18,23,27,32,36-octabutoxy-
10 2,3-naphthalocyanin, -sulfamat, -perchlorat, -thiocyanat, -bis(2,2,6,6-tetramethyl-
3,5-heptanedionat), -propionat, -acetat, -stearat, -2-ethylhexanoat,
-acetylacetonat, -hexafluoroacetylacetone, -tetrafluoroborat, -thiosulfat,
-trifluoroacetat, -phthalocyanintetrasulfonsäure Tetranatriumsalz, -methyl,
-cyclopentadienyl, -methylcyclopentadienyl, -ethylcyclopentadienyl,
15 -pentamethylcyclopentadienyl, -2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-21H,23H-porphin,
-5,10,15,20-tetraphenyl-21H,23H-porphin, -bis(5-[[4-(dimethylamino)phenyl]imino]-
8(5H)-quinolinon), -2,11,20,29-tetra-tert-butyl-2,3-naphthalocyanin, -2,9,16,23-
tetraphenoxy-29H,31H-phthalocyanin, -5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-
21H,23H-porphin und deren 1,4-Bis(diphenylphosphin)butan-,
20 1,3-Bis(diphenylphosphino)-propan-, 2-(2'-Di-tert-butylphosphin)biphenyl-,
Acetonitril-, Benzonitril-, Ethylendiamin-, Chloroform-,
1,2-Bis(phenylsulfinyl)ethan-, 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-imidazoliden)(3-
chloropyridyl)-, 2'-(Dimethylamino)-2-biphenyl-, Dinorbornylphosphin-,
2-(Dimethylamino-methyl)ferrocen-, Allyl-, Bis(Diphenylphosphino)butan-,
25 (N-succinimidyl)bis-(triphenylphosphin)-, Dimethylphenylphosphin-,
Methyldiphenylphosphin-, 1,10-Phenanthrolin-, 1,5-Cyclooctadien-,
N,N,N',N'-Tetramethylethylenediamin-, Triphenylphosphin-, Tri-o-tolylphosphin-,
Tricyclohexylphosphin-, Tributylphosphin-, Triethylphosphin-,
2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl-, 1,3-Bis(2,6-
30 diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden-, 1,3-Bis(mesityl)imidazol-2-yliden-, 1,1'-Bis(di-
phenylphosphino)ferrocen-, 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan-, N-Methylimidazol-,
2,2'-Bipyridin-, (Bicyclo[2.2.1]-hepta-2,5-dien)-, Bis(di-tert-butyl(4-
dimethylaminophenyl)-phosphin)-, Bis(tert.-butylisocyanid)-, 2-Methoxyethylether-,

- Ethylenglycoldimethylether-1,2-Dimethoxyethan-, Bis(1,3-diamino-2-propanol)-,
Bis(N,N-diethylethylendiamin)-, 1,2-Diaminocyclohexan-, Pyridin-, 2,2':6',2"-
terpyridin-, Diethylsulfid-, Ethylen-, Amin-Komplexe; Kalium-, Natrium-,
Ammoniumhexachloropalladat(IV), Kalium-, Natrium-, Ammonium-
- 5 tetrachloropalladat(II), Bromo(tri-tert-butylphosphin)palladium(I) Dimer, (2-Methyl-
allyl)palladium(II)chlorid Dimer, Bis(dibenzylidenaceton)palladium(0), Tris(di-
benzylidenaceton)dipalladium(0), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0),
Tetrakis-(tricyclohexylphosphin)palladium (0), Bis[1,2-
bis(diphenylphosphin)ethan]-palladium(0), Bis(3,5,3',5'-
- 10 dimethoxydibenzylidenaceton)palladium(0), Bis(tri-tert-butylphosphin)palladium(0),
meso-Tetraphenyltetrabenzoporphin Palladium,
Tetrakis(methyldiphenylphosphin)palladium(0), Tris(3,3',3"-phophinidyn-
tris(benzolsulfonato)palladium(0) Nonanatriumsalz, 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-
imidazol-2-yliden(1,4-naphthoquinon)palladium(0), 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-
15 imidazol-2-yliden(1,4-naphthoquinon)palladium(0), und deren Chloroform-
Komplex;
- Allylnickel(II)chlorid Dimer, Ammoniumnickel(II)sulfat,
Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0), Bis(triphenylphosphin)dicarbonylnickel(0),
Tetrakis(triphenylphosphin)nickel(0), Tetrakis(triphenylphosphit)nickel(0),
- 20 Kaliumhexafluoronickelet(IV), Kaliumtetra-cyanonickelat(II),
Kaliumnickel(IV)paraperiodat, Dilithiumtetrabromonickelet(II),
Kaliumtetracyanonickelat(II);
Platin(IV)chlorid, -oxid, -sulfid, Kalium-, Natrium-,
Ammoniumhexachloroplatinat(IV), Kalium-, Ammoniumtetrachloroplatinat(II),
- 25 Kaliumtetracyanoplatinat(II), Trimethyl(methylcyclopentadienyl)platin(IV),
cis-Diammintetrachloroplatin(IV), Kaliumtrichloro(ethylen)platinat(II),
Natriumhexahydroxyplatinat(IV), Tetraaminplatin(II)tetrachloroplatinat(II),
Tetrabutylammoniumhexachloroplatinat(IV),
Ethylenbis(triphenylphosphin)platin(0), Platin(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyl-
- 30 disiloxan, Platin(0)-2,4,6,8-tetramethyl-2,4,6,8-tetravinylcyclotetrasiloxan, Tetrakis-
(triphenylphosphin)platin(0), Platinoctaethylporphyrin, Chloroplatinsäure,
Carboplatin;

Chlorobis(ethylen)rhodium Dimer, Hexarhodiumhexadecacarbonyl, Chloro(1,5-cyclooctadien)rhodium Dimer, Chloro(norbomadien)-rhodium Dimer, Chloro(1,5-hexadien)rhodium Dimer.

- 5 Bevorzugt handelt es sich bei den Liganden um Phosphine der Formel (VII)



in der die Reste R⁹ unabhängig voneinander für Wasserstoff, geradkettiges, verzweigtes oder cyclisches C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkylaryl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₂-C₂₀-Alkinyl, C₁-C₂₀-Carboxyat, C₁-C₂₀-Alkoxy, C₁-C₂₀-Alkenyloxy, C₁-C₂₀-Alkinyloxy,

- 10 C₂-C₂₀-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₂₀-Alkylthio, C₁-C₂₀-Alkylsulfonyl, C₁-C₂₀-Alkylsulfinyl, Silyl und/oder deren Derivative und/oder durch wenigstens ein R¹⁰ substituiertes Phenyl- oder durch wenigstens ein R¹⁰ substituiertes Naphtyl stehen. R¹⁰ steht unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, NH₂, Nitro, Hydroxy, Cyano, Formyl, geradkettiges, verzweigtes oder cyclisches C₁-C₂₀-Alkyl,
- 15 C₁-C₂₀-Alkoxy, HN(C₁-C₂₀-Alkyl), N(C₁-C₂₀-Alkyl)₂, -CO₂-(C₁-C₂₀-Alkyl), -CON(C₁-C₂₀-Alkyl)₂, -OCO(C₁-C₂₀-Alkyl), NHCO(C₁-C₂₀-Alkyl), C₁-C₂₀-Acyl, -SO₃M, -SO₂N(R¹¹)M, -CO₂M, -PO₃M₂, -AsO₃M₂, -SiO₂M, -C(CF₃)₂OM (M = H, Li, Na oder K), wobei R¹¹ Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, geradkettiges, verzweigtes oder cyclisches C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₂-C₂₀-Alkinyl, C₁-C₂₀-Carboxyat,
- 20 C₁-C₂₀-Alkoxy, C₁-C₂₀-Alkenyloxy, C₁-C₂₀-Alkinyloxy, C₂-C₂₀-Alkoxy carbonyl, C₁-C₂₀-Alkylthio, C₁-C₂₀-Alkylsulfonyl, C₁-C₂₀-Alkylsulfinyl, Silyl und/oder deren Derivative, Aryl, C₁-C₂₀-Arylalkyl, C₁-C₂₀-Alkylaryl, Phenyl und/oder Biphenyl bedeutet. Vorzugsweise sind alle Gruppen R⁹ identisch.

- 25 Geeignete Phosphine (VII) sind beispielsweise Trimethyl-, Triethyl-, Tripropyl-, Triisopropyl-, Tributyl-, Triisobutyl-, Triisopentyl-, Trihexyl-, Tricyclohexyl-, Trioctyl-, Tridecyl-, Triphenyl-, Diphenylmethyl-, Phenyl dimethyl-, Tri(o-tolyl)-, Tri(p-tolyl)-, Ethyldiphenyl-, Dicyclohexylphenyl-, 2-Pyridyldiphenyl-, Bis(6-methyl-2-pyridyl)-phenyl-, Tri-(p-chlorophenyl)-, Tri-(p-methoxyphenyl)-, Diphenyl(2-sulfonatophenyl)phosphin; Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalze von Diphenyl(3-sulfonatophenyl)phosphin, Bis(4,6-dimethyl-3-sulfonatophenyl)(2,4-dimethylphenyl)phosphin, Bis(3-sulfonatophenyl)phenylphosphinen, Tris(4,6-dimethyl-3-sulfonatophenyl)phosphinen, Tris(2-sulfonatophenyl)phosphinen,

Tris(3-sulfonatophenyl)phosphinen;
 2-Bis(diphenylphosphinoethyl)trimethylammoniumiodid, 2'-Dicyclohexylphosphino-
 2,6-dimethoxy-3-sulfonato-1,1'-biphenyl Natriumsalz, Trimethylphosphit und/oder
 Triphenylphosphit.

5

Besonders bevorzugt handelt es sich bei den Liganden um bidentate Liganden der allgemeinen Formel



In dieser Formel repräsentieren M'' unabhängig voneinander N, P, As oder Sb.

- 10 Bevorzugt sind die beiden M'' gleich und besonders bevorzugt steht M'' für ein Phosphoratom.

Jede Gruppe R^9 repräsentiert unabhängig voneinander die unter Formel (VII) beschrieben Reste. Vorzugsweise sind alle Gruppen R^9 identisch.

15

Z stellt bevorzugt eine bivalente Überbrückungsgruppe dar, die wenigstens 1 Brückenatom enthält, wobei bevorzugt 2 bis 6 Brückenatome enthalten sind.

Brückenatome können ausgewählt werden aus C-, N-, O-, Si- und S-Atomen.

- 20 Bevorzugt ist Z eine organische Überbrückungsgruppe, die wenigstens ein Kohlenstoffatom enthält. Bevorzugt ist Z eine organische Überbrückungsgruppe, die 1 bis 6 Brückenatome enthält, wovon wenigstens zwei Kohlenstoffatome sind, die unsubstituiert oder substituiert sein können.

- 25 Bevorzugte Gruppen Z sind $-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$, $-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-$, $-CH_2-C(C_2H_5)-CH_2-$, $-CH_2-Si(CH_3)_2-CH_2-$, $-CH_2-O-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH(C_2H_5)-CH_2-$, $-CH_2-CH(n-Pr)-CH$ und $-CH_2-CH(n-Bu)-CH_2-$, unsubstituierte oder substituierte 1,2-Phenyl-, 1,2-Cyclohexyl-, 1,1'- oder 1,2-Ferrocenyl-Reste, 2,2'-(1,1'-Biphenyl)-,
- 30 4,5-Xanthen- und/oder Oxydi-2,1-phenylen-Reste.

Geeignete bidentate Phosphinliganden (VIII) sind beispielsweise 1,2-Bis(dimethyl-), 1,2-Bis(diethyl-), 1,2-Bis(dipropyl-), 1,2-Bis(diisopropyl-),

- 1,2-Bis(dibutyl-), 1,2-Bis(di-tert.-butyl-), 1,2-Bis(dicyclohexyl-) und
1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan; 1,3-Bis(dicyclohexyl-), 1,3-Bis(diisopropyl-),
1,3-Bis(di-tert.-butyl-) und 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan;
1,4-Bis-(diisopropyl-) und 1,4-Bis(diphenylphosphino)butan;
- 5 1,5-Bis(dicyclohexylphosphino)pentan; 1,2-Bis(di-tert.-butyl-), 1,2-Bis(di-phenyl-),
1,2-Bis(di-cyclohexyl-), 1,2-Bis(dicyclo-pentyl-), 1,3-Bis(di-tert.-butyl-),
1,3-Bis(diphenyl-), 1,3 Bis(di-cyclohexyl-) und
1,3-Bis(dicyclopentylphosphino)benzol; 9,9-Dimethyl-4,5-
bis(diphenylphosphino)xanthan, 9,9-Dimethyl-4,5-bis(diphenylphosphino)-2,7-di-
- 10 10-tert.-butylxanthan, 9,9-Dimethyl-4,5-bis(di-tert.-butylphosphino)xanthan,
1,1'-Bis(diphenylphosphino)-ferrocen, 2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl,
2,2'-Bis(di-p-tolylphosphino)-1,1'-binaphthyl, (Oxydi-2,1-
phenylen)bis(diphenylphosphin), 2,5-(Di-isopropylphos-pholano)benzol,
2,3-O-Isopropyliden-2,3-dihydroxy-1,4-bis(diphenylphosphino)-butan,
- 15 2,2'-Bis(di-tert.-butylphosphino)-1,1'-biphenyl, 2,2'-Bis(dicyclohexylphosphino)-
1,1'-biphenyl, 2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-biphenyl, 2-(Di-tert.-
butylphosphino)-2'-(N,N-dimethylamino)biphenyl, 2-(Dicyclohexylphosphino)-2'-
(N,N-dimethylamino)biphenyl, 2-(Diphenylphosphino)-2'-(N,N-
dimethylamino)biphenyl, 2-(Diphenylphos-phino)ethylamin,
- 20 2-[2-(Diphenylphosphino)ethyl]pyridin; Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalze von
1,2-Bis(di-4-sulfonatophenylphosphino)-benzol, (2,2'-Bis [[bis(3-sulfonato-
phenyl)phosphino]methyl]-4,4',7,7'-tetrasulfonato-1,1'-binaphthyl, (2,2'-Bis[[bis(3-
sulfonatophenyl)phosphino]methyl]-5,5'-tetrasulfonato-1,1'-biphenyl, (2,2'-Bis
[[bis(3-sulfonatophenyl)phosphino]methyl]-1,1'-binaphthyl, (2,2'-Bis[[bis(3-
25 sulfonatophenyl)phosphino]-methyl]-1,1'-biphenyl, 9,9-Dimethyl-4,5-bis(diphenyl-
phosphino)-2,7-sulfonatoxanthan, 9,9-Dimethyl-4,5-bis(di-tert.-butylphosphino)-
2,7-sulfonatoxanthan, 1,2-Bis(di-4-sulfonatophenylphosphino)-benzol, Meso-
tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphin, Meso-tetrakis(2,6-dichloro-3-
sulfonatophenyl)porphin, Meso-tetrakis(3-sulfonatomesityl)porphin, Tetrakis(4-
30 carboxyphenyl)porphin und 5,11,17,23-Sulfonato-25,26,27,28-
tetrahydroxycalix[4]aren.

Zudem können die Liganden der Formel (VII) und (VIII) durch die Reste R⁹ und/oder die Überbrückungsgruppe an ein geeignetes Polymer oder anorganisches Substrat gebunden sein.

- 5 Das Katalysatorsystem hat ein Übergangsmetall-Ligand-Molverhältnis von 1:0,01 bis 1:100, bevorzugt von 1:0,05 bis 1:10 und insbesondere von 1:1 bis 1:4.

Bevorzugt erfolgen die Umsetzungen in den Verfahrensstufen a), b), c) und d) wahlweise in einer Atmosphäre, die weitere gasförmige Bestandteile wie zum

- 10 Beispiel Stickstoff, Sauerstoff, Argon, Kohlendioxid enthält; die Temperatur beträgt -20 bis 340 °C, insbesondere 20 bis 180 °C und der Gesamtdruck von 1 bis 100 bar.

Die Isolierung der Produkte und/oder des Übergangsmetalls und/oder der

- 15 Übergangsmetallverbindung und/oder Katalysatorsystems und/oder des Liganden und/oder der Edukte nach den Verfahrensstufen a), b), c) und d) erfolgt wahlweise durch Destillation oder Rektifikation, durch Kristallisation oder Fällen, durch Filtration oder Zentrifugieren, durch Adsorption oder Chromatographie oder anderen bekannten Methoden.

- 20 Erfindungsgemäß werden Lösungsmittel, Hilfsmittel und ggf. andere flüchtige Bestandteile durch z. B. Destillation, Filtration und/oder Extraktion abgetrennt.

Bevorzugt erfolgt die Umsetzungen in den Verfahrensstufen a), b), c) und d)

- 25 wahlweise in Absorptionskolonnen, Sprühtürmen, Blasensäulen, Rührkesseln, Reiselbettreaktor, Strömumgsrohren, Schlaufenreaktoren und/oder Knetern.

Geeignete Mischorgane sind z. B. Anker-, Blatt-, MIG-, Propeller-, Impeller-, Turbinen-, Kreuz-Rührer, Dispergierscheiben, Hohl-(Begasungs-)Rührer, Rotor-

- 30 Stator-Mischer, statische Mischer, Venturi-Düsen und/oder Mammutpumpen.

Bevorzugt erfahren die Reaktionslösungen/-mischungen dabei eine Mischintensität, die einer Rotations-Reynolds-Zahl von 1 bis 1000000, bevorzugt von 100 bis 100000 entspricht.

Bevorzugt erfolgt eine intensive Durchmischung der jeweiligen Reaktionspartner etc. unter einem Energieeintrag von 0,080 bis 10 kW/m³, bevorzugt 0,30 - 1,65 kW/m³.

5

Bevorzugt wirkt der jeweilige Katalysator A oder C während der Umsetzung homogen und/oder heterogen. Daher wirkt der jeweils heterogen wirkende Katalysator während der Umsetzung als Suspension oder an eine feste Phase gebunden.

10

Bevorzugt wird der Katalysator A vor der Umsetzung und/oder zu Beginn der Umsetzung und/oder während der Umsetzung *in situ* generiert.

15 Bevorzugt erfolgt die jeweilige Umsetzung in einem Lösungsmittel als Ein-Phasen-System in homogener oder heterogener Mischung und/oder in der Gasphase.

Wird ein Mehr-Phasen-System verwendet kann zusätzlich ein Phasentransferkatalysator eingesetzt werden.

20 Die erfindungsgemäßen Reaktionen können in flüssiger Phase, in der Gasphase oder auch in überkritischer Phase durchgeführt werden. Dabei wird der jeweilige Katalysator A oder C bei Flüssigkeiten vorzugsweise homogen oder als Suspension eingesetzt, während bei Gasphasen- oder überkritischer Fahrweise eine Festbettanordnung von Vorteil ist.

25

Geeignete Lösungsmittel sind Wasser, Alkohole wie z.B. Methanol, Ethanol, i-Propanol, n-Propanol, n-Butanol, i-Butanol, t-Butanol, n-Amylalkohol, i-Amylalkohol, t-Amylalkohol, n-Hexanol, n-Octanol, i-Octanol, n-Tridecanol, Benzylalkohol etc. Bevorzugt sind weiterhin Glycole wie z.B. Ethylenglycol,

30 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, Diethylenglycol etc.; aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Octan, und Petrolether, Petroleumbenzin, Kerosin, Petroleum, Paraffinöl etc.; aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xylol, Mesitylen, Ethylbenzol,

Diethylbenzol etc.; Halogenkohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform, 1,2-Dichloroethan, Chlorobenzol, Tetrachlorkohlenstoff, Tetrabromoethylen etc.; alicyclische Kohlenwasserstoffe wie Cyclopentan, Cyclohexan und

Methylcyclohexan etc.; Ether wie Anisol (Methylphenylether), t-Butylmethylether,

5 Dibenzylether, Diethylether, Dioxan, Diphenylether, Methylvinylether,

Tetrahydrofuran, Triisopropylether etc.; Glycolether wie

Diethylenglycoldiethylether, Diethylenglycoldimethylether (Diglyme),

Diethylenglycolmonobutylether, Diethylenglycolmonomethylether,

1,2-Dimethoxyethan (DME Monoglyme), Ethylenglycolmonobutylether,

10 Triethylenglycoldimethylether (Triglyme), Triethylenglycolmonomethylether etc.;

Ketone wie Aceton, Diisobutylketon, Methyl-n-propylketon; Methylethylketon,

Methyl-i-butylketon etc; Ester wie Methylformat, Methylacetat, Ethylacetat,

n-Propylacetat und n-Butylacetat etc.; Carbonsäuren wie Ameisensäure,

Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure etc.; einzeln oder in Kombination

15 miteinander.

Geeignete Lösungsmittel sind auch die eingesetzten Olefine und Phosphinsäurequellen. Diese bieten Vorteile in Form einer höheren Raum-Zeit-Ausbeute.

20

Bevorzugt wird die Umsetzung unter dem eigenen Dampfdruck des Olefins und/oder des Lösungsmittels durchgeführt.

25 Bevorzugt sind R¹, R², R³, R⁴ des Olefins (IV) gleich oder verschieden und bedeuten, unabhängig voneinander, H, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl und/oder Phenyl.

30 Bevorzugt werden auch funktionalisierte Olefine wie Allylisothiocyanat, Allylmethacrylat, 2-Allylphenol, N-Allylthioharnstoff, 2-(Allylthio)-2-thiazolin, Allyltrimethylsillan, Allylacetat, Allylaceatoacetat, Allylalkohol, Allylamin, Allylbenzol, Allylcyanid, Allyl-(cyanacetat), Allylanisol, trans-2-Pentenal, cis-2-Pentennitril, 1-Penten-3-ol, 4-Penten-1-ol, 4-Penten-2-ol, trans-2-Hexenal, trans-2-Hexen-1-ol, cis-3-Hexen-1-ol, 5-Hexen-1-ol, Styrol, -Methylstyrol, 4-Methylstyrol, Vinylacetat,

9-Vinylanthracen, 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin und 1-Vinyl-2-pyrrolidon eingesetzt.

Bevorzugt erfolgt die Umsetzung bei einem Partialdruck des Olefins von 0,01 -

5 100 bar, besonders bevorzugt bei einem Partialdruck des Olefins von 0,1 - 10 bar.

Bevorzugt erfolgt die Umsetzung in einem Phosphinsäure-Olefin-Molverhältnis von 1:10000 bis 1:0,001, besonders bevorzugt im Verhältnis von 1:30 bis 1:0,01.

10 Bevorzugt erfolgt die Umsetzung in einem Phosphinsäure-Katalysator-Molverhältnis von 1:1 bis 1:0,00000001, besonders bevorzugt bei 1:0,01 bis 1:0,000001.

15 Bevorzugt erfolgt die Umsetzung in einem Phosphinsäure-Lösungsmittel-Molverhältnis von 1:10000 bis 1:0, besonders bevorzugt bei 1:50 bis 1:1.

Ein erfindungsgemäßes Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (II) ist dadurch gekennzeichnet, dass man eine Phosphinsäurequelle mit Olefinen in Gegenwart eines Katalysators umsetzt und das Produkt (II)

20 (Alkylphosphonigsäure bzw. -salze, -ester) von Katalysator, Übergangsmetall bzw. Übergangsmetallverbindung, Ligand, Komplexbildner, Salzen und Nebenprodukten befreit wird.

Erfindungsgemäß wird der Katalysator, das Katalysatorsystem, das
25 Übergangsmetall und/oder die Übergangsmetallverbindung abgetrennt durch Zugabe eines Hilfsmittels 1 und Entfernen des Katalysators, des Katalysatorsystems, des Übergangsmetalls und/oder der Übergangsmetallverbindung durch Extraktion und/oder Filtration.

30 Erfindungsgemäß wird der Ligand und/oder Komplexbildner durch Extraktion mit Hilfsmittel 2 und/oder Destillation mit Hilfsmittel 2 abgetrennt.

Hilfsmittel 1 ist bevorzugt Wasser und/oder mindestens ein Vertreter der Familie der Metallfänger (Metal Scavenger). Bevorzugte Metallfänger sind Metalloxide wie etwa Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titandioxid, Zirkoniumdioxid, Zinkoxid, Nickeloxid, Vanadiumoxid, Chromoxid, Magnesiumoxid, Celite®, Kieselgur;

- 5 Metallcarbonate wie etwa Bariumcarbonat, Calciumcarbonat, Strontiumcarbonat; Metallsulfate wie etwa Bariumsulfat, Calciumsulfat, Strontiumsulfat; Metallphosphate wie etwa Aluminiumphosphat, VanadiumphosphatM Metallcarbide wie etwa Siliconcarbid; Metallaluminate wie etwa Calciumaluminat; Metallsilikate wie etwa Aluminiumsilikat, Kreiden, Zeolithe, Bentonit,
- 10 Montmorillonit, Hectorit; funktionalisierte Silikate, funktionalisierte Silikagele wie etwa SiliaBond®, QuadraSil™; funktionalisierte Polysiloxane wie etwa Deloxan®; Metallnitride, Kohle, Aktivkohle, Mullite, Bauxite, Antimonite, Scheelite, Perovskite, Hydrotalcite, funktionalisierte und unfunktionalisierte Cellulose, Chitosan, Keratin, Heteropolyanionen, Ionentauscher wie etwa Amberlite™, Amberjet™,
- 15 Ambersep™, Dowex®, Lewatit®, ScavNet®; funktionalisierte Polymere wie etwa Chelex®, QuadraPure™, Smopex®, PolyOrgs®; polymergebundene Phosphane, Phosphanoxide, Phosphinate, Phosphonate, Phosphate, Amine, Ammoniumsalze, Amide, Thioamide, Harnstoffe, Thioharnstoffe, Triazine, Imidazole, Pyrazole, Pyridine, Pyrimidine, Pyrazine, Thiole, Thioether, Thioester, Alkohole, Alkoxide,
- 20 Ether, Ester, Carbonsäuren, Acetate, Acetale, Peptide, Hetarene, Polyethylenimin/Siliciumdioxid und/oder Dendrimere.

Bevorzugt wird Hilfsmittel 1 in Mengen zugesetzt, die einer 0,1 - 40 gew.-%igen Beladung des Metalls auf dem Hilfsmittel 1 entsprechen.

25

Bevorzugt wird Hilfsmittel 1 bei Temperaturen von 20 - 90 °C eingesetzt.

Bevorzugt beträgt die Verweilzeit von Hilfsmittel 1 0,5 - 360 Minuten.

- 30 Hilfsmittel 2 ist bevorzugt das vorgenannte, erfindungsgemäße Lösungsmittel, wie sie bevorzugt in der Verfahrensstufe a) eingesetzt werden.

Die Veresterung der mono-carboxyfunktionalisierten Dialkylphosphinsäure (III) bzw. der mono-funktionalisierten Dialkylphosphinsäure (VI) und/oder (VI') bzw. der Alkylphosphonigsäuredrivate (II) sowie der Phosphinsäurequelle (I) zu den entsprechenden Estern kann beispielsweise durch Umsetzung mit

- 5 höhersiedenden Alkoholen unter Entfernung des gebildeten Wassers durch Azeotropdestillation oder durch Umsetzung mit Epoxiden (Alkylenoxiden) erreicht werden.

Bevorzugt wird hierbei nach Schritt a) die Alkylphosphonigsäure (II) mit einem

- 10 Alkohol der allgemeinen Formel M-OH und/oder M'-OH oder durch Umsetzung mit Alkylenoxiden, wie nachfolgend angeführt, direkt verestert.

Bevorzugt sind M-OH primäre, sekundäre oder tertiäre Alkohole mit einer Kohlenstoffkettenlänge von C₁-C₁₈. Besonders bevorzugt sind Methanol, Ethanol,

- 15 Propanol, Isopropanol, n-Butanol, 2-Butanol, tert.-Butanol, Amylalkohol und/oder Hexanol.

Bevorzugt sind M'-OH Ethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 2,2-Dimethylpropan-1,3-diol, Neopentylglykol, 1,6-Hexandiol,

- 20 1,4-Cyclohexan-dimethanol, Glycerin, Trishydroxymethylethan, Trishydroxymethylpropan, Pentaerythrit, Sorbit, Mannit, α -Naphthol, Polyethylenglykole, Polypropylenglykole und/oder EO-PO-Blockpolymere.

Geeignet sind als M-OH und M'-OH auch ein- oder mehrwertige, ungesättigte

- 25 Alkohole mit einer Kohlenstoffkettenlänge von C₁-C₁₈, etwa n-Buten-2-ol-1, 1,4-Butendiol und Allylalkohol.

Geeignet sind als M-OH und M'-OH auch Umsetzungsprodukte von einwertigen Alkoholen mit einem oder mehreren Molekülen von Alkylenoxiden, bevorzugt mit

- 30 Ethylenoxid und/oder 1,2-Propylenoxid. Bevorzugt sind 2-Methoxyethanol, 2-Ethoxyethanol, 2-n-Butoxy-ethanol, 2-(2'-Ethyl-hexyloxy)-ethanol, 2-n-Dodecoxy-ethanol, Methyldiglykol, Ethyldiglykol, Isopropyldiglykol, Fettalkoholpolyglykolether und Arylpolyglykolether.

Bevorzugt sind M-OH und M'-OH auch Umsetzungsprodukte von mehrwertigen Alkoholen mit einem oder mehreren Molekülen Alkylenoxid, insbesondere Diglykol und Triglykol sowie Addukte von 1 bis 6 Molekülen Ethylenoxid oder Propylenoxid
5 an Glycerin, Trishydroxymethylpropan oder Pentaerythrit.

Als M-OH und M'-OH können auch Umsetzungsprodukte von Wasser mit einem oder mehreren Molekülen Alkylenoxid eingesetzt werden. Bevorzugt sind Polyethylenglykole und Poly-1,2-propylenglykole verschiedener Molekulargrößen
10 mit einem mittleren Molgewicht von 100-1000 g/mol, besonders bevorzugt von 150-350 g/mol.

Bevorzugt sind als M-OH und M'-OH auch Umsetzungsprodukte von Ethylenoxid mit Poly-1,2-propylenglykolen oder Fettalkoholpropylenglykolen; ebenso
15 Umsetzungsprodukte von 1,2-Propylenoxid mit Polyethylenglykolen oder Fettalkoholethoxylaten. Bevorzugt sind solche Umsetzungsprodukte mit einem mittleren Molgewicht von 100-1000 g/mol, besonders bevorzugt von 150-450 g/mol.
20 Einsetzbar sind als M-OH und M'-OH auch Umsetzungsprodukte von Alkylenoxiden mit Ammoniak, primären oder sekundären Aminen, Schwefelwasserstoff, Merkaptanen, Sauerstoffsäuren des Phosphors und C₂-C₆-Dicarbonsäuren. Geeignete Umsetzungsprodukte von Ethylenoxid mit Stickstoffverbindungen sind Triethanolamin, Methyldiethanolamin, n-Butyl-
25 diethanolamin, n-Dodecyl-diethanolamin, Dimethylethanolamin, n-Butyl-methyl-ethanolamin, Di-n-butyl-ethanolamin, n-Dodecylmethyl-ethanolamin, Tetrahydroxyethyl-ethylenediamin oder Pentahydroxyethyl-diethylentriamin.

Bevorzugte Alkylenoxide sind Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2-Epoxybutan,
30 1,2-poxyethylbenzol, (2,3-Epoxypropyl)benzol, 2,3-Epoxy-1-propanol und 3,4-Epoxy-1-buten.

Geeignete Lösungsmittel sind die in Verfahrensschritt a) genannten Lösungsmittel und auch die eingesetzten Alkohole M-OH, M'-OH und die Alkylenoxide. Diese bieten Vorteile in Form einer höheren Raum-Zeit-Ausbeute.

- 5 Bevorzugt wird die Umsetzung unter dem eigenen Dampfdruck des eingesetzten Alkohols M-OH, M'-OH und Alkylenoxids und/oder des Lösungsmittels durchgeführt.

- Bevorzugt erfolgt die Umsetzung bei einem Partialdruck des eingesetzten Alkohols
10 M-H, M'-OH und Alkylenoxids von 0,1 - 100 bar, besonders bevorzugt bei einem Partialdruck des Alkohols von 0, - 10 bar.

Bevorzugt wird die Umsetzung bei einer Temperatur von -20 bis 340 °C durchgeführt, besonders bevorzugt bei einer Temperatur von 20 bis 180 °C.

- 15 Bevorzugt erfolgt die Umsetzung bei einem Gesamtdruck von 1 bis 100 bar.

Bevorzugt erfolgt die Umsetzung in einem Molverhältnis der Alkohol- bzw. Alkylenoxidkomponente zu der Phosphinsäurequelle (I) bzw.
20 Alkylphosphonigsäure (II) bzw. mono-funktionalisierten Dialkylphosphinsäure (VI) und/oder VI' bzw. mono-carboxyfunktionalisierte Dialkylphosphinsäure (III) von 10000:1 bis 0,01:1, besonders bevorzugt im Verhältnis von 1000:1 bis 0,1:1.

- 25 Bevorzugt erfolgt die Umsetzung in einem Molverhältnis der Phosphinsäurequelle (I) bzw. Alkylphosphonigsäure (II) bzw. mono-funktionalisierten Dialkylphosphinsäure (VI) und/oder VI' bzw. mono-carboxyfunktionalisierte Dialkylphosphinsäure (III) zum Lösungsmittel von 1:10000 bis 1:0, besonders bevorzugt in einem Phosphinsäure-Lösungsmittel-Molverhältnis von 1:50 bis 1:1.

30 Besonders bevorzugte Katalysatoren B, wie sie in der Verfahrensstufe b) eingesetzt werden, sind Peroxo-Verbindungen wie Peroxo-monoschwefelsäure, Kaliummonopersulfat (Kaliumperoxomonosulfat), Caroat^(TM), Oxone^(TM),

Peroxodischwefelsäure, Kaliumpersulfat (Kaliumperoxodisulfat), Natriumpersulfat (Natriumperoxodisulfat), Ammoniumpersulfat (Ammoniumperoxodisulfat).

Besonders bevorzugte Katalysatoren B sind Verbindungen, die im

- 5 Lösemittelsystem Peroxide bilden können wie Natriumperoxid, -hydrate, Natriumperoxidiperoxyhydrat, -hydrate, Lithiumperoxid, -hydrate, Calciumperoxid, Strontiumperoxid, Bariumperoxid, Magnesiumperoxid, Zinkperoxid, Kaliumhyperoxid, -hydrate, Natriumperoxoborat, -hydrate, Kaliumperoxoboratperoxyhydrat, Magnesiumperoxoborat, Calciumperoxoborat,
- 10 Bariumperoxoborat, Strontiumperoxoborat, Kaliumperoxoborat, Peroxomonophosphorsäure, Peroxodiphosphorsäure, Kaliumperoxidiphosphat, Ammoniumperoxidiphosphat, Kaliumammoniumperoxidiphosphate, Natriumcarbonatperoxyhydrat, Harnstoffperoxyhydrat, Ammoniumoxalatperoxid, Bariumperoxidperoxyhydrat, Bariumperoxidperoxyhydrat,
- 15 Calciumhydrogenperoxide, Calciumperoxidperoxyhydrat, Ammoniumtriphasphatdiperoxophosphathydrat, Kaliumfluoridperoxyhydrat, Kaliumfluoridtriperoxyhydrat, Kaliumfluoriddiperoxyhydrat, Natriumpyrophosphatdiperoxyhydrat, Natriumpyrophosphatdiperoxohydratoctahydrat, Kaliumacetatperoxyhydrat,
- 20 Natriumphosphatperoxyhydrat, Natriumsilicatperoxyhydrat.

Bevorzugte Katalysatoren B sind Wasserstoffperoxid, Perameisensäure, Peressigsäure, Benzoylperoxid, Di-tert-butylperoxid, Dicumylperoxid, 2,4-Dichlorbenzoylperoxid, Decanoylperoxid, Laurylperoxid, Cumolhydroperoxid, Pinenhydroperoxid, p-Menthanydroperoxid, tert-Butylhydroperoxid, Acetylacetoneperoxid, Methyleneethylketonperoxid, Bernsteinsäureperoxid, Dicetylperoxydicarbonat, tert-Butylperoxyacetat, tert-Butylperoxymaleinsäure, tert-Butylperoxybenzoat, Acetylhexylsulfonylperoxid.

- 30 Bevorzugte Katalysatoren B sind wasserlösliche Azo-Verbindungen. Besonders bevorzugt sind Azoinitiatoren wie VAZO® 52 2,2'-Azobis(2,4-dimethyl-valeronitril), VAZO® 64 (Azo-bis-(isobutyronitril), AIBN), VAZO® 67 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril), VAZO® 88 1,1'-Azobis(cyclohexane-1-carbonitril), VAZO® 68

- der Fa. Dupont-Biesteritz, V-70 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethyl valeronitril), V-65 2,2'-Azobis(2,4-dimethyl-valeronitril), V-601 Dimethyl 2,2'-azobis(2-methylpropionat), V-59 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril), V-40 1,1'-Azobis(cyclohexane-1-carbonitril), VF-096 2,2'-Azobis[N-(2-propenyl)-2-methylpropionamid], V-30 1-[(cyano-1-methylethyl)azo]formamid, VAm-110 2,2'-Azobis(N-butyl-2-methyl-propionamid), VAm-111 2,2'-Azobis(N-cyclohexyl-2-methylpropionamid), VA-046B 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propandisulfatedi-hydrate, VA-057 2,2'-Azobis[N-(2-carboxyethyl)-2-methylpropionamidin]tetrahydrat, VA-061 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan], VA-080 2,2'-Azobis{2-methyl-N-[1,1-bis(hydroxymethyl)-2-hydroxyethyl] propionamid, VA-085 2,2'-Azobis{2-methyl-N-[2-(1-hydroxybutyl)]propionamid}, VA-086 2,2'-Azobis[2-methyl-N-(2-hydroxyethyl)-propionamid] von Wako Chemicals.
- 15 Geeignet sind auch Azoinitiatoren wie 2-tert-Butylazo-2-cyanopropan, Dimethylazodiisobutyrat, Azodiisobutyronitril, 2-tert-Butylazo-1-cyanocyclohexan, 1-tert-Amylazo-1-cyanocyclohexan. Weiterhin sind bevorzugt Alkylperketale wie 2,2-Bis-(tert-butylperoxy)butan, Ethyl-3,3-bis(tert-butylperoxy)butyrat, 1,1-Di-(tert-butylperoxy)cyclohexan.
- 20 Bevorzugte Katalysatoren B sind auch Metalle, Metallhydride und Metallalkoholate wie zum Beispiel Lithium, Lithiumhydrid, Lithiumaluminiumhydrid, Methylolithium, Butyllithium, tert.-Butyllithium, Lithiumdiisopropylamid, Natrium, Natriumhydrid, Natriumborhydrid, Natriummethanolat, Natriummethanolat oder Natriumbutylat,
- 25 Kaliummethanolat, Kaliummethanolat oder Kaliumbutylat.
- Bevorzugt wird der Katalysator B in Mengen von 0,05 bis 5 mol-% bezüglich der jeweiligen Allylalkohole (V) und/oder Acroleine (V') eingesetzt.
- 30 Bevorzugt wird der Katalysator B in Mengen von 0,001 bis 10 mol-%, bezogen auf die phosphorhaltige Verbindung, eingesetzt.

Bevorzugt wird der Katalysator B mit einer Geschwindigkeit von 0,01 bis 10 mol-% Katalysator pro Stunde, bezogen auf die phosphorhaltige Verbindung, zudosiert.

Geeignete Lösungsmittel sind die, wie sie weiter vorne in Verfahrensstufe a)

5 eingesetzt werden.

Bevorzugt wird der Initiator B mit einer Geschwindigkeit von 0,01 bis 10 mol-% Katalysator pro Stunde, bezogen auf die phosphorhaltige Verbindung, zudosiert.

10 Bevorzugt erfolgt die Umsetzung der Alkylphosphonigsäuren (II) mit einem Allylalkohol (V) und/oder Acrolein (V') bei einer Temperatur von 0 bis 250 °C, besonders bevorzugt bei 20 bis 200 °C und insbesondere bei 50 bis 150 °C.

15 Bevorzugt besteht die Atmosphäre bei der Umsetzung mit einem Allylalkohol (V) und/oder Acrolein (V') zu 50 bis 99,9 Gew.-% aus Bestandteilen des Lösungsmittels und Allylalkohol (V) und/oder Acrolein (V'), bevorzugt 70-95 Gew.-%.

20 Bevorzugt erfolgt die Umsetzung während des Zusatz von Allylalkohol (V) und/oder Acrolein (V') bei einem Druck von 1 -20 bar.

In einer weiteren Ausführungsform des Verfahrens wird das nach Verfahrensstufe a) und/oder b) erhaltene Produktgemisch aufgearbeitet.

25 In einer weiteren Ausführungsform des Verfahrens wird das nach Verfahrensstufe a) erhaltene Produktgemisch aufgearbeitet und danach die nach Verfahrensstufe b) erhaltenen mono-funktionalisierten Dialkylphosphinsäuren und/oder deren Ester und Alkalosalze in Verfahrensstufe c) umgesetzt.

30 Gegenstand der Erfindung ist zudem ein Verfahren in Schritt b) zur kontinuierlichen Herstellung von mono-funktionalisierten Dialkylphosphinsäureestern (VI) durch Umsetzung von Alkylphosphonigsäureestern (II) mit einem Acrolein (VI') in Gegenwart von Metallalkoholaten (Katalysator B), welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man

- a) in einem zur Kreislaufführung des Reaktionsgemisches ausgebildeten, in sich geschlossenen und mit Kühleinrichtungen sowie Überlauf versehenen Reaktor eine dem Reaktorvolumen entsprechende Volumenmenge des herzustellenden mono-funktionalisierten Dialkylphosphinsäureestern (VI),
- 5 gegebenenfalls im Gemisch mit dem Metallalkoholat entsprechenden Alkohol als Lösungsmittel, vorlegt und im Kreislauf führt; dass man
- b) in den Reaktor kontinuierlich den Alkylphosphonigsäureester (II), das Acrolein (VI') sowie eine alkoholische Lösung des Metallalkoholats unter Kühlung des im Kreislauf geführten Reaktorinhaltens einleitet und bei einer Temperatur von
- 10 etwa Null bis 80 °C im Verlauf von etwa 5 - 120 Minuten umsetzt, wobei das Molverhältnis des Alkylphosphonigsäureesters (II) zu dem Acrolein (VI') etwa 1 zu 0,9 - 2 und die Menge des Metallalkoholats, bezogen auf den Alkylphosphonigsäureester (II), etwa 0,1 bis 5 Mol% beträgt; und dass man
- c) über den Überlauf des Reaktors kontinuierlich ein das Verfahrensprodukt
- 15 enthaltendes Gemisch abzieht und aus dem Gemisch den mono-funktionalisierten Dialkylphosphinsäureester (VI) durch Destillation abtrennt.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass man die Umsetzung der Reaktionskomponenten bei einer Temperatur von 20 bis 50 °C durchführt. Die Beschickung des Reaktors mit den Reaktionskomponenten und der Katalysatorlösung kann beispielsweise derart erfolgen, dass man

- a) den Alkylphosphonigsäureester (II), das Acrolein (V') sowie die alkoholische Lösung des Metallalkoholats getrennt in den Reaktor einleitet
- 25 b) ein Gemisch des Alkylphosphonigsäureesters (II) mit dem Acrolein (V'), getrennt von der alkoholischen Lösung des Metallalkoholats, in den Reaktor einleitet oder
- c) ein Gemisch des Alkylphosphonigsäureesters (II) mit der alkoholischen Lösung des Metallalkoholats, getrennt von dem Acrolein (V'), in den Reaktor
- 30 einleitet.

Weiterhin ist es zweckmäßig, wenn der als Lösungsmittel eingesetzte Alkohol und/oder die alkoholische Komponente des Metallalkoholats der alkoholischen Komponente des Alkylphosphonigsäureesters (II) entspricht.

- 5 Im Falle des Einsatzes von Alkylphosphonigsäureester (II) und der alkoholischen Metallalkoholatlösung mit unterschiedlichen alkoholischen Komponenten wird ein Mischprodukt als Verfahrensprodukt erhalten.

Schließlich bestehen bevorzugte Merkmale der Erfindung darin, dass das Mol-
10 verhältnis von Alkylphosphonigsäureester (II) zu Acrolein (VI') 1 zu 1 – 1,3, die Menge an Katalysator B bezogen auf den Alkylphosphonigsäureester (II) 1 - 5 mol-% und die Menge des als Lösungsmittel eingesetzten Alkohols 0,1 - 1000 Mol pro Mol Alkylphosphonigsäureester beträgt.

15 Gemäß der erfindungsgemäßen Verfahrensweise wird es ermöglicht, in technischem Maßstab kontinuierlich mono-funktionalisierten Dialkylphosphinsäureester (VI') in einer bisher nicht erreichten Ausbeute von etwa 90 % der Theorie herzustellen.

20 Die im Schritt c) beschriebene Umsetzung zur mono-carboxyfunktionalisierten Dialkylphosphinsäure, deren Salze und Ester wird durch selektive Oxidation der mono-funktionalisierten Dialkylphosphinsäure, deren Salze oder Ester (VI) und/oder (VI') durch ein Oxidationsmittel, ein Oxidationsmittel und Wasser oder durch Sauerstoff und Wasser in Gegenwart eines Katalysators C erreicht.

25 Bevorzugte Oxidationsmittel und/oder Sauerstoff-Bildner sind Kaliumpermanganat, Braunstein, Chromtrioxid, Kaliumdichromat, Pyridindichromat, Pyridinchlorchromat, Collins-Reagenz, Jones-Reagenz, Corey-Gilman-Ganem-Reagenz, (Dess-Martin-)Periodinan, o-Iodoxy-benzoësäure, Rutheniumtetroxid,
30 Rutheniumdioxid, Tetra-n-propyl-perruthenat, Rutheniumtrichlorid/Natriumperiodat, Rutheniumdioxid/Natriumperiodat, Chlor, Hypochlorit, Persäuren, wie z. B. Wasserstoffperoxid, Perameisensäure und Peressigsäure, Nitroxylradikale, wie z. B. 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-N-oxid (TEMPO).

Zusätzlich zu den o. g. Oxidationsmitteln und/oder Sauerstoff-Bildnern sind auch alle die geeignet, wie sie in Verfahrensschritt b) als Katalysator B genannt sind.

- 5 Bevorzugt erfolgt die Umsetzung in einem Dialkylphosphinsäure-Oxidationsmittel-Molverhältnis von 1:10 bis 1:0,1, besonders bevorzugt in einem Dialkylphosphinsäure-Oxidationsmittel-Molverhältnis von 1:2 bis 1:0,25.

- Der Katalysator C, wie er für den Verfahrensschritt c) für die Umsetzung des
10 mono-funktionalisiertes Dialkylphosphinsäurederivat (VI) oder (VI') mit Sauerstoff und Wasser zum Endprodukt, dem mono-carboxyfunktionalisierten Dialkylphosphinsäurederivat (III) eingesetzt wird, kann bevorzugt der Katalysator A sein.
- 15 Zusätzlich handelt es sich bevorzugt bei den Übergangsmetallen für den Katalysator C um Elemente der ersten Nebengruppe, wie etwa Gold.

- Zusätzlich zu den unter Katalysator A aufgelisteten Quellen von Übergangsmetallen und Übergangsmetallverbindungen können auch die
20 folgenden Übergangsmetalle und Übergangsmetallverbindungen eingesetzt werden:
Gold, colloidales Gold, Ruthenium, Ruthenium auf Aktivkohle, auf Kohle, auf Alumina, Platin-Palladium-Gold-, Gold-Nickel-, Gold-Germanium-, Gold-Platin-, Gold-Palladium-, Gold-Beryllium-, Platin-Ruthenium-, Palladium-Ruthenium-
25 Legierung, Gold(I)- und/oder Gold(III)-, Ruthenium(II)- und/oder Ruthenium(III)- und/oder Ruthenium(IV)chlorid, -bromid, -iodid, -oxid, -cyanid, -kaliumcyanid, -natriumcyanid -sulfid, -sulfat, -hydrid, -nitrosylchlorid, -nitrosylnitrat, -bathophenanthrolindisulfonat Natriumsalz, -thiosulfat, -perchlorat, -cyclopentadienyl, -ethylcyclopentadienyl, -pentamethylcyclopentadienyl, -indenyl,
30 -2-methylallyl, -propionat, -acetat, -acetylacetonat, -hexafluoroacetylacetonat, -tetrafluoroborat, -kaliumthiocyanat, -natriumthiocyanat, -trifluoroacetat, -bis(trifluoromethansulfonyl)imidat, -hexafluoroantimonat, -2-pyridincarboxylat, und deren 1,4-Bis(diphenylphosphin)-butan-, 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan-, 2-(2'-

Di-tert-butylphosphin)biphenyl-, Acetonitril-, Benzonitril-, Dinorbornylphosphin-,
1,4-Bis(diphenylphosphino)butan-, Dimethylphenylphosphin-,

Methyldiphenylphosphin-, Triphenylphosphin-, Tri-o-tolylphosphin-,

Tricyclohexylphosphin-, Tributylphosphin-, Tri-tert-butylphosphin-,

5 Trimethylphosphin-, Triethylphosphin-, 2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-Binaphthyl-, 1,3-Bis(mesityl)imidazol-2-yliden-, 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen-, (1,1'-Biphenyl-2-yl)di-tert-butylphosphin-, 1,3-Bis(2,6-diisopropyl-phenyl)imidazol-2-yliden-, 2-Dicyclohexyl(2',4',6'-trisopropylbiphenyl)-phosphin-, Dimethylsulfid-, Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit-, Tris(para-

10 trifluoromethyl-phenyl)phosphin-, Bis(diphenyl-phosphino)methan-, 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan-, N-Methylimidazol-, 1,10-Phenanthrolin-, 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolin-, 1,5-Cyclooctadien-, 1,3,5-Cyclooctatrien-, Napthalen-, p-Cymen-, 3-Methyl-2-butenyliden-, Benzyliden-, Pyridin-, 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-21H,23H-porphin-, 5,10,15,20-Tetraphenyl-

15 21H,23H-porphin-, N,N,N',N'-Tetramethylethylenediamin-, Tri-o-tolylphosphin-, 2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl-, 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen-, 2,2'-Bipyridin-, (Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)-, Bis(di-tert-butyl(4-dimethylaminophenyl)phosphin)-, 2-(Di-tert-butylphosphino)ethylamin-, (2-(Diphenylphosphino)ethylamin-, 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2-

20 imidazolidinyliden-, 1,2-Di-aminocyclohexan-, Pyridin-, Carbonyl-, Ethylenediamin-, Amin-Komplex; Kaliumdicyanoaurat(I), Natriumtetrachloroaurat(III), Kaliumgold(III)chlorid, Natriumaurothiomalat, Tris(triphenylphosphingold)oxonium tetrafluoroborat, Wasserstofftetrabromoaurat(III);

Ammoniumhexachlororuthenat(IV), Kaliumaquapentachlororuthenat(III),

25 (1,5-Cyclooctadien)-(1,3,5-cyclooctatrien)ruthenium, Trirutheniumdodecacarbonyl, Grubbs Katalysator.

Bevorzugt beträgt der Anteil an Katalysator C bezogen auf die eingesetzte monofunktionalisierte Dialkylphosphinsäure (VI) und/oder (VI') 0,00001 bis 20 mol-%,

30 besonders bevorzugt 0,0001 bis 10 mol-%.

Bevorzugt erfolgt die Umsetzung in einem Phosphinsäure-Lösungsmittel-Molverhältnis von 1:10000 bis 1:0, besonders bevorzugt in einem Phosphinsäure-Lösungsmittel-Molverhältnis von 1:50 bis 1:1.

- 5 Bevorzugt erfolgt die Oxidation bei Temperaturen von 30 bis 120 °C und besonders bevorzugt bei 50 bis 90 °C.

Bevorzugt beträgt die Reaktionszeit 0,1 bis 20 Stunden.

- 10 Bevorzugt erfolgt die Umsetzung bei einem Gesamtdruck von 1 bis 100 bar.

Geeignete Lösungsmittel für Verfahrensstufe c) sind die, wie sie weiter vorne in Verfahrensstufe a) eingesetzt werden.

- 15 Bevorzugt erfolgt die Umsetzung bei einem Partialdruck des Sauerstoffs von 0,01 - 100 bar, besonders bevorzugt bei 0,1 - 10 bar

Die Oxidation kann in flüssiger Phase, in der Gasphase oder auch in überkritischer Phase durchgeführt werden. Dabei wird der Katalysator bei Flüssigkeiten

- 20 vorzugsweise homogen oder als Suspension eingesetzt, während als bei Gasphasen- oder überkritischer Fahrweise eine Festbettanordnung von Vorteil ist.

Bevorzugt wird der pH der Reaktionslösung durch Zugabe von Alkali- und/oder Erdalkaliverbindungen in einem Bereich von pH 6 bis 12 gehalten, besonders

- 25 bevorzugt in einem Bereich von pH 6 bis 9.

Bevorzugte Alkali- und/oder Erdalkalimetalle sind Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Barium. Besonders bevorzugt sind Natrium, Kalium, Calcium, Barium.

- 30

Bevorzugte Verbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle sind deren Oxide, Hydroxide, Carbonate und Carboxylate.

Bevorzugte Alkali- und/oder Erdalkalimetallverbindungen sind Lithium, Lithiumhydroxid, Lithiumhydrid, Natrium, Natriumhydroxid, Natriumhydrid, Kaliumhydroxid.

- 5 Bevorzugt wird der Sauerstoff als reiner Sauerstoff oder eine Sauerstoff enthaltende Mischung, wie zum Beispiel Luft oder mit Sauerstoff angereicherte Luft verwendet.

- 10 Bevorzugt wird der Sauerstoff in Form von Sauerstoffbildnern wie zum Beispiel Wasserstoffperoxid verwendet.

Bevorzugt ist das Verhältnis von Sauerstoff zu phosphorhaltiger Verbindung (VI) oder (VI') 1:1 bis 1500:1.

- 15 Die mono-carboxyfunktionalisierten Dialkylphosphinsäure oder deren Salz (III) kann im Folgenden zu weiteren Metallsalzen umgesetzt werden.

- 20 Bevorzugt handelt es sich bei den eingesetzten Metallverbindungen der Verfahrensstufe d) um Verbindungen der Metalle Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Zn, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K, besonders bevorzugt Mg, Ca, Al, Ti, Zn, Sn, Ce, Fe.

Geeignete Lösungsmittel für Verfahrensstufe d) sind die, wie sie weiter vorne in Verfahrensstufe a) eingesetzt werden.

- 25 Bevorzugt erfolgt die Umsetzung der in Verfahrensstufe d) in wässrigem Medium.

- 30 Bevorzugt setzt man in Verfahrensstufe d) die nach Verfahrensstufe c) erhaltenen erhaltene mono-carboxyfunktionalisierten Dialkylphosphinsäuren, deren Ester und/oder Alkalosalze (III) mit Metallverbindungen von Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce oder Fe zu den mono-carboxyfunktionalisierten Dialkylphosphinsäuresalzen (III) dieser Metalle um.

Die Umsetzung erfolgt dabei in einem Molverhältnis von mono-carboxyfunktionalisierter Dialkylphosphinsäure/-ester/-salz (III) zu Metall von 8 zu 1 bis 1 zu 3 (für vierwertige Metallionen oder Metalle mit stabiler vierwertiger Oxidationsstufe), von 6 zu 1 bis 1 zu 3 (für dreiwertige Metallionen oder Metalle mit stabiler dreiwertiger Oxidationsstufe), von 4 zu 1 bis 1 zu 3 (für zweiseitige Metallionen oder Metalle mit stabiler zweiseitiger Oxidationsstufe) und von 3 zu 1 bis 1 zu 4 (für einwertige Metallionen oder Metalle mit stabiler einwertiger Oxidationsstufe).

5 5 Die Umsetzung erfolgt dabei in einem Molverhältnis von mono-carboxyfunktionalisierter Dialkylphosphinsäure/-ester/-salz (III) zu Metall von 8 zu 1 bis 1 zu 3 (für vierwertige Metallionen oder Metalle mit stabiler vierwertiger Oxidationsstufe), von 6 zu 1 bis 1 zu 3 (für dreiwertige Metallionen oder Metalle mit stabiler dreiwertiger Oxidationsstufe), von 4 zu 1 bis 1 zu 3 (für zweiseitige Metallionen oder Metalle mit stabiler zweiseitiger Oxidationsstufe) und von 3 zu 1 bis 1 zu 4 (für einwertige Metallionen oder Metalle mit stabiler einwertiger Oxidationsstufe).

10 10 Bevorzugt führt man in Verfahrensstufe c) erhaltenes mono-carboxyfunktionalisiertes Dialkylphosphinsäureester/-salz (III) in die entsprechende Dialkylphosphinsäure über und setzt in Verfahrensstufe d) diese mit Metallverbindungen von Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce oder Fe zu den mono-carboxyfunktionalisierten Dialkylphosphinsäuresalzen (III) dieser Metalle um.

15 15 Bevorzugt wandelt man in Verfahrensstufe c) erhaltene mono-carboxyfunktionalisierte Dialkylphosphinsäure/-ester (III) in ein Dialkylphosphinsäure-Alkalosalz um und setzt in Verfahrensstufe d) dieses mit Metallverbindungen von Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce oder Fe zu den mono-20 20 carboxyfunktionalisierten Dialkylphosphinsäuresalzen (III) dieser Metalle um.

Bevorzugt handelt es sich bei den Metallverbindungen von Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce oder Fe für Verfahrensstufe d) um Metalle, Metalloxide, -hydroxide, -oxid-hydroxide, -borate, -carbonate, -hydroxocarbonate, -hydroxocarbonathydrate, gemischte -hydroxocarbonate, - hydroxocarbonathydrate, -phosphate, -sulfate, -sulfat hydrate, -hydroxosulfathydrate, gemischte -hydroxosulfathydrate, -oxysulfate, -acetate, -nitrate, fluoride, -fluoridhydrate, -chloride, chloridhydrate, -oxychloride, -bromide, -iodide, -iodid hydrate, -carbonsäurederivate und/oder -alkoxide.

25 30 Bevorzugt handelt es sich bei den Metallverbindungen um Aluminiumchlorid, Aluminiumhydroxid, Aluminiumnitrat, Aluminiumsulfat, Titanysulfat, Zinknitrat, Zinkoxid, Zinkhydroxid und/oder Zinksulfat.

Geeignet sind auch metallisches Aluminium, -fluorid, -hydroxychlorid, -bromid, -iodid, -sulfid, -selenid; -phosphid, -hypophosphit, -antimonid, -nitrid; -carbid, -hexafluorosilicat; -hydrid, -calciumhydrid, -borhydrid; -chlorat; Natrium-

- 5 Aluminiumsulfat, Aluminium-Kaliumsulfat, Aluminiumammoniumsulfat, -nitrat, -metaphosphat, -phosphat, -silicat, -magnesiumsilicat, -carbonat, -hydrotalcit, -natriumcarbonat, -borat; -thiocyanat; -oxid, -oxidhydroxid, ihre entsprechenden Hydrate und/oder Polyaluminiumhydroxy-verbindungen, die vorzugsweise einen Aluminiumgehalt von 9 bis 40 Gew.-% besitzen.

10

Geeignet sind auch Aluminiumsalze von Mono-, Di-, Oligo-, Polycarbonsäuren wie z. B. Aluminiumdiacetat, -acetotartrat, -formiat, -lactat, -oxalat, -tartrat, -oleat, -palmitat, -sterarat, -trifluoromethansulfonat, -benzoat, -salicylat, -8-oxychinolat.

- 15 Geeignet sind ebenfalls elementares, metallisches Zink sowie Zinksalze wie z. B. Zinkhalogenide (Zinkfluorid, Zinkchloride, Zinkbromid, Zinkiodid).

Geeignet ist auch Zinkborat, -carbonat, -hydroxidcarbonat, -silicat, -hexafluorosilicat, -stannat, -hydroxidstannat, -Magnesium-Aluminium-

- 20 Hydroxidcarbonat; -nitrat, -nitrit, -phosphat, -pyrophosphat; -sulfat, -phosphid, -selenid, -tellurid und Zinksalze der Oxosäuren der siebten Hauptgruppe (Hypohalogenite, Halogenite, Halogenate, z. B. Zinkiodat, Perhalogenate, z. B. Zinkperchlorat); Zinksalze der Pseudohalogenide (Zinkthiocyanat, -cyanat, -cyanid); Zinkoxide, -peroxyde, -hydroxide oder gemischte Zinkoxidhydroxide.

25

Bevorzugt sind Zinksalze der Oxosäuren der Übergangsmetalle (bspw. Zinkchromat(VI)hydroxyd, -chromit, -molybdat, -permanganat, -molybdat).

- 30 Geeignet sind auch Zinksalze von Mono-, Di-, Oligo-, Polycarbonsäuren, wie z. B. Zinkformiat, -acetat, -trifluoracetat, -propionat, -butyrat, -valerat, -caprylat, -oleat, -stearat, -oxalat, -tartrat, -citrat, -benzoat, -salicylat, -lactat, -acrylat, -maleat, -succinat, Salze von Aminosäuren (Glyzin), von sauren Hydroxyfunktionen

(Zinkphenolat etc.), Zink-p-phenolsulfonat, -acetylacetonat, -stannat, -dimethyldithiocarbamat, -trifluormethansulfonat.

Bei den Titan-Verbindungen ist metallisches Titan ebenso wie Titan(III) und/oder

- 5 (IV) -chlorid, -nitrat, -sulfat, -formiat, -acetat, -bromid, -fluorid, -oxychlorid, -oxysulfat, -oxid, -n-propoxid, -n-butoxid, -isopropoxid, -ethoxid, -2-ethylhexyloxid.

Geeignet ist auch metallisches Zinn sowie Zinnsalze (Zinn(II) und /oder (IV) -chlorid); Zinnoxide und Zinn-Alkoxid wie z. B. Zinn-(IV)-tert-butoxid.

10

Geeignet sind auch Cer(III)fluorid, -chlorid, -nitrat.

Bei den Zirkonium-Verbindungen ist metallisches Zirkonium sowie Zirkoniumsalze wie Zirkoniumchlorid, -sulfat, Zirconylacetat, Zirconylchlorid bevorzugt. Weiterhin

- 15 bevorzugt sind Zirkinoxide sowie Zirkon-(IV)-tert-butoxid.

Bevorzugt erfolgt die Umsetzung in Verfahrensstufe d) bei einem Feststoffgehalt der mono-carboxyfunktionalisierten Dialkylphosphinsäuresalze von 0,1 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 40 Gew.-%.

20

Bevorzugt erfolgt die Umsetzung in Verfahrensstufe d) bei einer Temperatur von 20 bis 250 °C, bevorzugt bei einer Temperatur von 80 bis 120 °C.

Bevorzugt erfolgt die Umsetzung in Verfahrensstufe d) bei einem Druck zwischen

- 25 0,01 und 1000 bar, bevorzugt 0.1 bis 100 bar.

Bevorzugt erfolgt die Umsetzung in Verfahrensstufe d) während einer Reaktionszeit von $1 \cdot 10^{-7}$ bis 1000 h.

- 30 Bevorzugt wird das nach der Verfahrensstufe d) durch Filtrieren und/oder Zentrifugieren aus dem Reaktionsgemisch abgetrennte mono-carboxyfunktionalisierte Dialkylphosphinsäuresalz (III) getrocknet.

Bevorzugt wird das nach Verfahrensstufe c) erhaltene Produktgemisch ohne weitere Reinigung mit den Metallverbindungen umgesetzt.

Bevorzugte Lösungsmittel sind die in Verfahrensschritt a) genannten

- 5 Lösungsmittel.

Bevorzugt ist die Umsetzung in Verfahrensstufe d), c) und/oder b) im durch Stufe a) gegebenen Lösungsmittelsystem.

- 10 Bevorzugt ist die Umsetzung in Verfahrensstufe d) in einem modifizierten gegebenen Lösungsmittelsystem. Hierfür werden acide Komponenten, Lösevermittler, Schauminhibitoren etc. zugegeben.

- 15 In einer weiteren Ausführungsform des Verfahrens wird das nach Verfahrensstufe a), b) und/oder c) erhaltene Produktgemisch aufgearbeitet.

- 20 In einer weiteren Ausführungsform des Verfahrens wird das nach Verfahrensstufe c) erhaltene Produktgemisch aufgearbeitet und danach die nach Verfahrensstufe c) erhaltenen mono-carboxyfunktionalisierten Dialkylphosphinsäuren und/oder deren Salze oder Ester (III) in Verfahrensstufe d) mit den Metallverbindungen umgesetzt.

- 25 Bevorzugt wird das Produktgemisch nach Verfahrensstufe c) aufgearbeitet, indem die mono-carboxyfunktionalisierten Dialkylphosphinsäuren und/oder deren Salze oder Ester (III) durch Entfernen des Lösungsmittelsystems isoliert werden, z. B. durch Eindampfen.

- 30 Bevorzugt weist das mono-carboxyfunktionalisierte Dialkylphosphinsäuresalz III der Metalle Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce oder Fe wahlweise eine Restfeuchte von 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 1 Gew.-%, eine mittlere Teilchengröße von 0,1 bis 2000 µm, bevorzugt von 10 bis 500 µm, eine Schüttdichte von 80 bis 800 g/l, bevorzugt von 200 bis 700 g/l, eine Rieselfähigkeit nach Pfrengle von 0,5 bis 10, bevorzugt von 1 bis 5, auf.

Besonders bevorzugt enthalten die Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern 5 bis 30 Gew.-% der mono-carboxyfunktionalisierte Dialkylphosphinsäure/-ester/-salze, hergestellt nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, 5 bis 90 Gew.-%

- 5 Polymer oder Mischungen derselben, 5 bis 40 Gew.-% Additive und 5 bis 40 Gew.-% Füllstoff, wobei die Summe der Komponenten immer 100 Gew.-% beträgt.

Bevorzugt handelt es sich bei den Additiven um Antioxidantien, Antistatica,

- 10 Treibmittel, weitere Flammenschutzmittel, Hitzestabilisatoren, Schlagzähmodifikatoren, Prozesshilfsmittel, Gleitmittel, Lichtschutzmittel, Antidrippingmittel, Compatibilizer, Verstärkungsstoffe, Füllstoffe, Keimbildungsmittel, Nukleierungsmittel, Additive zur Lasermarkierung, Hydrolysestabilisatoren, Kettenverlängerer, Farbpigmente, Weichmacher und/oder
15 Plastifizierungsmittel.

Bevorzugt ist ein Flammeschutzmittel, enthaltend 0,1 bis 90 Gew.-% der mono-carboxyfunktionalisierten Dialkylphosphinsäure, -ester und -salze (III) und 0,1 bis 50 Gew.-% weitere Additive, besonders bevorzugt Diole.

- 20 Bevorzugte Additive sind auch Aluminiumtrihydrat, Antimonoxid, bromierte aromatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, Phenole, Ether, Chlorparaffin, Hexachlorocyclopentadien-Addukte, Roter Phosphor, Melaminderivate, Melamincyanurate, Ammoniumpolyphosphate und
25 Magnesiumhydroxid. Bevorzugte Additive sind auch weitere Flammeschutzmittel, insbesondere Salze von Dialkylphosphinsäuren.

Insbesondere betrifft die Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen mono-carboxyfunktionalisierten Dialkylphosphinsäure, -ester und -salze (III) als

- 30 Flammeschutzmittel bzw. als Zwischenstufe zur Herstellung von Flammeschutzmitteln für thermoplastische Polymere wie Polyester, Polystyrol oder Polyamid und für duroplastische Polymere wie ungesättigte Polyesterharze, Epoxidharze, Polyurethane oder Acrylate.

Geeignete Polyester leiten sich von Dicarbonsäuren und deren Ester und Diolen und/oder von Hydroxycarbonsäuren oder den entsprechenden Lactonen ab.

Besonders bevorzugt wird Terephthalsäure und Ethylenglykol, Propan-1,3-diol und

5 Butan-1,3-diol eingesetzt.

Geeignete Polyester sind u.a. Polyethylenterephthalat, Polybutylenphthalat (Celanex® 2500, Celanex® 2002, Fa. Celanese; Ultradur®, Fa. BASF), Poly-1,4-dimethylolcyclohexanephthalat, Polyhydroxybenzoate, sowie Block-

10 Polyetherester, die sich von Polyethern mit Hydroxylendgruppen ableiten; ferner mit Polycarbonaten oder MBS modifizierte Polyester.

Synthetische lineare Polyester mit permanentem Flammenschutz setzen sich aus Dicarbonsäure-Komponenten, Diol-Komponenten der erfindungsgemäßen mono-

15 carboxyfunktionalisierten Dialkylphosphinsäuren und -ester oder aus der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten mono-carboxyfunktionalisierten Dialkylphosphinsäuren und -ester als Phosphor-enthaltende Kettenglieder zusammen. Die Phosphor enthaltenden Kettenglieder machen 2-20 % Gew.-% der Dicarbonsäure-Komponente des Polyesters aus. Bevorzugt beträgt der

20 resultierende Phosphorgehalt im Polyester 0,1-5%, besonders bevorzugt 0,5-3% Gew.-%.

Die folgenden Schritte können mit oder unter Zugabe der erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen ausgeführt werden.

25

Bevorzugt wird zur Herstellung der Formmasse ausgehend von den freien Dicarbonsäure und Diolen zunächst direkt verestert und dann polykondensiert.

30 Bevorzugt wird ausgehend von Dicarbonsäureestern, insbesondere Dimethylestern, zunächst umgeestert und dann unter Verwendung der hierfür üblichen Katalysatoren polykondensiert.

Bevorzugt können bei der Polyesterherstellung neben den gängigen Katalysatoren auch übliche Additive (Vernetzungsmittel, Mattierungs- und Stabilisierungsmittel, Nukleierungsmittel, Farb- und Füllstoffe etc.) zugesetzt werden.

- 5 Bevorzugt findet die Veresterung und/oder Umesterung bei der Polyesterherstellung bei Temperaturen von 100 - 300 °C statt, besonders bevorzugt bei 150 - 250 °C.

- 10 Bevorzugt findet die Polykondensation bei der Polyesterherstellung bei Drücken zwischen 0,1 bis 1,5 mbar und Temperaturen von 150 - 450 °C statt, besonders bevorzugt bei 200 - 300 °C.

Die erfindungsgemäß hergestellten flammgeschützten Polyester-Formmassen werden bevorzugt in Polyester-Formkörpern eingesetzt.

- 15 Bevorzugte Polyester-Formkörper sind Fäden, Fasern, Folien und Formkörper, die als Dicarbonsäure-Komponente hauptsächlich Terephthalsäure und als Diolkomponente hauptsächlich Ethylenglykol enthalten.

- 20 Bevorzugt beträgt der resultierende Phosphorgehalt in aus flammgeschützten Polyester hergestellten Fäden und Fasern 0,1 - 18, bevorzugt 0,5 - 15 und bei Folien 0,2 - 15, bevorzugt 0,9 - 12 Gew.-%.

- 25 Geeignete Polystyrole sind Polystyrol, Poly-(p-methylstyrol) und/oder Poly-(alpha-methylstyrol).

- Bevorzugt handelt es sich bei den geeigneten Polystyrolen um Copolymeren von Styrol oder alpha-Methylstyrol mit Dienen oder Acrylderivaten, wie z. B. Styrol-Butadien, Styrol-Acrylnitril, Styrol-Alkylmethacrylat, Styrol-Butadien-Alkylacrylat und -methacrylat, Styrol-Maleinsäureanhydrid, Styrol-Acrylnitril-Methylacrylat; Mischungen von hoher Schlagzähigkeit aus Styrol-Copolymeren und einem anderen Polymer, wie z. B. einem Polyacrylat, einem Dien-Polymeren oder einem Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren; sowie Block-Copolymeren des Styrols, wie

z. B. Styrol-Butadien-Styrol, Styrol-Isopren-Styrol, Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol oder Styrol-Ethylen/Propylen-Styrol.

Bevorzugt handelt es sich bei den geeigneten Polystyrolen auch um

- 5 Ppropfcopolymere von Styrol oder alpha-Methylstyrol, wie z. B. Styrol auf Polybutadien, Styrol auf Polybutadien-Styrol- oder Polybutadien-Acrylnitril-Copolymere, Styrol und Acrylnitril (bzw. Methacrylnitril) auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Methyl-methacrylat auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureanhydrid auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid
- 10 oder Maleinsäureimid auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureimid auf Polybutadien, Styrol und Alkylacrylate bzw. Alkylmethacrylate auf Polybutadien, Styrol und Acrylnitril auf Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren, Styrol und Acrylnitril auf Polyalkylacrylaten oder Polyalkylmeth-acrylaten, Styrol und Acrylnitril auf Acrylat-Butadien-Copolymeren, sowie deren Mischungen, wie sie z. B. als so
- 15 genannte ABS-, MBS-, ASA- oder AES-Polymere bekannt sind.

Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um Polyamide und Copolyamide, die sich von Diaminen und Dicarbonsäuren und/oder von Aminocarbonsäuren oder den entsprechenden Lactamen ableiten, wie Polyamid 2,12, Polyamid 4,

- 20 Polyamid 4,6, Polyamid 6, Polyamid 6,6, Polyamid 6,9, Polyamid 6,10, Polyamid 6,12, Polyamid 6,66, Polyamid 7,7, Polyamid 8,8, Polyamid 9,9, Polyamid 10,9, Polyamid 10,10 , Polyamid 11, Polyamid 12, usw. Solche Polyamide sind z. B unter den Handelsnamen Nylon[®], Fa. DuPont, Ultramid[®], Fa. BASF, Akulon[®] K122, Fa. DSM, Zytel[®] 7301, Fa. DuPont; Durethan[®] B 29, Fa. Bayer und
- 25 Grillamid[®], Fa. Ems Chemie bekannt.

Geeignet sind auch aromatische Polyamide ausgehend von m-Xylol, Diamin und Adipinsäure; Polyamide, hergestellt aus Hexamethylendiamin und Iso- und/oder Terephthalsäure und gegebenenfalls einem Elastomer als Modifikator, z. B. Poly-

- 30 2,4,4-trimethylhexamethylen-terephthalamid oder Poly-m-phenylenisophthalamid, Blockcopolymere der vorstehend genannten Polyamide mit Polyolefinen, Olefin-Copolymeren, Ionomeren oder chemisch gebundenen oder gepropften Elastomeren, oder mit Polyethern, wie z. B. mit Polyethylenglykol,

Polypropylenglykol oder Polytetramethylenglykol. Ferner mit EPDM oder ABS modifizierte Polyamide oder Copolyamide; sowie während der Verarbeitung kondensierte Polyamide ("RIM-Polyamidsysteme").

- 5 Die mono-carboxyfunktionalisierte Dialkylphosphinsäure/-ester/-salze, hergestellt nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13 werden bevorzugt in Formmassen angewendet, die weiter zur Erzeugung von Polymer-Formkörpern eingesetzt werden.
- 10 Besonders bevorzugt enthält die flammgeschützte Formmasse 5 bis 30 Gew.-% mono-carboxyfunktionalisierte Dialkylphosphinsäuren, -salze oder -ester, die nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13 hergestellt wurden, 5 bis 90 Gew.-% Polymer oder Mischungen derselben, 5 bis 40 Gew.-% Additive und 5 bis 40 Gew.-% Füllstoff, wobei die Summe der Komponenten immer 100 Gew.-% beträgt.
- 15

Die Erfindung betrifft auch Flammschutzmittel, die die mono-carboxyfunktionalisierte Dialkylphosphinsäuren, -salze oder -ester, die nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13 hergestellt wurden enthalten.

- 20 Außerdem betrifft die Erfindung Polymer-Formmassen sowie Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern, enthaltend die erfindungsgemäß hergestellten mono-carboxyfunktionalisierten Dialkylphosphinsäuresalze (III) der Metalle Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce oder Fe.
- 25

Die Erfindung wird durch die nachstenden Beispiele erläutert.

Herstellung, Verarbeitung und Prüfung von flammgeschützten Polymerformmassen und flammgeschützten Polymerformkörpern

- 30 Die Flammschutzkomponenten werden mit dem Polymergranulat und evtl. Additiven vermischt und auf einem Doppelschnecken-Extruder (Typ Leistritz LSM® 30/34) bei Temperaturen von 230 bis 260 °C (PBT-GV) bzw. von 260 bis 280 °C

(PA 66-GV) eingearbeitet. Der homogenisierte Polymerstrang wurde abgezogen, im Wasserbad gekühlt und anschließend granuliert.

- Nach ausreichender Trocknung wurden die Formmassen auf einer
- 5 Spritzgießmaschine (Typ Aarburg Allrounder) bei Massetemperaturen von 240 bis 270 °C (PBT-GV) bzw. von 260 bis 290 °C (PA 66-GV) zu Prüfkörpern verarbeitet. Die Prüfkörper werden anhand des UL 94-Tests (Underwriter Laboratories) auf Flammwidrigkeit (Flammschutz) geprüft und klassifiziert.
- 10 An Prüfkörpern aus jeder Mischung wurden die Brandklasse UL 94 (Underwriter Laboratories) an Probekörpern der Dicke 1,5 mm bestimmt.

Nach UL 94 ergeben sich folgende Brandklassen:

- V-0: kein Nachbrennen länger als 10 sec, Summe der Nachbrennzeiten bei 10
- 15 Beflammmungen nicht größer als 50 sec, kein brennendes Abtropfen, kein vollständiges Abbrennen der Probe, kein Nachglühen der Proben länger als 30 sec nach Beflammmungsende
- V-1: kein Nachbrennen länger als 30 sec nach Beflammmungsende, Summe der Nachbrennzeiten bei 10 Beflammmungen nicht größer als 250 sec, kein Nachglühen
- 20 der Proben länger als 60 sec nach Beflammmungsende, übrige Kriterien wie bei V-0
- V-2: Zündung der Watte durch brennendes Abtropfen, übrige Kriterien wie bei V-1
- Nicht klassifizierbar (nkl): erfüllt nicht die Brandklasse V-2.

- Bei einigen untersuchten Proben wurde außerdem der LOI-Wert gemessen. Der
- 25 LOI-Wert (Limiting Oxygen Index) wird nach ISO 4589 bestimmt. Nach ISO 4589 entspricht der LOI der geringsten Sauerstoffkonzentration in Volumenprozent, die in einer Mischung von Sauerstoff und Stickstoff gerade noch die Verbrennung des Kunststoffs unterhält. Je höher der LOI-Wert, desto schwerer entflammbar ist das geprüfte Material.
- 30 LOI 23 brennbar
LOI 24-28 bedingt brennbar
LOI 29-35 flammwidrig
LOI >36 besonders flammwidrig

Eingesetzte Chemikalien und Abkürzungen

| | |
|-----------------|--|
| VE-Wasser | voll-entsalztes Wasser |
| AIBN | Azo-bis-(isobutyronitril), (Fa. WAKO Chemicals GmbH) |
| 5 WakoV65 | 2,2'-Azobis(2,4-dimethyl-valeronitril), (Fa. WAKO Chemicals GmbH) |
| Deloxan® THP II | Metallfänger (Fa. Evonik Industries AG) |

Beispiel 1

- 10 Bei Raumtemperatur werden in einem Dreihalskolben mit Rührer und Intensivkühler 188 g Wasser vorgelegt und unter Rühren und Durchleiten von Stickstoff entgast. Dann werden unter Stickstoff 0,2 mg Palladium(II)sulfat und 2,3 mg Tris(3-sulfophenyl)-phosphin Trinatriumsalz hinzugegeben und gerührt, dann 66 g Phosphinsäure in 66 g Wasser zugegeben. Die Reaktionslösung wird in 15 einen 2 l-Büchi-Reaktor überführt und unter Rühren und unter Druck mit Ethylen beschickt und das Reaktionsgemisch auf 80 °C geheizt. Nach einer Ethylenaufnahme von 28 g wird abgekühlt und freies Ethylen abgelassen. Das Reaktionsgemisch wird am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird mit 100 g VE-Wasser versetzt und bei Raumtemperatur unter 20 Stickstoffatmosphäre gerührt, dann filtriert und das Filtrat mit Toluol extrahiert, danach wird am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und die erhaltene Ethylphosphonigsäure [92 g (98 % der Theorie)] aufgefangen.

Beispiel 2

- 25 Wie in Beispiel 1 werden 99 g Phosphinsäure, 396 g Butanol, 42 g Ethylen, 6,9 mg Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium, 9,5 mg 4,5-Bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthen umgesetzt, dann zur Reinigung über eine mit Deloxan® THP II beschickte Säule gegeben und danach nochmal n-Butanol zugegeben. Bei einer Reaktionstemperatur von 80 - 110 °C wird das gebildete Wasser durch 30 Azeotropdestillation entfernt. Das Produkt wird durch Destillation bei verminderter Druck gereinigt. Ausbeute: 189 g (84 % der Theorie) Ethylphosphonigsäurebutylester.

Beispiel 3

Wie in Beispiel 1 werden 198 g Phosphinsäure, 198 g Wasser, 84 g Ethylen, 6,1 mg Palladium(II)sulfat, 25,8 mg 9,9-Dimethyl-4,5-bis(diphenylphosphino)-2,7-sulfonato-xanthen Dinatriumsalz umgesetzt, dann zur Reinigung über eine mit

- 5 Deloxan® THP II beschickte Säule gegeben und danach n-Butanol zugegeben. Bei einer Reaktions-temperatur von 80 - 110 °C wird das gebildete Wasser durch Azeotropdestillation entfernt. Das Produkt wird durch Destillation bei verminderter Druck gereinigt. Man erhält so 374 g (83 % der Theorie) Ethylphosphonigsäurebutylester.

10

Beispiel 4

In einem 500 ml-Fünfhalskolben mit Gaseinleitungsrohr, Thermometer, Intensivrührer und Rückflusskühler mit Gasverbrennung werden 94 g (1 mol) Ethylphosphonigsäure (hergestellt wie in Beispiel 1) vorgelegt. Bei

- 15 Raumtemperatur wird Ethylenoxid eingeleitet. Unter Kühlung wird eine Reaktionstemperatur von 70 °C eingestellt und noch eine Stunde bei 80 °C nachreagiert. Die Ethylenoxidaufnahme beträgt 65,7 g. Die Säurezahl des Produktes ist kleiner 1 mg KOH/g. Es werden 129 g (94 % der Theorie) (Ethylphosphonigsäure-2-hydroxyethylester) als farbloses, wasserklares Produkt
- 20 erhalten.

Beispiel 5

564 g (6 mol) Ethylphosphonigsäure (hergestellt wie in Beispiel 1) werden in 860 g Wasser gelöst und in einen 5l Fünfhalskolben mit Thermometer, Rückflusskühler,

- 25 Intensivrührer und Tropftrichter vorgelegt. Nach Aufheizen der Reaktionsmischung auf 100 °C wird bei Normaldruck innerhalb von 1 h 406 g (7 mol) Allylalkohol und 500 g einer 5 %igen Natriumperroxidisulfat-Lösung (1,5 mol-% bzgl. Allylalkohol) zugetropft. Anschliessend wird das Wasser im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird in Tetrahydrofuran aufgenommen und die unlöslichen Salze abfiltriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wird im Vakuum abgetrennt. Es werden 812 g (89 % der Theorie) Ethyl-3-hydroxypropylphosphinsäure als Öl erhalten.

Beispiel 6

94 g (1 mol) Ethylphosphonigsäure (hergestellt wie in Beispiel 1) und 114 g (1 mol) 2-Methyl-2-propen-1-ol werden in einen Vierhalsrundkolben mit Rührer, Rückflusskühler, Thermometer und Stickstoffeinlass in 200 ml Eisessig vorgelegt

- 5 und erwärmt. Innerhalb von 1h werden bei ca. 100 °C 98,4 g einer 5 %-igen Lösung von AIBN in Eisessig zugetropft. Danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Es werden 153 g Ethyl-(2-methyl-3-hydroxypropyl)-phosphinsäure erhalten.

10 Beispiel 7

In einem 1l Fünfhalskolben mit Thermometer, Rückflusskühler, Intensivrührer und Tropftrichter wurden 447 g (3 mol) Ethylphosphonigsäurebutylester (hergestellt wie in Beispiel 3) und 168 g (3 mol) 2-Propenal vorgelegt. Unter Rühren werden 15 ml Natriumbutylat (30 %ig in Butanol) in einer solchen Geschwindigkeit

- 15 dazugetropft, dass sich eine Reaktionstemperatur von max. 120 °C einstellt. Das so erhaltene Rohprodukt wird im Vakuum destilliert. Es wurden 550 g (89 % der Theorie) Ethyl-(2-formylethyl)-phosphinsäurebutylester als farblose Flüssigkeit erhalten.

20 Beispiel 8

In einem 500 ml-Fünfhalskolben mit Thermometer, Rückflusskühler, Intensivrührer und Tropftrichter werden 63,5 g (0,46 mol) Ethylphosphonigsäure-2-hydroxyethylester (hergestellt wie in Beispiel 4) und 32,2 g (0,46 mol) 2-Methyl-2-propenal vorgelegt. Unter Rühren werden 25 ml Natriumethylat (30 %ig in Ethanol)

- 25 in einer solcher Geschwindigkeit dazugetropft, dass sich eine Reaktionstemperatur von 60 °C einstellt. Es wird eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit erhalten. Das so erhaltene Rohprodukt wird im Vakuum destilliert. Ausbeute: 84 g (88 % der Theorie) Ethyl-(2-methyl-2-formylethyl)-phosphinsäure-2-hydroxyethylester als farblose Flüssigkeit.

30

Beispiel 9

Ein Umlaufreaktor mit einem Inhalt von 1 L wird mit einem Gemisch aus 801 g (4,5 mol) Ethyl-(2-formylethyl)-phosphinsäureethylester (hergestellt analog

Beispiel 7) und 62 g (1,35 Mol) Ethanol gefüllt. Nach Inbetriebnahme der Pumpe werden stündlich ein Gemisch von 726 g (6,00 Mol)

Ethyphosphonigsäureethylester und 336 g (6,00 Mol) 2-Propenal sowie eine Lösung von 16,8 g (0,20 Mol) Kaliummethylat in 120 g (2,61 Mol) Ethanol

- 5 eindosiert, wobei mit Hilfe des Kühlwasserkreislaufes eine Temperatur der Reaktionsmischung von ca. 40 °C eingehalten wurde. Das überlaufende Rohprodukt wird 30 Stunden gesammelt und ergab mit dem aus dem Reaktor abgelassenen Produkt eine Gesamtmenge von 35,5 kg. Nach Abtrennung der Leichtsieder durch Destillation unter Wasserstrahlvakuum und Filtration wurde das
- 10 Produkt in einem Dünnschichtverdampfer unter Vakuum destilliert und es wurden 30,0 kg (168,6 Mol) Ethyl-(2-formylethyl)-phosphinsäureethylester erhalten. Dies entspricht nach Abzug der im Reaktor vorgelegten Menge einer P-Ausbeute von 93,8 % bei einer Leistung von ca. 1000 g/l*h. Somit ist eine kontinuierliche Produktion von mono-2-formyl-funktionalisierten Dialkylphosphinsäureestern in
- 15 guten Raum-Zeit-Ausbeuten möglich.

Beispiel 10

149 g (1 mol) Ethylphosphonigsäurebutylester (hergestellt wie in Beispiel 2) und 67 g (1,2 mol) 2-Propenal in 217 g Toluol werden auf ca. 100 °C erwärmt. Unter

- 20 Rühren werden 124 g einer 10 %-igen Lösung von WakoV65 in Toluol zudosiert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert. Es werden 171 g (78 % der Theorie) Ethyl-(2-formylethyl)-phosphinsäurebutylester erhalten.

Beispiel 11

- 25 15,2 g (0,1 mol) Ethyl-3-hydroxypropylphosphinsäure (hergestellt wie in Beispiel 5) werden in 150 ml Wasser gelöst und mit 2N NaOH-Lösung auf pH 9 gebracht. Anschließend werden 0,45 g Aktivkohle mit 5 % Pt und 1 % Bi hinzugefügt, die Suspension auf 70 °C erwärmt und Luft (10 l/h) durch die Suspension geleitet. Hierbei wird pH der Suspension durch Zugabe von 2N NaOH-Lösung auf pH = 9 gehalten. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionslösung von dem Katalysator filtriert, gewaschen und das Wasser im Vakuum abdestilliert. Es werden 19,5 g (93 % der Theorie) 3-(Ethylhydroxyphosphinyl)-propionsäure Natriumsalz als farbloser Feststoff erhalten.

Beispiel 12

15,2 g (0,1 mol) Ethyl-3-hydroxypropylphosphinsäure (hergestellt wie in Beispiel 5)

werden in 150 ml Wasser gelöst und mit 2N NaOH-Lösung auf pH 9 gebracht.

- 5 Anschliessend werden 0,25 g Aktivkohle mit 5 % Pd und 1 % Bi hinzugefügt, die Suspension auf 70 °C erwärmt und 30 %ige Wasserstoffperoxidlösung mit einer Flussrate von 1 Moläquivalent pro Stunde in die Suspension geleitet und dabei der pH der Suspension durch Zugabe von 2N NaOH-Lösung auf pH = 9 gehalten. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionslösung von dem Katalysator
- 10 filtriert, gewaschen und das Wasser im Vakuum abdestilliert. Ausbeute: 19,3 g (92 % der Theorie) 3-(Ethylhydroxyphosphinyl)-propionsäure Natriumsalz (farbloser Feststoff).

Beispiel 13

- 15 20,6 g (0,1 mol) Ethyl-(2-formylethyl)-phosphinsäurebutylester (hergestellt wie in Beispiel 10) in 500 ml Aceton wurden mit 0,11 mol Jones-Reagenz (12,7 g Chromtrioxid in 36,7 ml Wasser und 11,0 ml konz. Schwefelsäure) bei 0 °C tropfenweise versetzt. Die Reaktionsmischung wurde noch 3 1/2 Stunden bei Eiskühlung und 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 12 ml Isopropanol wird
- 20 auf Eis/Wasser gegeben. Anschließend werden leichtflüchtige Bestandteile im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde in Tetrahydrofuran aufgenommen und extrahiert. Unlöslichen Salze wurden abfiltriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde im Vakuum abgetrennt und der Rückstand aus Aceton umkristallisiert. Es wurden 17,3 g (78 % der Theorie) 3-(Ethylbutoxyphosphinyl)-propionsäure als Öl
- 25 erhalten

Beispiel 14

Eine wässrige Lösung von 420 g (2 mol) 3-(Ethylhydroxyphosphinyl)-propionsäure Natriumsalz (hergestellt wie in Beispiel 12) wird mit ca. 196 g konzentrierter

- 30 Schwefelsäure sauer gestellt und das Wasser im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde in Tetrahydrofuran aufgenommen und extrahiert. Die unlöslichen Salze wurden abfiltriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde im Vakuum abgetrennt und der Rückstand aus Aceton umkristallisiert. Es wurden 325 g (98 %

der Theorie) 3-(Ethylhydroxyphosphinyl)-propionsäure als farbloser Feststoff erhalten.

Beispiel 15

- 5 444 g (2 mol) 3-(Ethylbutoxyphosphinyl)-propionsäure (hergestellt wie in Beispiel 13) werden in einem 1 l Fünfhalskolben mit Thermometer, Rückflusskühler, Intensivrührer und Tropftrichter vorgelegt. Bei 160 °C wird während 4 h 500 ml Wasser eindosiert und eine Butanol-Wasser Mischung abdestilliert. Der feste Rückstand wird aus Aceton umkristallisiert. Es werden 309 g (93 % der Theorie)
- 10 3-(Ethylhydroxyphosphinyl)-propionsäure als farbloser Feststoff erhalten.

Beispiel 16

- 996 g (6 mol) 3-(Ethylhydroxyphosphinyl)-propionsäure (hergestellt wie in Beispiel 14) werden in 860 g Wasser gelöst und in einem 5l Fünfhalskolben mit
- 15 Thermometer, Rückflusskühler, Intensivrührer und Tropftrichter vorgelegt und mit ca. 960 g (12 mol) 50 %-ige Natriumhydroxid-Lösung neutralisiert. Bei 85 °C wird eine Mischung von 2583 g einer 46 %-igen wässrigen Lösung von Al₂(SO₄)₃·14 H₂O zugefügt. Anschließend wird der erhaltene Feststoff abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen und bei 130 °C im Vakuum getrocknet. Ausbeute:
- 20 1026 g (94 % der Theorie) 3-(Ethylhydroxy-phosphinyl)-propionsäure Aluminium(III)salz als farbloses Salz.

Beispiel 17

- 222 g (1 mol) 3-(Ethylbutoxyphosphinyl)-propionsäure (hergestellt wie in Beispiel 13) und 85 g Titanetetrabutylat werden in 500 ml Toluol 40 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Dabei entstehendes Butanol wird mit Anteilen an Toluol von Zeit zu Zeit abdestilliert. Die entstandene Lösung wird anschließend vom Lösungsmittel befreit. Man erhält 227 g 3-(Ethylbutoxyphosphinyl)-propionsäure Titansalz.
- 30 Beispiel 18
- 498 g (3 mol) 3-(Ethylhydroxyphosphinyl)-propionsäure (hergestellt wie in Beispiel 14) werden bei 85 °C in 400 ml Toluol gelöst und mit 888 g (12 mol) Butanol versetzt. Bei einer Reaktionstemperatur von ca. 100 °C wird das gebildete Wasser

durch Azeotropdestillation entfernt. Das Produkt 3-(Ethylbutoxyphosphinyl)-propionsäurebutylester wird durch Destillation bei verminderter Druck gereinigt.

Beispiel 19

- 5 540 g (3,0 mol) 3-(Ethylhydroxyphosphinyl)-2-methylpropionsäure (hergestellt analog Beispiel 13) werden bei 80 °C in 400 ml Toluol gelöst und mit 594 g (6,6 mol) 1,4-Butandiol versetzt und in einer Destillationsapparatur mit Wasserabscheider bei ca. 100 °C während 4h verestert. Nach beendeter Veresterung wird das Toluol im Vakuum abgetrennt. Es werden 894 g (92 % der Theorie) 3-(Ethyl-4-hydroxy-butylphosphinyl)-2-methylpropionsäure-4-hydroxybutylester als farbloses Öl erhalten.
- 10

Beispiel 20

- Zu 276 g (1 mol) 3-(Ethylbutoxyphosphinyl)-propionsäurebutylester (hergestellt wie in Beispiel 18) werden 155 g (2,5 mol) Ethylenglycol und 0,4 g Kaliumtitanyloxalat hinzugegeben und 2 h bei 200 °C gerührt. Durch langsames Evakuieren werden leicht flüchtige Anteile abdestilliert. Es werden 244 g (98 % der Theorie) 3-(Ethyl-2-hydroxyethoxyphosphinyl)-propionsäure-2-hydroxyethylester erhalten.
- 20

Beispiel 21

- Es werden zu 25,4 g 3-(Ethyl-2-hydroxyethoxyphosphinyl)-propionsäure-2-hydroxyethylester 290 g Terephthalsäure, 188 g Ethylenglycol, 0,34 g Zinkacetat gegeben und 2 h auf 200 °C erhitzt. Dann werden 0,29 g Trinatriumphosphatanhydrat und 0,14 g Antimon(III)oxid hinzugegeben, auf 280 °C erhitzt und danach evakuiert. Aus der erhaltenen Schmelze (357 g, Phosphorgehalt 0.9 %) werden Probekörper der Dicke 1,6 mm für die Messung des Sauerstoffindexes (LOI) nach ISO 4589- 2 als auch für den Brandtest UL 94 (Underwriter Laboratories) gespritzt. Die so hergestellten Probekörper ergaben einen LOI von 42 % O₂ und erfüllten nach UL 94 die Brandklasse V-0. Entsprechende Probekörper ohne 3-(Ethyl-2-hydroxyethoxyphosphinyl)-propionsäure-2-hydroxyethylester ergaben einen LOI von nur 31 % O₂ und erfüllten nach UL 94 nur die Brandklasse V-2. Der 3-(Ethyl-2-
- 25
- 30

hydroxyethoxyphosphinyl)-propionsäure-2-hydroxyethylester enthaltende Polyester-Formkörper zeigt damit eindeutig flammschützende Eigenschaften.

Beispiel 22

- 5 Zu 15,2 g 3-(Ethylhydroxyphosphinyl)-2-methylpropionsäure (hergestellt analog Beispiel 13) werden 12,9 g 1,3-Propylenglycol zugegeben und bei 160 °C das bei der Veresterung gebildete Wasser abgezogen. Dann werden 378 g Dimethylterephthalat, 152 g 1,3-Propandiol, 0,22 g Tetrabutylitanat und 0,05 g Lithiumacetat zugegeben, die Mischung zunächst 2 h unter Rühren auf 130 bis
10 180 °C erhitzt, danach bei Unterdruck auf 270 °C. Das Polymer (438 g) enthält 0,6 % Phosphor, der LOI beträgt 34.

Beispiel 23

- Zu 14 g 3-(Ethylhydroxyphosphinyl)-propionsäure (hergestellt wie in Beispiel 14) werden 367 g Dimethylterephthalat, 170 g 1,4-Butandiol, 0,22 g Tetrabutylitanat und 0,05 g Lithiumacetat zugegeben, die Mischung zunächst 2 h lang unter Rühren auf 130 bis 180 °C erhitzt, danach bei Unterdruck auf 270 °C. Das Polymer (427 g) enthält 0,6 % Phosphor, der LOI beträgt 34 (unbehandeltes Polybutylenterephthalat: 23).

20

Beispiel 24

- In einem 250 ml Fünfhalskolben mit Rückflusskühler, Rührer, Thermometer und Stickstoffeinleitung werden 100 g eines Bisphenol-A-bisglycidethers mit einem Epoxidwert von 0,55 mol/100 g (Beckopox EP 140, Fa. Solutia) und 24,1 g (0,13 mol) 3-(Ethylhydroxyphosphinyl)-2-methylpropionsäure (hergestellt analog Beispiel 13) unter Rühren auf maximal 150 °C erhitzt. Nach 30 min ergibt sich eine klare Schmelze. Nach einer weiteren Stunde Rühren bei 150 °C wird die Schmelze abgekühlt und gemörser. Man erhält 118,5 g eines weißen Pulvers mit einem Phosphorgehalt von 3,3 Gew.-%.

30

Beispiel 25

- In einem 2L-Kolben mit Rührer, Wasserabscheider, Thermometer, Rückflusskühler und Stickstoffeinleitung werden 29,4 g Phthalsäureanhydrid,

19,6 g Maleinsäure-anhydrid, 24,8 g Propylenglycol, 18,7 g 3-(Ethyl-2-hydroxyethylphosphinyl)-propion-säure-2-hydroxyethylester (hergestellt wie in Beispiel 20) 20 g Xylol und 50 mg Hydrochinon unter Rühren und Durchleiten von Stickstoff auf 100 °C erhitzt. Bei Einsetzen der exothermen Reaktion wird die

- 5 Heizung entfernt. Nach Abklingen der Reaktion wird weiter bei ca. 190 °C gerührt. Nachdem 14 g Wasser abgeschieden sind, wird das Xylol abdestilliert und die Polymerschmelze abgekühlt. Man erhält 91,5 g eines weißen Pulvers mit einem Phosphorgehalt von 2,3 Gew.-%.

10 Beispiel 26

Eine Mischung von 50 Gew.-% Polybutylenterephthalat, 20 Gew.-% 3-(Ethylhydroxy-phosphinyl)-propionsäure Aluminium(III)salz (hergestellt wie in Beispiel 16) und 30 Gew.-% Glasfasern werden auf einem Doppelschnecken-Extruder (Typ Leistritz LSM 30/34) bei Temperaturen von 230 bis 260 °C zu einer

- 15 Polymerformmasse compoundiert. Der homogenisierte Polymerstrang wurde abgezogen, im Wasserbad gekühlt und anschließend granuliert. Nach Trocknung werden die Formmassen auf einer Spritzgießmaschine (Typ Aarburg Allrounder) bei 240 bis 270 °C zu Polymerformkörper verarbeitet und eine UL-94 Klassifizierung von V-0 bestimmt.

20

Beispiel 27

Eine Mischung von 53 Gew.-% Polyamid 6.6, 30 Gew.-% Glasfasern, 17 Gew.-% 3-(Ethylbutoxyphosphinyl)-propionsäure Titansalz (hergestellt wie in Beispiel 17) werden auf einem Doppelschnecken-Extruder (Typ Leistritz LSM 30/34) zu

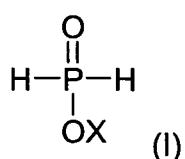
- 25 Polymerformmassen compoundiert. Der homogenisierte Polymerstrang wurde abgezogen, im Wasserbad gekühlt und anschließend granuliert. Nach Trocknung werden die Formmassen auf einer Spritzgießmaschine (Typ Aarburg Allrounder) bei 260 bis 290°C zu Polymerformkörpern verarbeitet und eine UL-94 Klassifizierung von V-0 erhalten.

30

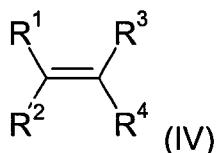
Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von mono-carboxyfunktionalisierten Dialkylphosphin-säuren, -estern und -salzen, dadurch gekennzeichnet, dass man

- 5 a) eine Phosphinsäurequelle (I)

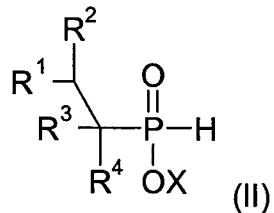


mit Olefinen (IV)



in Gegenwart eines Katalysators A zu einer Alkylphosphonigsäure, deren Salz

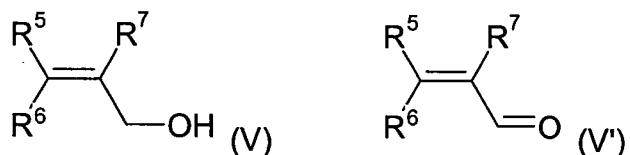
- 10 oder Ester (II)



umsetzt,

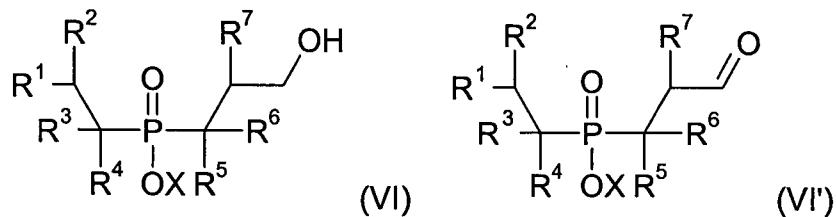
- b) die so entstandene Alkylphosphonigsäure, deren Salz oder Ester (II) mit einem

- 15 Allylalkohol (V) und/oder Acrolein (V')

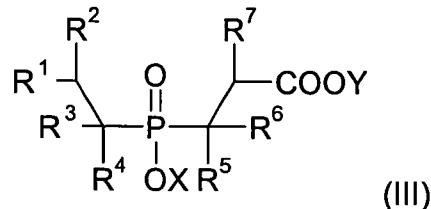


in Gegenwart eines Katalysators B zum mono-funktionalisierten

Dialkylphosphinsäurederivat (VI) und/oder (VI') umsetzt und



- c) das mono-funktionalisierten Dialkylphosphinsäurederivat (VI) und/oder (VI') mit einem Oxidationsmittel oder mit einem Oxidationsmittel und Wasser oder in Gegenwart eines Katalysators C mit Sauerstoff und Wasser zum mono-carboxyfunktionalisierten Dialkylphosphinsäurederivat (III)



5

umsetzt, wobei $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander H, C₁-C₁₈-Alkyl, C₆-C₁₈-Aryl, C₆-C₁₈-Aralkyl, C₆-C₁₈-Alkyl-Aryl, CN, CHO, OC(O)CH₂CN, CH(OH)C₂H₅, CH₂CH(OH)CH₃, 9-Anthracen,

2-Pyrrolidon, (CH₂)_mOH, (CH₂)_mNH₂, (CH₂)_mNCS, (CH₂)_mNC(S)NH₂, (CH₂)_mSH,

10 (CH₂)_mS-2-thiazolin, (CH₂)_mSiMe₃, C(O)R⁸, (CH₂)_mC(O)R⁸, CH=CH-R⁸, CH=CH-C(O)R⁸ bedeuten und wobei R⁸ für C₁-C₈-Alkyl oder C₆-C₁₈-Aryl steht und m eine ganze Zahl von 0 bis 10 bedeutet und X und Y gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für H, C₁-C₁₈-Alkyl, C₆-C₁₈-Aryl, C₆-C₁₈-Aralkyl, C₆-C₁₈-Alkyl-Aryl, (CH₂)_kOH, CH₂-CHOH-CH₂OH, (CH₂)_kO(CH₂)_kH,

15 (CH₂)_k-CH(OH)-(CH₂)_kH, (CH₂-CH₂O)_kH, (CH₂-C[CH₃]HO)_kH, (CH₂-C[CH₃]HO)_k(CH₂-CH₂O)_kH, (CH₂-C[CH₃]HO)_k-alkyl, (CH₂-C[CH₃]HO)_k-alkyl, (CH₂-C[CH₃]HO)_k(CH₂-CH₂O)_k-alkyl, (CH₂-CH₂O)_k(CH₂-C[CH₃]HO)O-alkyl, (CH₂)_k-CH=CH(CH₂)_kH, (CH₂)_kNH₂, (CH₂)_kN[(CH₂)_kH]₂ stehen wobei k eine ganze Zahl von 0 bis 10 ist und/oder für

20 Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Zn, Ce, Bi, Sr, Mn, Cu, Ni, Li, Na, K, H und/oder eine protonierte Stickstoffbase steht und es sich bei den Katalysatoren A und C um Übergangsmetalle und/oder Übergangsmetallverbindungen und/oder Katalysatorsysteme handelt, die sich aus einem Übergangsmetall und/oder einer Übergangsmetallverbindung und mindestens einem Liganden zusammensetzen

25 und es sich bei dem Katalysator B um Peroxide bildende Verbindungen und/oder Peroxoverbindungen und/oder um Azo-Verbindungen und/oder um Alkali- und/oder Erdalkalimetalle, -hydride und/oder -alkoholate handelt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die nach

30 Schritt c) erhaltene mono-carboxyfunktionalisierten Dialkylphosphinsäure, deren

Salz oder Ester (III) anschließend in einem Schritt d) mit Metallverbindungen von Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Zn, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K und/oder einer protonierte Stickstoffbase zu den entsprechenden mono-carboxyfunktionalisierten Dialkyl-phosphinsäuresalzen (III) dieser Metalle und/oder einer

- 5 Stickstoffverbindung umsetzt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die nach Schritt a) erhaltene Alkylphosphonigsäure, deren Salz oder Ester (II) und/oder die nach Schritt b) erhaltene mono-funktionalisierte Dialkylphosphinsäure, deren Salz

- 10 oder Ester (VI) und/oder (VI') und/oder die nach Schritt c) erhaltene mono-carboxyfunktionalisierte Dialkylphosphinsäure, deren Salz oder Ester (III) und/oder die jeweils resultierende Reaktionslösung davon mit einem Alkylenoxid oder einem Alkohol M-OH und/oder M'-OH verestert, und den jeweils entstandenen Alkylphosphonigsäureester (II), monofunktionalisierten Dialkylphosphinsäureester 15 (VI) und/oder (VI') und/oder mono-carboxyfunktionalisierten Dialkylphosphinsäureester (III) den weiteren Reaktionsschritten b), c) oder d) unterwirft.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch

- 20 gekennzeichnet, dass die Gruppen C₆-C₁₈-Aryl, C₆-C₁₈-Aralkyl und C₆-C₁₈-Alkyl-Aryl mit SO₃X₂, -C(O)CH₃, OH, CH₂OH, CH₃SO₃X₂, PO₃X₂, NH₂, NO₂, OCH₃, SH und/oder OC(O)CH₃ substituiert sind.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch

- 25 gekennzeichnet, dass R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ gleich oder verschieden sind und, unabhängig voneinander H, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, tert. Butyl und/oder Phenyl bedeuten.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch

- 30 gekennzeichnet, dass X und Y gleich oder verschieden sind und jeweils H, Ca, Mg, Al, Zn, Ti, Fe, Ce, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, tert. Butyl, Phenyl, Ethylenglykol, Propylglykol, Butylglykol, Pentylglykol, Hexylglykol, Allyl und/oder Glycerin bedeuten.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Übergangsmetallen und/oder Übergangsmetallverbindungen um solche aus der ersten, siebten und achten

5 Nebengruppe handelt.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Übergangsmetallen und/oder Übergangsmetallverbindungen um Rhodium, Nickel, Palladium, Platin, Ruthenium

10 und/oder Gold handelt.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Katalysator B um Wasserstoffperoxid, Natriumperoxid, Lithiumperoxid, Kaliumpersulfat, Natriumpersulfat,

15 Ammoniumpersulfat, Natriumperoxodisulfat, Kaliumperoxoborat, Peressigsäure, Benzoylperoxid, Di-t-butylperoxid und/oder Peroxodischwefelsäure und/oder um Azodiisobutyronitril, 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid und/oder

2,2'-Azobis(N,N'-dimethylen-isobutyramidin)-dihydrochlorid und/oder um Lithium, Lithiumhydrid, Lithium-aluminiumhydrid, Methylolithium, Butyllithium, t-Butyllithium,

20 Lithiumdiisopropylamid, Natrium, Natriumhydrid, Natriumborhydrid, Natriummethanolat, Natriummethanolat oder Natriumbutylat, Kaliummethanolat, Kaliummethanolat und/oder Kaliumbutylat handelt.

10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es sich

25 bei den Oxidationsmitteln um Kaliumpermanganat, Braunstein, Chromtrioxid, Kaliumdichromat, Pyridindichromat, Pyridinchlorchromat, Collins-Reagenz, Jones-Reagenz, Corey-Gilman-Ganem-Reagenz, (Dess-Martin-)Periodinan, o-Iodoxybenzoësäure, Rutheniumtetroxid, Rutheniumdioxid, Tetra-n-propyl-perruthenat, Rutheniumtrichlorid/Natriumperiodat, Rutheniumdioxid/Natriumperiodat, Chlor,

30 Hypochlorit und Peroxoverbindungen handelt.

11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Allylalkoholderivaten (V) um 2-Propen-1-ol,

- 2-Methyl-2-propen-1-ol, 2-isobutyl-2-propen-1-ol, 2-(Trimethylsilyl)-2-propen-1-ol,
3-Phenyl-2-propen-1-ol, 3-(Trimethylsilyl)-2-propen-1-ol, 3-(4-Hydroxy-3-methoxy-
phenyl)-2-propen-1-ol, 2-Methyl-3-phenyl-2-propen-1-ol, 2-Buten-1-ol, 2-Methyl-2-
buten-1-ol, 3-(Trimethylsilyl)-2-buten-1-ol, 3-Methyl-2-buten-1-ol, 3-Phenyl-2-
5 buten-1-ol, 3-(Trimethylsilyl)-2-buten-1-ol, 2-Methyl-3-phenyl-2-buten-1-ol, 2-
Penten-1-ol, 2-Methyl-2-penten-1-ol, 2-(Trimethylsilyl)-2-penten-1-ol, 3-Methyl-2-
penten-1-ol, 3-Phenyl-2-penten-1-ol, 4-Methyl-2-penten-1-ol und/oder 4-Phenyl-2-
penten-1-ol handelt.
- 10 12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch
gekennzeichnet, dass es sich bei den Acroleinderivaten (V') um 2-Propenal,
2-Methyl-2-propenal, 2-Phenyl-2-propenal, 3-Phenyl-2-propenal, 2-Methyl-3-
phenyl-2-propenal, 2-Butenal, 2-Methyl-2-butenal, 2-Phenyl-2-butenal, 3-Methyl-2-
butenal, 2-Methyl-2-butenal, 2-Pentenal, 2-Methyl-2-pentenal, 2-Phenyl-2-
15 pentenal, 4-Methyl-2-phenyl-2-pentenal und/oder 2,2-Dimethyl-4-pentenal handelt.
13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch
gekennzeichnet, dass es bei dem Alkohol der allgemeinen Formel M-OH um
lineare oder verzweigte, gesättigte und ungesättigte, einwertige organische
20 Alkohole mit einer Kohlenstoffkettenlänge von C₁-C₁₈ und es bei dem Alkohol der
allgemeinen Formel M'-OH um lineare oder verzweigte, gesättigte und
ungesättigte, mehrwertige organische Alkohole mit einer Kohlenstoffkettenlänge
von C₁-C₁₈ handelt.
- 25 14. Verwendung von mono-carboxyfunktionalisierten Dialkylphosphinsäuren,
-estern und -salzen hergestellt nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13
als Zwischenprodukt für weitere Synthesen, als Binder, als Vernetzer bzw.
Beschleuniger beim Aushärten von Epoxyharzen, Polyurethanen und
ungesättigten Polyesterharzen, als Polymerstabilisatoren, als
30 Pflanzenschutzmittel, als Therapeutikum oder Additiv in Therapeutika für
Menschen und Tiere, als Sequestrierungsmittel, als Mineralöl-Additiv, als
Korrosionsschutzmittel, in Wasch- und Reinigungsmittelanwendungen und in
Elektronikanwendungen.

15. Verwendung von mono-carboxyfunktionalisierten Dialkylphosphinsäuren, -salzen und -estern, die nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13 hergestellt wurden, als Flammeschutzmittel, insbesondere Flammeschutzmittel für Klarlacke und Intumeszenzbeschichtungen, Flammeschutzmittel für Holz und andere cellulosehaltige Produkte, als reaktives und/oder nicht reaktives Flammeschutzmittel für Polymere, zur Herstellung von flammgeschützten Polymerformmassen, zur Herstellung von flammgeschützten Polymerformkörpern und/oder zum flammhemmend Ausrüsten von Polyester und Cellulose-Rein- und Mischgeweben durch Imprägnierung.
16. Flammgeschützte thermoplastische oder duroplastische Polymerformmasse, enthaltend 0,5 bis 45 Gew.-% mono-carboxyfunktionalisierte Dialkylphosphinsäuren, -salze oder -ester, die nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13 hergestellt wurden, 0,5 bis 95 Gew.-% thermoplastisches oder duroplastisches Polymer oder Mischungen derselben, 0 bis 55 Gew.-% Additive und 0 bis 55 Gew.-% Füllstoff bzw. Verstärkungsmaterialien, wobei die Summe der Komponenten 100 Gew.-% beträgt.
17. Flammgeschützte thermoplastische oder duroplastische Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und Fasern, enthaltend 0,5 bis 45 Gew.-% mono-carboxyfunktionalisierte Dialkylphosphinsäuren, -salze oder -ester, die nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13 hergestellt wurden, 0,5 bis 95 Gew.-% thermoplastisches oder duroplastisches Polymer oder Mischungen derselben, 0 bis 55 Gew.-% Additive und 0 bis 55 Gew.-% Füllstoff bzw. Verstärkungsmaterialien, wobei die Summe der Komponenten 100 Gew.-% beträgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/007123

| | | | |
|--|---------------|----------|-----------|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER | INV. C07F9/30 | C07F9/48 | C08K5/53 |
| | | | C09K21/12 |

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07F C08K C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | <p>MONTCHAMP J L: "Recent advances in phosphorus–carbon bond formation: synthesis of H-phosphinic acid derivatives from hypophosphorous compounds" JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, vol. 690, no. 10, 16 May 2005 (2005-05-16) , pages 2388–2406, XP004877374 ISSN: 0022-328X Scheme 10; page 2400 – page 2402; tables 3,4</p> <p style="text-align: center;">-----</p> <p style="text-align: center;">-/--</p> | 1-13 |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

| | |
|---|--|
| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|--|

8 January 2010

29/01/2010

| | |
|--|--|
| Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016 | Authorized officer Richter, Herbert |
|--|--|

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/007123

| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|--|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | <p>SYLVINE DEPRÈLE ET AL: "Palladium-Catalyzed Hydrophosphinylation of Alkenes and Alkynes" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC. US, vol. 124, no. 32, 1 January 2002 (2002-01-01), page 9387, XP002500862 ISSN: 0002-7863 tables 1,2</p> <p>-----</p> <p>BRAVO-ALTAMIRANO ET AL: "A novel approach to phosphonic acids from hypophosphorous acid" TETRAHEDRON LETTERS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 48, no. 33, 19 July 2007 (2007-07-19) , pages 5755-5759, XP022163552 ISSN: 0040-4039 Scheme 1.; page 5756; table 1</p> <p>-----</p> <p>SYLVINE DEPRÈLE ET AL: "Environmentally Benign Synthesis of H-Phosphinic Acids Using a Water-Tolerant, Recyclable Polymer-Supported Catalyst" ORGANIC LETTERS, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, vol. 6, no. 21, 1 January 2004 (2004-01-01), pages 3805-3808, XP002500861 ISSN: 1523-7060 [retrieved on 2004-09-18] Scheme 1,tables 1,2</p> <p>-----</p> <p>PATRICE RIBIÈRE ET AL: "NiCl₂-Catalyzed Hydrophosphinylation" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, EASTON.; US, vol. 70, no. 10, 1 January 2005 (2005-01-01), pages 4064-4072, XP002530191 ISSN: 0022-3263 Reaktionsgleichung 1; page 4064 – page 4064; table 2</p> <p>-----</p> <p>COUDRAY L. ET AL.: "Allylic Phosphinates via Pd-Catalyzed Allylation of H-Phosphinic Acids with Allylic Alcohols" ORGANIC LETTERS, vol. 10, no. 6, 21 February 2008 (2008-02-21), pages 1123-1126, XP002561368 table 2</p> <p>-----</p> | 1-12 |
| A | | 1-13 |
| A | | 1-12 |
| A | | 1-13 |
| A | | 1-13 |

-/-

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

| |
|---|
| International application No PCT/EP2009/007123 |
|---|

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X | EP 1 832 594 A1 (CLARIANT INT LTD [CH]) 12 September 2007 (2007-09-12) claims 1-3,19-21 ----- | 14-17 |
| A | | 1-13 |
| X | EP 1 832 595 A1 (CLARIANT INT LTD [CH]) CLARIANT FINANCE BVI LTD [VG]) 12 September 2007 (2007-09-12) paragraph [0010] - paragraph [0013]; claims 3-20 ----- | 14-17 |
| A | | 1-13 |
| X | EP 1 832 596 A1 (CLARIANT INT LTD [CH]) 12 September 2007 (2007-09-12) paragraph [0015] - paragraph [0017]; claims 3,19,20 ----- | 14-17 |
| A | | 1-13 |
| X | US 6 384 022 B1 (JACKSON PAUL F [US] ET AL) 7 May 2002 (2002-05-07) 3-(Ethylhydroxyphosphinyl)-2-phenylpropan- säure und ähnliche Verbindungen; column 14, line 8; claim 75; table II column 28, line 2 - line 20 2-[[Ethylhydroxyphosphinyl]methyl]pentandi carboxylsäure und ähnliche Verbindungen; column 11, line 41 ----- | 14 |
| A | | 1-13 |
| X | US 4 594 199 A (THOTTATHIL JOHN K [US]) 10 June 1986 (1986-06-10) column 2, line 30 - line 35; examples 2-8,10,12-14,17,18,20,25,28 ----- | 14 |
| A | | 1-13 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2009/007123

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

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

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

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

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

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

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

see supplemental sheet

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

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

Remark on Protest

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

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

1. Claims 1-13

Method for producing mono-carboxy-functionalized dialkylphosphinic acids, salts and esters thereof.

2. Claims 14-17

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2009/007123

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|--|------------------|
| EP 1832594 | A1 12-09-2007 | DE 102006010362 A1 | | 13-09-2007 |
| | | JP 2007238940 A | | 20-09-2007 |
| | | US 2007213436 A1 | | 13-09-2007 |
| EP 1832595 | A1 12-09-2007 | DE 102006010352 A1 | | 13-09-2007 |
| | | ES 2328287 T3 | | 11-11-2009 |
| | | JP 2007238617 A | | 20-09-2007 |
| | | US 2007213563 A1 | | 13-09-2007 |
| EP 1832596 | A1 12-09-2007 | DE 102006010361 A1 | | 13-09-2007 |
| | | JP 2007238616 A | | 20-09-2007 |
| | | US 2007210288 A1 | | 13-09-2007 |
| US 6384022 | B1 07-05-2002 | NONE | | |
| US 4594199 | A 10-06-1986 | NONE | | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/007123

| | | | |
|---|---------------|----------|-----------|
| A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES | INV. C07F9/30 | C07F9/48 | C08K5/53 |
| | | | C09K21/12 |

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C07F C08K C09K

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| A | <p>MONTCHAMP J L: "Recent advances in phosphorus–carbon bond formation: synthesis of H-phosphinic acid derivatives from hypophosphorous compounds" JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, Bd. 690, Nr. 10, 16. Mai 2005 (2005-05-16) , Seiten 2388-2406, XP004877374 ISSN: 0022-328X Scheme 10; Seite 2400 – Seite 2402; Tabellen 3,4</p> <p>-----</p> <p style="text-align: center;">-/--</p> | 1-13 |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kolliidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

| | |
|--|---|
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts |
| 8. Januar 2010 | 29/01/2010 |
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016 | Bevollmächtigter Bediensteter Richter, Herbert |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/007123

| C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
|---|--|--------------------|
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| A | <p>SYLVINE DEPRÈLE ET AL: "Palladium-Catalyzed Hydrophosphinylation of Alkenes and Alkynes" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC. US, Bd. 124, Nr. 32, 1. Januar 2002 (2002-01-01), Seite 9387, XP002500862 ISSN: 0002-7863 Tabellen 1,2</p> <p>-----</p> <p>BRAVO-ALTAMIRANO ET AL: "A novel approach to phosphonic acids from hypophosphorous acid" TETRAHEDRON LETTERS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, Bd. 48, Nr. 33, 19. Juli 2007 (2007-07-19) , Seiten 5755-5759, XP022163552 ISSN: 0040-4039 Scheme 1.; Seite 5756; Tabelle 1</p> <p>-----</p> <p>SYLVINE DEPRÈLE ET AL: "Environmentally Benign Synthesis of H-Phosphinic Acids Using a Water-Tolerant, Recyclable Polymer-Supported Catalyst" ORGANIC LETTERS, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, Bd. 6, Nr. 21, 1. Januar 2004 (2004-01-01) , Seiten 3805-3808, XP002500861 ISSN: 1523-7060 [gefunden am 2004-09-18] Scheme 1, Tabellen 1,2</p> <p>-----</p> <p>PATRICE RIBIÈRE ET AL: "NiCl₂-Catalyzed Hydrophosphinylation" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, EASTON.; US, Bd. 70, Nr. 10, 1. Januar 2005 (2005-01-01), Seiten 4064-4072, XP002530191 ISSN: 0022-3263 Reaktionsgleichung 1; Seite 4064 – Seite 4064; Tabelle 2</p> <p>-----</p> <p>COUDRAY L. ET AL.: "Allylic Phosphinates via Pd-Catalyzed Allylation of H-Phosphinic Acids with Allylic Alcohols" ORGANIC LETTERS, Bd. 10, Nr. 6, 21. Februar 2008 (2008-02-21), Seiten 1123-1126, XP002561368 Tabelle 2</p> <p>-----</p> <p style="text-align: center;">-/--</p> | 1-12 |
| A | | 1-13 |
| A | | 1-12 |
| A | | 1-13 |
| A | | 1-13 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

 Internationales Aktenzeichen
 PCT/EP2009/007123

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X | EP 1 832 594 A1 (CLARIANT INT LTD [CH]) 12. September 2007 (2007-09-12) Ansprüche 1-3,19-21 ----- | 14-17 |
| A | | 1-13 |
| X | EP 1 832 595 A1 (CLARIANT INT LTD [CH]) CLARIANT FINANCE BVI LTD [VG]) 12. September 2007 (2007-09-12) Absatz [0010] – Absatz [0013]; Ansprüche 3-20 ----- | 14-17 |
| A | | 1-13 |
| X | EP 1 832 596 A1 (CLARIANT INT LTD [CH]) 12. September 2007 (2007-09-12) Absatz [0015] – Absatz [0017]; Ansprüche 3,19,20 ----- | 14-17 |
| A | | 1-13 |
| X | US 6 384 022 B1 (JACKSON PAUL F [US] ET AL) 7. Mai 2002 (2002-05-07) 3-(Ethylhydroxyphosphinyl)-2-phenylpropan- säure und ähnliche Verbindungen; Spalte 14, Zeile 8; Anspruch 75; Tabelle II Spalte 28, Zeile 2 – Zeile 20 2-[[Ethylhydroxyphosphinyl]methyl]pentandi carboxylsäure und ähnliche Verbindungen; Spalte 11, Zeile 41 ----- | 14 |
| A | | 1-13 |
| X | US 4 594 199 A (THOTTATHIL JOHN K [US]) 10. Juni 1986 (1986-06-10) Spalte 2, Zeile 30 – Zeile 35; Beispiele 2-8,10,12-14,17,18,20,25,28 ----- | 14 |
| A | | 1-13 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

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

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

1. Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche diese Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich

2. Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, dass eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich

3. Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefasst sind.

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

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

siehe Zusatzblatt

1. Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung solcher Gebühren aufgefordert.

3. Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.

4. Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Dieser internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfasst:

Bemerkungen hinsichtlich
eines Widerspruchs

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

| WEITERE ANGABEN | PCT/ISA/ 210 |
|---------------------|--|
| | Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich: |
| 1. Ansprüche: 1-13 | Verfahren zur Herstellung von mono-carboxyfunktionalisierten Dialkylphosphinsäuren, deren Salze und Ester --- |
| 2. Ansprüche: 14-17 | Verwendung von mono-carboxyfunktionalisierten Dialkylphosphinsäuren, deren Salze und Ester , flammgeschützte Polymermassen --- |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/007123

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|---|----------------------------|--|--|
| EP 1832594 | A1 12-09-2007 | DE 102006010362 A1 JP 2007238940 A US 2007213436 A1 | 13-09-2007 20-09-2007 13-09-2007 |
| EP 1832595 | A1 12-09-2007 | DE 102006010352 A1 ES 2328287 T3 JP 2007238617 A US 2007213563 A1 | 13-09-2007 11-11-2009 20-09-2007 13-09-2007 |
| EP 1832596 | A1 12-09-2007 | DE 102006010361 A1 JP 2007238616 A US 2007210288 A1 | 13-09-2007 20-09-2007 13-09-2007 |
| US 6384022 | B1 07-05-2002 | KEINE | |
| US 4594199 | A 10-06-1986 | KEINE | |