

(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 2010/051890 A2

PCT

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07F 9/30 (2006.01) C08K 5/53 (2006.01)
C07F 9/48 (2006.01) C09K 21/12 (2006.01)

(74) Anwälte: HÜTTER, Klaus et al.; Clariant Produkte
(Deutschland) GmbH, Group Intellectual Property, Am
Unisys-Park 1, 65843 Sulzbach (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/007130

(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.

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. Oktober 2009 (06.10.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2008 056 235.1
6. November 2008 (06.11.2008) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): CLARIANT INTERNATIONAL LTD
[CH/CH]; Rothausstrasse 61, 4132 Muttenz (CH).

(72) Erfinder; und

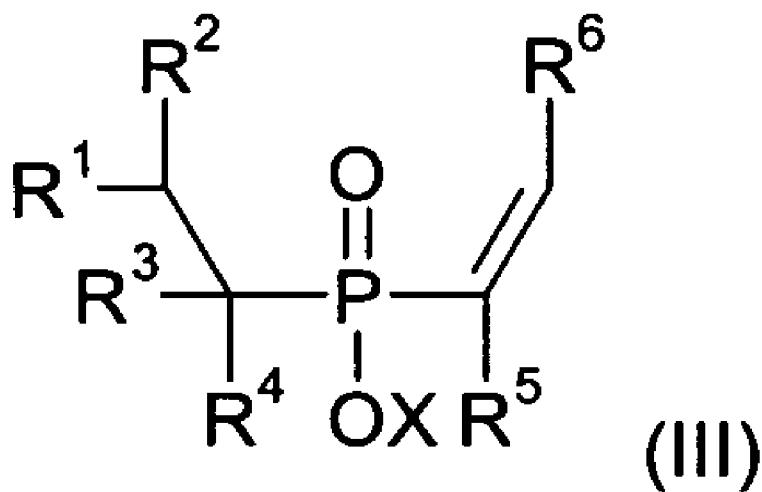
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HILL, Michael
[DE/DE]; Rochusstrasse 35, 50827 Köln (DE). SICKEN,
Martin [DE/DE]; Mainstrasse 40a, 51149 Köln (DE).

(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 MONO-VINYLFUNCTIONALIZED DIALKYLPHOSPHINIC ACID, SALTS AND
ESTERS THEREOF, AND THE USE THEREOF

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON MONO-VINYLFUNKTIONALISIERTEN DIALKYLPHOS-
PHINSÄUREN, DEREN SALZE UND ESTERN UND IHRE VERWENDUNG



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing mono-vinylfunctionalized dialkylphosphinic acids, esters, and salts, characterized in that a) a phosphinic acid source (I) is converted with olefins (IV) to an alkylphosphonic acid, salt, or ester (II) in the presence of a catalyst A, b) the alkylphosphonic acid, salt, or ester (II) thus created is converted with acetylenic compounds of formula (V) into a mono-vinylfunctionalized dialkylphosphinic acid derivative (III) in the presence of a catalyst B, where R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ are the same or different and are, independent of each other, among other things, H, C₁-C₁₈ alkyl, C₆-C₁₈ aryl, C₆-C₁₈ aralkyl, C₆-C₁₈ alkylaryl, and X stands 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 B are transition metals and/or transition metal compounds and/or catalyst systems comprised of a transition metal and/or a transition metal compound and at least one ligand.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2010/051890 A2



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

Veröffentlicht:

- ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von mono-vinylfunktionalisierten 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 acetylenischen Verbindungen der Formel (V) in Gegenwart eines Katalysators B zu einem mono-vinylfunktionalisierten Dialkylphosphinsäurederivat (III) umsetzt, wobei $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander u.a. H, C₁-C₁₈-Alkyl, C₆-C₁₈-Aryl, C₆-C₁₈-Aralkyl, C₆-C₁₈-Alkylaryl und X 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 steht und es sich bei den Katalysatoren A und B um Übergangsmetalle und/oder Übergangsmetallverbindungen und/oder Katalysatorsysteme handelt, die sich aus einem Übergangsmetall und/oder einer Übergangsmetallverbindung und mindestens einem Liganden zusammensetzen.

Verfahren zur Herstellung von mono-vinylfunktionalisierten Dialkylphosphinsäuren, deren Salze und Ester und ihre Verwendung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von mono-

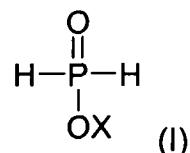
- 5 vinylfunktionalisierten Dialkylphosphinsäuren, deren Salze und Ester und ihre
Verwendung.

Bisher fehlt es an Verfahren zur Herstellung von mono-vinylfunktionalisierten
Dialkylphosphinsäuren, -estern und -salzen, die wirtschaftlich und großtechnisch

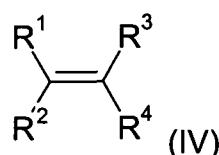
- 10 zugänglich sind und die insbesondere eine hohe Raum-/Zeitausbeute
ermöglichen. Auch fehlt es an Verfahren, die ohne störende Halogenverbindungen
als Edukte ausreichend effektiv sind und zudem an solchen, bei denen die
15 Endprodukte leicht erhalten bzw. isoliert werden können oder auch unter gezielten
Reaktionsbedingungen (wie etwa einer Umesterung) gezielt und gewünscht
hergestellt werden können.

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

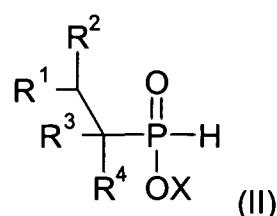
- 20 a) eine Phosphinsäurequelle (I)



mit Olefinen (IV)

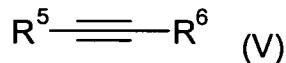


- in Gegenwart eines Katalysators A zu einer Alkylphosphonigsäure, deren Salz
25 oder Ester (II)

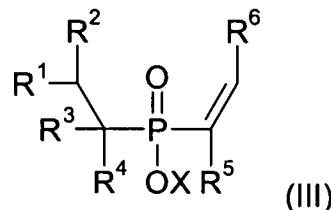


umsetzt,

- b) die so entstandene Alkylphosphonigsäure, deren Salz oder Ester II mit acetylenischen Verbindungen der Formel (V)



- 5 in Gegenwart eines Katalysators B zu einem mono-vinylfunktionalisierten Dialkylphosphinsäurederivat (III)



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

- 10 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)R⁷, (CH₂)_mC(O)R⁷, CH=CHR⁷ und/oder CH=CH-C(O)R⁷ bedeuten und wobei R⁷ für C₁-C₈-Alkyl oder C₆-C₁₈-Aryl steht und m eine ganze Zahl von 0 bis 10 bedeutet und X für H, C₁-C₁₈-Alkyl, C₆-C₁₈-Aryl,
- 15 C₆-C₁₈-Aralkyl, C₆-C₁₈-Alkyl-Aryl, (CH₂)_kOH, CH₂-CHOH-CH₂OH, (CH₂)_kO(CH₂)_kH, (CH₂)_k-CH(OH)-(CH₂)_kH, (CH₂-CH₂O)_kH, (CH₂-C[CH₃]HO)_kH, (CH₂-C[CH₃]HO)_k(CH₂-CH₂O)_kH, (CH₂-CH₂O)_k-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 und/oder (CH₂)_kN[(CH₂)_kH]₂ steht, wobei k eine ganze Zahl von 0 bis 10 bedeutet 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 stehen und es sich bei den Katalysatoren A und B um Übergangsmetalle und/oder Übergangsmetallverbindungen und/oder Katalysatorsysteme handelt, die sich aus einem Übergangsmetall und/oder einer
- 20 Übergangsmetallverbindung und mindestens einem Liganden zusammensetzen.
- 25 Bevorzugt wird die nach Schritt b) erhaltene mono-vinylfunktionalisierte Dialkylphosphinsäure, deren Salz oder Ester (III) anschließend in einem Schritt c) mit Metallverbindungen von Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Zn, Ce, Bi, Sr, Mn,
- 30 Li, Na, K und/oder einer protonierte Stickstoffbase zu den entsprechenden mono-

Bevorzugt wird die nach Schritt b) erhaltene mono-vinylfunktionalisierte Dialkylphosphinsäure, deren Salz oder Ester (III) anschließend in einem Schritt c) mit Metallverbindungen von Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Zn, Ce, Bi, Sr, Mn,

- 30 Li, Na, K und/oder einer protonierte Stickstoffbase zu den entsprechenden mono-

vinylfunktionalisierten Dialkylphosphinsäuresalzen (III) dieser Metalle und/oder einer Stickstoffverbindung umgesetzt.

Bevorzugt wird die nach Schritt a) erhaltene Alkylphosphonigsäure, deren Salz 5 oder Ester (II) und/oder die nach Schritt b) erhaltene mono-vinylfunktionalisierte 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) und/oder mono-vinylfunktionalisierte 10 Dialkylphosphinsäureester (III) den weiteren Reaktionsschritten b) oder c) unterworfen.

Bevorzugt sind die Gruppen C₆-C₁₈-Aryl, C₆-C₁₈-Aralkyl und C₆-C₁₈-Alkyl-Aryl mit 15 SO₃X₂, -C(O)CH₃, OH, CH₂OH, CH₃SO₃X₂, PO₃X₂, NH₂, NO₂, OCH₃, SH und/oder OC(O)CH₃ substituiert.

Bevorzugt sind R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ gleich oder verschieden und bedeuten 20 unabhängig voneinander H, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl und/oder Phenyl.

Bevorzugt bedeutet X Ca, Al, Zn, Ti, Mg, Ce, Fe, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, Phenyl, Ethylenglykol, Propylglykol, 25 Butylglykol, Pentylglykol, Hexylglykol, Allyl und/oder Glycerin.

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

Bevorzugt werden die Katalysatorsysteme A und B jeweils durch Umsetzung von 30 einem Übergangsmetall und/oder einer Übergangsmetallverbindung und mindestens einem Liganden gebildet.

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

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

- 5 Bevorzugt handelt es sich bei den acetylenischen Verbindungen (V) um Acetylen, Methylacetylen, 1-Butin, 1-Hexin, 2-Hexin, 1-Octin, 4-Octin, 1-Butin-4-ol, 2-Butin-1-ol, 3-Butin-1-ol, 5-Hexin-1-ol, 1-Octin-3-ol, 1-Pentin, Phenylacetylen und /oder Trimethylsilylacetylen.
- 10 Bevorzugt handelt es 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 bei dem Alkohol der allgemeinen Formel M'-OH um lineare oder verzweigte, gesättigte und ungesättigte, mehrwertige organische Alkohole mit einer Kohlenstoffkettenlänge von C₁-C₁₈.
- 15 Die Erfindung betrifft zudem die Verwendung von mono-vinylfunktionalisierten Dialkylphosphinsäuren, -salzen und -estern, hergestellt nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 als Zwischenprodukt für weitere Synthesen, als Binder, als Vernetzer bzw. Beschleuniger beim Aushärten von Epoxyharzen,
- 20 Polyurethanen und 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 und in Elektronikanwendungen.
- 25 Die Erfindung betrifft ebenfalls die Verwendung von mono-vinylfunktionalisierten Dialkylphosphinsäuren, -salzen und -estern (III), die nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 hergestellt wurden, als Flammenschutzmittel, insbesondere Flammeschutzmittel für Klarlacke und Intumeszenzbeschichtungen,
- 30 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.

Die Erfindung betrifft auch eine flammgeschützte thermoplastische oder

- 5 duroplastische Polymerformmasse, enthaltend 0,5 bis 45 Gew.-% mono-vinylfunktionalisierte Dialkylphosphinsäuren, -salze oder -ester (III), die nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 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.
- 10 Verstärkungsmaterialien, wobei die Summe der Komponenten 100 Gew.-% beträgt.

Schließlich betrifft die Erfindung zudem flammgeschützte thermoplastische oder duroplastische Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern, enthaltend

- 15 0,5 bis 45 Gew.-% mono-vinylfunktionalisierte Dialkylphosphinsäuren, -salze oder -ester (III), die nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 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.-%
- 20 beträgt.

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

- 25 Handelt es sich bei der mono-vinylfunktionalisierter Dialkylphosphinsäure (III) nach Schritt b) um einen Ester, so kann bevorzugt eine saure oder basische Hydrolyse durchgeführt werden, um die freie mono-vinylfunktionalisierte Dialkylphosphinsäure oder deren Salz zu erhalten.

- 30 Bevorzugt handelt es sich bei den herzustellenden Zielverbindungen, d. h. den mono-vinylfunktionalisierten Dialkylphosphinsäuren um Ethylvinylphosphinsäure, Propylvinylphosphinsäure, i-Propylvinylphosphinsäure, Butylvinylphosphinsäure,

- i-Butylvinylphosphinsäure, 2-Phenylethylvinylphosphinsäure, Ethyl-(1-phenyl-vinyl)phosphinsäure, Propyl-(1-phenyl-vinyl)phosphinsäure, i-Propyl-(1-phenyl-vinyl)phosphinsäure, Butyl-(1-phenyl-vinyl)phosphinsäure, sec-Butyl-(1-phenyl-vinyl)phosphinsäure, i-Butyl-(1-phenyl-vinyl)phosphinsäure, 2-Phenylethyl-(1-phenyl-vinyl)phosphinsäure, Ethyl-(2-phenyl-vinyl)phosphinsäure, Propyl-(2-phenyl-vinyl)phosphinsäure, i-Propyl-(2-phenyl-vinyl)phosphinsäure, Butyl-(2-phenyl-vinyl)phosphinsäure, sec-Butyl-(2-phenyl-vinyl)phosphinsäure, i-Butyl-(2-phenyl-vinyl)phosphinsäure, 2-Phenylethyl-(2-phenyl-vinyl)phosphinsäure, bei den Estern um Methyl-, Ethyl-; i-Propyl-; Butyl-; Phenyl-, 2-Hydroxyethyl-,
- 5 10 15 20 25 30
- 2-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxypropyl-, 4-Hydroxybutyl- und/oder 2,3-Dihydroxypropylester der vorgenannten mono-vinylfunktionalisierten Dialkylphosphinsäuren und bei den Salzen ein Aluminium(III)-, Calcium(II)-, Magnesium (II)-, Cer(III)-, Ti(IV)- und/oder Zink(II)salz der vorgenannten mono-vinylfunktionalisierten Dialkylphosphinsäuren.
- 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.
- 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, 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, Benzol-sulfonat, Naphthylsulfonat, Toluolsulfonat, t-Butylsulfonat, 2-Hydroxypropansulfonat und sulfonierte Ionentauscherharze; und/oder organische Salze, wie etwa Acetylacetonate 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 bevorzugt Bor, Zirconium, Tantal,

- 20 Wolfram, Rhenium, Kobalt, Iridium, Nickel, Palladium, Platin und/oder Gold 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, Phosphanoxiden, 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 Siliika, 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, -hexafluoroacetylacetonat, -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(phenyl-
sulfinyl)ethan-, 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazoliden)(3-chloropyridyl)-,
2'- (Dimethylamino)-2-biphenyl-, Dinorbornylphosphin-, 2-(Dimethylamino-
methyl)ferrocen-, Allyl-, Bis(Diphenylphosphino)butan-, (N-succinimidyl)bis-
25 (triphenylphosphin)-, Dimethylphenylphosphin-, Methyldiphenylphosphin-,
1,10-Phenanthrolin-, 1,5-Cyclooctadien-, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin-,
Triphenyl-phosphin-, Tri-o-tolylphosphin-, Tricyclohexylphosphin-,
Tributylphosphin-, Triethylphosphin-, 2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl-,
1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden-, 1,3-Bis(mesityl)imidazol-2-
30 yliden-, 1,1'-Bis(diphenylphosphino)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-tetrachloropalladat(II), Bromo(tri-tert-butylphosphin)palladium(I) Dimer, (2-Methyl-5 allyl)palladium(II)chlorid Dimer, Bis(dibenzylidenaceton)palladium(0), Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0), Tetrakis-(tricyclohexylphosphin)palladium (0), Bis[1,2-bis(diphenylphosphin)ethan]-palladium(0), Bis(3,5,3',5'-dimethoxydibenzylidenaceton)palladium(0), Bis(tri-tert-butylphosphin)palladium(0), meso-Tetraphenyltetrazenoporphin
- 10 Palladium, Tetrakis(methyldiphenylphosphin)palladium(0), Tris(3,3',3"-phosphinidyn-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)-imidazol-2-yliden(1,4-naphthoquinon)palladium(0), und deren Chloroform-Komplex;
- 15 Allylnickel(II)chlorid Dimer, Ammoniumnickel(II)sulfat, Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0), Bis(triphenylphosphin)dicarbonylnickel(0), Tetrakis(triphenylphosphin)nickel(0), Tetrakis(triphenylphosphite)nickel(0), Kaliumhexafluoroniakelat(IV), Kaliumtetracyanonickelat(II), Kaliumnickel(IV)paraperiodat, Dilithiumtetrabromoniakelat(II),
- 20 Kaliumtetracyanonickelat(II); Platin(IV)chlorid, -oxid, -sulfid, Kalium-, Natrium-, Ammoniumhexachloroplatinat(IV), Kalium-, Ammoniumtetrachloroplatinat(II), Kaliumtetracyanoplatinat(II), Trimethyl(methylcyclopentadienyl)platin(IV), cis-Diammintetrachloroplatin(IV), Kaliumtrichloro(ethylen)platinat(II),
- 25 Natriumhexahydroxyplatinat(IV), Tetraaminplatin(II)tetrachloroplatinat(II), Tetrabutylammoniumhexachloroplatinat(IV), Ethylenbis(triphenylphosphin)platin(0), Platin(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan, Platin(0)-2,4,6,8-tetramethyl-2,4,6,8-tetravinylcyclotetrasiloxan, Tetrakis(triphenyl-phosphin)platin(0),
- 30 Platinoctaethylporphyrin, Chloroplatinsäure, Carboplatin; Chlorobis(ethylen)rhodium Dimer, Hexarhodiumhexadecacarbonyl, Chloro(1,5-cyclooctadien)rhodium Dimer, Chloro(norbomadien)-rhodium Dimer, Chloro(1,5-hexadien)rhodium Dimer.

Bevorzugt handelt es sich bei den Liganden um Phosphine der Formel (VI)



in der die Reste R^8 unabhängig voneinander für Wasserstoff, geradkettiges,

- 5 verzweigtes oder cyclisches C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Alkylaryl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_2 - C_{20} -Alkinyl, C_1 - C_{20} -Carboxyat, C_1 - C_{20} -Alkoxy, C_1 - C_{20} -Alkenyloxy, C_1 - C_{20} -Alkinyloxy, C_2 - C_{20} -Alkoxy-carbonyl, C_1 - C_{20} -Alkylthio, C_1 - C_{20} -Alkylsulfonyl, C_1 - C_{20} -Alkylsulfinyl, Silyl und/oder deren Derivative und/oder durch wenigstens ein R^9 substituiertes Phenyl- oder durch wenigstens ein R^9 substituiertes Naphtyl stehen.
- 10 R^9 steht unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, NH_2 , Nitro, Hydroxy, Cyano, Formyl, geradkettiges, verzweigtes oder cyclisches C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Alkoxy, $\text{HN}(C_1\text{-}C_{20}\text{-Alkyl})$, $\text{N}(C_1\text{-}C_{20}\text{-Alkyl})_2$, $-\text{CO}_2(C_1\text{-}C_{20}\text{-Alkyl})$, $-\text{CON}(C_1\text{-}C_{20}\text{-Alkyl})_2$, $-\text{OCO}(C_1\text{-}C_{20}\text{-Alkyl})$, $\text{NHCO}(C_1\text{-}C_{20}\text{-Alkyl})$, C_1 - C_{20} -Acyl, $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{SO}_2\text{N}(R^{10})\text{M}$, $-\text{CO}_2\text{M}$, $-\text{PO}_3\text{M}_2$, $-\text{AsO}_3\text{M}_2$, $-\text{SiO}_2\text{M}$, $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OM}$ ($\text{M} = \text{H}, \text{Li}, \text{Na}$ oder K), wobei R^{10} Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, geradkettiges, verzweigtes oder cyclisches C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_2 - C_{20} -Alkinyl, C_1 - C_{20} -Carboxyat, C_1 - C_{20} -Alkoxy, C_1 - C_{20} -Alkenyloxy, C_1 - C_{20} -Alkinyloxy, C_2 - C_{20} -Alkoxykarbonyl, C_1 - C_{20} -Alkylthio, C_1 - C_{20} -Alkylsulfonyl, C_1 - C_{20} -Alkylsulfinyl, Silyl und/oder deren Derivative, Aryl, C_1 - C_{20} -Arylalkyl, C_1 - C_{20} -Alkylaryl, Phenyl und/oder Biphenyl bedeutet. Vorzugsweise sind alle Gruppen R^8 identisch.

Geeignete Phosphine (VI) sind beispielsweise Trimethyl-, Triethyl-, Tripropyl-, Triisopropyl-, Tributyl-, Triisobutyl-, Triisopentyl-, Trihexyl-, Tricyclohexyl-, Trioctyl-, Tridecyl-, Triphenyl-, Diphenylmethyl-, Phenyldimethyl-, Tri(o-tolyl)-, Tri(p-tolyl)-,

- 25 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.

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



- 5 In dieser Formel repräsentieren M'' unabhängig voneinander N, P, As oder Sb. Bevorzugt sind die beiden M'' gleich und besonders bevorzugt steht M'' für ein Phosphoratom.
- 10 Jede Gruppe R^8 repräsentiert unabhängig voneinander die unter Formel (VI) beschrieben Reste. Vorzugsweise sind alle Gruppen R^8 identisch.

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

- 15 Brückennatome können ausgewählt werden aus C-, N-, O-, Si- und S-Atomen. Bevorzugt ist Z eine organische Überbrückungsgruppe, die wenigstens ein Kohlenstoffatom enthält. Bevorzugt ist Z eine organische Überbrückungsgruppe, die 1 bis 6 Brückennatome enthält, wovon wenigstens zwei Kohlenstoffatome sind, die unsubstituiert oder substituiert sein können.
- 20 Bevorzugte Gruppen Z sind $-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$, $-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-$, $-CH_2-C(C_2H_5)-CH_2-$, $-CH_2-Si(CH_3)_2-CH_2-$, $-CH_2-O-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH(C_2H_5)-CH_2-$, $-CH_2-CH(n-Pr)-CH-$, $-CH_2-CH(n-Bu)-CH_2-$, unsubstituierte oder substituierte 1,2-Phenyl-,
- 25 1,2-Cyclohexyl-, 1,1'- oder 1,2-Ferrocenyl-Reste, 2,2'-(1,1'-Biphenyl)-, 4,5-Xanthen- und/oder Oxydi-2,1-phenylen-Reste.

Geeignete bidentate Phosphinliganden (VII) 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; 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(diphenylphos-
phino)xanthen, 9,9-Dimethyl-4,5-bis(diphenylphosphino)-2,7-di-tert.-butylxanthen,
5 9,9-Dimethyl-4,5-bis(di-tert.-butylphosphino)xanthen, 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-isopropyl-
10 phospholano)benzol, 2,3-O-Isopropyliden-2,3-dihydroxy-1,4-bis(diphenylphos-
phino)butan, 2,2'-Bis(di-tert.-butylphosphino)-1,1'-biphenyl, 2,2'-Bis(dicyclohexyl-
phosphino)-1,1'-biphenyl, 2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-biphenyl, 2-(Di-tert..-
butylphosphino)-2'-(N,N-dimethylamino)biphenyl, 2-(Dicyclohexylphosphino)-2'-
15 (N,N-dimethylamino)biphenyl, 2-(Diphenylphosphino)-2'-(N,N-dimethyl-
amino)biphenyl, 2-(Diphenylphosphino)ethyl-amin, 2-[2-(Diphenylphos-
phino)ethyl]pyridin; Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalze von 1,2-Bis(di-4-
sulfonatophenylphosphino)-benzol, (2,2'-Bis [[bis(3-sulfonatophenyl)phos-
1,2-Bis(di-4-sulfonatophenyl)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-
sulfonatophenyl)phosphino]methyl]-1,1'-biphenyl, 9,9-Dimethyl-4,5-
20 bis(diphenylphosphino)-2,7-sulfonatoxanthen, 9,9-Dimethyl-4,5-bis(di-tert.-
butylphosphino)-2,7-sulfonatoxanthen, 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-
carboxyphenyl)porphin und 5,11,17,23-Sulfonato-25,26,27,28-
25 tetrahydroxycalix[4]aren.

Zudem können die Liganden der Formel (VI) und (VII) durch die Reste R⁸
und/oder die Überbrückungsgruppe an ein geeignetes Polymer oder
anorganisches Substrat gebunden sein.

30

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) und c) wahlweise in einer Atmosphäre, die weitere gasförmige Bestandteile wie zum Beispiel Stickstoff, Sauerstoff, Argon, Kohlendioxid enthält; die Temperatur beträgt -20 bis 340 °C, insbesondere 20 bis 180 °C und der Gesamtdruck von 1 bis

5 100 bar.

Die Isolierung der Produkte und/oder des Übergangsmetalls und/oder der Übergangsmetallverbindung und/oder Katalysatorsystems und/oder des Liganden und/oder der Edukte nach den Verfahrensstufen a), b) und c) erfolgt wahlweise

10 durch Destillation oder Rektifikation, durch Kristallisation oder Fällen, durch Filtration oder Zentrifugieren, durch Adsorption oder Chromatographie oder anderen bekannten Methoden.

Erfindungsgemäß werden Lösungsmittel, Hilfsmittel und ggf. andere flüchtige

15 Bestandteile durch z. B. Destillation, Filtration und/oder Extraktion abgetrennt.

Bevorzugt erfolgt die Umsetzungen in den Verfahrensstufen a), b) und c) wahlweise in Absorptionskolonnen, Sprühtürmen, Blasensäulen, Rührkesseln, Rieselbettreaktor, Strömungsrohren, Schlaufenreaktoren und/oder Knetern.

20

Geeignete Mischorgane sind z. B. Anker-, Blatt-, MIG-, Propeller-, Impeller-, Turbinen-, Kreuz-Rührer, Dispergierscheiben, Hohl-(Begasungs-)Rührer, Rotor-Stator-Mischer, statische Mischer, Venturi-Düsen und/oder Mammutpumpen.

25 Bevorzugt erfahren die Reaktionslösungen/-mischungen dabei eine Mischintensität, die einer Rotations-Reynolds-Zahl von 1 bis 1.000.000, bevorzugt von 100 bis 100.000 entspricht.

30 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.

Bevorzugt wirkt der jeweilige Katalysator A oder B 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.

5

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

Bevorzugt erfolgt die jeweilige Umsetzung in einem Lösungsmittel als Ein-Phasen-

10 System in homogener oder heterogener Mischung und/oder in der Gasphase.

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

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

20

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,

25 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,

30 1,2-Dichloroethan, Chlorobenzol, Tetrachlorkohlenstoff, Tetrabromoethylen etc.; alicyclische Kohlenwasserstoffe wie Cyclopantan, Cyclohexan und Methylcyclohexan etc.; Ether wie Anisol (Methylphenylether), t-Butylmethylether, Dibenzylether, Diethylether, Dioxan, Diphenylether, Methylvinylether,

Tetrahydrofuran, Triisopropylether etc.; Glycolether wie
Diethylenglycoldiethylether, Diethylenglycoldimethylether (Diglyme),
Diethylenglycolmonobutylether, Diethylenglycolmonomethylether,
1,2-Dimethoxyethan (DME Monoglyme), Ethylenglycolmonobutylether,

- 5 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
10 miteinander.

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

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

- Bevorzugt sind R^1 , R^2 , R^3 , R^4 des Olefins (IV) gleich oder verschieden und
20 bedeuten, unabhängig voneinander, H, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl,
Isobutyl, tert.-Butyl und/oder Phenyl.

- Bevorzugt werden auch funktionalisierte Olefine wie Allylisothiocyanat,
Allylmethacrylat, 2-Allylphenol, N-Allylthioharnstoff, 2-(Allylthio)-2-thiazolin,
25 Allyltrimethylsillan, Allylacetat, Allylacetoacetat, 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
30 eingesetzt.

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

Bevorzugt erfolgt die Umsetzung in einem Phosphinsäure-Olefin-Molverhältnis von 1:10.000 bis 1:0,001, besonders bevorzugt im Verhältnis von 1:30 bis 1:0,01.

5 Bevorzugt erfolgt die Umsetzung in einem Phosphinsäure-Katalysator-Molverhältnis von 1:1 bis 1:0,0000001, besonders bevorzugt in einem Phosphinsäure-Katalysator-Molverhältnis von 1:0,01 bis 1:0,000001.

Bevorzugt erfolgt die Umsetzung in einem Phosphinsäure-Lösungsmittel-
10 Molverhältnis von 1:10.000 bis 1:0, besonders bevorzugt in einem Phosphinsäure-Lösungsmittel-Molverhältnis von 1:50 bis 1:1.

Ein erfindungsgemäßes Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (II) ist dadurch gekennzeichnet, dass man eine Phosphinsäurequelle mit Olefinen
15 in Gegenwart eines Katalysators umsetzt und das Produkt (II) (Alkylphosphonigsäure bzw. -salze, -ester) von Katalysator, Übergangsmetall bzw. Übergangsmetallverbindung, Ligand, Komplexbildner, Salzen und Nebenprodukten befreit wird.

20 Erfindungsgemäß wird der Katalysator, das Katalysatorsystem, das 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.

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

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

- 5 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™,
- 10 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, Thiolester, Alkohole, Alkoxide,
- 15 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.

20

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

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

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

30 Die Veresterung der mono-vinylfunktionalisierten Dialkylphosphinsäure (III) bzw. der Alkylphosphonigsäuredivate (II) sowie der Phosphinsäurequelle (I) zu den entsprechenden Estern kann beispielsweise durch Umsetzung mit 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 Alkohol der allgemeinen Formel M-OH und/oder M'-OH oder durch Umsetzung mit Alkylenoxiden, wie nachfolgend angeführt, direkt verestert.

5

Bevorzugt sind M-OH primäre, sekundäre oder tertiäre Alkohole mit einer Kohlenstoffkettenlänge von C₁-C₁₈. Besonders bevorzugt sind Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, n-Butanol, 2-Butanol, tert.-Butanol, Amylalkohol und/oder Hexanol.

10

Bevorzugt sind M'-OH Ethylenglykol, 1,2-Propylen-glykol, 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 2,2-Dimethylpropan-1,3-diol, Neopentyl-glykol, 1,6-Hexandiol, 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 Alkohole mit einer Kohlenstoffkettenlänge von C₁-C₁₈, etwa n-Buten-2-ol-1, 1,4-Butendiol und Allylalkohol.

20

Geeignet sind als M-OH und M'-OH auch Umsetzungsprodukte von einwertigen Alkoholen mit einem oder mehreren Molekülen von Alkylenoxiden, bevorzugt mit 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 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 mit einem mittleren Molgewicht von 100-1000 g/mol, besonders bevorzugt von

5 150-350 g/mol.

Bevorzugt sind als M-OH und M'-OH auch Umsetzungsprodukte von Ethylenoxid mit Poly-1,2-propylen-glykolen oder Fettalkoholpropylenglykole; ebenso Umsetzungsprodukte von 1,2-Propylenoxid mit Polyethylenglykolen oder

10 Fettalkoholethoxylaten. Bevorzugt sind solche Umsetzungsprodukte mit einem mittleren Molgewicht von 100-1000 g/mol, besonders bevorzugt von 150-450 g/mol.

Einsetzbar sind als M-OH und M'-OH auch Umsetzungsprodukte von

15 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-diethanolamin, n-Dodecyldiethanolamin, Dimethylethanolamin,

20 n-Butylmethylethanolamin, Di-n-butylethanolamin, n-Dodecylmethylethanolamin, Tetrahydroxyethylenthylendiamin oder Pentahydroxyethylenthylentriamin.

Bevorzugte Alkylenoxide sind Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2-Epoxybutan, 1,2-Epoxyethylbenzol, (2,3-Epoxypropyl)benzol, 2,3-Epoxy-1-propanol und

25 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.

30

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 M-OH, M'-OH und Alkylenoxids von 0,01 - 100 bar, besonders bevorzugt bei einem Partialdruck des Alkohols von 0,1 - 10 bar.

5

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

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

10

Bevorzugt erfolgt die Umsetzung in einem Molverhältnis der Alkohol- bzw. Alkylenoxidkomponente zu der Phosphinsäurequelle (I) bzw. Alkylphosphonigsäure (II) bzw. mono-vinylfunktionalisierte Dialkylphosphinsäure (III) von 10.000:1 bis 0,001:1, besonders bevorzugt im Verhältnis von 1000:1 bis 15 0,01:1.

Bevorzugt erfolgt die Umsetzung in einem Molverhältnis der Phosphinsäurequelle (I) bzw. Alkylphosphonigsäure (II) bzw. mono-vinylfunktionalisierte Dialkylphosphinsäure (III) zum Lösungsmittel von 1:10.000 bis 1:0, besonders bevorzugt in einem Phosphinsäure-Lösungsmittel-Molverhältnis von 1:50 bis 1:1.

Der Katalysator B, wie er für den Verfahrensschritt b) für die Umsetzung der Alkylphosphonigsäure, deren Salze oder Ester (II) mit einer acetylenischen Verbindung (V) zur mono-funktionalisierten Dialkylphosphinsäure, deren Salze 25 und Ester (III) eingesetzt wird, kann bevorzugt der Katalysator A sein.

Bevorzugt sind bei den acetylenischen Verbindungen der Formel (V) R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander und bedeuten H und/oder C₁-C₆-Alkyl-, C₆-C₁₈-Aryl- und/oder C₇-C₂₀-Alkylaryl (ggf. substituiert).

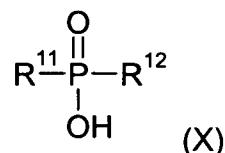
30

Bevorzugt bedeuten R⁵ und R⁶ H, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, t-Butyl, n-Pentyl, i-Pentyl, n-Hexyl, i-Hexyl, Phenyl, Naphthyl, Tollyl, 2-Phenylethyl, 1-Phenylethyl, 3-Phenyl-propyl und/oder 2-Phenylpropyl.

Bevorzugt werden als acetylenische Verbindungen Acetylen, Methylacetylen, 1-Butin, 1-Hexin, 2-Hexin, 1-Octin, 4-Octin, 1-Butin-4-ol, 2-Butin-1-ol, 3-Butin-1-ol, 5-Hexin-1-ol, 1-Octin-3-ol, 1-Pentin, Phenylacetylen und/oder

- 5 Trimethylsilylacetylen eingesetzt.

Bevorzugt wird die Reaktion in Gegenwart einer Phosphinsäure der Formel (X) durchgeführt,



- 10 wobei R¹¹ und R¹² unabhängig voneinander C₂-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Aryl oder C₈-C₂₀-Alkaryl, ggf. substituiert, bedeuten.

- 15 Bevorzugt bedeuten R¹¹ und R¹² unabhängig voneinander Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, Phenyl, Naphthyl, Toluyl oder Xylyl (ggf. substituiert).

Bevorzugt beträgt der Anteil an Phosphinsäure (X) bezogen auf die eingesetzte Alkyl-phosphonigsäure (II) 0,01 bis 100 mol-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 10 mol-%.

20

Bevorzugt erfolgt die Reaktion bei Temperaturen von 30 bis 120 °C und besonders bevorzugt bei 50 bis 90 °C, die Reaktionszeit 0,1 bis 20 Stunden.

- 25 Bevorzugt wird die Umsetzung unter dem eigenen Dampfdruck der acetylenischen Verbindung (V) und/oder des Lösungsmittels durchgeführt.

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

- 30 Bevorzugt erfolgt die Umsetzung bei einem Partialdruck der acetylenischen Verbindung von 0,01 - 100 bar, besonders bevorzugt bei 0,1 - 10 bar.

Bevorzugt beträgt das Verhältnis von acetylenischer Verbindung (V) zur Alkylphosphonigsäure (II) 10.000:1 bis 0,001:1, besonders bevorzugt 30:1 bis 0,01:1.

5

Bevorzugt erfolgt die Umsetzung in einem Alkylphosphonigsäure-Katalysator-Molverhältnis von 1:1 bis 1:0,00000001, besonders bevorzugt in einem Alkylphosphonigsäure-Katalysator-Molverhältnis von 1:0,25 bis 1:0,000001.

10 Bevorzugt erfolgt die Umsetzung in einem Alkylphosphonigsäure-Lösungsmittel-Molverhältnis von 1:10.000 bis 1:0, besonders bevorzugt in einem Alkylphosphonigsäure-Lösungsmittel-Molverhältnis von 1:50 bis 1:1.

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

20 Bevorzugt handelt es sich bei den eingesetzten Metallverbindungen der Verfahrensstufe c) 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 c) sind die, wie sie weiter vorne in Verfahrensstufe a) eingesetzt werden.

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

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

Die Umsetzung erfolgt dabei in einem Molverhältnis von mono-vinylfunktionalisierter 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 Bevorzugt führt man in Verfahrensstufe b) erhaltenes mono-vinylfunktionalisiertes Dialkylphosphinsäureester/-salz (III) in die Dialkylphosphinsäure über und setzt in Verfahrensstufe c) diese mit Metallverbindungen von Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce oder Fe zu den mono-vinylfunktionalisierten Dialkylphosphinsäuresalzen (III) dieser Metalle um.

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

20 Bevorzugt handelt es sich bei den Metallverbindungen von Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce oder Fe für Verfahrensstufe c) um Metalle, Metalloxide, -hydroxide, -oxid-hydroxide, -borate, -carbonate, -hydroxocarbonate, -hydroxocarbonathydrate, gemischte -hydroxocarbonate, - gemischte 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, Aluminiumfluorid, -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 Polyaluminiumhydroxyverbindungen, 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).

Geeignet sind auch Zinksalze von Mono-, Di-, Oligo-, Polycarbonsäuren, wie z. B.

- 30 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 c) bei einem Feststoffgehalt der mono-vinylfunktionalisierten Dialkylphosphinsäuresalze (III) von 0,1 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 40 Gew.-%.

20

Bevorzugt erfolgt die Umsetzung in Verfahrensstufe c) 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 $1 \cdot 10^2$ h.

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

Bevorzugt wird das nach Verfahrensstufe b) 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 b) und/oder c) im durch Stufe a) und/oder b) gegebenen Lösungsmittelsystem.

- 10 Bevorzugt ist die Umsetzung in Verfahrensstufe c) in einem modifizierten gegebenen Lösungsmittelsystem. Bevorzugt wird das Lösungsmittelsystem modifiziert durch Zugabe von aciden Komponenten, Lösevermittlern, Schauminhibitoren etc.
- 15 In einer weiteren Ausführungsform des Verfahrens wird das nach Verfahrensstufe a), und/oder b) erhaltene Produktgemisch aufgearbeitet.

In einer weiteren Ausführungsform des Verfahrens wird das nach Verfahrensstufe b) erhaltene Produktgemisch aufgearbeitet und danach die nach Verfahrensstufe

20 b) erhaltenen mono-vinylfunktionalisierten Dialkylphosphinsäuren und/oder deren Salze oder Ester (III) in Verfahrensstufe c) mit den Metallverbindungen umgesetzt.

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

Bevorzugt weist das mono-vinylfunktionalisierte Dialkylphosphinsäuresalz (III) der Metalle Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce oder Fe wahlweise

30 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-vinylfunktionalisierte Dialkylphosphinsäure/-ester/-salze, hergestellt nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, 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 ist ein Flammenschutzmittel, enthaltend 0,1 bis 90 Gew.-% der mono-

- 10 vinylfunktionalisierten Dialkylphosphinsäure, -ester und -salze (III) und 0,1 bis 50 Gew.-% weitere Additive.

Bevorzugt handelt es sich bei den Additiven um Antioxidantien, Antistatica, Treibmittel, weitere Flammenschutzmittel, Hitzestabilisatoren,

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

20

Bevorzugte Additive sind auch Aluminiumtrihydrat, Antimonoxid, bromierte aromatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, Phenole, Ether, Chlorparaffin, Hexachlorocyclopentadien-Addukte, Roter Phosphor, Melaminderivate, Melamin-cyanurate, Ammoniumpolyphosphate und

- 25 Magnesiumhydroxid. Bevorzugte Additive sind auch weitere Flammenschutzmittel, insbesondere Salze von Dialkylphosphinsäuren.

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

- 30 Flammenschutzmittel bzw. als Zwischenstufe zur Herstellung von Flammenschutzmitteln für thermo-plastische Polymere wie Polyester, Polyolefine, Polystyrol oder Polyamid und für duroplastische Polymere wie ungesättigte Polyesterharze, Epoxidharze, Polyurethane oder Acrylate.

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

5

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

Bevorzugte Polymer-Formkörper sind Fäden, Fasern, Folien und Formkörper.

10

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

15

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 Butan-1,3-diol eingesetzt.

20

Geeignete Polyester sind u.a. Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat (Celanex® 2500, Celanex® 2002, Fa Celanese; Ultradur®, Fa. BASF), Poly-1,4-dimethyloctocyclohexanterephthalat, Polyhydroxybenzoate, sowie Block-Polyetherester, die sich von Polyethern mit Hydroxylendgruppen ableiten; ferner mit Polycarbonaten oder MBS (Methylmethacrylat-Butadien-Styrol) modifizierte Polyester.

25

Bevorzugte Polyolefine sind beispielsweise Polymere von Mono- und Diolefinen (z. B. Ethylen, Propylen, iso-Butylen, Buten, 4-Methylpenten, Isopren, Butadien, Styrol), wie z. B. Polypropylen, Polyisobutylen, Polybut-1-en, Poly-4-methylpent-1-en, Polystyrol, Poly-(p-methylstyrol) und/oder Poly-(alpha-methylstyrol), Polyisopren oder Polybutadien, und Polyethylen (ggf. vernetzt), wie z. B. Polyethylen mit hoher Dichte (HDPE), Polyethylen mit hoher Dichte und hohem Molekulatgewicht (HDPE-HMW), Polyethylen mit hoher Dichte und ultrahohem

Molekulatgewicht (HDPE-UHMW), Polyethylen mit mittlerer Dichte (HMDPE), Polyethylen mit niedriger Dichte (LDPE), linerarem Polyethylen mit niedriger Dichte (LLDPE), Polyethylen mit sehr niedriger Dichte (VLDPE), verzweigtes Polyethylen mit niedriger Dichte (BLDPE), auch Polymere von Cycloolefinen, wie

5 z. B. von Cyclopenten oder Norbornen.

Die vorgenannten Polyolefine, insbesondere Polyethylene und Polypropylene, werden bevorzugt nach Stand der Technik beispielsweise durch Radikalpolymerisation (normalerweise bei hohem Druck und hohen Temperaturen) oder katalytischer Polymerisation durch

10 Übergangsmetallkatalysatoren hergestellt.

Bevorzugte Polymere sind zudem Gemische (Blends) der oben aufgeführten Polyolefine, wie z. B. Polypropylen mit Polyisobutylen, Polyethylen mit Polyisobutylen, Polypropylen mit Polyethylen (z. B. PP/HDPE/LDPE) und

15 Gemische verschiedener Polyethylentypen (z. B. LDPE/HDPE).

Bevorzugte Polymere sind zudem Copolymere von Mono- und Diolefinen miteinander und von Mono- und Diolefinen mit anderen vinylischen Monomeren, wie z. B. Ethylen-Propylen-Copolymere; LLDPE, VLDPE und Gemische hiervon

20 mit LDPE; Propylen-But-1-en-Copolymere, Propylen-iso-Butylen-Copolymere, Ethylen-But-1-en-Copolymere, Ethylen-Hexen-Copolymere, Ethylen-Methylpenten-Copolymere, Ethylen-Hepten-Copolymere, Ethylen-Octen-Copolymere, Propylen-Butadien-Copolymere, iso-Butylen-Isopren-Copolymere, Ethylen-Alkylacrylat-Copolymere, Ethylen-Alkylmethacrylat-Copolymere, Ethylen-

25 Vinylacetat-Copolymere, Copolymere 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.

30 einem Polyacrylat, einem Dien-Polymeren oder einem Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren; sowie Block-Copolymere des Styrols, wie z. B. Styrol-Butadien-Styrol, Styrol-Isopren-Styrol, Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol oder Styrol-Ethylen/Propylen-Styrol, auch 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 Methylmethacrylat auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureanhydrid auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und

- 5 Maleinsäureanhydrid 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 Polyalkylmethacrylaten, Styrol und Acrylnitril auf Acrylat-Butadien-Copolymeren, sowie deren Mischungen, wie
10 sie z. B. als so genannte ABS-, MBS-, ASA- oder AES-Polymere bekannt sind; auch deren Copolymere mit Kohlenmonoxid oder Ethylen-Acrylicsäure-Copolymere und deren Salze (Ionomere) und auch Terpolymere von Ethylen mit Propylen und einem Dien wie z. B. Hexadien, Dicyclopentadien oder Ethylidennnorbornen; und Gemische solcher Copolymere miteinander und/oder unter 1. genannten
15 Polymere, z. B. Polypropylen-Ethylene-Propylen-Copolymer, LDPE-Ethylen-Vinylacetate-Copolymer, LDPE-Ethylen-Acrylicsäure-Copolymer, LLDPE-Ethylen-Vinylacetate-Copolymer, LLDPE-Ethylen-Acrylicsäure-Copolymer, und alternierende oder statistische Polyalkylen-Kohlenmonoxid-Copolymere und Gemische hiervon mit anderen Polymeren, wie beispielsweise Polyamiden.

- 20 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, Polyamid 4,6, Polyamid 6, Polyamid 6,6, Polyamid 6,9, Polyamid 6,10, Polyamid
25 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 Grillamid[®], Fa. Ems Chemie bekannt.

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

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,

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

Die mono-vinylfunktionalisierte Dialkylphosphinsäure/-ester/-salze, hergestellt

- 10 nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 werden bevorzugt in Formmassen angewendet, die weiter zur Erzeugung von Polymer-Formkörpern eingesetzt werden.

Besonders bevorzugt enthält die flammgeschützte Formmasse 5 bis 30 Gew.-%

- 15 mono-vinylfunktionalisierte Dialkylphosphinsäuren, -salze oder -ester, die nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 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.

- 20 Die Erfindung betrifft auch Flammeschutzmittel, die die mono-vinylfunktionalisierte Dialkylphosphinsäuren, -salze oder -ester, die nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 hergestellt wurden enthalten.

Außerdem betrifft die Erfindung Polymer-Formmassen sowie Polymer-Formkörper,

- 25 -Filme, -Fäden und -Fasern, enthaltend die erfindungsgemäß hergestellten mono-vinylfunktionalisierten Dialkylphosphinsäuresalze der Metalle Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce oder Fe.

Insbesondere betrifft die Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäß

- 30 hergestellten mono-vinylfunktionalisierten Dialkylphosphinsäuresalze als Flammeschutzmittel für thermoplastische Polymere wie Polyester, Polystyrol oder Polyamid und für duroplastische Polymere wie ungesättigte Polyesterharze, Epoxidharze, Polyurethane oder Acrylate.

Insbesondere betrifft die Erfindung die Verwendung erfindungsgemäß hergestellten mono-vinylfunktionalisierten Dialkylphosphinsäuresalze als Zwischenstufe zur Herstellung von Flammenschutzmitteln für thermoplastische

- 5 Polymere wie Polyester, Polystyrol oder Polyamid und für duroplastische Polymere wie ungesättigte Polyesterharze, Epoxidharze, Polyurethane oder Acrylate.

Die Erfindung wird durch die nachstenden Beispiele erläutert.

10

Herstellung, Verarbeitung und Prüfung von flammgeschützten Polymerformmassen und flammgeschützten Polymerformkörpern

Die Flammenschutzkomponenten werden mit dem Polymergranulat und evtl.

- 15 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.

- 20 Nach ausreichender Trocknung wurden die Formmassen auf einer 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 (Flammenschutz) geprüft und klassifiziert.

25

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:

- 30 V-0: kein Nachbrennen länger als 10 sec, Summe der Nachbrennzeiten bei 10 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 Beflammsende, Summe der Nachbrennzeiten bei 10 Beflammungen nicht größer als 250 sec, kein Nachglühen der Proben länger als 60 sec nach Beflammsende, übrige Kriterien wie bei V-0
 V-2: Zündung der Watte durch brennendes Abtropfen, übrige Kriterien wie bei V-1

- 5 Nicht klassifizierbar (nkl): erfüllt nicht die Brandklasse V-2.

Bei einigen untersuchten Proben wurde außerdem der LOI-Wert gemessen. Der LOI-Wert (Limiting Oxygen Index) wird nach ISO 4589 bestimmt. Nach ISO 4589 entspricht der LOI der geringsten Sauerstoffkonzentration in Volumenprozent, die

- 10 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.

LOI	23	brennbar
	24-28	bedingt brennbar
15	LOI 29-35	flammwidrig
	LOI >36	besonders flammwidrig

Eingesetzte Chemikalien und Abkürzungen

VE-Wasser	voll-entsalztes Wasser
20 AIBN	Azo-bis-(isobutyronitril), (Fa. WAKO Chemicals GmbH)
THF	Tetrahydrofuran
WakoV65	2,2'-Azobis(2,4-dimethyl-valeronitril), (Fa. WAKO Chemicals GmbH)
Deloxan® THP II	Metallfänger (Fa. Evonik Industries AG)
25 Palatal® A 400-01	ungesättigtes Polyesterharz (Fa. BASF)
Butanox M 50	Methylethylketonperoxid (Fa. Akzo Chemie GmbH)
NL-49 P	Kobaltbeschleuniger (Fa. Akzo Chemie GmbH)

Beispiel 1

- 30 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-sulfo-phenyl)phosphin Trinatriumsalz hinzugegeben und gerührt,

dann 66 g Phosphinsäure in 66 g Wasser zugegeben. Die Reaktionslösung wird in einen 2 l-Büchi-Reaktor überführt und unter Röhren 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

5 Reaktionsgemisch wird am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird mit 100g VE-Wasser versetzt und bei Raumtemperatur unter Stickstoffatmosphäre gerührt, dann filtriert und das Filtrat mit Toluol extrahiert, danach wird am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und die erhaltene Ethylphosphonigsäure aufgefangen. Man erhält so 92 g (98 % der Theorie)

10 Ethylphosphonigsäure.

Beispiel 2

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)-9,9-15 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 Azeotropdestillation entfernt. Das Produkt wird durch Destillation bei verminderter Druck gereinigt. Man erhält 189 g (84 % der Theorie)

20 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)-2,7-25 sulfonato-xanthen Dinatriumsalz umgesetzt, dann zur Reinigung über eine mit 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)

30 Ethylphosphonigsäurebutylester.

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
- 5 Raumtemperatur wird Ethylenoxid ein geleitet. 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
- 10 erhalten.

Beispiel 5

- Bei Raumtemperatur werden in einem Dreihalskolben mit Rührer und Intensivkühler 400 g THF vorgelegt und unter Rühren und Durchleiten von
- 15 Stickstoff entgast. Dann werden unter Stickstoff 1,35 g (6 mmol) Palladiumacetat und 4,72 g (18 mmol) Triphenylphosphin hinzugegeben und gerührt, dann 30 g (0,2 mol) Ethylphosphonigsäurebutylester (hergestellt wie in Beispiel 2) und 1,96 g (9 mmol) Diphenylphosphinsäure zugegeben und das Reaktionsgemisch auf 80 °C geheizt und Acetylen mit einem Volumenstrom von 5 l/h durch die
- 20 Reaktionslösung geleitet. Nach einer Reaktionszeit von 5 Stunden wird das Acetylen mit Stickstoff aus der Apparatur getrieben. Zur Reinigung wird die Reaktionslösung über eine mit Deloxan® THP II beschickte Säule gegeben und und das THF im Vakuum entfernt. Das Produkt (Ethylvinylphosphinsäurebutylester) wird durch Destillation bei verminderter
- 25 Druck gereinigt. Es werden 32,7 g (93 % der Theorie) Ethylvinylphosphinsäurebutylester als farbloses Öl erhalten.

Beispiel 6

- Bei Raumtemperatur werden in einem Dreihalskolben mit Rührer und
- 30 Intensivkühler 400 g Essigsäure vorgelegt und unter Rühren und Durchleiten von Stickstoff entgast. Dann werden unter Stickstoff 1,35 g (6 mmol) Palladiumacetat und 3,47 g (6 mmol) Xantphos hinzugegeben und gerührt, dann 19 g (0,2 mol) Ethylphosphonigsäure (hergestellt wie in Beispiel 1) zugegeben und das

Reaktionsgemisch auf 80 °C geheizt und Acetylen mit einem Volumenstrom von 5 l/h durch die Reaktionslösung geleitet. Nach einer Reaktionszeit von 5 Stunden wird das Acetylen mit Stickstoff aus der Apparatur getrieben. Zur Reinigung wird die Reaktionslösung über eine mit Deloxan® THP II beschickte Säule gegeben und

- 5 die Essigsäure im Vakuum entfernt. Das Produkt (Ethylvinylphosphinsäure) wird chromatographisch gereinigt. Es werden 20,9 g (87 % der Theorie) Ethylvinylphosphinsäure als farbloses Öl erhalten.

Beispiel 7

- 10 Bei Raumtemperatur werden in einem Dreihalskolben mit Rührer und Intensivkühler 400 g Toluol vorgelegt und unter Rühren und Durchleiten von Stickstoff entgast. Unter Stickstoff werden 5,55 g (6 mmol) RhCl(PPh₃)₃ hinzugegeben und gerührt, dann 30 g (0,2 mol) Ethylphosphonigsäurebutylester (hergestellt wie in Beispiel 3) und 20,4 g (0,2 mol) Phenylacetylen zugegeben und
- 15 das Reaktionsgemisch auf 80 °C geheizt. Nach einer Reaktionszeit von 5 Stunden wird die Reaktionslösung über eine mit Deloxan® THP II beschickte Säule gegeben und das Toluol im Vakuum entfernt. Es werden 37,6 g (96 % der Theorie) Ethyl-(1-phenyl-vinyl)phosphinsäurebutylester als farbloses Öl erhalten.

20 Beispiel 8

- Bei Raumtemperatur werden in einem Dreihalskolben mit Rührer und Intensivkühler 400 g THF vorgelegt und unter Rühren und Durchleiten von Stickstoff entgast. Dann werden unter Stickstoff 2,75 g (10 mmol) Bis(cyclooctadien)nickel(0) und 8 g (40 mmol) Methylidiphenylphoshin hinzugegeben und gerührt, dann 30 g (0,2 mol) Ethylphos-phonigsäurebutylester (hergestellt wie in Beispiel 2) zugegeben und Acetylen mit einem Volumenstrom von 5 l/h durch die Reaktionslösung geleitet. Nach einer Reaktionszeit von 5 Stunden wird das Acetylen mit Stickstoff aus der Apparatur getrieben. Zur Reinigung wird die Reaktionslösung über eine mit Deloxan® THP II beschickte Säule gegeben und das Butanol im Vakuum entfernt. Es werden 33,4 g (95 % der Theorie) Ethylvinylphosphinsäurebutylester als farbloses Öl erhalten.

Beispiel 9

360 g (3 mol) der erhaltenen Ethylvinylphosphinsäure (hergestellt wie in Beispiel 6) 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

- 5 durch Azeotrop-destillation entfernt. Das Produkt
- Ethylvinylphosphinsäurebutylester - wird durch Destillation bei verminderter Druck gereinigt.

Beispiel 10

- 10 360 g (3,0 mol) Ethylvinylphosphinsäure (hergestellt wie in Beispiel 6) werden bei 80 °C in 400 ml Toluol gelöst und mit 315 g (3,5 mol) 1,4-Butandiol versetzt und in einer Destillationsapparatur mit Wasserabscheider bei ca. 100 °C während 4 h verestert. Nach beendeter Veresterung wird das Toluol im Vakuum abgetrennt. Es werden 518 g (90 % der Theorie) Ethylvinylphosphinsäure-4-hydroxybutylester als
15 farbloses Öl erhalten.

Beispiel 11

360 g (3.0 mol) Ethylvinylphosphinsäure (hergestellt wie in Beispiel 6) werden bei 85 °C in 400 ml Toluol gelöst und mit 248 g (4 mol) Ethylenglykol versetzt und in einer Destillationsapparatur mit Wasserabscheider bei ca. 100 °C während 4 h verestert. Nach beendeter Veresterung wird das Toluol und überschüssiges Ethylglykol im Vakuum abgetrennt. Es werden 462 g (94 % der Theorie) Ethylvinylphosphinsäure-2-hydroxyethylester als farbloses Öl erhalten.

25 Beispiel 12

In einer Rührapparatur legt man 150 g Butanol, 65 g Wasser, 150 g (3,75 mol) Natriumhydroxid und 220 g (1,25 mol) Ethylvinylphosphinsäurebutylester (hergestellt wie in Beispiel 5) vor. Das Gemisch wurde unter guter Rührung auf ca. 120 °C erwärmt und bei dieser Temperatur etwa 8 Stunden reagieren gelassen.

- 30 Anschließend wurden 250 ml Wasser zugegeben und das Butanol destillativ aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Nach Zugabe von weiteren 500 ml Wasser wurde das Gemisch durch Zugabe von etwa 184 g (1,88 mol) konzentrierter Schwefelsäure neutralisiert. Anschließend wird das Wasser im Vakuum

abdestilliert. Der Rückstand wird in Tetrahydrofuran aufgenommen und extrahiert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgetrennt. Es werden 149 g (99 % der Theorie) Ethylvinylphosphinsäure als Öl erhalten.

5 Beispiel 13

- 720 g (6 mol) Ethylvinylphosphinsäure (hergestellt wie in Beispiel 12) werden in 860 g Wasser gelöst und in einem 5 l-Fünfhalskolben mit Thermometer, Rückflusskühler, Intensivrührer und Tropftrichter vorgelegt und mit ca. 480 g (6 mol) 50 %ige Natriumhydroxid-Lösung neutralisiert. Bei 85 °C wird eine 10 Mischung von 1291 g einer 46 %igen wässrigen Lösung von $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$ zugefügt. Anschließend wird der erhaltene Feststoff abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen und bei 130 °C im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 707 g (92 % der Theorie) Ethylvinylphosphinsäure Aluminium(III)salz als farbloses Salz.

15 Beispiel 14

- 120 g (1 mol) Ethylvinylphosphinsäure (hergestellt wie in Beispiel 6) und 85 g Titan-tetrabutylat 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 20 befreit. Man erhält 118 g (90 % der Theorie) Ethylvinylphosphinsäure Titansalz.

Beispiel 15

- 0,5T NL-49 P und 55T Ethylvinylphosphinsäurebutylester (wie in Beispiel 7 hergestellt) werden vermischt und nach Homogenisieren die Härtung durch die 25 Zugabe von 2T Butanox M-50 gestartet. Man erhält ein Polymer mit einem Phosphorgehalt von 16,8 Gew.-%.

Beispiel 16

- 35T Styrol wird mit 0,5T NL-49 P vermischt, 55T 30 Ethylvinylphosphinsäurebutylester (wie in Beispiel 7 hergestellt) zugesetzt und nach Homogenisieren die Härtung durch die Zugabe von 2T Butanox M-50 gestartet. Man erhält ein Copolymer mit einem Phos-phorgehalt von 10,5 Gew.-%. Der LOI beträgt 35, der von unbehandeltem Styrol 19.

Beispiel 17

100T ungesättigtes Polyesterharz Palatal® A 400-01 wird mit 0,5T NL-49 P vermischt, 55T Ethylvinylphosphinsäurebutylester (wie in Beispiel 7 hergestellt)

- 5 zugesetzt und nach Homogenisieren die Härtung durch die Zugabe von 2T Butanox M-50 gestartet.

In einer beheizten Presse werden auf einer Hostaphan® Trennfolie und einem Stahlrahmen zwei Lagen Textilglas-Endlosmatte vom Flächengewicht 450 g/m² eingelegt. Anschließend wird etwa die Hälfte des Harzes gleichmäßig verteilt. Nach

- 10 Zugabe einer weiteren Glasmatte wird das restliche Harz verteilt, das Laminat mit einer Trennfolie abgedeckt und bei einer Temperatur von 50 °C während einer Stunde bei einem Preßdruck von 10 bar eine Pressplatte von 4 mm Dicke hergestellt. Man erhält ein Laminat mit einem Phosphorgehalt von 6,1 Gew.-%. Es wurde eine UL-94 Klassifizierung von V-0 bestimmt. Der LOI beträgt 34, der von
- 15 unbehandeltem Laminat 21.

Beispiel 18

Eine Mischung von 50 Gew.-% Polybutylenterephthalat, 20 Gew.-%

Ethylvinylphosphinsäure Aluminium(III)salz (hergestellt wie in Beispiel 13) und

- 20 30 Gew.-% Glasfasern werden auf einem Doppelschnecken-Extruder (Typ Leistritz LSM 30/34) bei Temperaturen von 230 bis 260 °C zu einer Polymerformmasse compoundiert. Der homogenisierte Polymerstrang wurde abgezogen, im Wasserbad gekühlt und anschließend granuliert. Nach Trocknung werden die Formmassen auf einer Spritzgießmaschine (Typ Aarburg Allrounder) 25 bei 240 bis 270 °C zu Polymerformkörper verarbeitet und eine UL-94 Klassifizierung von V-0 bestimmt.

Beispiel 19

Eine Mischung von 53 Gew.-% Polyamid 6.6, 30 Gew.-% Glasfasern, 17 Gew.-%

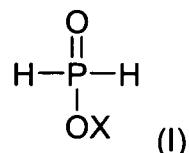
- 30 Ethylvinylphosphinsäure Titansalz (hergestellt wie in Beispiel 14) werden auf einem Doppelschnecken-Extruder (Typ Leistritz LSM 30/34) zu Polymerformmassen compoundiert. Der homogenisierte Polymerstrang wurde abgezogen, im Wasserbad gekühlt und anschließend granuliert. Nach Trocknung

werden die Formmassen auf einer Spritzgießmaschine (Typ Aarburg Allrounder) bei 260 bis 290 °C zu Polymer-formkörpern verarbeitet und eine UL-94 Klassifizierung von V-0 erhalten.

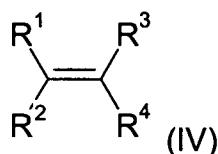
Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von mono-vinylfunktionalisierten Dialkylphosphinsäuren, -estern und -salzen, dadurch gekennzeichnet, dass man

5 a) eine Phosphinsäurequelle (I)

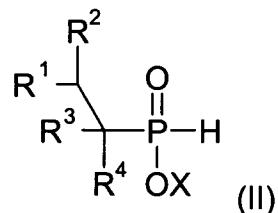


mit Olefinen (IV)



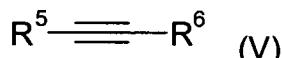
in Gegenwart eines Katalysators A zu einer Alkylphosphonigsäure, deren Salz

10 oder Ester (II)

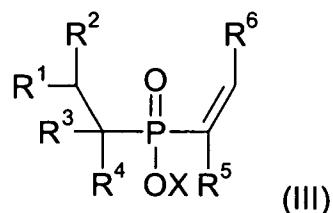


umsetzt,

b) die so entstandene Alkylphosphonigsäure, deren Salz oder Ester (II) mit acetylenischen Verbindungen der Formel (V)



in Gegenwart eines Katalysators B zu einem mono-vinylfunktionalisierten Dialkylphosphinsäurederivat (III)



umsetzt, wobei $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6$ gleich oder verschieden sind und

20 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,

$(CH_2)_mS$ -2-thiazolin, $(CH_2)_mSiMe_3$, $C(O)R^7$, $(CH_2)_mC(O)R^7$, $CH=CHR^7$ und/oder $CH=CH-C(O)R^7$ bedeuten und wobei R^7 für C_1 - C_8 -Alkyl oder C_6 - C_{18} -Aryl steht und m eine ganze Zahl von 0 bis 10 bedeutet und X für H, C_1 - C_{18} -Alkyl, C_6 - C_{18} -Aryl, C_6 - C_{18} -Aralkyl, C_6 - C_{18} -Alkyl-Aryl, $(CH_2)_kOH$, $CH_2-CHOH-CH_2OH$, $(CH_2)_kO(CH_2)_kH$,

- 5 $(CH_2)_k-CH(OH)-(CH_2)_kH$, $(CH_2-CH_2O)_kH$, $(CH_2-C[CH_3]HO)_kH$, $(CH_2-C[CH_3]HO)_k(CH_2-CH_2O)_kH$, $(CH_2-CH_2O)_k(CH_2-C[CH_3]HO)H$, $(CH_2-CH_2O)_k$ -alkyl, $(CH_2-C[CH_3]HO)_k$ -alkyl, $(CH_2-C[CH_3]HO)_k(CH_2-CH_2O)_k$ -alkyl, $(CH_2-CH_2O)_k(CH_2-C[CH_3]HO)O$ -alkyl, $(CH_2)_k-CH=CH(CH_2)_kH$, $(CH_2)_kNH_2$ und/oder $(CH_2)_kN[(CH_2)_kH]_2$ steht, wobei k eine ganze Zahl von 0 bis 10 bedeutet und/oder
- 10 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 stehen und es sich bei den Katalysatoren A und B um Übergangsmetalle und/oder Übergangsmetallverbindungen und/oder Katalysatorsysteme handelt, die sich aus einem Übergangsmetall und/oder einer Übergangsmetallverbindung und mindestens einem Liganden zusammensetzen.

15

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die nach Schritt b) erhaltene mono-vinylfunktionalisierte Dialkylphosphinsäure, deren Salz oder Ester (III) anschließend in einem Schritt c) mit Metallverbindungen von Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Zn, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K und/oder einer

- 20 protonierte Stickstoffbase zu den entsprechenden mono-vinylfunktionalisierten Dialkylphosphinsäuresalzen (III) dieser Metalle und/oder einer 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-vinylfunktionalisierte 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) und/oder mono-vinylfunktionalisierte Dialkylphosphinsäureester (III) den weiteren Reaktionsschritten b) oder c) unterwirft.

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

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ gleich oder verschieden sind und, unabhängig voneinander H, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, tert. Butyl und/oder Phenyl bedeuten.

10

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass X 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 bedeutet.

15

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 siebten und achten Nebengruppe handelt.

20

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 handelt.

25

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den acetylenischen Verbindungen um Acetylen, Methylacetylen, 1-Butin, 1-Hexin, 2-Hexin, 1-Octin, 4-Octin, 1-Butin-4-ol, 2-Butin-1-ol, 3-Butin-1-ol, 5-Hexin-1-ol, 1-Octin-3-ol, 1-Pentin, Phenylacetylen,

30 Trimethylsilylacetylen handelt.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass es bei dem Alkohol der allgemeinen Formel M-OH um

einwertige organische Alkohole mit einer Kohlenstoffkettenlänge von C₁-C₁₈ und bei dem Alkohol der allgemeinen Formel M'-OH um mehrwertige organische Alkohole mit einer Kohlenstoffkettenlänge von C₁-C₁₈ handelt.

- 5 11. Verwendung von mono-vinylfunktionalisierten Dialkylphosphinsäuren, -estern und -salzen hergestellt nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 als Zwischenprodukt für weitere Synthesen, als Binder, als Vernetzer bzw. Beschleuniger beim Aushärten von Epoxyharzen, Polyurethanen und ungesättigten Polyesterharzen, als Polymerstabilisatoren, als
- 10 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 12. Verwendung von mono-vinylfunktionalisierten Dialkylphosphinsäuren, -salzen und -estern, die nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 hergestellt wurden, als Flammeschutzmittel, insbesondere Flammeschutzmittel für Klarlacke und Intumeszenzbeschichtungen, Flammeschutzmittel für Holz und andere cellulosehaltige Produkte, als reaktives und/oder nicht reaktives
- 20 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.
- 25 13. Flammgeschützte thermoplastische oder duroplastische Polymerformmasse, enthaltend 0,5 bis 45 Gew.-% mono-vinylfunktionalisierte Dialkylphosphinsäuren, -salze oder -ester, die nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 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.

14. Flammgeschützte thermoplastische oder duroplastische Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern, enthaltend 0,5 bis 45 Gew.-% mono-vinylfunktionalisierte Dialkylphosphinsäuren, -salze oder -ester, die nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 hergestellt wurden, 0,5 bis 95 Gew.-%
- 5 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.