



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102186868 B

(45) 授权公告日 2014. 12. 10

(21) 申请号 200980140672. X

代理人 邓毅

(22) 申请日 2009. 10. 06

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C07F 9/30 (2006. 01)

102008055916. 4 2008. 11. 05 DE

C07F 9/48 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C08K 5/53 (2006. 01)

2011. 04. 14

C09K 21/12 (2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/EP2009/007124 2009. 10. 06

US 3784638, 1974. 01. 08, 说明书第 4 页实施例 4.

(87) PCT国际申请的公布数据

Jean-Luc Montchamp. Recent advances

W02010/051884 DE 2010. 05. 14

in phosphorus - carbon bond formation:

(73) 专利权人 科莱恩金融 (BVI) 有限公司

synthesis. 《Journal of Organometallic

地址 英属维尔京群岛托尔托拉

Chemistry》. 2004, 第 690 卷第 2388-2406 页.

(72) 发明人 M·希尔 W·克劳泽 M·西肯

审查员 石继仙

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

权利要求书2页 说明书21页

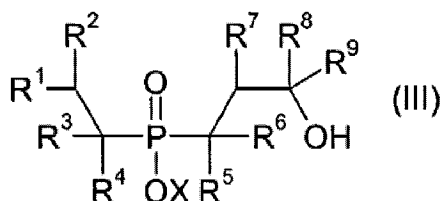
(54) 发明名称

物的化合物和 / 或过氧化物和 / 或偶氮化合物。

借助烯丙醇用于制备单羟基官能化的二烷基次膦酸、二烷基次膦酸酯和二烷基次膦酸盐的方法和它们的用途

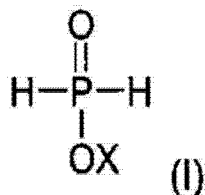
(57) 摘要

本发明涉及一种借助于烯丙醇制备单羟基官能化的二烷基次膦酸、二烷基次膦酸酯和二烷基次膦酸盐的方法, 其特征在于, a) 使次膦酸源 (I) 与烯烃 (IV) 在催化剂 A 的存在下反应成烷基亚膦酸、其盐或酯 (II), b) 使如此获得的烷基亚膦酸、其盐或酯 (II) 与式 (V) 的化合物在催化剂 B 的存在下反应成单羟基官能化的二烷基次膦酸衍生物 (III), 其中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 相同或不同, 且彼此独立地表示 H、 C_1 - C_{18} -烷基、 C_6 - C_{18} -芳基、 C_6 - C_{18} 芳烷基、 C_6 - C_{18} 烷基芳基; 和 X 表示 H、 C_1 - C_{18} -烷基、 C_6 - C_{18} -芳基、 C_6 - C_{18} 芳烷基、 C_6 - C_{18} 烷基芳基、Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Fe、Zr、Zn、Ce、Bi、Sr、Mn、Cu、Ni、Li、Na、K 和 / 或质子化的氮碱; 和催化剂 A 是过渡金属和 / 或过渡金属化合物和 / 或催化剂体系, 所述催化剂体系由过渡金属和 / 或过渡金属化合物和至少一种配体构成; 和催化剂 B 是形成过氧化

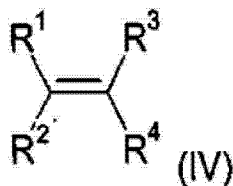


1. 借助于烯丙醇制备单羟基官能化的二烷基次膦酸、二烷基次膦酸酯和二烷基次膦酸盐的方法,其特征在于,

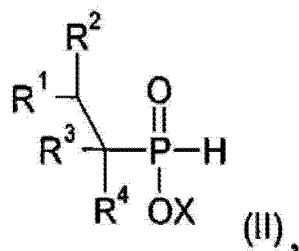
a) 使次膦酸源 (I)



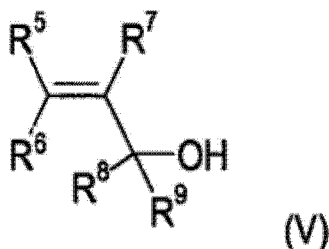
与烯烃 (IV)



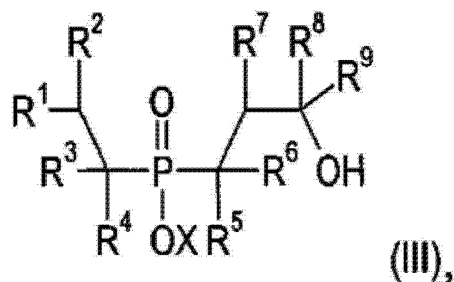
在催化剂 A 的存在下反应成烷基亚膦酸、其盐或酯 (II)



b) 使如此获得的烷基亚膦酸、其盐或酯 (II) 与烯丙醇 (V)



在催化剂 B 的存在下反应成单羟基官能化的二烷基次膦酸衍生物 (III)



其中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 相同或不同,且彼此独立地表示 H、甲基、乙基、正丙基和 / 或正丁基;和 X 表示 Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Fe、Zr、Zn、Ce、Bi、Sr、Mn、Cu、Ni、Li、Na、K、H 和 / 或质子化的氮碱、甲基、乙基、正丙基、正丁基、乙二醇、丙基乙二醇、丁基乙二醇、戊基乙二醇、己基乙二醇、烯丙基和 / 或甘油;和催化剂 A 是过渡金属和 / 或过渡金属化合物和 / 或催化剂体系,所述催化剂体系由过渡金属和 / 或过渡金属化合物和至少一种配

体构成,和过渡金属是铈、镍、钨、铂、钨,催化剂B是形成过氧化物的化合物和/或过氧化物和/或偶氮化合物。

2. 根据权利要求1的方法,其特征在于,将在步骤b)之后获得的单羟基官能化的二烷基次膦酸、其盐或酯(III)随后在步骤c)中与Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Fe、Zr、Zn、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na、K的金属化合物和/或质子化的氮碱反应成这些金属和/或含氮化合物相应的单羟基官能化的二烷基次膦酸盐(III)。

3. 根据权利要求2的方法,其特征在于,使在步骤a)之后获得的烷基亚膦酸(II)和/或在步骤b)之后获得的单羟基官能化的二烷基次膦酸(III)和/或其各自产生的反应溶液,与氧化烯烃或醇M-OH和/或M'-OH发生酯化,并且使各自生成的烷基亚膦酸酯(II)和/或单羟基官能化的二烷基次膦酸酯(III)经历进一步的反应步骤b)或c),其中通式M-OH的醇是具有C₁-C₁₈的碳链长度直链或支链的、饱和的和不饱和的一元有机醇;和通式M'-OH的醇是具有C₁-C₁₈的碳链长度直链或支链的、饱和的和不饱和的多元有机醇。

4. 根据权利要求1至3中任一项的方法,其特征在于,X表示H、Ca、Mg、Al、Zn、Ti、Fe、Ce、甲基、乙基、正丙基、正丁基、乙二醇、丙基乙二醇、丁基乙二醇、戊基乙二醇、己基乙二醇、烯丙基和/或甘油。

5. 根据权利要求1至3中任一项的方法,其特征在于,催化剂B是过氧化氢、过氧化钠、过氧化锂、过硫酸钾、过硫酸钠、过硫酸铵、过二硫酸钠、过硼酸钾、过氧乙酸、过氧化苯甲酰、二叔丁基过氧化物和/或过二硫酸,和/或是偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮双(2-脒基丙烷)-二盐酸盐和/或2,2'-偶氮双(N,N'-二亚甲基-异丁酰脒)-二盐酸盐。

6. 根据权利要求1至3中任一项的方法,其特征在于,烯丙醇衍生物(V)是2-丙烯-1-醇、2-甲基-2-丙烯-1-醇、2-丁烯-1-醇、2-甲基-2-丁烯-1-醇、3-甲基-2-丁烯-1-醇、2-戊烯-1-醇、2-甲基-2-戊烯-1-醇和/或3-甲基-2-戊烯-1-醇。

借助烯丙醇用于制备单羟基官能化的二烷基次膦酸、二烷基次膦酸酯和二烷基次膦酸盐的方法和它们的用途

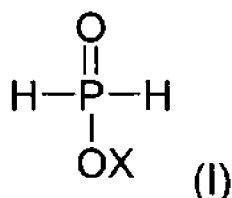
[0001] 本发明涉及一种借助烯丙醇用于制备单羟基官能化的二烷基次膦酸、二烷基次膦酸酯和二烷基次膦酸盐的方法和它们的用途。

[0002] 迄今为止还没有经济上和工业上可行的、且尤其能够获得高时空产率的制备单羟基官能化的二烷基次膦酸、二烷基次膦酸酯和二烷基次膦酸盐的方法。也没有这样的方法，其在没有干扰性卤素化合物作为反应物的情况下是充分有效的；并且没有这样的方法，在该方法中最终产物能够轻易获得或分离，或者在特定的反应条件下（例如酯交换）也能以有针对性的且令人期望的方式制得。

[0003] 该问题通过一种借助于烯丙醇制备单羟基官能化的二烷基次膦酸、二烷基次膦酸酯和二烷基次膦酸盐的方法得以解决，其特征在于，

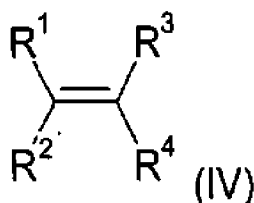
[0004] a) 使次膦酸源 (I)

[0005]

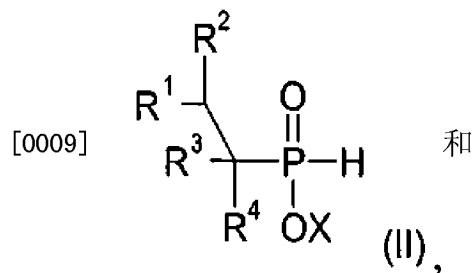


[0006] 与烯烃 (IV)

[0007]

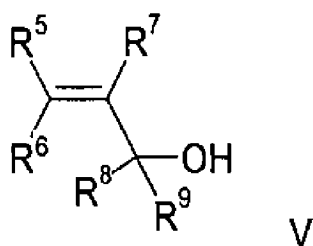


[0008] 在催化剂 A 的存在下反应成烷基亚膦酸、其盐或酯 (II)



[0010] b) 使如此获得的烷基亚膦酸、其盐或酯 (II) 与烯丙醇 (V)

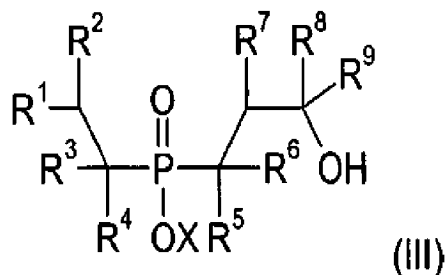
[0011]



V

[0012] 在催化剂 B 的存在下反应成单羟基官能化的二烷基次膦酸衍生物 (III),

[0013]



(III)

[0014] 其中, $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9$ 相同或不同, 且彼此独立地表示 H、 C_1-C_{18} -烷基、 C_6-C_{18} -芳基、 C_6-C_{18} -芳烷基、 C_6-C_{18} -烷基芳基、CN、CHO、OC(O)CH₂CN、CH(OH)C₂H₅、CH₂CH(OH)CH₃、9-蒎、2-吡咯烷酮、(CH₂)_mOH、(CH₂)_mNH₂、(CH₂)_mNCS、(CH₂)_mNC(S)NH₂、(CH₂)_mSH、(CH₂)_mS-2-噻唑啉、(CH₂)_mSiMe₃、C(O)R¹⁰、(CH₂)_mC(O)R¹⁰、CH=CH-R¹⁰、CH=CH-C(O)R¹⁰, 其中 R¹⁰ 表示 C_1-C_8 -烷基或 C_6-C_{18} -芳基, 且 m 表示 0 至 10 的整数; 和 X 表示 H、 C_1-C_{18} -烷基、 C_6-C_{18} -芳基、 C_6-C_{18} -芳烷基、 C_6-C_{18} -烷基芳基、(CH₂)_kOH、CH₂-CHOH-CH₂OH、(CH₂)_kO(CH₂)_kH、(CH₂)_k-CH(OH)-(CH₂)_kH、(CH₂-CH₂O)_kH、(CH₂-C[CH₃]HO)_kH、(CH₂-C[CH₃]HO)_k(CH₂-CH₂O)_kH、(CH₂-CH₂O)_k(CH₂-C[CH₃]HO)H、(CH₂-CH₂O)_k-烷基、(CH₂-C[CH₃]HO)_k-烷基、(CH₂-C[CH₃]HO)_k(CH₂-CH₂O)_k-烷基、(CH₂-CH₂O)_k(CH₂-C[CH₃]HO)O-烷基、(CH₂)_k-CH=CH(CH₂)_kH、(CH₂)_kNH₂、(CH₂)_kN[(CH₂)_kH]₂, 其中 k 表示 0 至 10 的整数, 和 / 或 X 表示 Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Fe、Zr、Zn、Ce、Bi、Sr、Mn、Cu、Ni、Li、Na、K、H 和 / 或质子化的氮碱; 和催化剂 A 是过渡金属和 / 或过渡金属化合物和 / 或催化剂体系, 所述催化剂体系由过渡金属和 / 或过渡金属化合物和至少一种配体构成和催化剂 B 是形成过氧化物的化合物和 / 或过氧化物和 / 或偶氮化合物。

[0015] 优选地, 将在步骤 b) 之后获得的单羟基官能化的二烷基次膦酸、其盐或酯 (III) 随后在步骤 c) 中与 Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Fe、Zr、Zn、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na、K 的金属化合物和 / 或质子化的氮碱反应成这些金属和 / 或含氮化合物相应的单羟基官能化的二烷基次膦酸盐 (III)。

[0016] 优选地, 使在步骤 a) 之后获得的烷基亚膦酸、其盐或酯 (II) 和 / 或在步骤 b) 之后获得的单羟基官能化的二烷基次膦酸、其盐或酯 (III) 和 / 或其各自产生的反应溶液, 与氧化烯烃或醇 M-OH 和 / 或 M'-OH 发生酯化, 并且使各自生成的烷基亚膦酸酯 (II) 和 / 或单羟基官能化的二烷基次膦酸酯 (III) 经历进一步的反应步骤 b) 或 c)。

[0017] 优选地, 基团 C_6-C_{18} -芳基、 C_6-C_{18} -芳烷基和 C_6-C_{18} -烷基芳基被 SO₃X₂、-C(O)CH₃、OH、CH₂OH、CH₃SO₃X₂、PO₃X₂、NH₂、NO₂、OCH₃、SH 和 / 或 OC(O)CH₃ 取代。

[0018] 优选地, $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9$ 相同或不同, 并且彼此独立地表示 H、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基和 / 或苯基。

[0019] 优选地, X 表示 H、Ca、Mg、Al、Zn、Ti、Fe、Ce、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、苯基、乙二醇、丙基乙二醇、丁基乙二醇、戊基乙二醇、己基乙二醇、烯丙基和 / 或甘油。

[0020] 优选地, $m = 1$ 至 10 和 $k = 2$ 至 10。

[0021] 优选地, 催化剂体系 A 通过过渡金属和 / 或过渡金属化合物与至少一种配体反应形成。

[0022] 优选地, 过渡金属和 / 或过渡金属化合物是源自第七和第八副族的那些。

[0023] 优选地, 过渡金属和 / 或过渡金属化合物来自于铈、镍、钪、铂、钇。

[0024] 优选地, 催化剂 B 是过氧化氢、过氧化钠、过氧化锂、过硫酸钾、过硫酸钠、过硫酸铵、过二硫酸钠、过硼酸钾、过氧乙酸、过氧化苯甲酰、二叔丁基过氧化物、和 / 或过二硫酸, 和 / 或是偶氮二异丁腈、2,2' - 偶氮双(2-脒基丙烷)-二盐酸盐和 / 或 2,2' - 偶氮双(N,N' - 二亚甲基 - 异丁酰脒)-二盐酸盐。

[0025] 优选地, 烯丙醇(V) 是 2-丙烯-1-醇、2-甲基-2-丙烯-1-醇、2-异丁基-2-丙烯-1-醇、2-(三甲基硅基)-2-丙烯-1-醇、3-苯基-2-丙烯-1-醇、3-(三甲基硅基)-2-丙烯-1-醇、3-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-2-丙烯-1-醇、2-甲基-3-苯基-2-丙烯-1-醇、2-丁烯-1-醇、2-甲基-2-丁烯-1-醇、3-(三甲基硅基)-2-丁烯-1-醇、3-甲基-2-丁烯-1-醇、3-苯基-2-丁烯-1-醇、3-(三甲基硅基)-2-丁烯-1-醇、2-甲基-3-苯基-2-丁烯-1-醇、2-戊烯-1-醇、2-甲基-2-戊烯-1-醇、2-(三甲基硅基)-2-戊烯-1-醇、3-甲基-2-戊烯-1-醇、3-苯基-2-戊烯-1-醇、4-甲基-2-戊烯-1-醇和 / 或 4-苯基-2-戊烯-1-醇。

[0026] 本发明还涉及根据权利要求 1 至 11 中的一项或多项制备的单羟基官能化的二烷基次膦酸、二烷基次膦酸酯和二烷基次膦酸盐作为用于进一步合成的中间产物, 作为粘结剂, 作为在环氧树脂、聚氨酯和不饱和聚酯树脂的固化中的交联剂或者促进剂, 作为聚合物稳定剂, 作为植物保护剂, 作为用于人类和动物的治疗剂或治疗剂中的添加剂, 作为螯合剂, 作为矿物油添加剂, 作为抗蚀剂, 在洗涤剂和清洁剂应用中和在电子应用中的用途。

[0027] 本发明同样涉及根据权利要求 1 至 11 中的一项或多项制备的单羟基官能化的二烷基次膦酸、二烷基次膦酸盐和二烷基次膦酸酯(III) 作为阻燃剂, 尤其是用于透明漆和发泡型防火涂料的阻燃剂; 用于木材和其它含纤维素产品的阻燃剂; 作为用于聚合物的反应性和 / 或非反应性阻燃剂; 用于制备阻燃性聚合物模塑材料; 用于制备阻燃性聚合物成型体和 / 或用于通过浸渍为聚酯和纤维素纯织物和混纺织物进行阻燃性整理的用途。

[0028] 本发明还涉及阻燃热塑性或热固性聚合物模塑材料, 其含有 0.5 至 45 重量%的根据权利要求 1 至 11 中一项或多项所制备的单羟基官能化的二烷基次膦酸、二烷基次膦酸盐或二烷基次膦酸酯(III), 0.5 至 95 重量%的热塑性或热固性聚合物或它们的混合物, 0 至 55 重量%的添加剂和 0 至 55 重量%的填料或增强材料, 其中, 各组分之和为 100 重量%。

[0029] 最后, 本发明还涉及阻燃热塑性或热固性聚合物成型体、聚合物膜、聚合物丝和聚合物纤维, 其含有 0.5 至 45 重量%的根据权利要求 1 至 11 中一项或多项所制备的单羟基官能化的二烷基次膦酸、二烷基次膦酸盐或二烷基次膦酸酯(III), 0.5 至 95 重量%的热塑性或热固性聚合物或它们的混合物, 0 至 55 重量%的添加剂和 0 至 55 重量%的填料或增强材料, 其中, 各组分之和为 100 重量%。

[0030] 所有上述反应也可以分步进行;同样,在不同的方法步骤中,也可以使用各自产生的反应溶液。

[0031] 如果步骤b)之后的单羟基官能化的二烷基次膦酸(III)是酯,那么优选地可以进行酸或碱水解,以获得游离的单羟基官能化的二烷基次膦酸或其盐。

[0032] 优选地,单羟基官能化的二烷基次膦酸是3-(乙基羟基氧膦基)-1-羟基丙烷、3-(丙基羟基氧膦基)-1-羟基丙烷、3-(异丙基羟基氧膦基)-1-羟基丙烷、3-(丁基羟基氧膦基)-1-羟基丙烷、3-(仲丁基羟基氧膦基)-1-羟基丙烷、3-(异丁基羟基氧膦基)-1-羟基丙烷、3-(2-苯基乙基羟基氧膦基)-1-羟基丙烷、3-(乙基羟基氧膦基)-2-甲基-1-羟基丙烷、3-(丙基羟基氧膦基)-2-甲基-1-羟基丙烷、3-(异丙基羟基氧膦基)-2-甲基-1-羟基丙烷、3-(丁基羟基氧膦基)-2-甲基-1-羟基丙烷、3-(仲丁基羟基氧膦基)-2-甲基-1-羟基丙烷、3-(异丁基羟基氧膦基)-2-甲基-1-羟基丙烷、3-(2-苯基乙基羟基氧膦基)-2-甲基-1-羟基丙烷、3-(乙基羟基氧膦基)-3-苯基-1-羟基丙烷、3-(丙基羟基氧膦基)-3-苯基-1-羟基丙烷、3-(异丙基羟基氧膦基)-3-苯基-1-羟基丙烷、3-(丁基羟基氧膦基)-3-苯基-1-羟基丙烷、3-(仲丁基羟基氧膦基)-3-苯基-1-羟基丙烷、3-(异丁基羟基氧膦基)-3-苯基-1-羟基丙烷、3-(2-苯基乙基羟基氧膦基)-3-苯基-1-羟基丙烷;酯是上述单羟基官能化的二烷基次膦酸的甲酯、乙酯、异丙酯、丁酯、苯基酯、2-羟乙酯、2-羟丙酯、3-羟丙酯、4-羟丁酯和/或2,3-二羟基丙酯;和盐是上述单羟基官能化的二烷基次膦酸的铝(III)盐、钙(II)盐、镁(II)盐、铈(III)盐、Ti(IV)盐和/或锌(II)盐。

[0033] 优选地,用于催化剂A的过渡金属是第七和第八副族(根据新命名法的第7、8、9或10族的金属)的元素,诸如铈、钪、钆、铈、铈、铈、铈和铈。

[0034] 优选地,作为过渡金属和过渡金属化合物来源使用其金属盐。合适的盐是无机酸的那些,其含有氟化物、氯化物、溴化物、碘化物、氟酸盐、氯酸盐、溴酸盐、碘酸盐、亚氟酸盐、亚氯酸盐、亚溴酸盐、亚碘酸盐、次氟酸盐、次氯酸盐、次溴酸盐、次碘酸盐、高氟酸盐、高氯酸盐、高溴酸盐、高碘酸盐、氰化物、氰酸盐、硝酸盐、氮化物、亚硝酸盐、氧化物、氢氧化物、硼酸盐、硫酸盐、亚硫酸盐、硫化物、过硫酸盐、硫代硫酸盐、氨基磺酸盐、磷酸盐、亚磷酸盐、次磷酸盐、磷化物、碳酸盐和磺酸盐(例如甲磺酸盐、氯磺酸盐、氟磺酸盐、三氟甲磺酸盐、苯磺酸盐、萘磺酸盐、甲苯磺酸盐、叔丁基磺酸盐、2-羟基丙磺酸盐和磺化离子交换树脂)的阴离子;和/或其含有有机盐,诸如乙酰丙酮盐和具有最多20个碳原子的羧酸盐,例如甲酸盐、乙酸盐、丙酸盐、丁酸盐、草酸盐、硬脂酸盐和柠檬酸盐,以及具有最多20个碳原子的卤代羧酸盐,例如三氟乙酸盐、三氯乙酸盐的阴离子。

[0035] 过渡金属和过渡金属化合物的另一来源是过渡金属与四苯基硼酸阴离子和卤代的四苯基硼酸阴离子的盐,例如全氟苯基硼酸盐。

[0036] 合适的盐同样包括复盐和络盐,其由一种或多种过渡金属离子和彼此独立的一种或多种碱金属离子、碱土金属离子、铵离子、有机铵离子、磷离子和有机磷离子,和彼此独立的一种或多种上述阴离子构成。合适的复盐例如是六氯钨酸铵和四氯钨酸铵。

[0037] 优选地,过渡金属的来源是元素态的过渡金属和/或处于其零价状态的过渡金属化合物。

[0038] 优选地,以金属态使用或者以与其它金属的合金的形式使用过渡金属。

[0039] 优选地,以金属态使用或者以与其它金属的合金的形式使用过渡金属,这其中优选硼、锆、钽、钨、铈、钴、铟、镍、钼、铂和 / 或金。在所用的合金中,过渡金属含量优选为 45-99.95 重量%。

[0040] 优选以微分散形式 (0.1mm-100 μ m 的粒度) 使用过渡金属。

[0041] 优选地,过渡金属以负载在金属氧化物上 (例如氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、二氧化锆、氧化锌、氧化镍、氧化钒、氧化铬、氧化镁、**Celite**[®]、硅藻土),在金属碳酸盐上 (例如碳酸钡、碳酸钙、碳酸锶),在金属硫酸盐上 (例如硫酸钡、硫酸钙、硫酸锶),在金属磷酸盐上 (例如磷酸铝、磷酸钒),在金属碳化物上 (例如碳化硅),在金属铝酸盐上 (例如铝酸钙),在金属硅酸盐上 (例如硅酸铝、白垩、沸石、膨润土、蒙脱石、锂蒙脱石),在官能化的硅酸盐、官能化的硅胶上 (例如**SiliaBond**[®]、**QuadraSil**[™]),在官能化的聚硅氧烷上 (例如**Deloxan**[®]),在金属氮化物上,在炭、活性炭、莫来石、铝矾土、辉锑矿、白钨矿、钙钛矿、水滑石、杂多阴离子上,在官能化和非官能化的纤维素、壳聚糖、角蛋白、杂多阴离子上,在离子交换剂上 (例如 **Amberlite**[™]、**Amberjet**[™]、**Ambersep**[™]、**Dowex**[®]、**Lewatit**[®]、**ScavNet**[®]),在官能化的聚合物上 (例如 **Chelex**[®]、**QuadraPure**[™]、**Smopex**[®]、**PolyOrgs**[®]),在聚合物键合的磷烷、磷烷氧化物、次膦酸盐、膦酸盐、磷酸盐、胺、铵盐、酰胺、硫代酰胺、脲、硫脲、三嗪、咪唑、吡唑、吡啶、嘧啶、吡嗪、硫醇、硫醚、硫醇酯、醇、烷氧化物、醚、酯、羧酸、乙酸酯、缩醛、肽、杂芳烯、聚乙烯亚胺 / 二氧化硅和 / 或树状大分子上的形式使用。

[0042] 合适的金属盐和 / 或过渡金属的来源优选同样是其络合物。金属盐和 / 或过渡金属的络合物由金属盐或者过渡金属和一种或多种络合剂构成。合适的络合剂例如是烯烃、二烯烃、腈、二腈、一氧化碳、膦、二膦、亚磷酸酯、二亚磷酸酯、二亚苄基丙酮、环戊二烯、茚或苯乙烯。合适的金属盐和 / 或过渡金属的络合物可以负载在上述载体材料上。

[0043] 优选地,上述负载的过渡金属的含量是 0.01 至 20 重量%,更优选 0.1 至 10 重量%,尤其是 0.2 至 5 重量%,基于载体材料的总质量计。

[0044] 合适的过渡金属和过渡金属化合物的来源例如是钼、铂、镍、铈;负载在氧化铝、氧化硅、碳酸钡、硫酸钡、碳酸钙、碳酸锶、炭、活性炭上的钼、铂、镍、铈;铂-钼-金合金、铝-镍合金、铁-镍合金、钨系-镍合金、锆-镍合金、铂-铟合金、铂-铈合金;**Raney**[®] 镍、镍-锌-铁氧化物;钼(II)、镍(II)、铂(II)、铈的氯化物、溴化物、碘化物、氟化物、氢化物、氧化物、过氧化物、氰化物、硫酸盐、硝酸盐、膦化物、硼化物、铬氧化物、钴氧化物、碱式碳酸盐、环己烷丁酸盐、氢氧化物、钼酸盐、辛酸盐、草酸盐、高氯酸盐、酞菁化物、5,9,14,18,23,27,32,36-八丁氧基-2,3-萘酞菁化物、氨基磺酸盐、高氯酸盐、硫氰酸盐、双(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮酸盐)、丙酸盐、乙酸盐、硬脂酸盐、2-乙基己酸盐、乙酰丙酮化物、六氟乙酞丙酮化物、四氟硼酸盐、硫代硫酸盐、三氟乙酸盐、酞菁四磺酸四钠盐、甲基化物、环戊二烯化物、甲基环戊二烯化物、乙基环戊二烯化物、五甲基环戊二烯化物、2,3,7,8,12,13,17,18-八乙基-21H,23H-卟吩化物、5,10,15,20-四苯基-21H,23H-卟吩化物、双(5-[[4-(二甲氨基)苯基]亚氨基]-8(5H)-喹啉酮)化物、2,11,20,29-四叔丁基-2,3-萘酞菁化物、2,9,16,23-四苯氧基-29H,31H-酞菁化物、5,10,15,20-四(五氟苯基)-21H,23H-卟吩化物,和它们的 1,4-双(二苯基膦)丁烷络合物、1,3-双(二苯基膦)丙烷络合物、

2-(2'-二叔丁基膦)联苯络合物、乙腈络合物、苯甲腈络合物、乙二胺络合物、氯仿络合物、1,2-双(苯亚磺酰)乙烷络合物、1,3-双(2,6-二异丙基苯基)咪唑啉(3-氯吡啶)络合物、2'-(二甲氨基)-2-联苯基络合物、二降冰片基膦络合物、2-(二甲氨基甲基)二茂铁络合物、烯丙基络合物、双(二苯基膦)丁烷络合物、(N-琥珀酰亚胺基)双(三苯基膦)络合物、二甲基苯基膦络合物、甲基二苯基膦络合物、1,10-菲咯啉络合物、1,5-环辛二烯络合物、N, N, N', N'-四甲基乙二胺络合物、三苯基膦络合物、三邻甲苯基膦络合物、三环己基膦络合物、三丁基膦络合物、三乙基膦络合物、2,2'-双(二苯基膦)-1,1'-联萘络合物、1,3-双(2,6-二异丙基苯基)咪唑-2-亚基络合物、1,3-双(均三甲苯基)咪唑-2-亚基络合物、1,1'-双(二苯基膦)二茂铁络合物、1,2-双(二苯基膦)乙烷络合物、N-甲基咪唑络合物、2,2'-联吡啶络合物、(双环[2.2.1]-庚-2,5-二烯)络合物、双(二叔丁基(4-二甲氨基苯基)膦)络合物、双(叔丁基异氰)络合物、二乙二醇二甲醚络合物、乙二醇二甲醚络合物、1,2-二甲氧基乙烷络合物、双(1,3-二氨基-2-丙醇)络合物、双(N,N-二乙基乙二胺)络合物、1,2-二氨基环己烷络合物、吡啶络合物、2,2':6',2''-三联吡啶络合物、乙硫醚络合物、乙烯络合物、胺络合物；六氯钼(IV)酸钾、六氯钼(IV)酸钠、六氯钼(IV)酸铵、四氯钼(II)酸钾、四氯钼(II)酸钠、四氯钼(II)酸铵、三叔丁基膦溴化钼(I)二聚体、(2-甲基烯丙基)氯化钼(II)二聚体、双(二亚苄基丙酮)钼(0)、三(二亚苄基丙酮)二钼(0)、四(三苯基膦)钼(0)、四(三环己基膦)钼(0)、双[1,2-双(二苯基膦)乙烷]钼(0)、双(3,5,3',5'-二甲氧基二亚苄基丙酮)钼(0)、双(三叔丁基膦)钼(0)、内消旋四苯基四苯并卟吩钼、四(甲基二苯基膦)钼(0)、三(3,3',3''-次膦基-三(苯磺酸))钼(0)九钠盐、1,3-双(2,4,6-三甲基苯基)-咪唑-2-亚基(1,4-萘醌)钼(0)、1,3-双(2,6-二异丙基苯基)-咪唑-2-亚基(1,4-萘醌)钼(0)、和它们的氯仿络合物；

[0045] 烯丙基氯化镍(II)二聚体、硫酸镍(II)铵、双(1,5-环辛二烯)镍(0)、双(三苯基膦)二羰基镍(0)、四(三苯基膦)镍(0)、四(亚磷酸三苯酯)镍(0)、六氟镍(IV)酸钾、四氰基镍(II)酸钾、仲高碘酸镍(IV)钾、四溴镍(II)酸二锂、四氰基镍(II)酸钾；

[0046] 氯化铂(IV)、氧化铂(IV)、硫化铂(IV)、六氯合铂(IV)酸钾、六氯合铂(IV)酸钠、六氯合铂(IV)酸铵、四氯合铂(II)酸钾、四氯合铂(II)酸铵、四氰基铂(II)酸钾、三甲基(甲基环戊二烯基)铂(IV)、顺式-二胺四氯合铂(IV)、三氯(乙烯)铂(II)酸钾、六羧基铂(IV)酸钠、四氨基铂(II)合四氯化铂(II)、六氯合铂(IV)酸四丁基铵、乙烯双(三苯基膦)铂(0)、铂(0)-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、铂(0)-2,4,6,8-四甲基-2,4,6,8-四乙烯基环四硅氧烷、四(三苯基膦)铂(0)、八乙基卟吩铂、氯铂酸、羰基铂；氯代双(乙烯)铑二聚体、六癸酰六铑、(1,5-环辛二烯)氯铑二聚体、(降冰片二烯)氯铑二聚体、(1,5-己二烯)氯铑二聚体。

[0047] 优选地，配体是式(VI)的膦

[0048] PR^{11} (VI)

[0049] 其中，基团 R^{11} 彼此独立地表示氢，直链、支链或环状的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基， $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基芳基， $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 烯基， $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 炔基， $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 羧酸酯基， $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷氧基， $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烯基氧基， $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 炔基氧基， $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 烷氧羰基， $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷硫基， $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基磺酰基， $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基亚磺酰基，甲硅烷基和 / 或其衍生物，和 / 或被至少一个 R^{12} 取代的苯基或被至少一个 R^{12} 取代的萘基。 R^{12} 彼此独立地表

示氢, 氟, 氯, 溴, 碘, NH_2 , 硝基, 羟基, 氰基, 甲酰基, 直链、支链或环状的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷氧基, $\text{HN}(\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{ 烷基})$, $\text{N}(\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{ 烷基})_2$, $-\text{CO}_2-(\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{ 烷基})$, $-\text{CON}(\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{ 烷基})_2$, $-\text{OCO}(\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{ 烷基})$, $\text{NHCO}(\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{ 烷基})$, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 酰基, $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^{13})\text{M}$, $-\text{CO}_2\text{M}$, $-\text{PO}_3\text{M}_2$, $-\text{AsO}_3\text{M}_2$, $-\text{SiO}_2\text{M}$, $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OM}(\text{M} = \text{H}, \text{Li}, \text{Na} \text{ 或 } \text{K})$, 其中 R^{13} 表示氢, 氟, 氯, 溴, 碘, 直链、支链或环状的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基, $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 烯基, $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 炔基, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 羧酸酯基, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷氧基, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烯基氧基, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 炔基氧基, $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 烷氧羰基, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷硫基, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基磺酰基, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基亚磺酰基, 甲硅烷基和 / 或其衍生物, 芳基, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 芳烷基, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基芳基, 苯基和 / 或联苯基。优选所有 R^{11} 基团是相同的。

[0050] 合适的膦 (VI) 例如是三甲基膦、三乙基膦、三丙基膦、三异丙基膦、三丁基膦、三异丁基膦、三异戊基膦、三己基膦、三环己基膦、三辛基膦、三癸基膦、三苯基膦、二苯基甲基膦、苯基二甲基膦、三 (邻甲苯基) 膦、三 (对甲苯基) 膦、乙基二苯基膦、二环己基苯基膦、2-吡啶基二苯基膦、双 (6-甲基-2-吡啶基) 苯基膦、三 (对氯苯基) 膦、三 (对甲氧基苯基) 膦、二苯基 (2-磺酸基苯基) 膦; 二苯基 (3-磺酸基苯基) 膦的钾、钠、铵盐, 双 (4,6-二甲基-3-磺酸基苯基) (2,4-二甲基苯基) 膦的钾、钠、铵盐, 双 (3-磺酸基苯基) 苯基膦的钾、钠、铵盐, 三 (4,6-二甲基-3-磺酸基苯基) 膦的钾、钠、铵盐, 三 (2-磺酸基苯基) 膦的钾、钠、铵盐, 三 (3-磺酸基苯基) 膦的钾、钠、铵盐; 2-双 (二苯基膦乙基) 三甲基碘化铵, 2'-二环己基膦-2,6-二甲氧基-3-磺酸基-1,1'-联苯钠盐, 亚磷酸三甲酯和 / 或亚磷酸三苯酯。

[0051] 配体特别优选是如下通式的双齿配体

[0052] $\text{R}^{11}\text{M}''-\text{Z}-\text{M}''\text{R}^{11}$ (VII)。

[0053] 式中, M'' 彼此独立地代表 N、P、As 或 Sb。两个 M'' 优选是相同的, 并且特别优选 M'' 表示磷原子。

[0054] 每个 R^{11} 基团彼此独立地代表式 (VI) 所描述的基团。优选所有 R^{11} 基团是相同的。

[0055] Z 优选是二价的桥联基团, 其含有至少 1 个桥原子, 优选含有 2 至 6 个桥原子。桥原子可以选自 C 原子、N 原子、O 原子、Si 原子和 S 原子。Z 优选是含有至少一个碳原子的有机桥联基团。Z 优选是含有 1 至 6 个桥原子的有机桥联基团, 其中至少两个是碳原子, 所述碳原子可以是未取代的或取代的。

[0056] 优选的基团 Z 是 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{-C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{-Si}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{-O-CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{n-Pr})\text{-CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{n-Bu})\text{-CH}_2-$, 未取代或取代的 1,2-苯基、1,2-环己基、1,1'-二茂铁基或 1,2-二茂铁基、2,2'-(1,1'-联苯基)、4,5-咕吨基和 / 或氧二-2,1-亚苯基。

[0057] 合适的双齿膦配体 (VII) 例如是 1,2-双 (二甲基膦基) 乙烷、1,2-双 (二乙基膦基) 乙烷、1,2-双 (二丙基膦基) 乙烷、1,2-双 (二异丙基膦基) 乙烷、1,2-双 (二丁基膦基) 乙烷、1,2-双 (二叔丁基膦基) 乙烷、1,2-双 (二环己基膦基) 乙烷和 1,2-双 (二苯基膦基) 乙烷; 1,3-双 (二环己基膦基) 丙烷、1,3-双 (二异丙基膦基) 丙烷、1,3-双 (二叔丁基膦基) 丙烷和 1,3-双 (二苯基膦基) 丙烷; 1,4-双 (二异丙基膦基) 丁烷和 1,4-双 (二苯基膦基) 丁烷; 1,5-双 (二环己基膦基) 戊烷; 1,2-双 (二叔丁基膦基) 苯、1,2-双 (二苯基膦基) 苯、1,2-双 (二环己基膦基) 苯、1,2-双 (二环戊基膦基)

苯、1,3-双(二叔丁基膦基)苯、1,3-双(二苯基膦基)苯、1,3-双(二环己基膦基)苯和1,3-双(二环戊基膦基)苯;9,9-二甲基-4,5-双(二苯基膦基)咕吨、9,9-二甲基-4,5-双(二叔丁基膦基)-2,7-二叔丁基咕吨、9,9-二甲基-4,5-双(二叔丁基膦基)咕吨、1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁、2,2'-双(二苯基膦基)-1,1'-联萘、2,2'-双(二对甲苯基膦基)-1,1'-联萘、(氧二-2,1-亚苯基)双(二苯基膦)、2,5-(二异丙基磷杂环戊烷基)苯、2,3-0-异丙叉基-2,3-二羟基-1,4-双(二苯基膦基)丁烷、2,2'-双(二叔丁基膦基)-1,1'-联苯、2,2'-双(二环己基膦基)-1,1'-联苯、2,2'-双(二苯基膦基)-1,1'-联苯、2-(二叔丁基膦基)-2'-(N,N-二甲氨基)联苯、2-(二环己基膦基)-2'-(N,N-二甲氨基)联苯、2-(二苯基膦基)-2'-(N,N-二甲氨基)联苯、2-(二苯基膦基)乙胺、2-[2-(二苯基膦基)乙基]吡啶;1,2-双(二-4-磺酸基苯基膦基)苯的钾、钠、铵盐,(2,2'-双[[双(3-磺酸基苯基)膦基]甲基]-4,4',7,7'-四磺酸基-1,1'-联萘的钾、钠、铵盐,(2,2'-双[[双(3-磺酸基苯基)膦基]甲基]-5,5'-四磺酸基-1,1'-联苯的钾、钠、铵盐,(2,2'-双[[双(3-磺酸基苯基)膦基]甲基]-1,1'-联萘的钾、钠、铵盐,(2,2'-双[[双(3-磺酸基苯基)膦基]甲基]-1,1'-联苯的钾、钠、铵盐,9,9-二甲基-4,5-双(二苯基膦基)-2,7-磺酸基咕吨的钾、钠、铵盐,9,9-二甲基-4,5-双(二叔丁基膦基)-2,7-磺酸基咕吨的钾、钠、铵盐,1,2-双(二-4-磺酸基苯基膦基)苯的钾、钠、铵盐,内消旋-四(4-磺酸基苯基)吡吩的钾、钠、铵盐,内消旋-四(2,6-二氯-3-磺酸基苯基)吡吩的钾、钠、铵盐,内消旋-四(3-磺酸基均三甲苯基)吡吩的钾、钠、铵盐,四(4-羧基苯基)吡吩的钾、钠、铵盐和5,11,17,23-磺酸基-25,26,27,28-四羟基杯[4]芳烃的钾、钠、铵盐。

[0058] 此外,式(VI)和(VII)的配体可以通过基团 R^{11} 和/或桥联基团键合至合适的聚合物或无机基底。

[0059] 催化剂体系具有1:0.01至1:100,优选1:0.05至1:10,且尤其是1:1至1:4的过渡金属-配体摩尔比。

[0060] 优选地,方法步骤a)、b)和c)中的反应可选地在气氛中进行,所述气氛含有另外的气体成分,例如氮气、氧气、氩气、二氧化碳;温度为-20至340℃,尤其是20至180℃,且总压力为1至100巴。

[0061] 在方法步骤a)、b)和c)之后,产物和/或过渡金属和/或过渡金属化合物和/或催化剂体系和/或配体和/或反应物的分离可选地通过蒸馏或精馏、通过结晶或沉淀、通过过滤或离心、通过吸附或色谱法或者其它已知的方法来进行。

[0062] 根据本发明,溶剂、助剂和任选的其它挥发性成分通过例如蒸馏、过滤和/或萃取而除去。

[0063] 优选地,方法步骤a)、b)和c)中的反应可选地在吸收塔、喷塔、泡柱、搅拌釜、喷淋床发生器、流管、环管反应器和/或捏合机中进行。

[0064] 合适的混合设备例如是锚式、桨式、MIG、螺旋桨、叶轮、涡轮、十字搅拌器,分散盘,空化(气化)搅拌器,转子-定子混合器,静态混合器,文丘里喷嘴和/或气密电动泵。

[0065] 优选地,反应溶液/混合物经历这样的混合强度,其相当于旋转雷诺数为1至1,000,000,优选100至100,000。

[0066] 优选地,各反应物料等的强效混合在供能为0.080至10kW/m³,优选0.30至

1. 65kW/m³ 的条件下进行。

[0067] 优选地,在反应期间,各催化剂 A 或 B 均相地和 / 或非均相地发挥作用。因此,各非均相作用的催化剂在反应期间以悬浮形式起作用或者键合至固相。

[0068] 优选地,各催化剂 A 在反应之前和 / 或反应开始时和 / 或在反应期间原位生成。

[0069] 优选地,各反应于溶剂中以单相体系在均相或非均相混合物中和 / 或在气相中进行。

[0070] 如果使用多相体系,可以额外使用相转移催化剂。

[0071] 根据本发明的反应可以在液相、气相或者超临界相中进行。在此,各催化剂 A 或 B 处于液体状态时优选以均相形式或作为悬浮液使用,而处于气相操作或超临界操作时,固定床设备是有利的。

[0072] 合适的溶剂是水;醇,例如甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇、正戊醇、异戊醇、叔戊醇、正己醇、正辛醇、异辛醇、正十三烷醇、苯甲醇等。进一步优选是二醇,例如乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、二乙二醇等;脂肪烃,例如戊烷、己烷、庚烷、辛烷和石油醚、石油精、煤油、石油、石蜡油等;芳香烃,例如苯、甲苯、二甲苯、均三甲苯、乙苯、二乙基苯等;卤代烃,例如二氯甲烷、氯仿、1,2-二氯乙烷、氯苯、四氯化碳、四溴乙烯等;脂环烃,诸如环戊烷、环己烷和甲基环己烷等;醚,诸如茴香醚(甲基苯基醚)、叔丁基甲基醚、二苄醚、乙醚、二氧六环、二苯醚、甲基乙烯基醚、四氢呋喃、三异丙基醚等;二醇醚,诸如二乙二醇二乙醚、二乙二醇二甲醚(二甘醇二甲醚)、二乙二醇单丁醚、二乙二醇单甲醚、1,2-二甲氧基乙烷(DME,单甘醇二甲醚)、乙二醇单丁醚、三乙二醇二甲醚(三甘醇二甲醚)、三乙二醇单甲醚等;酮,诸如丙酮、二异丁酮、甲基正丙基酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮等;酯,诸如甲酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯和乙酸正丁酯等;羧酸,诸如甲酸、乙酸、丙酸、丁酸等;单独或混合使用。

[0073] 合适的溶剂还有所使用的烯烃和次膦酸源。这对于获得较高的时空产率是有利的。

[0074] 优选地,反应在烯烃和 / 或溶剂自身的蒸汽压下进行。

[0075] 优选地,烯烃(IV)的R¹、R²、R³、R⁴相同或不同,且彼此独立地表示H、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基和 / 或苯基。

[0076] 优选地,也使用官能化的烯烃,诸如异硫氰酸烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯、2-烯丙基苯酚、N-烯丙基硫脲、2-(烯丙基硫基)-2-噻唑啉、烯丙基三甲基硅烷、乙酸烯丙酯、乙酰乙酸烯丙酯、烯丙醇、烯丙胺、烯丙基苯、烯丙基腈、氰乙酸烯丙酯、烯丙基茴香醚、反-2-戊烯醛、顺-2-戊烯腈、1-戊烯-3-醇、4-戊烯-1-醇、4-戊烯-2-醇、反-2-己烯醛、反-2-己烯-1-醇、顺-3-己烯-1-醇、5-己烯-1-醇、苯乙烯、-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、乙酸乙烯酯、9-乙基蒽、2-乙基吡啶、4-乙基吡啶和1-乙基-2-吡咯烷酮。

[0077] 优选地,反应在0.01-100巴的烯烃分压下,特别优选在0.1-10巴的烯烃分压下进行。

[0078] 优选地,反应以1:10,000至1:0.001的次膦酸-烯烃摩尔比,特别优选以1:30至1:0.01的比例进行。

[0079] 优选地,反应以1:1至1:0.0000001的次膦酸-催化剂摩尔比,特别优选以1:0.01至1:0.000001的次膦酸-催化剂摩尔比进行。

[0080] 优选地,反应以 1 : 10,000 至 1 : 0 的次膦酸-溶剂摩尔比,特别优选以 1 : 50 至 1 : 1 次膦酸-溶剂摩尔比进行。

[0081] 一种根据本发明的用于制备式 (II) 化合物的方法的特征在于,将次膦酸源与烯烃在催化剂存在下反应并将产物 (II) (烷基亚膦酸或烷基亚膦酸盐、烷基亚膦酸酯) 从催化剂、过渡金属或者过渡金属化合物、配体、络合剂、盐和副产物中分离。

[0082] 根据本发明,催化剂、催化剂体系、过渡金属和 / 或过渡金属化合物通过加入助剂 1 而分离,并通过萃取和 / 或过滤除去催化剂、催化剂体系、过渡金属和 / 或过渡金属化合物。

[0083] 根据本发明,配体和 / 或络合剂通过用助剂 2 萃取和 / 或用助剂 2 蒸馏而分离。

[0084] 助剂 1 优选是水和 / 或至少一个金属捕捉剂 (金属清除剂) 家族的成员。优选的金属捕捉剂是金属氧化物,诸如氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、二氧化锆、氧化锌、氧化镍、氧化钒、氧化铬、氧化镁、**Celite**[®]、硅藻土;金属碳酸盐,诸如碳酸钡、碳酸钙、碳酸锶;金属硫酸盐,诸如硫酸钡、硫酸钙、硫酸锶;金属磷酸盐,诸如磷酸铝、磷酸钒;金属碳化物,诸如碳化硅;金属铝酸盐,诸如铝酸钙;金属硅酸盐,诸如硅酸铝、白垩、沸石、膨润土、蒙脱石、锂蒙脱石;官能化的硅酸盐、官能化的硅胶,诸如**SiliaBond**[®]、**QuadraSil**[™];官能化的聚硅氧烷,诸如**Deloxan**[®];金属氮化物;炭;活性炭;莫来石;铝矾土;辉铋矿;白钨矿;钙钛矿;水滑石;官能化和未官能化的纤维素、壳聚糖、角蛋白、杂多阴离子;离子交换剂,诸如 **Amberlite**[™]、**Amberjet**[™]、**Ambersep**[™]、**Dowex**[®]、**Lewatit**[®]、**ScavNet**[®];官能化的聚合物,诸如**Chellex**[®]、**QuadraPure**[™]、**Smopex**[®]、**PolyOrgs**[®];聚合物键合的磷烷、磷烷氧化物、次膦酸盐、膦酸盐、磷酸盐、胺、铵盐、酰胺、硫代酰胺、脲、硫脲、三嗪、咪唑、吡唑、吡啶、嘧啶、吡嗪、硫醇、硫醚、硫醇酯、醇、烷氧化物、醚、酯、羧酸、乙酸酯、缩醛、肽、杂芳烯、聚乙烯亚胺 / 二氧化硅和 / 或树状大分子。

[0085] 优选地,助剂 1 以这样的量添加,该量相当于在助剂 1 上 0.1-40 重量%的金属负载量。

[0086] 优选地,助剂 1 在 20-90°C 的温度下使用。

[0087] 优选地,助剂 1 的停留时间为 0.5-360 分钟。

[0088] 助剂 2 优选是上述的根据本发明的溶剂,优选如在方法步骤 a) 中所使用的溶剂。

[0089] 将单羟基官能化的二烷基次膦酸 (III) 或者烷基亚膦酸衍生物 (II) 以及次膦酸源 (I) 酯化成相应的酯,可以例如通过与较高沸点醇的反应,通过共沸蒸馏除去形成的水,或者通过与环氧化物 (氧化烯烃) 的反应来实现。

[0090] 优选地,本文中在步骤 a) 之后,用通式为 M-OH 和 / 或 M'-OH 的醇,或者通过与氧化烯烃反应来将烷基亚膦酸 (II) 直接酯化,如下文所述。

[0091] 优选地,M-OH 是具有 C₁-C₁₈ 的碳链长度的伯、仲或叔醇。特别优选是甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、正丁醇、2-丁醇、叔丁醇、戊醇和 / 或己醇。

[0092] 优选地,M'-OH 是乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、1,4-环己烷二甲醇、甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、季戊四醇、山梨醇、甘露醇、 α -萘酚、聚乙二醇、聚丙二醇和 / 或 EO-PO 嵌段聚合物。

[0093] 还适合作为 M-OH 和 M'-OH 的是具有 C₁-C₁₈ 的碳链长度的一元或多元的不饱和

醇,诸如 2- 正丁烯 -1- 醇,1,4- 丁烯二醇和烯丙醇。

[0094] 还适合作为 M-OH 和 M' -OH 的是一元醇与一分子或多分子的氧化烯烃(优选与环氧乙烷和 / 或 1,2- 环氧丙烷)的反应产物。优选是 2- 甲氧基乙醇、2- 乙氧基乙醇、2- 正丁氧基乙醇、2-(2' - 乙基 - 己氧基) - 乙醇、2- 正十二烷氧基乙醇、甲基二乙二醇、乙基二乙二醇、异丙基二乙二醇、脂肪醇聚乙二醇醚和芳基聚乙二醇醚。

[0095] M-OH 和 M' -OH 还优选是多元醇与一分子或多分子的氧化烯烃的反应产物,尤其是二乙二醇和三乙二醇,以及 1 至 6 分子环氧乙烷或环氧丙烷与甘油、三羟甲基丙烷或季戊四醇的加合物。

[0096] 作为 M-OH 和 M' -OH,还可以使用水与一分子或多分子的氧化烯烃的反应产物。优选是不同分子大小的聚乙二醇和聚 -1,2- 丙二醇,其具有 100-1000g/mol,特别优选 150-350g/mol 的平均摩尔质量。

[0097] 作为 M-OH 和 M' -OH,还优选是环氧乙烷与聚 -1,2- 丙二醇或脂肪醇丙二醇的反应产物;同样还有 1,2- 环氧丙烷与聚乙二醇或脂肪醇乙氧基化物的反应产物。优选是那些具有 100-1000g/mol,特别优选 150-450g/mol 的平均摩尔质量的反应产物。

[0098] 可用作 M-OH 和 M' -OH 的还有氧化烯烃与氨、伯胺或仲胺、硫化氢、硫醇、磷的含氧酸和 C₂-C₆- 二羧酸的反应产物。合适的环氧乙烷与含氮化合物的反应产物是三乙醇胺、甲基二乙醇胺、正丁基二乙醇胺、正十二烷基二乙醇胺、二甲基乙醇胺、正丁基甲基乙醇胺、二正丁基乙醇胺、正十二烷基甲基乙醇胺、四羟乙基乙二胺或五羟乙基二亚乙基三胺。

[0099] 优选的氧化烯烃是环氧乙烷、1,2- 环氧丙烷、1,2- 环氧丁烷、1,2- 环氧乙基苯、(2,3- 环氧丙基) 苯、2,3- 环氧 -1- 丙醇和 3,4- 环氧 -1- 丁烯。

[0100] 合适的溶剂是方法步骤 a) 中所提到的溶剂,并且还有所使用的醇 M-OH, M' -OH 和氧化烯烃。这对于获得较高的时空产率是有利的。

[0101] 优选地,反应在所使用的醇 M-OH, M' -OH 和氧化烯烃和 / 或溶剂的自身的蒸汽压下进行。

[0102] 优选地,反应在 0.01-100 巴的所使用的醇 M-OH, M' -OH 和氧化烯烃的分压下进行,特别优选在 0.1-10 巴的醇的分压下进行。

[0103] 优选地,反应在 -20 至 340℃ 的温度下进行,特别优选在 20 至 180℃ 的温度下进行。

[0104] 优选地,反应在 1 至 100 巴的总压力下进行。

[0105] 优选地,反应以 10,000 : 1 至 0.001 : 1 的醇成分或氧化烯烃成分与次膦酸源 (I) 或者烷基亚膦酸 (II) 或者单羟基官能化的二烷基次膦酸 (III) 的摩尔比进行,特别优选以 1000 : 1 至 0.01 : 1 的比例进行。

[0106] 优选地,反应以 1 : 10,000 至 1 : 0 的次膦酸源 (I) 或者烷基亚膦酸 (II) 或者单羟基官能化的二烷基次膦酸 (III) 与溶剂的摩尔比下进行,特别优选以 1 : 50 至 1 : 1 的次膦酸 - 溶剂摩尔比进行。

[0107] 特别优选的在方法步骤 b) 中使用的催化剂 B 是过氧化物,诸如过一硫酸、过硫酸氢钾(过一硫酸钾)、Caroat™、Oxone™、过二硫酸、过硫酸钾(过二硫酸钾)、过硫酸钠(过二硫酸钠)、过硫酸铵(过二硫酸铵)。

[0108] 特别优选的催化剂 B 是在溶剂体系中能形成过氧化物的化合物,诸如过氧化钠、

过氧化钠水合物、过氧化钠二过氧水合物、水合过氧化钠二过氧水合物、过氧化锂、过氧化锂水合物、过氧化钙、过氧化锶、过氧化钡、过氧化镁、过氧化锌、超氧化钾、超氧化钾水合物、过硼酸钠、过硼酸钠水合物、过硼酸钾过氧水合物、过硼酸镁、过硼酸钙、过硼酸钡、过硼酸锶、过硼酸钾、过一磷酸、过氧焦磷酸、过氧焦磷酸钾、过氧焦磷酸铵、过氧焦磷酸钾铵、碳酸钠过氧水合物、脲过氧水合物、草酸铵过氧化物、过氧化钡过氧水合物、过氧化钡过氧水合物、氢化钙过氧化物、过氧化钙过氧水合物、三磷酸二过氧磷酸铵水合物、氟化钾过氧水合物、氟化钾三过氧水合物、氟化钾二过氧水合物、焦磷酸钠二过氧水合物、焦磷酸钠二过氧水合物八水合物、乙酸钾过氧水合物、磷酸钠过氧水合物、硅酸钠过氧水合物。

[0109] 优选的催化剂 B 是过氧化氢、过甲酸、过乙酸、过氧化苯甲酰、二叔丁基过氧化物、过氧化二异丙苯、2,4-二氯-过氧化苯甲酰、过氧化癸酰、过氧化月桂酰、氢过氧化枯烯、过氧化蒎烯、蒎烷过氧化氢、叔丁基过氧化氢、过氧化乙酰丙酮、过氧化甲乙酮、过氧化丁二酸、过氧化二(十六烷基)二碳酸酯、过氧化乙酸叔丁酯、叔丁基过氧马来酸、过氧化苯甲酸叔丁酯、乙酰环己基磺酰基过氧化物。

[0110] 优选的催化剂 B 是水溶性偶氮化合物。特别优选是偶氮类引发剂, 诸如 Dupont-Biesteritz 公司的 **VAZO**[®] 52 2,2'-偶氮双(2,4-二甲基-戊腈)、**VAZO**[®] 64(偶氮-双-(异丁腈), AIBN)、**VAZO**[®] 67 2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)、**VAZO**[®] 88 1,1'-偶氮双(环己烷-1-腈)、**VAZO**[®] 68, WakoChemicals 的 V-70 2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、V-652, 2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、V-601 2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸)二甲酯、V-59 2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)、V-40 1,1'-偶氮双(环己烷-1-腈)、VF-096 2,2'-偶氮双[N-(2-丙烯基)-2-甲基丙酰胺]、V-301-[(氰基-1-甲基乙基)偶氮]甲酰胺、VAm-110 2,2'-偶氮双(N-丁基-2-甲基-丙酰胺)、VAm-111 2,2'-偶氮双(N-环己基-2-甲基丙酰胺)、VA-046B 2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷二硫酸酯二水合物、VA-057 2,2'-偶氮双[N-(2-羧乙基)-2-甲基丙脒]四水合物、VA-061 2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]、VA-080 2,2'-偶氮双{2-甲基-N-[1,1-双(羟甲基)-2-羟乙基]丙酰胺、VA-085 2,2'-偶氮双{2-甲基-N-[2-(1-羟基-丁基)]丙酰胺}、VA-086 2,2'-偶氮双[2-甲基-N-(2-羟乙基)-丙酰胺]。

[0111] 合适的还有偶氮类引发剂, 诸如 2-叔丁基偶氮-2-氰基丙烷、偶氮二异丁酸二甲酯、偶氮二异丁腈、2-叔丁基偶氮-1-氰基环己烷、1-叔戊基偶氮-1-氰基环己烷。进一步优选的是烷基过缩酮, 诸如 2,2-双-(叔丁基过氧化)丁烷、3,3-双(叔丁基过氧化)丁酸乙酯、1,1-二-(叔丁基过氧化)环己烷。

[0112] 优选地, 催化剂 B 以基于各烯丙醇 (V) 的 0.05 至 5mol% 的量使用。

[0113] 优选地, 基于含磷化合物计, 催化剂 B 以 0.001 至 10mol% 的量使用。

[0114] 优选地, 基于含磷化合物计, 催化剂 B 以每小时 0.01 至 10mol% 催化剂的速率计量添加。

[0115] 合适的溶剂是上述在方法步骤 a) 中使用的那些。

[0116] 优选地, 烷基亚膦酸 (II) 与烯丙醇 (V) 的反应在 0 至 250℃, 特别优选在 20 至 200℃, 且尤其是在 50 至 150℃ 的温度下进行。

[0117] 优选地, 在与烯丙醇 (V) 反应时的气氛的 50 至 99.9 重量% 由溶剂和烯丙醇 (V) 的成分组成, 优选 70-95 重量%。

[0118] 优选地,在添加烯丙醇(V)期间,反应在1-20巴的压力下进行。

[0119] 在所述方法的另一实施方式中,对方法步骤a)和/或b)之后获得的产物混合物进行后处理。

[0120] 在所述方法的另一实施方式中,对方法步骤a)之后获得的产物混合物进行后处理,并随后使方法步骤b)之后获得的单官能化的二烷基次膦酸和/或其酯和碱金属盐在方法步骤c)中反应。

[0121] 可以将单羟基官能化的二烷基次膦酸或其盐(III)随后反应成另外的金属盐。

[0122] 优选地,方法步骤c)所使用的金属化合物是金属Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Fe、Zr、Zn、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na、K的化合物,特别优选Mg、Ca、Al、Ti、Zn、Sn、Ce、Fe的化合物。

[0123] 用于方法步骤c)的合适的溶剂是上述在方法步骤a)中使用的溶剂。

[0124] 优选地,方法步骤c)中的反应在水性介质中进行。

[0125] 优选地,在方法步骤c)中,将在方法步骤b)之后获得的单羟基官能化的二烷基次膦酸、其酯和/或碱金属盐(III)与Mg、Ca、Al、Zn、Ti、Sn、Zr、Ce或Fe的金属化合物反应成这些金属的单羟基官能化的二烷基次膦酸盐(III)。

[0126] 在此,反应以如下单羟基官能化的二烷基次膦酸/二烷基次膦酸酯/二烷基次膦酸盐(III)与金属的摩尔比进行:8比1至1比3(对于四价金属离子或者具有稳定的四价氧化态的金属),6比1至1比3(对于三价金属离子或者具有稳定的三价氧化态的金属),4比1至1比3(对于二价金属离子或者具有稳定的二价氧化态的金属),以及3比1至1比4(对于一价金属离子或者具有稳定的一价氧化态的金属)。

[0127] 优选地,将在方法步骤b)中获得的单羟基官能化的二烷基次膦酸酯/二烷基次膦酸盐(III)转化为相应的二烷基次膦酸,并在方法步骤c)中将其与Mg、Ca、Al、Zn、Ti、Sn、Zr、Ce或Fe的金属化合物反应成这些金属的单羟基官能化的二烷基次膦酸盐(III)。

[0128] 优选地,将在方法步骤b)中获得的单羟基官能化的二烷基次膦酸/二烷基次膦酸酯(III)转化为二烷基次膦酸碱金属盐,并在方法步骤c)中将其与Mg、Ca、Al、Zn、Ti、Sn、Zr、Ce或Fe的金属化合物反应成这些金属的单羟基官能化的二烷基次膦酸盐(III)。

[0129] 优选地,用于方法步骤c)的Mg、Ca、Al、Zn、Ti、Sn、Zr、Ce或Fe的金属化合物是金属、金属氧化物、金属氢氧化物、氢氧化金属氧化物、金属硼酸盐、金属碳酸盐、金属碱式碳酸盐、金属碱式碳酸盐水合物、金属碱式碳酸混盐、金属碱式碳酸混盐水合物、金属磷酸盐、金属硫酸盐、金属硫酸盐水合物、金属碱式硫酸盐水合物、金属碱式硫酸混盐水合物、金属硫酸氧盐、金属乙酸盐、金属硝酸盐、金属氟化物、金属氟化物水合物、金属氯化物、金属氯化物水合物、金属氯氧化物、金属溴化物、金属碘化物、金属碘化物水合物、金属羧酸衍生物和/或金属烷氧化物。

[0130] 优选地,金属化合物是氯化铝、氢氧化铝、硝酸铝、硫酸铝、硫酸氧钛、硝酸锌、氧化锌、氢氧化锌和/或硫酸锌。

[0131] 合适的还有金属铝、氟化铝、羟铝基氯化物、溴化铝、碘化铝、硫化铝、硒化铝;磷化铝、次磷酸铝、锑化铝、氮化铝;碳化铝、六氟硅酸铝;氢化铝、氢化铝钙、硼氢化铝;氯酸铝;硫酸铝钠、硫酸铝钾、硫酸铝铵、硝酸铝、偏磷酸铝、磷酸铝、硅酸铝、硅酸镁铝、碳酸铝、铝水滑石、碳酸铝钠、硼酸铝;硫氰酸铝;氧化铝、铝酸,其相应的水合物和/或聚氢氧化铝化合物,其优选具有9至40重量%的铝含量。

[0132] 合适的还有单、二、寡聚、多聚羧酸的铝盐,例如二乙酸铝、乙酰酒石酸铝、甲酸铝、乳酸铝、草酸铝、酒石酸铝、油酸铝、棕榈酸铝、硬脂酸铝、三氟甲磺酸铝、苯甲酸铝、水杨酸铝、8-氧代喹啉铝。

[0133] 合适的同样有元素、金属锌以及锌盐,例如卤化锌(氟化锌、氯化锌、溴化锌、碘化锌)。

[0134] 合适的还有硼酸锌、碳酸锌、碱式碳酸锌、硅酸锌、六氟硅酸锌、锡酸锌、碱式锡酸锌、碱式碳酸铝镁锌;硝酸锌、亚硝酸锌、磷酸锌、焦磷酸锌;硫酸锌、磷化锌、硒化锌、碲化锌和第七主族的含氧酸的锌盐(次卤酸盐;亚卤酸盐;卤酸盐,例如碘酸锌;高卤酸盐,例如高氯酸锌);拟卤化物的锌盐(硫氰酸锌,氰酸锌,氰化锌);氧化锌、过氧化锌、氢氧化锌或混合的氢氧化锌氧化物。

[0135] 优选的是过渡金属含氧酸的锌盐(例如氢氧化铬酸(VI)锌,亚铬酸锌,钼酸锌,高锰酸锌,钼酸锌)。

[0136] 合适的还有单、二、寡聚、多聚羧酸的锌盐,例如甲酸锌、乙酸锌、三氟乙酸锌、丙酸锌、丁酸锌、戊酸锌、辛酸锌、油酸锌、硬脂酸锌、草酸锌、酒石酸锌、柠檬酸锌、苯甲酸锌、水杨酸锌、乳酸锌、丙烯酸锌、马来酸锌、琥珀酸锌,氨基酸(甘氨酸)的盐、酸性的羟基官能化盐(苯酚锌等),对苯酚磺酸锌、乙酰丙酮酸锌、锡酸锌、二甲基氨基羧酸锌、三氟甲磺酸锌。

[0137] 在钛化合物方面是金属钛以及钛(III)和/或(IV)的氯化物、硝酸盐、硫酸盐、甲酸盐、乙酸盐、溴化物、氟化物、氯化物、硫酸氧化物、氧化物、正丙氧化物、正丁氧化物、异丙氧化物、乙氧化物、2-乙基己氧化物。

[0138] 合适的还有金属锡以及锡盐(氯化亚锡(II)和/或氯化锡(IV));氧化锡和烷氧化锡,例如叔丁氧锡(IV)。

[0139] 合适的还有氟化铈(III)、氯化铈(III)、硝酸铈(III)。

[0140] 在锆化合物方面,优选是金属锆以及锆盐,诸如氯化锆、硫酸锆、乙酸氧锆、氯化氧锆。进一步优选是氧化锆以及叔丁氧锆(IV)。

[0141] 优选地,在方法步骤c)中,反应在0.1至70重量%,优选5至40重量%的单羟基官能化的二烷基次膦酸盐的固含量下进行。

[0142] 优选地,方法步骤c)中的反应在20至250℃的温度下,优选在80至120℃的温度下进行。

[0143] 优选地,方法步骤c)中的反应在介于0.01和1000巴之间,优选0.1至100巴的压力下进行。

[0144] 优选地,在方法步骤c)中,反应优选在 1×10^{-7} 至1000h的反应时间内进行。

[0145] 优选地,对在方法步骤c)之后通过过滤和/或离心从反应混合物中分离的单羟基官能化的二烷基次膦酸盐(III)进行干燥。

[0146] 优选地,使方法步骤b)之后获得的产物混合物不经进一步纯化与金属化合物反应。

[0147] 优选的溶剂是方法步骤a)中所提到的溶剂。

[0148] 优选地,方法步骤c)和/或b)中的反应在通过步骤a)提及的溶剂体系中进行。

[0149] 优选地,方法步骤c)中的反应在改性所产生的溶剂体系中进行。为此添加酸性成分、增溶剂、抑泡剂等。

[0150] 在所述方法的另一实施方式中,对在方法步骤 a) 和 / 或 b) 之后获得的产物混合物进行后处理。

[0151] 在所述方法的另一实施方式中,对方法步骤 b) 之后获得的产物混合物进行后处理,并且随后使在方法步骤 b) 之后获得的单羟基官能化的二烷基次膦酸和 / 或其盐或酯 (III) 在方法步骤 c) 中与金属化合物进行反应。

[0152] 优选地,在方法步骤 b) 之后对产物混合物进行后处理,其中,通过除去溶剂体系分离单羟基官能化的二烷基次膦酸和 / 或其盐或酯 (III),例如通过蒸发。

[0153] 优选地,金属 Mg、Ca、Al、Zn、Ti、Sn、Zr、Ce 或 Fe 的单羟基官能化二烷基次膦酸盐 (III) 可选地具有 0.01 至 10 重量%,优选 0.1 至 1 重量%的残余水分;0.1 至 2000 μm ,优选 10 至 500 μm 的平均粒度;80 至 800g/l,优选 200 至 700g/l 的容积密度;根据 Pfrenkle 的流动性在 0.5 至 10,优选 1 至 5。

[0154] 特别优选地,成型体、膜、丝和纤维含有 5 至 30 重量%的根据权利要求 1 至 11 中一项或多项制备的单羟基官能化二烷基次膦酸 / 二烷基次膦酸酯 / 二烷基次膦酸盐,5 至 90 重量%的聚合物或它们的混合物,5 至 40 重量%的添加剂和 5 至 40 重量%的填料,其中,各成分之和始终为 100%。

[0155] 优选地,添加剂是抗氧化剂、抗静电剂、发泡剂、另外的阻燃剂、热稳定剂、抗冲击改性剂、加工助剂、润滑剂、光稳定剂、抗滴落剂、增容剂、补强剂、填料、晶核形成剂、成核剂、用于激光标记的添加剂、水解稳定剂、链增长剂、涂料颜料、增塑剂和 / 或塑化剂。

[0156] 优选是阻燃剂,其含有 0.1 至 90 重量%的不含卤素的单羟基官能化的二烷基次膦酸、二烷基次膦酸酯和二烷基次膦酸盐 (III) 和 0.1 至 50 重量%的另外的添加剂,特别优选二醇。

[0157] 优选的添加剂还有三水合铝,氧化铈,溴代芳香烃或溴代脂环烃,酚,醚,氯化石蜡,六氯环戊二烯加合物,红磷,三聚氰胺衍生物,氰尿酸三聚氰胺,多聚磷酸铵和氢氧化镁。优选的添加剂还有另外的阻燃剂,尤其是二烷基次膦酸的盐。

[0158] 本发明尤其涉及根据本发明的单羟基官能化的二烷基次膦酸、二烷基次膦酸酯和二烷基次膦酸盐 (III) 作为阻燃剂的用途或者作为制备用于热塑性聚合物(如聚酯、聚苯乙烯或聚酰胺)和用于热固性聚合物(如不饱和聚酯树脂、环氧树脂、聚氨酯或丙烯酸酯)的阻燃剂的中间体的用途。

[0159] 合适的聚酯衍生自二羧酸及其酯与二醇和 / 或衍生自羟基羧酸或相应的内酯。特别优选使用对苯二甲酸和乙二醇、1,3-丙二醇和 1,3-丁二醇。

[0160] 此外,合适的聚酯是聚对苯二甲酸乙二酯;聚对苯二甲酸丁二酯(Celanese 公司的 **Celanex**[®] 2500、**Celanex**[®] 2002;BASF 公司的 **Ultradur**[®]);聚-1,4-二羟甲基环己烷-对苯二甲酸酯;聚羟基苯甲酸酯;以及嵌段聚醚酯,其衍生自具有羟基端基的聚醚;此外还有用聚碳酸酯或 MBS 改性的聚酯。

[0161] 具有持久阻燃性的合成线性聚酯由二羧酸成分、根据本发明的单羟基官能化的二烷基次膦酸和二烷基次膦酸酯的 $\text{C}_2\text{-C}_6$ 的二醇成分,或者由根据本发明的方法制备的单羟基官能化的二烷基次膦酸和二烷基次膦酸酯作为含磷链节而组成。含磷链节占聚酯的二羧酸成分的 2-20 重量%。优选地,聚酯中最终磷含量为 0.1-5 重量%,特别优选 0.5-3 重量%。

[0162] 下述反应可以与根据本发明制备的化合物或在添加根据本发明制备的化合物下进行。

[0163] 优选地,为了从游离二羧酸和二醇出发制备模塑材料,首先直接进行酯化,然后缩聚。

[0164] 优选地,从二羧酸酯,尤其是从二甲酯出发,首先酯交换,并随后使用对此常规的催化剂缩聚。

[0165] 优选地,在聚酯制备时除了常用的催化剂外,还可以加入常规的添加剂(交联剂、消光剂和稳定剂、成核剂、染料和填料等)。

[0166] 优选地,在聚酯制备时,酯化和/或酯交换反应在 100–300℃ 的温度下,特别优选在 150–250℃ 下发生。

[0167] 优选地,在聚酯制备时,缩聚反应在介于 0.1 至 1.5 毫巴的压力下和 150–450℃,特别优选在 200–300℃ 的温度下发生。

[0168] 根据本发明制备的阻燃性聚酯模塑材料优选用于聚酯成型体中。

[0169] 优选的聚酯成型体是丝、纤维、薄膜和成型体,其含有以对苯二甲酸为主的二羧酸成分和以乙二醇为主的二醇成分。

[0170] 优选地,在由阻燃性聚酯制备的丝和纤维中最终的磷含量为 0.1–18 重量%,优选 0.5–15 重量%,在薄膜的情况下是 0.2–15 重量%,优选 0.9–12 重量%。

[0171] 合适的聚苯乙烯类是聚苯乙烯、聚(对甲苯乙烯)和/或聚(α -甲基苯乙烯)。

[0172] 优选地,合适的聚苯乙烯类是苯乙烯或 α -甲基苯乙烯与二烯烃或丙烯基衍生物的共聚物,例如苯乙烯-丁二烯、苯乙烯-丙烯腈、苯乙烯-甲基丙烯酸烷基酯、苯乙烯-丁二烯-丙烯酸烷基酯和苯乙烯-丁二烯-甲基丙烯酸烷基酯、苯乙烯-马来酸酐、苯乙烯-丙烯腈-丙烯酸甲酯;由苯乙烯共聚物和另一种聚合物(例如聚丙烯酸酯、二烯聚合物或乙烯-丙烯-二烯三元共聚物)构成的高冲击韧性的混合物;以及苯乙烯的嵌段共聚物,例如苯乙烯-丁二烯-苯乙烯、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯、苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯或苯乙烯-乙烯/丙烯-苯乙烯。

[0173] 优选地,合适的聚苯乙烯类还有苯乙烯或 α -甲基苯乙烯的接枝共聚物,例如苯乙烯接枝到聚丁二烯上,苯乙烯接枝到聚丁二烯-苯乙烯共聚物或聚丁二烯-丙烯腈共聚物上,苯乙烯和丙烯腈(或甲基丙烯腈)接枝到聚丁二烯上;苯乙烯、丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯接枝到聚丁二烯上;苯乙烯和马来酸酐接枝到聚丁二烯上;苯乙烯、丙烯腈和马来酸酐或马来酰亚胺接枝到聚丁二烯上;苯乙烯和马来酰亚胺接枝到聚丁二烯上、苯乙烯和丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯接枝到聚丁二烯上;苯乙烯和丙烯腈接枝到乙烯-丙烯-二烯烃三元共聚物上,苯乙烯和丙烯腈接枝到聚丙烯酸烷基酯或聚甲基丙烯酸烷基酯上,苯乙烯和丙烯腈接枝到丙烯酸酯-丁二烯共聚物上,以及它们的混合物,例如作为所谓的 ABS-、MBS-、ASA- 或 AES- 聚合物已知的那些。

[0174] 优选地,聚合物是聚酰胺和共聚酰胺,其衍生自二胺与二羧酸和/或衍生自氨基酸或相应的内酰胺,诸如尼龙 2.12,尼龙 4,尼龙 4.6,尼龙 6,尼龙 6.6,尼龙 6.9,尼龙 6.10,尼龙 6.12,尼龙 6.66,尼龙 7.7,尼龙 8.8,尼龙 9.9,尼龙 10.9,尼龙 10.10,尼龙 11,尼龙 12,等等。这些聚酰胺例如以下列商品名是已知的:DuPont 公司的 **Nylon**[®]、BASF 公司的 **Ultramid**[®]、DSM 公司的 **Akulon**[®] K122、DuPont 公司的 **Zytel**[®] 7301、Bayer 公司的

Durethan® B29 和 Ems Chemie 公司的 **Grillamid®**。

[0175] 合适的还有从间二甲苯、二胺和己二酸出发制备的芳香聚酰胺；由六亚甲基二胺和间苯二甲酸和 / 或对苯二甲酸和任选的作为改性剂的一种弹性体制备的聚酰胺，例如聚 -2,4,4- 三甲基六亚甲基 - 对苯二甲酰胺或聚 - 间亚苯基间苯二甲酰胺，上文提到的聚酰胺与聚烯烃、烯烃共聚物、离子聚合物或化学键合或接枝的弹性体，或者与聚醚（例如与聚乙二醇、聚丙二醇或聚丁二醇）形成的嵌段共聚物。此外还有经 EPDM 或 ABS 改性的聚酰胺或共聚酰胺；以及在处理过程中缩合的聚酰胺（“RIM 聚酰胺体系”）。

[0176] 根据权利要求 1 至 11 中一项或多项制备的单羟基官能化的二烷基次膦酸 / 二烷基次膦酸酯 / 二烷基次膦酸盐优选以模塑材料的形式使用，其进一步用于生产聚合物成型体。

[0177] 特别优选地，所述阻燃性模塑材料含有 5 至 30 重量%的如权利要求 1 至 11 中一项或多项所制备的单羟基官能化的二烷基次膦酸、二烷基次膦酸盐或二烷基次膦酸酯，5 至 90 重量%的聚合物或它们的混合物，5 至 40 重量%的添加剂和 5 至 40 重量%的填料，其中，各组分之和始终为 100 重量%。

[0178] 本发明还涉及阻燃剂，其含有根据权利要求 1 至 11 中一项或多项制备的单羟基官能化的二烷基次膦酸、二烷基次膦酸盐或二烷基次膦酸酯。

[0179] 此外，本发明涉及聚合物模塑材料及聚合物成型体、聚合物膜、聚合物丝和聚合物纤维，其含有根据本发明制备的金属 Mg、Ca、Al、Zn、Ti、Sn、Zr、Ce 或 Fe 的单羟基官能化的二烷基次膦酸盐 (III)。

[0180] 通过以下实施例阐释本发明。

[0181] 阻燃性聚合物模塑材料和阻燃性聚合物成型体的制备、加工和测试

[0182] 将阻燃成分与聚合物粒料及任选的添加剂混合，并在双螺杆挤出机上（型号 Leistritz **LSM®** 30/34）于 230 至 260°C（PBT-GV）或 260 至 280°C（PA66-GV）的温度加工。将均质化的聚合物条拔出，在水浴中冷却并随后造粒。

[0183] 充分干燥后，将模塑材料在注塑机（型号 Aarburg Allrounder）上于 240 至 270°C（PBT-GV）或 260 至 290°C（PA66-GV）的物料温度加工成试验样品。该试验样品根据 UL94- 测试法（Underwriter Laboratories）针对防火性（阻燃）进行测试并分级。

[0184] 对由每一种混合物构成的试验样品测定消防等级 UL 94 (Underwriter Laboratories)，在厚度 1.5mm 的测试样品上。

[0185] 根据 UL 94 得到以下消防等级：

[0186] V-0：持续燃烧时间不超过 10 秒，10 次点燃的总持续燃烧时间不多于 50 秒，没有燃烧滴落，试样没有完全燃尽，点燃结束后大于 30 秒无试样残烬

[0187] V-1：点燃结束后持续燃烧时间不超过 30 秒，10 次点燃的总持续燃烧时间不超过 250 秒，点燃结束后大于 60 秒无试样残烬，其余标准同 V-0 的情况

[0188] V-2：通过燃烧滴落引燃棉花，其余标准同 V-1 的情况

[0189] 不可分级的 (nk1)：不满足消防等级 V-2。

[0190] 此外，对一些被测试样品进行 LOI 值测量。LOI 值（极限氧指数）根据 ISO 4589 来确定。根据 ISO 4589，LOI 对应于在氧气和氮气的混合物中恰能维持塑料燃烧的最低氧浓度的体积百分数。LOI 值越高，被测材料越难燃。

[0191]

L0I 23 可燃

[0192]

L0I 24-28 有条件的可燃

L0I 29-35 阻燃

L0I >36 特别阻燃

[0193] 所使用的化学试剂和缩略语

[0194]

VE-水 完全去离子水

AIBN 偶氮二异丁腈, (Fa. WAKO Chemicals GmbH)

WakoV65 2, 2'-偶氮双(2, 4-二甲基戊腈),
(Fa. WAKO Chemicals GmbH)

Deloxan®THP II 金属捕捉剂 (Fa. Evonik Industries AG)

[0195] 实施例 1

[0196] 在室温下于配有搅拌器和强效冷凝器的三颈烧瓶中预置 188g 水,并在搅拌下通入氮气脱气。然后在氮气下加入 0.2mg 硫酸钡 (II) 和 2.3mg 三(3-磺酸基苯基)-膦三钠盐并搅拌,然后加入在 66g 水中的 66g 次膦酸。将反应溶液转移至 2 l-B üchi 反应器中并在搅拌下加压充入乙烯,并加热至 80°C。吸收 28g 乙烯之后冷却并排除游离的乙烯。将反应混合物在旋转蒸发仪上释放溶剂。向残余物中混入 100g 去离子水并于室温在氮气气氛下搅拌,然后过滤并用甲苯萃取滤液,之后在旋转蒸发仪上释放溶剂并收集乙基亚膦酸。产量:92g(理论量的 98%)。

[0197] 实施例 2

[0198] 如实施例 1 中,将 99g 次膦酸,396g 丁醇,42g 乙烯,6.9mg 三(二亚苄基丙酮)二钼,9.5mg 4,5-双(二苯基膦基)-9,9-二甲基咕吨进行反应,然后将反应混合物通过用 Deloxan®THP II 装填的柱纯化并随后再次添加正丁醇。在 80-110°C 的反应温度通过共沸蒸馏除去形成的水。通过在减压下蒸馏纯化产物。如此获得 189g(理论量的 84%)乙基亚膦酸丁酯。

[0199] 实施例 3

[0200] 如实施例 1 将 198g 次膦酸,198g 水,84g 乙烯,6.1mg 硫酸钡 (II) 和 25.8mg 9,9-二甲基-4,5-双(二苯基膦基)-2,7-磺酸基咕吨二钠盐进行反应,然后通过用 Deloxan®THP II 装填的柱纯化并随后添加正丁醇。在 80-110°C 的反应温度通过共沸蒸馏除去形成的水。通过在减压下蒸馏纯化产物。如此获得 374g(理论量的 83%)乙基亚膦酸丁酯。

[0201] 实施例 4

[0202] 在配有气体导入管、温度计、强效搅拌器和具有气体焚烧装置的回流冷凝管的 500ml 五颈烧瓶中预置 94g(1mol) 乙基亚膦酸(如实施例 1 中制备)。于室温通入环氧乙烷。冷却下将反应温度调节为 70°C 并再在 80°C 继续反应一小时。环氧乙烷吸收量为 65.7g。

产物的酸值小于 1mg KOH/g。获得 129g(理论量的 94%)(乙基亚磷酸 2-羟乙酯)无色澄清产物。

[0203] 实施例 5

[0204] 将 564g(6mol) 乙基亚磷酸(如实施例 1 中制备)溶于 860g 水,并预置于配有温度计、回流冷凝管、强效搅拌器和滴液漏斗的 5 l 五颈烧瓶中。在将反应混合物加热至 100℃之后在常压于 1h 内滴加 406g(7mol) 烯丙醇和 500g 5%的过二硫酸钠溶液(基于烯丙醇为 1.5mol%)。随后在真空中蒸馏除去水。将残余物在四氢呋喃中溶解,并过滤除去不溶性盐。在真空中除去滤液的溶剂。获得 812g(理论值的 89%) 油状乙基-(3-羟丙基)-次磷酸。

[0205] 实施例 6

[0206] 将 94g(1mol) 乙基亚磷酸(如实施例 1 中制备)和 114g(1mol)2-甲基-2-丙烯-1-醇预置于配有搅拌器、回流冷凝管、温度计和氮气入口的四颈圆底烧瓶中的 200ml 冰醋酸中并加热。在 1h 内于约 100℃滴加 98.4g 5%的 AIBN 在冰醋酸中的溶液。随后在真空中蒸馏除去溶剂。获得 153g 乙基-(2-甲基-3-羟丙基)-次磷酸。

[0207] 实施例 7

[0208] 将 912g(6mol) 乙基-(3-羟丙基)-次磷酸(如实施例 5 中制备)溶于 860g 水,并预置于配有温度计、回流冷凝管、强效搅拌器和滴液漏斗的 5 l 五颈烧瓶中,并用约 480g(6mol)50%的氢氧化钠溶液中和。于 85℃添加 1291g 46%的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 水溶液的混合物。随后滤出获得的固体,用热水洗涤并在真空中于 130℃干燥。产量:860g(理论量的 89%) 无色盐状乙基-(3-羟丙基)-次磷酸铝(III) 盐。

[0209] 实施例 8

[0210] 将 166g(1mol) 乙基-(2-甲基-3-羟丙基)-次磷酸(如实施例 5 中制备)和 85g 钛酸四丁酯在 500ml 甲苯中加热回流 40 小时。与此同时将产生的丁醇与部分甲苯不时地蒸馏除去。随后释放所产生的溶液的溶剂。获得 161g(理论量的 91%) 乙基-(3-羟丙基)-次磷酸钛盐。

[0211] 实施例 9

[0212] 于 85℃将 456g(3mol) 乙基-(3-羟丙基)-次磷酸(如实施例 5 中制备)溶于 400ml 甲苯,并掺入 888g(12mol) 丁醇。在约 100℃的反应温度通过共沸蒸馏除去形成的水。通过在减压下蒸馏纯化获得 524g(理论量的 84%) 乙基-(3-羟丙基)-次磷酸丁酯。

[0213] 实施例 10

[0214] 于 80℃将 498g(3mol) 乙基-(2-甲基-3-羟丙基)次磷酸(如实施例 6 中制备)溶于 400ml 甲苯,并掺入 594g(6.6mol) 1,4-丁二醇,并在约 100℃在 4h 内于配有分水器的蒸馏仪器中酯化。酯化完成后,在真空中除去甲苯。获得 557g(理论量的 78%) 无色油状乙基-(2-甲基-3-羟丙基)-次磷酸 4-羟丁酯。

[0215] 实施例 11

[0216] 向 416g(2mol) 乙基-(3-羟丙基)-次磷酸丁酯(如实施例 9 中制备)中加入 155g(2.5mol) 乙二醇和 0.4g 草酸钛钾,并在 200℃搅拌 2h。通过缓慢抽真空蒸馏除去挥发性组分。获得 439g(理论量的 98%) 乙基-(3-羟丙基)-次磷酸 2-羟乙酯。

[0217] 实施例 12

[0218] 在配有气体导入管、温度计、强效搅拌器和具有气体焚烧装置的回流冷凝管的 500ml 五颈烧瓶中预置 152g(1mol) 乙基-3-羟丙基次膦酸(如实施例 5 中制备)。在室温下通入环氧乙烷。冷却下将反应温度调节为 70℃并再在 80℃继续反应一小时。环氧乙烷吸收量为 64.8g。产物的酸值小于 1mg KOH/g。获得 186g(理论值的 95%)无色水样透明的液态乙基-3-羟丙基-次膦酸 2-羟乙酯。

[0219] 实施例 13

[0220] 将对苯二甲酸、乙二醇和乙基-3-羟丙基次膦酸 2-羟乙酯(如实施例 11 制备)以 1000 : 650 : 70 的重量比,在乙酸锌和氧化铈(III)的存在下在常规的条件聚合。向 19.6g 乙基-3-羟丙基次膦酸 2-羟乙酯中添加 290g 对苯二甲酸,188g 乙二醇,0.34g 乙酸锌,并在 200℃加热 2h。然后加入 0.29g 无水磷酸三钠和 0.14g 氧化铈(III),加热至 280℃并随后抽真空。

[0221] 由所获得的熔体(351g,磷含量 0.9%)注塑成 1.6mm 厚度的测试样品用于测量根据 ISO 4589-2 的极限氧指数(LOI)和用于 UL 94 的消防测试(Underwriter Laboratories)。如此制造的测试样品得到 40% O₂ 的 LOI,并且根据 UL 94 满足 V-0 的消防分级。相应地,不含乙基-(3-羟基丙基)-次膦酸 2-羟乙酯的测试样品得到 31% O₂ 的 LOI,并且根据 UL94 仅满足 V-2 的消防分级。因此,含有乙基-(3-羟基丙基)-次膦酸 2-羟乙酯的聚酯成型体显示出明显的阻燃性质。

[0222] 实施例 14

[0223] 向 14.0g 乙基-(2-甲基-3-羟丙基)次膦酸(如实施例 6 中制备)中添加 7.6g 1,3-丙二醇,并于 160℃蒸馏出酯化时形成的水。然后加入 378g 对苯二甲酸二甲酯,152g 1,3-丙二醇,0.22g 钛酸四丁酯和 0.05g 乙酸锂,并将该混合物首先在搅拌下于 130 至 180℃加热 2h,然后在负压下加热至 270℃。该聚合物(433g)含有 0.6%的磷,LOI 为 34。

[0224] 实施例 15

[0225] 向 12.8g 乙基-3-羟基丙基-次膦酸(如实施例 5 中制备)中加入 367g 对苯二甲酸二甲酯,170g 1,4-丁二醇,0.22g 钛酸四丁酯和 0.05g 乙酸锂,并首先将该混合物在搅拌下于 130 至 180℃加热 2h,然后在负压下加热至 270℃。该聚合物(426g)含有 0.6%的磷,LOI 为 34,未经处理的聚对苯二甲酸丁二酯为 23。

[0226] 实施例 16

[0227] 在配有回流冷凝管、搅拌器、温度计和氮气导入口的 250ml 五颈烧瓶中将 100g 具有 0.55mol/100g 的环氧值的双酚 A 二缩水甘油醚(Beckopox EP 140, Solutia 公司)和 21.6g(0.13mol)乙基-(2-甲基-3-羟丙基)-次膦酸(如实施例 6 中制备)在搅拌下加热至最高 150℃。30min 后产生透明的熔体。在 150℃再搅拌一小时后将熔体冷却并研磨。获得 118.5g 具有 3.3 重量%的磷含量的白色粉末。

[0228] 实施例 17

[0229] 在配有搅拌器、分水器、温度计、回流冷凝管和氮气导入口的 2L 烧瓶中,将 29.4g 邻苯二甲酸酐,19.6g 马来酸酐,24.8g 丙二醇,15.5g 乙基-3-羟丙基-次膦酸 2-羟乙酯(如实施例 12 中制备),20g 二甲苯和 50mg 氢醌在搅拌下和通入氮气下加热至 100℃。在放热反应开始时移除加热。反应减弱后在约 190℃继续搅拌。分离出 14g 水后,蒸馏除去二甲苯,并冷却聚合物熔体。获得 91.5g 具有 2.3 重量%的磷含量的白色粉末。

[0230] 实施例 18

[0231] 将 50 重量%的聚对苯二甲酸丁二酯、20 重量%的乙基-3-羟丙基次膦酸铝(III)盐(如实施例 7 中制备)和 30 重量%的玻璃纤维的混合物在双螺杆挤出机上(型号为 Leistritz LSM 30/34)于 230 至 260℃的温度混合成聚合物模塑材料。将均质化的聚合物条拔出,在水浴中冷却并随后造粒。干燥后将模塑材料在注塑机上(型号:Aarburg Allrounder)于 240 至 270℃加工成聚合物成型体并测定 UL-94 等级为 V-0。

[0232] 实施例 19

[0233] 将 53 重量%的尼龙 6.6、30 重量%的玻璃纤维、17 重量%的乙基-(2-甲基-3-羟丙基)-次膦酸钛盐(如实施例 8 中制备)的混合物在双螺杆挤出机上(型号:Leistritz LSM 30/34)混合成聚合物模塑材料。将均质化的聚合物条拔出,在水浴中冷却并随后造粒。

[0234] 干燥后将模塑材料在注塑机上(型号:Aarburg Allrounder)于 260 至 290℃加工成聚合物成型体,并得出 UL-94 等级为 V-0。