

(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
24. Juni 2010 (24.06.2010)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/069545 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) Anwalt: MIKULECKY, Klaus; Clariant Produkte
(Deutschland) GmbH, Group Intellectual Property, Am
Unisys-Park 1, 65843 Sulzbach (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/008964

(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:

15. Dezember 2009 (15.12.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2008 063 626.6
18. Dezember 2008 (18.12.2008) DE

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

(72) Erfinder; und

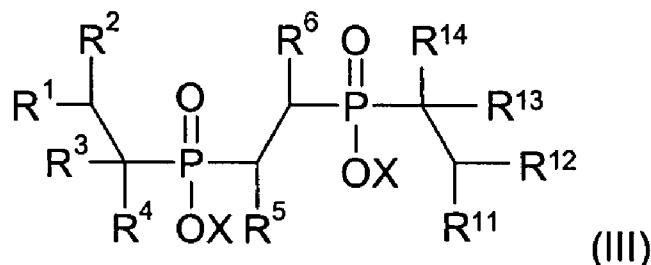
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HILL, Michael
[DE/DE]; Rochusstrasse 35, 50827 Köln (DE). KRAU-
SE, Werner [DE/DE]; Henriette-Lott-Weg 8, 50354
Hürth (DE). SICKEN, Martin [DE/DE]; Mainstrasse 40,
51149 Köln (DE).

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

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: PROCESS FOR PREPARING ETHYLEDIALKYLPHOSPHINIC ACIDS, ESTERS AND SALTS BY MEANS
OF ACETYLENE AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ETHYLEDIALKYLPHOSPHINSÄUREN, -ESTERN UND -
SALZEN MITTELS ACETYLEN UND IHRE VERWENDUNG



(57) Abstract: The invention relates to a process for preparing ethylenedialkylphosphinic acids, ethylenedialkylphosphinic esters and ethylenedialkylphosphinic salts, characterized in that a) a phosphinic acid source (I) is reacted with olefins (IV) in the presence of a catalyst A to give an alkylphosphonous acid, its salt or ester (II), b) the resultant alkylphosphonous acid, its salt or ester (II) is reacted with an acetylenic compound (V) in the presence of a catalyst B, to give the ethylenedialkylphosphinic acid derivative (III), where R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R¹¹, R¹², R¹³ and R¹⁴ are identical or different and independently of one another *inter alia* are H, C₁-C₁₈-alkyl, C₆-C₁₈-aryl, C₆-C₁₈-aralkyl, C₆-C₁₈-alkylaryl and X is 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 protonated nitrogen base, and the catalyst A comprises transition metals and/or transition-metal compounds and/or catalyst systems which are composed of a transition metal and/or a transition-metal compound and at least one ligand, and the catalyst B comprises peroxide-forming compounds and/or peroxy compounds and/or azo compounds.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2010/069545 A2

**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 zur Herstellung von Ethyldialkylphosphinsäuren, -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 eineacetylenischen Verbindung (V) in Gegenwart eines Katalysators B zum Ethyldialkylphosphinsäurederivat (III) umsetzt, wobei R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴ 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 dem Katalysator A um Übergangsmetalle und/oder Übergangsmetallverbindungen und/oder Katalysatorsysteme handelt, die sich aus einem Übergangsmetall und/oder einer Übergangsmetallverbindung und mindestens einem Liganden zusammensetzen und es sich bei dem Katalysator B um Peroxide bildende Verbindungen und/oder Peroxoverbindungen und/oder um Azo-Verbindungen handelt.

Verfahren zur Herstellung von Ethylendialkylphosphinsäuren, -estern und -salzen mittels Acetylen und ihre Verwendung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Ethylendialkyl-

5 phosphinsäuren, -estern und -salzen mittels Acetylen und ihre Verwendung.

Ethylendiphosphinsäuren sind vom Stand der Technik her grundsätzlich bekannt.

So beschreiben DE-A-199 12 920 und WO-A-0 157 050 Phosphinsäuren des Typs H-P(O)(OX)-[CH₂CH₂-P(O)(OX)]_nH mit X gleich H, Metall oder eine Alkylgruppe

10 und n größer als 1. Diese Phosphinsäuren sind oligomer oder polymer. Sie werden durch Verfahren hergestellt, die Telomere erzeugen, die jedoch keinen gezielten Zugang zu Phosphinsäuren mit spezifischer Kettenlänge zulassen.

Organische Phosphinsäuren, deren Salze und Ester sind als Flammschutzmittel

15 bekannt. So beschreibt die EP 0 699 708 A1 flammgeschützte Polyesterformmassen, wobei die Polyesterformmassen durch den Zusatz von Calcium- oder Aluminiumsalzen von Phosphin- oder Diphosphinsäuren flammfest ausgerüstet werden. Die vorgenannten Salze werden durch Umsetzung der entsprechenden Phosphinsäuren mit Calcium- oder Aluminiumhydroxid erhalten.

20 Aufgrund ihres hohen Phosphorgehaltes und ihrer Zweizähnigkeit werden die Diphosphinsäuren als sehr effektive reaktive Flammschutzmittel für Polyester, z. B. für Textil-Anwendungen, beschrieben. Dies gilt besonders für die Ethylenbis(methylphos-phinsäure), speziell in Form ihres Glykolesters

25 (DE 22 36 037 A1).

Die Herstellung der Ethylenbis(methylphosphinsäure) ist technisch sehr aufwendig und erfolgt beispielsweise durch eine Arbuzov-Reaktion von Methylphosphonigsäure-diisopropylester hergestellt aus

30 Methylphosphonigsäuredichlorid durch Umsetzung mit Alkoholen mit Ethylenbromid [P. Mastalerz, Roczniki Chem 38 (1964), Seite 61-64] und anschließende Esterspaltung.

Die DE 23 02 523 A1 beschreibt die Umsetzung von Alkylphosphonigsäureestern mit Ethin (Acetylen) und die anschließende Spaltung des entstandenen Diesters mit HCl unter Bildung von Alkylchloriden. Auch die hier eingesetzten Alkylphosphonigsäureester werden aus den entsprechenden

- 5 Phosphonigsäuredihalogeniden hergestellt.

Die vorgenannten Verfahren weisen u. a. den Nachteil auf, dass sie als letzten Schritt die technisch schwierige Spaltung der entsprechenden Ester vorsehen und somit nur sehr aufwendig durchzuführen sind. Es werden zudem halogenhaltige

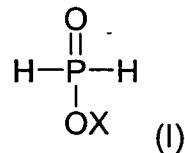
- 10 Nebenprodukte gebildet, die, wie zum Teil auch die vorgenannten Ausgangsprodukte selbst, giftig, selbstentzündlich und/oder korrosiv, also höchst unerwünscht sind.

Bisher fehlt es an Verfahren zur Herstellung von Ethylendialkylphosphinsäuren,

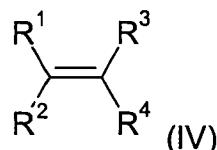
- 15 -estern und -salzen, die wirtschaftlich und großtechnisch zugänglich sind und die insbesondere eine hohe Raum-/Zeitausbeute ermöglichen. Auch fehlt es an Verfahren, die ohne störende Halogenverbindungen als Edukte ausreichend effektiv sind und zudem an solchen, bei denen die Endprodukte leicht erhalten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

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

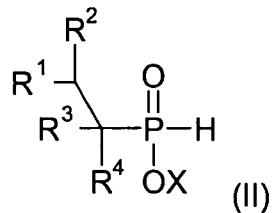
- 25 a) eine Phosphinsäurequelle (I)



mit Olefinen (IV)

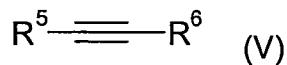


in Gegenwart eines Katalysators A zu einer Alkylphosphonigsäure, deren Salz oder Ester (II)

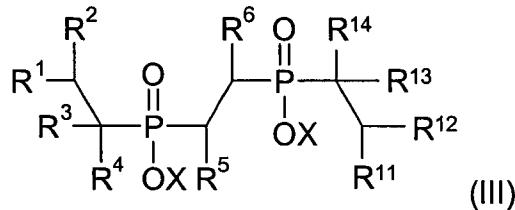


umsetzt,

- 5 b) die so entstandene Alkylphosphonigsäure, deren Salz oder Ester (II) mit einer acetylenischen Verbindung (V)



in Gegenwart eines Katalysators B zum Ethylenalkylphosphinsäurederivat (III)



- 10 umsetzt, wobei $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^{11}, \text{R}^{12}, \text{R}^{13}, \text{R}^{14}$ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander H, C₁-C₁₈-Alkyl, C₆-C₁₈-Aryl, C₆-C₁₈-Aralkyl, C₆-C₁₈-Alkyl-Aryl, CN, CHO, OC(O)CH₂CN, CH(OH)C₂H₅, CH₂CH(OH)CH₃, 9-Anthracen, 2-Pyrrolidon, (CH₂)_mOH, (CH₂)_mNH₂, (CH₂)_mNCS, (CH₂)_mNC(S)NH₂, (CH₂)_mSH, (CH₂)_mS-2-thiazolin, (CH₂)_mSiMe₃, C(O)R⁷, (CH₂)_mC(O)R⁷, CH=CH-R⁷,
 15 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, 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(CH₂-C[CH₃]HO)H, (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, (CH₂)_kN[(CH₂)_kH]₂ steht wobei k eine ganze Zahl von 0 bis 10 ist und/oder für Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Zn, Ce, Bi, Sr, Mn, Cu, Ni, Li, Na, K, H und/oder eine protonierte Stickstoffbase steht und es sich bei dem Katalysator A um
 20 Übergangsmetalle und/oder Übergangsmetallverbindungen und/oder Katalysatorsysteme handelt, die sich aus einem Übergangsmetall und/oder einer

Übergangsmetallverbindung und mindestens einem Liganden zusammensetzen und es sich bei dem Katalysator B um Peroxide bildende Verbindungen und/oder Peroxoverbindungen und/oder um Azo-Verbindungen handelt.

- 5 Bevorzugt wird die nach Schritt b) erhaltene Ethylendialkylphosphinsäure, 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 protonierten Stickstoffbase zu den entsprechenden Ethylendialkylphosphinsäuresalzen (III) dieser Metalle und/oder einer
- 10 Stickstoffverbindung umgesetzt.

Bevorzugt wird die nach Schritt a) erhaltene Alkylphosphonigsäure, deren Salz oder Ester (II) und/oder die nach Schritt b) erhaltene Ethylendialkylphosphinsäure, deren Salz oder Ester (III) und/oder die jeweils resultierende Reaktionslösung

- 15 davon mit einem Alkylenoxid oder einem Alkohol M-OH und/oder M'-OH verestert, und der jeweils entstandene Alkylphosphonigsäureester (II) und/oder Ethylendialkylphosphinsäureester (III) den weiteren Reaktionsschritten b) oder c) unterworfen.

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

- 25 Bevorzugt sind R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴ gleich oder verschieden und bedeuten unabhängig voneinander H, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, tert. Butyl und/oder Phenyl.

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

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

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

- 5 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, Ruthenium und/oder Platin.

10

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

- 15 Azodiisobutyronitril, 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid und/oder 2,2'-Azobis(N,N'-dimethylen-isobutyramidin)-dihydrochlorid.

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.

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 es bei dem Alkohol der allgemeinen Formel M'-OH um lineare oder verzweigte, gesättigte und ungesättigte, mehrwertige organische Alkohole mit einer Kohlenstoffkettenlänge von C₁-C₁₈.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung von Ethylendialkylphosphinsäuren, -estern und -salzen, hergestellt nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 30, als Zwischenprodukt für weitere Synthesen, als Binder, als Vernetzer bzw. Beschleuniger beim Aushärten von Epoxyharzen, Polyurethanen, ungesättigten Polyesterharzen, als Polymerstabilisatoren, als Pflanzenschutzmittel, als

Therapeutikum oder Additiv in Therapeutika für Menschen und Tiere, als Sequestrierungsmittel, als Mineralöl-Additiv, als Korrosionsschutzmittel, in Wasch- und Reinigungsmittelanwendungen und in Elektronikanwendungen.

- 5 Die Erfindung betrifft ebenfalls die Verwendung von Ethylendialkylphosphinsäuren, -salzen und -estern (III), die nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 hergestellt wurden, als Flammeschutzmittel, insbesondere Flammeschutzmittel für Klarlacke und Intumeszenzbeschichtungen, Flammeschutzmittel für Holz und andere cellulosehaltige Produkte, als reaktives und/oder nicht reaktives
- 10 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.
- 15 Die Erfindung betrifft auch eine flammgeschützte thermoplastische oder duroplastische Polymerformmasse, enthaltend 0,5 bis 45 Gew.-% Ethylendialkylphosphinsäuren, -salze oder -ester (III), die nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 hergestellt wurden, 0,5 bis 99 Gew.-% thermoplastisches oder duroplastisches Polymer oder Mischungen derselben,
- 20 0 bis 55 Gew.-% Additive und 0 bis 55 Gew.-% Füllstoff bzw. Verstärkungsmaterialien, wobei die Summe der Komponenten 100 Gew.-% beträgt.
- 25 Schließlich betrifft die Erfindung zudem flammgeschützte thermoplastische oder duroplastische Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern, enthaltend 0,5 bis 45 Gew.-% Ethylendialkylphosphinsäuren, -salze oder -ester (III), die nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 hergestellt wurden, 0,5 bis 99 Gew.-% thermoplastisches oder duroplastisches Polymer oder Mischungen derselben, 0 bis 55 Gew.-% Additive und 0 bis 55 Gew.-% Füllstoff bzw.
- 30 Verstärkungsmaterialien, wobei die Summe der Komponenten 100 Gew.-% beträgt.

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

- 5 Bevorzugt ist $R^{11} = R^1$, $R^{12} = R^2$, $R^{13} = R^3$ und $R^{14} = R^4$.

Handelt es sich bei der Ethylendialkylphosphinsäure (III) nach Schritt c) um einen Ester, so kann bevorzugt eine saure oder basische Hydrolyse durchgeführt werden, um die freie Ethylendialkylphosphinsäure oder deren Salz zu erhalten.

10

Bevorzugt bedeutet m 1 bis 10 und k 2 bis 10.

Bevorzugt handelt es sich bei der Ethylendialkylphosphinsäure um Ethylenbis(ethyl-phosphinsäure), Ethylenbis(propylphosphinsäure), Ethylenbis(i-

15 propylphosphinsäure), Ethylenbis(butylphosphinsäure), Ethylenbis(sec-propylphosphinsäure), Ethylenbis(i-propylphosphinsäure), Ethylenbis(i-butylphosphinsäure), Ethylenbis(2-phenylethylphos-phinsäure).

Bevorzugt handelt es sich bei dem Ethylendialkylphosphinsäureester um einen

20 Propionsäure-, Methyl-, Ethyl-; i-Propyl-; Butyl-, Phenyl-; 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxypropyl-, 4-Hydroxybutyl- und/oder 2,3-Dihydroxypropylester der oben genannten Ethylendialkylphosphinsäuren.

Bevorzugt handelt es sich bei dem Ethylendialkylphosphinsäure-Salz um ein

25 Aluminium(III)-, Calcium(II)-, Magnesium(II)-, Cer(III)-, Ti(IV)- und/oder Zink(II)salz der oben genannten Ethylendialkylphosphinsäuren.

Bevorzugt handelt es sich bei den Übergangsmetallen für den Katalysator A um Elemente der siebten und achten Nebengruppe (nach moderner Nomenklatur ein

30 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,

- 5 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, Benzolsulfonat, Naphthylsulfonat, Toluolsulfonat,
- 10 t-Butylsulfonat, 2-Hydroxypropansulfonat und sulfonierte Ionentauscherharze; und/oder organische Salze, wie etwa Acetyl-acetonate und Salze einer Carbonsäure mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen, wie etwa Formiat, Acetat, Propionat, Butyrat, Oxalat, Stearat und Zitrat einschließlich halogenierter Carbonsäuren mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen, wie etwa Trifluoracetat,
- 15 Trichloracetat, enthalten.

Eine weitere Quelle der Übergangsmetalle und Übergangsmetallverbindungen stellen Salze der Übergangsmetalle mit Tetraphenylborat- und halogenierten Tetraphenylboratanionen, wie etwa Perfluorophenylborat, dar.

- 20 Geeignete Salze beeinhalten ebenso Doppelsalze und Komplexsalze bestehend aus einem oder mehreren Übergangsmetallionen und unabhängig voneinander ein oder mehrere Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium-, organische Ammonium-, Phosphonium- und organische Phosphoniumionen und unabhängig voneinander
- 25 ein oder mehrere der oben genannter Anionen. Geeignete Doppelsalze stellen z. B. Ammoniumhexachloropalladat und Ammoniumtetrachloropalladat dar.

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

- 30 Bevorzugt wird das Übergangsmetall metallisch eingesetzt oder als Legierung mit weiteren Metallen verwendet, wobei hier Bor, Zirconium, Tantal, Wolfram, Rhenium, Kobalt, Iridium, Nickel, Palladium, Platin und/oder Gold bevorzugt ist.

Dabei ist der Übergangsmetallgehalt in der eingesetzten Legierung bevorzugt 45 - 99,95 Gew.-%.

Bevorzugt wird das Übergangsmetall mikrodispers (Teilchengröße 0,1 mm -

5 100 µm) eingesetzt.

Bevorzugt wird das Übergangsmetall auf einem Metalloxid wie etwa

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

10 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,

15 Zeolithe, Bentonit, Montmorillonit, Hectorit, auf funktionalisierten Silikaten, funktionalisierten Silikagelen wie etwa SiliaBond®, QuadraSil™, auf funktionalisierten Polysiloxanen wie etwa Deloxan®, auf einem Metallnitrid, auf Kohle, Aktivkohle, Mullite, Bauxite, Antimonite, Scheelite, Perovskite, Hydrotalcite, Heteropolyanionen, auf funktionalisierter und unfunktionalisierter Cellulose,

20 Chitosan, Keratin, Heteropolyanionen, auf Ionentauschern wie etwa Amberlite™, Amberjet™, Ambersep™, Dowex®, Lewatit®, ScavNet®, auf funktionalisierten Polymeren wie etwa Chelex®, QuadraPure™, Smopex®, PolyOrgs®, auf polymergebundenen Phosphanen, Phosphanoxiden, Phosphinaten,

Phosphonaten, Phosphaten, Aminen, Ammoniumsalzen, Amiden, Thioamiden,

25 Harnstoffen, Thioharnstoffen, Triazinen, Imidazolen, Pyrazolen, Pyridinen, Pyrimidinen, Pyrazinen, Thiolen, Thioether, Thiolester, Alkoholen, Alkoxiden, Ether, Ester, Carbonsäuren, Acetaten, Acetalen, Peptiden, Hetarenen, Polyethylenimin/Siliciumdioxid und/oder Dendrimeren geträgert verwendet.

30 Geeignete Quellen der Metallsalze und/oder der Übergangsmetalle stellen bevorzugt ebenfalls deren Komplexverbindungen dar. Komplexverbindungen der Metallsalze und/oder der Übergangsmetalle setzen sich aus den Metallsalzen bzw. Übergangsmetallen und einem oder mehreren Komplexbildnern zusammen.

Geeignete Komplexbildner sind z. B. Olefine, Diolefine, Nitrile, Dinitrile, Kohlenmonoxid, Phosphine, Diphosphine, Phosphite, Diphosphite, Dibenzylidenaceton, Cyclopenta-dienyl, Indenyl oder Styrol. Geeignete Komplexverbindungen der Metallsalze und/oder Übergangsmetalle können auf

5 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.

10

Geeignete Quellen von Übergangsmetallen und Übergangsmetallverbindungen sind beispielsweise Palladium, Platin, Nickel, Rhodium; Palladium, Platin, Nickel oder Rhodium, auf Alumina, auf Silika, auf Bariumcarbonat, auf Bariumsulfat, auf Calcium-carbonat, auf Strontiumcarbonat, auf Kohle, auf Aktivkohle; Platin-
15 Palladium-Gold-, Aluminum-Nickel-, Eisen-Nickel-, Lanthanoid-Nickel, Zirconium-Nickel-, Platin-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-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, -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)-
25 21H,23H-porphin und deren 1,4-Bis(diphenylphosphin)butan-, 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan-, 2-(2'-Di-tert-butylphosphin)biphenyl-, Acetonitril-, Benzonitril-, Ethylendiamin-, Chloroform-, 1,2-Bis(phenylsulfinyl)ethan-, 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazoliden)(3-chloro-pyridyl)-,
30 21H,23H-porphin und deren 1,4-Bis(diphenylphosphin)butan-, 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan-, 2-(2'-Di-tert-butylphosphin)biphenyl-, Acetonitril-, Benzonitril-, Ethylendiamin-, Chloroform-, 1,2-Bis(phenylsulfinyl)ethan-, 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazoliden)(3-chloro-pyridyl)-,

- 2'-(Dimethylamino)-2-biphenylyl-, Dinorbornylphosphin-, 2-(Dimethylamino-methyl)ferrocen-, Allyl-, Bis(Diphenylphosphino)butan-, (N-succinimidyl)bis-(triphenyl-phosphin)-, Dimethylphenylphosphin-, Methyl diphenylphosphin-, 1,10-Phenanthrolin-, 1,5-Cyclooctadien-, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin-,
- 5 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-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.-butyliso-cyanid)-,
- 10 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-
- 15 tetrachloropalladat(II), Bromo(tri-tert-butylphosphin)palladium(I) Dimer, (2-Methyl-allyl)palladium(II)chlorid Dimer, Bis(dibenzylidenaceton)palladium(0), Tris(di-benzylidenaceton)dipalladium(0), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0), Tetrakis-(tricyclohexylphosphin)palladium (0), Bis[1,2-bis(diphenylphosphin)ethan]-palladium(0), Bis(3,5,3',5'-
- 20 dimethoxydibenzylidenaceton)palladium(0), Bis(tri-tert-butylphosphin)palladium(0), meso-Tetraphenyltetrazenoporphin Palladium, Tetrakis(methyl diphenylphosphin)palladium(0), Tris(3,3',3"-phophinidyn-tris(benzolsulfonato)palla-dium(0) Nonanatriumsalz, 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-imidazol-2-yliden(1,4-naphtho-quinon)palladium(0), 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-
- 25 imidazol-2-yliden(1,4-naphtho-quinon)palladium(0), und deren Chloroform-Komplex; Allylnickel(II)chlorid Dimer, Ammoniumnickel(II)sulfat, Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0), Bis(triphenylphosphin)dicarbonylnickel(0), Tetrakis(triphenylphosphin)nickel(0), Tetrakis(triphenylphosphit)nickel(0),
- 30 Kaliumhexafluornickelat(IV), Kaliumtetracyanonickelat(II), Kaliumnickel(IV)paraperiodat, Dilithiumtetrabromonickelat(II), Kaliumtetra-cyanonickelat(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),

- 5 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),
 10 Platinoctaethylporphyrin, Chloroplatinsäure, Carboplatin;
 Chlorobis(ethylen)rhodium Dimer, Hexarhodiumhexadecacarbonyl, Chlоро(1,5-
 cyclooctadien)rhodium Dimer, Chlоро(norbomadien)-rhodium Dimer, Chlоро(1,5-
 hexadien)rhodium Dimer.

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



- in der die Reste R^8 unabhängig voneinander für Wasserstoff, geradkettiges, verzweigtes oder cyclisches $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Alkyl}$, $\text{C}_6\text{-C}_{20}\text{-Alkylaryl}$, $\text{C}_2\text{-C}_{20}\text{-Alkenyl}$, $\text{C}_2\text{-C}_{20}\text{-Alkinyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Carboxylat}$, $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Alkoxy}$, $\text{C}_2\text{-C}_{20}\text{-Alkenyloxy}$, $\text{C}_2\text{-C}_{20}\text{-Alkinyloxy}$,
 20 $\text{C}_2\text{-C}_{20}\text{-Alkoxy-carbonyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Alkylthio}$, $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Alkylsulfonyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Alkylsulfinyl}$,
 Silyl und/oder deren Derivative und/oder durch wenigstens ein R^9 substituiertes
 Phenyl- oder durch wenigstens ein R^9 substituiertes Naphtyl stehen. R^9 steht
 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, NH_2 , Nitro,
 Hydroxy, Cyano, Formyl, geradkettiges, verzweigtes oder cyclisches $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Alkyl}$,
 25 $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Alkoxy}$, $\text{HN}(\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Alkyl})$, $\text{N}(\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Alkyl})_2$, $-\text{CO}_2(\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Alkyl})$, $-\text{CON}(\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Alkyl})_2$, $-\text{OCO}(\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Alkyl})$, $\text{NHCO}(\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Alkyl})$, $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Acyl}$, $-\text{SO}_3\text{M}$,
 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^{10})\text{M}$, $-\text{CO}_2\text{M}$, $-\text{PO}_3\text{M}_2$, $-\text{AsO}_3\text{M}_2$, $-\text{SiO}_2\text{M}$, $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OM}$ ($\text{M} = \text{H}, \text{Li}, \text{Na}$ oder
 K), wobei R^{10} Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, geradkettiges, verzweigtes
 oder cyclisches $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Alkyl}$, $\text{C}_2\text{-C}_{20}\text{-Alkenyl}$, $\text{C}_2\text{-C}_{20}\text{-Alkinyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Carboxylat}$,
 30 $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Alkoxy}$, $\text{C}_2\text{-C}_{20}\text{-Alkenyloxy}$, $\text{C}_2\text{-C}_{20}\text{-Alkinyloxy}$, $\text{C}_2\text{-C}_{20}\text{-Alkoxycarbonyl}$,
 $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Alkylthio}$, $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Alkylsulfonyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Alkylsulfinyl}$, Silyl und/oder deren
 Derivative, Aryl, $\text{C}_6\text{-C}_{20}\text{-Arylalkyl}$, $\text{C}_6\text{-C}_{20}\text{-Alkylaryl}$, 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)-,

- 5 Ethyldiphenyl-, Dicyclohexylphenyl-, 2-Pyridyldiphenyl-, Bis(6-methyl-2pyridyl)-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-sulfonato-phenyl)phenylphosphinen, Tris(4,6-dimethyl-3-sulfonatophenyl)phosphinen, Tris(2-sulfonatophenyl)phosphinen, 10 Tris(3-sulfonatophenyl)phosphinen; 2-Bis(diphenylphosphinoethyl)trimethylammoniumiodid, 2'-Dicyclohexylphosphino-2,6-dimethoxy-3-sulfonato-1,1'-biphenyl Natriumsalz, Trimethylphosphit und/oder Triphenylphosphit.

15

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

$$R^8M''-Z-M'' R^8 \quad (VII).$$

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

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

Jede Gruppe R^8 repräsentiert unabhängig voneinander die unter Formel (VI) beschrieben Reste. Vorzugsweise sind alle Gruppen R^8 identisch.

25

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

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

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

Bevorzugte Gruppen Z sind -CH₂-, -CH₂-CH₂-, -CH₂-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-, -CH₂-C(C₂H₅)-CH₂-, -CH₂-Si(CH₃)₂-CH₂-, -CH₂-O-CH₂-, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(C₂H₅)-CH₂-, -CH₂-CH(n-Pr)-CH und -CH₂-CH(n-

- 5 Bu)-CH₂-, unsubstituierte oder substituierte 1,2-Phenyl-, 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

- 10 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(di-cyclohexyl-), 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(di-15 cyclohexylphosphino)pentan; 1,2-Bis(di-tert.-butyl-), 1,2-Bis(di-phenyl-), 1,2-Bis(di-cyclohexyl-), 1,2-Bis(dicyclo-pentyl-), 1,3-Bis(di-tert.-butyl-), 1,3-Bis(diphenyl-), 1,3-Bis(di-cyclohexyl-) und 1,3-Bis(dicyclopentylphosphino)benzol; 9,9-Dimethyl-4,5-bis(diphenylphosphino)xanthen, 9,9-Dimethyl-4,5-bis(diphenylphosphino)-2,7-di-tert.-butylxanthen, 9,9-Dimethyl-4,5-bis(di-tert.-butylphosphino)xanthen,
- 20 1,1'-Bis(diphenyl-phosphino)-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-isopropylphospholano)benzol, 2,3-O-Isopropyliden-2,3-dihydroxy-1,4-bis(diphenyl-phosphino)butan, 2,2'-Bis(di-tert.-butylphosphino)-1,1'-biphenyl, 2,2'-Bis(dicyclo-hexylphosphino)-
- 25 1,1'-biphenyl, 2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-biphenyl, 2-(Di-tert.-butylphosphino)-2'-(N,N-dimethylamino)biphenyl, 2-(Dicyclohexylphosphino)-2'-(N,N-dimethylamino)biphenyl, 2-(Diphenylphosphino)-2'-(N,N-dimethylamino)biphenyl, 2-(Diphenylphosphino)ethyl-amin, 2-[2-(Diphenylphosphino)ethyl]pyridin; Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalze von
- 30 1,2-Bis(di-4-sulfonatophenylphosphino)-benzol, (2,2'-Bis [[bis(3-sulfonato-phenyl)phosphino]methyl]-4,4',7,7'-tetrasulfonato-1,1'-binaphthyl, (2,2'-Bis[[bis(3-sulfonatophenyl)phosphino]methyl]-5,5'-tetrasulfonato-1,1'-biphenyl, (2,2'-Bis [[bis(3-sulfonatophenyl)phosphino]methyl]-1,1'-binaphthyl, (2,2'-Bis[[bis(3-

- sulfonatophenyl)phosphino]-methyl]-1,1'-biphenyl, 9,9-Dimethyl-4,5-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-sulfonato-phenyl)porphin, Meso-tetrakis(3-sulfonatomesityl)porphin, Tetrakis(4-carboxy-phenyl)porphin und 5,11,17,23-Sulfonato-25,26,27,28-tetrahydroxycalix[4]aren.

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

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.

15 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
20 100 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 25 durch Destillation oder Rektifikation, durch Kristallisation oder Fällen, durch Filtration oder Zentrifugieren, durch Adsorption oder Chromatographie oder anderen bekannten Methoden.

30 Erfnungsgemäß werden Lösungsmittel, Hilfsmittel und ggf. andere flüchtige Bestandteile durch z.B. Destillation, Filtration und/oder Extraktion abgetrennt.

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

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.

5

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.

10 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.

15 Bevorzugt wirkt der Katalysator A während der Umsetzung homogen und/oder heterogen.

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

20 Bevorzugt wirkt der jeweils heterogen wirkende Katalysator während der Umsetzung als Suspension oder an eine feste Phase gebunden.

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

30 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, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, Diethylenglycol etc.;

aliphatische Kohlen-wasserstoffe 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,

- 5 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, Methylvinyl-ether, Tetrahydrofuran, Triisopropyl-ether etc.; Glycolether wie Diethylenglycoldiethyl-ether, Diethylenglycoldimethylether (Diglyme), Diethylenglycolmonobutylether, Diethylenglycolmonomethylether, 1,2-Dimethoxy-ethan (DME Monoglyme), Ethylen-glycolmonobutylether, Triethylen-glycoldimethylether (Triglyme), Triethylenglycol-monomethylether etc.; Ketone wie Aceton, Diisobutylketon, Methyl-n-propylketon; Methylethylketon, Methyl-i-butylketon etc; Ester wie
- 10 15 Methylformat, Methylacetat, Ethylacetat, n-Propylacetat und n-Butylacetat etc.; Carbonsäuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure etc.; einzeln oder in Kombination miteinander.

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

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

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

- 30 Bevorzugt werden auch funktionalisierte Olefine wie Allylisothiocyanat, Allylmethacrylat, 2-Allylphenol, N-Allylthioharnstoff, 2-(Allylthio)-2-thiazolin, Allyltrimethylsillan, Allylacetat, 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/oder 1-Vinyl-2-pyrrolidon eingesetzt.

- 5 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.

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

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

- Ein erfindungsgemäßes Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (II) ist dadurch gekennzeichnet, dass man eine Phosphinsäurequelle mit Olefinen 20 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.

- 25 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.

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

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

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

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

25

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

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

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

Die Veresterung der Ethyldialkylphosphinsäure (III) bzw. der Alkylphosphonigsäure-derivate (II) sowie der Phosphinsäurequelle (I) zu den entsprechenden Estern kann beispielsweise durch Umsetzung mit höhersiedenden Alkoholen unter Entfernung des gebildeten Wassers durch

- 5 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

- 10 Alkylenoxiden, wie nachfolgend angeführt, direkt verestert.

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

- 15 Hexanol.

Bevorzugt sind M'-OH Ethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 2,2-Dimethylpropan-1,3-diol, Neopentylglykol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, Glycerin, Trishydroxymethylethan, Trishydroxymethyl-
20 propan, 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,

- 25 1,4-Butendiol und Allylalkohol.

Geeignet sind als M-OH und M'-OH auch Umsetzungsprodukte von einwertigen Alkoholen mit einem oder mehreren Molekülen von Alkylenoxiden, bevorzugt mit Ethylenoxid und/oder 1,2-Propylenoxid. Bevorzugt sind 2-Methoxyethanol,

- 30 2-Ethoxyethanol, 2-n-Butoxyethanol, 2-(2'-Ethylhexyloxy)-ethanol, 2-n-Dodecoxyethanol, 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.

5

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 100-1.000 g/mol, besonders bevorzugt von

10 150-350 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

15 Fettalkoholethoxylaten. Bevorzugt sind solche Umsetzungsprodukte mit einem mittleren Molgewicht von 100-1.000 g/mol, besonders bevorzugt von 150-450 g/mol.

Einsetzbar sind als M-OH und M'-OH auch Umsetzungsprodukte von 20 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-Butyldiethanolamin, n-Dodecyldiethanolamin, Dimethylethanolamin, 25 n-Butylmethylethanolamin, Di-n-butylethanolamin, n-Dodecylmethylethanolamin, Tetrahydroxyethylendiamin oder Pentahydroxyethyl-diethylentriamin.

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

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

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

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

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

15

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

Bevorzugt erfolgt die Umsetzung in einem Molverhältnis der Alkohol- bzw. Alkylenoxidkomponente zu der Phosphinsäurequelle (I) bzw.

20 Alkylphosphonigsäure (II) bzw. Ethylendialkylphosphinsäure (III) von 10.000:1 bis 0,001:1, besonders bevorzugt im Verhältnis von 1.000:1 bis 0,01:1.

Bevorzugt erfolgt die Umsetzung in einem Molverhältnis der Phosphinsäurequelle (I) bzw. Alkylphosphonigsäure (II) bzw. Ethylendialkylphosphinsäure (III) zum

25 Lösungsmittel von 1:10.000 bis 1:0, besonders bevorzugt in einem Phosphinsäure-Lösungsmittel-Molverhältnis von 1:50 bis 1:1.

Besonders bevorzugte Katalysatoren B, wie sie in der Verfahrensstufe b) eingesetzt werden, sind Peroxo-Verbindungen wie Peroxomonoschwefelsäure,

30 Kaliummono-persulfat (Kaliumperoxomonosulfat), CaroatTM, OxoneTM, Peroxodischwefelsäure, Kaliumpersulfat (Kaliumperoxodisulfat), Natriumpersulfat (Natriumperoxodisulfat), Ammoniumpersulfat (Ammoniumperoxodisulfat).

Bevorzugte Katalysatoren B sind zudem Verbindungen, die im Lösemittelsystem Peroxide bilden können wie Natriumperoxid, Natriumperoxidediperoxohydrat, Natriumperoxididperoxohydrathydrat, Natriumperoxidedihydrat, Natriumperoxidocta-hydrat, Lithiumperoxid,

- 5 Lithiumperoxidmonoperoxohydrattrihydrat, Calciumperoxid, Strontiumperoxid, Bariumperoxid, Magnesiumperoxid, Zinkperoxid, Kaliumhyperoxid, Kaliumperoxididperoxohydrat, Natriumperoxoboratetrahydrat, Natriumperoxoborat-trihydrat, Natriumperoxoboratmonohydrat, wasserfreies Natriumperoxoborat, Kaliumperoxoboratperoxohydrat, Magnesiumperoxoborat,
- 10 Calciumperoxoborat, Bariumperoxoborat, Strontiumperoxoborat, Kaliumperoxoborat, Peroxomonophosphorsäure, Peroxodiphosphorsäure, Kaliumperoxidiphosphat, Ammoniumperoxidiphosphat, Kaliumammoniumperoxidiphosphate (Doppelsalz), Natriumcarbonatperoxohydrat, Harnstoffperoxohydrat, Ammoniumoxalatperoxid, Bariumperoxidperoxohydrat,
- 15 Bariumperoxidperoxohydrat, Calciumhydrogenperoxide, Calciumperoxidperoxohydrat, Ammoniumtriphosphatdiperoxophosphathydrat, Kaliumfluoridperoxohydrat, Kaliumfluoridtriperroxohydrat, Kaliumfluoriddiperoxohydrat, Natriumpyrophosphatdiperoxohydrat, Natriumpyrophosphatdiperoxohydratoctahydrat, Kaliumacetatperoxohydrat,
- 20 Natriumphosphatperoxohydrat, Natriumsilicatperoxohydrat.

Bevorzugte Katalysatoren B sind auch Wasserstoffperoxid, Perameisensäure, Peressigsäure, Benzoylperoxid, Di-tert-butylperoxid, Dicumylperoxid, 2,4-Dichlorbenzoylperoxid, Decanoylperoxid, Laurylperoxid, Cumolhydroperoxid,

- 25 Pinenhydroperoxid, p-Menthanydroperoxid, tert-Butylhydroperoxid, Acetylacetonperoxid, Methylethylketonperoxid, Bernsteinsäureperoxid, Dicetylperoxydicarbonat, tert-Butylperoxyacetat, tert-Butylperoxymaleinsäure, tert-Butylperoxybenzoat, Acetylhexylsulfonylperoxid.

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

der Fa. Dupont-Biesteritz, V-70 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethyl valeronitril), V-65 2,2'-Azobis(2,4-dimethyl-valeronitril), V-601 Dimethyl 2,2'-azobis(2-methylpropionat), V-59 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril), V-40

1,1'-Azobis(cyclohexane-1-carbonitril), VF-096 2,2'-Azobis[N-(2-propenyl)-2-

- 5 methylpropionamid], V-30 1-[(cyano-1-methylethyl)azo]formamid, VAm-110 2,2'-Azobis(N-butyl-2-methyl-propionamid), VAm-111 2,2'-Azobis(N-cyclohexyl-2-methylpropionamid), VA-046B 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propandisulfatedi-hydrate, VA-057 2,2'-Azobis[N-(2-carboxyethyl)-2-methylpropionamidin]tetrahydrat, VA-061 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan],
- 10 VA-080 2,2'-Azobis{2-methyl-N-[1,1-bis(hydroxymethyl)-2-hydroxyethyl]propionamid, VA-085 2,2'-Azobis{2-methyl-N-[2-(1-hydroxybutyl)]propionamid}, VA-086 2,2'-Azobis[2-methyl-N-(2-hydroxyethyl)-propionamid] von Wako Chemicals.

- 15 Geeignet sind auch Azoinitiatoren wie 2-tert-Butylazo-2-cyanopropan, Dimethylazodi-isobutyrat, Azodiisobutyronitril, 2-tert-Butylazo-1-cyanocyclohexan, 1-tert-Amylazo-1-cyanocyclohexan. Weiterhin sind bevorzugt Alkylperketale wie 2,2-Bis-(tert-butylper-oxy)butan, Ethyl-3,3-bis(tert-butylperoxy)butyrate, 1,1-Di-(tert-butylperoxy)cyclohexan.

- 20 Bevorzugt wird der Katalysator B in Mengen von 0,05 bis 5 Mol-% bezüglich der jeweiligen acetylenischen Verbindung (V) eingesetzt.

- 25 Bevorzugt wird der Katalysator B in Mengen von 0,001 bis 10 Mol-%, bezogen auf die phosphorhaltige Verbindung, eingesetzt.

Bevorzugt wird der Katalysator B während der Reaktion kontinuierlich zudosiert.

- 30 Bevorzugt wird der Katalysator B während der Reaktion in Form einer Lösung in der acetylenischen Verbindung (V) kontinuierlich zudosiert.

Bevorzugt wird der Katalysator B während der Reaktion in Form einer Lösung im verwendeten Lösungsmittel kontinuierlich zudosiert.

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,

5 Trimethylsilyl-acetylen.

Geeignete Lösungsmittel sind die für Schritt a) genannten Lösungsmittel.

Bevorzugt erfolgt die Umsetzung der Alkylphosphonigsäuren (II) mit der

10 acetylenischen Verbindung (V) bei einer Temperatur von 0 bis 250 °C, besonders bevorzugt bei einer Temperatur von 20 bis 200 °C und insbesondere bei einer Temperatur von 50 bis 150 °C.

Bevorzugt besteht die Atmosphäre bei der Umsetzung mit der acetylenischen

15 Verbindung (V) zu 50 bis 99,9 Gew.-% aus Bestandteilen des Lösungsmittels und der acetylenischen Verbindung (V), bevorzugt 70-95 %.

Bevorzugt erfolgt die Umsetzung während des Zusatz der acetylenischen

Verbindung (V) bei einem Druck von 1 -20 bar.

20 Der Gegenstand der vorliegenden Erfindung umfasst insbesondere auch ein Verfahren, bei dem man eine Alkylphosphonigsäure (II) mit einer acetylenischen Verbindung (V) in Gegenwart eines Katalysators B umsetzt und diese kontinuierlich aus dem Reaktionsgemisch durch Umlauf-Filtration entfernt und
25 ebenso kontinuierlich die verbrauchte Alkylphosphonigsäure (II) durch neue ersetzt.

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

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

b) erhaltenen Ethylendialkylphosphinsäuren und/oder deren Ester und Alkalosalze in Verfahrensstufe c) umgesetzt.

Die Ethylendialkylphosphinsäure oder deren Salz (III) kann im Folgenden zu

5 weiteren Metallsalzen umgesetzt werden.

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,

10 Fe.

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

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

Bevorzugt setzt man in Verfahrensstufe c) die nach Verfahrensstufe b) erhaltenen Ethylendialkylphosphinsäuren, deren Ester und/oder Alkalosalze (III) mit Metallverbindungen von Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce oder Fe zu den

20 Ethylendialkylphosphinsäuresalzen (III) dieser Metalle um.

Die Umsetzung erfolgt dabei in einem Molverhältnis von

Ethylendialkylphosphinsäure/-ester/-salz (III) zu Metall von 8 zu 1 bis 1 zu 8 (für vierwertige Metallionen oder Metalle mit stabiler vierwertiger Oxidationsstufe), von

25 6 zu 1 bis 1 zu 6 (für dreiwertige Metallionen oder Metalle mit stabiler dreiwertiger Oxidationsstufe), von 4 zu 1 bis 1 zu 4 (für zweiseitige Metallionen oder Metalle mit stabiler zweiseitiger Oxidationsstufe) und von 3 zu 1 bis 1 zu 6 (für einwertige Metallionen oder Metalle mit stabiler einwertiger Oxidationsstufe).

30 Bevorzugt führt man in Verfahrensstufe b) erhaltenes

Ethylendialkylphosphinsäureester/-salz (III) in die entsprechende

Ethylendialkylphosphinsäure über und setzt in Verfahrensstufe c) diese mit

Metallverbindungen von Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce oder Fe zu den Ethylendialkylphosphinsäuresalzen (III) dieser Metalle um.

Bevorzugt wandelt man in Verfahrensstufe b) erhaltene

- 5 Ethylendialkylphosphinsäure/ -ester (III) in ein Ethylendialkylphosphinsäure-Alkalosalz um und setzt in Verfahrensstufe c) dieses mit Metallverbindungen von Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce oder Fe zu den Ethylendialkylphosphinsäuresalzen (III) dieser Metalle um.
- 10 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, -oxidhydroxide, -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, -iodidhydrate, -carbonsäurederivate und/oder -alkoxide.

Bevorzugt handelt es sich bei den Metallverbindungen um Aluminiumchlorid,

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

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

- 5 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-

- 10 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, -peroxide, -hydroxide oder gemischte Zinkoxidhydroxide.

15

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

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

- 20 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, -trifluoromethansulfonat.

25

Bei den Titan-Verbindungen ist metallisches Titan ebenso wie Titan(III) und/oder (IV) -chlorid, -nitrat, -sulfat, -formiat, -acetat, -bromid, -fluorid, -oxychlorid, -oxysulfat, -oxid, -n-propoxid, -n-butoxid, -isopropoxid, -ethoxid, -2-ethylhexyloxid bevorzugt.

30

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

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

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

5 bevorzugt sind Zirkonoxide sowie Zirkon-(IV)-tert-butoxid.

Die Umsetzung in Verfahrensstufe c) erfolgt bei einem Feststoffgehalt der Ethylendi-alkylphosphinsäuresalze von 0,1 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 40 Gew.-%.

10

Die Umsetzung in Verfahrensstufe c) erfolgt bei einer Temperatur von 20 bis 250 °C, bevorzugt bei 80 bis 120 °C.

Die Umsetzung in Verfahrensstufe c) bei einem Druck zwischen 0,01 und

15 1.000 bar, bevorzugt bei 0,1 bis 100 bar.

Bevorzugt erfolgt die Umsetzung in Verfahrensstufe c) während einer Reaktionszeit von $1 \cdot 10^{-7}$ bis 1.000 h.

20 Bevorzugt wird das nach der Verfahrensstufe c) durch Filtrieren und/oder Zentrifugieren aus dem Reaktionsgemisch abgetrennte Ethylendialkylphosphinsäuresalz (III) getrocknet.

Bevorzugt wird das nach Verfahrensstufe b) erhaltene Produktgemisch ohne 25 weitere Reinigung mit den Metallverbindungen umgesetzt.

Bevorzugte Lösungsmittel sind die in Verfahrensschritt a) genannten Lösungsmittel.

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

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

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

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

- 10 b) erhaltenen Ethylendialkylphosphinsäuren und/oder deren Salze oder Ester (III) in Verfahrensstufe c) mit den Metallverbindungen umgesetzt.

Bevorzugt wird das Produktgemisch nach Verfahrensstufe b) aufgearbeitet, indem die Ethylendialkylphosphinsäuren und/oder deren Salze oder Ester (III) durch

- 15 Entfernen des Lösungsmittelsystems isoliert werden, z. B. durch Eindampfen.

Bevorzugt weist das Ethylendialkylphosphinsäuresalz III der Metalle Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce oder Fe wahlweise

eine Restfeuchte von 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 1 Gew.-%,

- 20 eine mittlere Teilchengröße von 0,1 bis 2.000 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

- 25 30 Gew.-% der Ethylendialkylphosphinsäure/-ester/-salze, hergestellt nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, 5 bis 80 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.

- 30 Bevorzugt handelt es sich bei den Additiven um Antioxidantien, Antistatica, Treibmittel, weitere Flammenschutzmittel, Hitzestabilisatoren, Schlagzähmodifikatoren, Prozesshilfsmittel, Gleitmittel, Lichtschutzmittel, Antidrippingmittel, Compatibilizer, Verstärkungsstoffe, Füllstoffe,

Keimbildungsmittel, Nukleierungsmittel, Additive zur Lasermarkierung, Hydrolysestabilisatoren, Kettenverlängerer, Farbpigmente, Weichmacher und/oder Plastifizierungsmittel.

- 5 Bevorzugt ist ein Flammenschutzmittel, enthaltend 0,1 bis 90 Gew.-% der Ethylendialkylphosphinsäure, -ester und -salze (III) und 0,1 bis 50 Gew.-% weitere Additive, besonders bevorzugt Diole.

Bevorzugte Additive sind auch Aluminiumtrihydrat, Antimonoxid, bromierte 10 aromatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, Phenole, Ether, Chlorparaffin, Hexachlorocyclopentadien-Addukte, Roter Phosphor, Melaminderivate, Melamincyanurate, Ammoniumpolyphosphate und Magnesiumhydroxid. Bevorzugte Additive sind auch weitere Flammenschutzmittel, insbesondere Salze von Dialkylphosphinsäuren.

15 Insbesondere betrifft die Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen Ethylendialkylphosphinsäure, -ester und -salze (III) als Flammenschutzmittel bzw. als Zwischenstufe zur Herstellung von Flammenschutzmitteln für thermoplastische Polymere wie Polyester, Polystyrol oder Polyamid und für duroplastische 20 Polymere wie ungesättigte Polyesterharze, Epoxidharze, Polyurethane oder Acrylate.

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

25 Besonders bevorzugt wird Terephthalsäure und Ethylenglykol, Propan-1,3-diol und Butan-1,3-diol eingesetzt.

Geeignete Polyester sind u.a. Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat (Celanex® 2500, Celanex® 2002, Fa Celanese; Ultradur®, Fa. BASF), Poly-1,4-30 dimethylolcyclohexanterephthalat, Polyhydroxybenzoate, sowie Block-Polyetherester, die sich von Polyethern mit Hydroxylendgruppen ableiten; ferner mit Polycarbonaten oder MBS modifizierte Polyester.

Synthetische lineare Polyester mit permanentem Flammenschutz setzen sich aus Dicarbonsäure-Komponenten, Diol-Komponenten der erfindungsgemäßen Ethylendialkylphosphinsäuren und -ester oder aus der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Ethylendialkylphosphinsäuren und

5 -ester als Phosphor-enthaltende Kettenglieder zusammen. Die Phosphor enthaltenden Kettenglieder machen 2-20 Gew.-% der Dicarbonsäure-Komponente des Polyesters aus. Bevorzugt beträgt der resultierende Phosphorgehalt im Polyester 0,1-5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5-3 Gew.-%.

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

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

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

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

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

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

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

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

5

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

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

Bevorzugt handelt es sich bei den geeigneten Polystyrolen um Copolymere von Styrol oder alpha-Methylstyrol mit Dienen oder Acrylderivaten, wie z. B. Styrol-

15 Butadien, Styrol-Acrylnitril, Styrol-Alkylmethacrylat, Styrol-Butadien-Alkylacrylat und -methacrylat, Styrol-Maleinsäureanhydrid, Styrol-Acrylnitril-Methylacrylat; Mischungen von hoher Schlagzähigkeit aus Styrol-Copolymeren und einem anderen Polymer, wie z. B. einem Polyacrylat, einem Dien-Polymeren oder einem Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren; sowie Block-Copolymere des Styrols, wie
20 z. B. Styrol-Butadien-Styrol, Styrol-Isopren-Styrol, Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol oder Styrol-Ethylen/Propylen-Styrol.

Bevorzugt handelt es sich bei den geeigneten Polystyrolen auch um Ppropfcopolymere von Styrol oder alpha-Methylstyrol, wie z. B. Styrol auf

25 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 Maleinsäureanhydrid oder Maleinsäureimid auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäure-imid auf
30 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 sie z. B. als so genannte ABS-, MBS-, ASA- oder AES-Polymeren bekannt sind.

Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um Polyamide und Copolyamide,

- 5 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 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. Diese sind z. B unter den
- 10 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.

Geeignet sind auch aromatische Polyamide ausgehend von m-Xyol, Diamin und

- 15 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
 - 20 Elastomeren, oder mit Polyethern, wie z. B. mit Polyethylenglykol, Polypropylenglykol oder Polytetramethylenglykol. Ferner mit EPDM oder ABS modifizierte Polyamide oder Copolyamide; sowie während der Verarbeitung kondensierte Polyamide ("RIM-Polyamidsysteme").
- 25 Die Ethylendialkylphosphinsäure/-ester/-salze, hergestellt nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 werden bevorzugt in Formmassen angewendet, die weiter zur Erzeugung von Polymer-Formkörpern eingesetzt werden.

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

- 30 Ethylendialkylphosphinsäuren, -salze oder -ester, die nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 hergestellt wurden, 5 bis 80 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.

Die Erfindung betrifft auch Flammenschutzmittel, die die Ethylendialkylphosphinsäuren, -salze oder -ester, die nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 hergestellt wurden enthalten.

5

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

10

Die Erfindung wird durch die nachstenden Beispiele erläutert.

Herstellung, Verarbeitung und Prüfung von flammgeschützten Polymerformmassen und flammgeschützten Polymerformkörpern

15

Die Flammenschutzkomponenten werden mit dem Polymergranulat und evtl. Additiven vermischt und auf einem Doppelschnecken-Extruder (Typ Leistritz LSM® 30/34) bei Temperaturen von 230 bis 260 °C (PBT-GV) bzw. von 260 bis 280 °C (PA 66-GV) eingearbeitet. Der homogenisierte Polymerstrang wurde abgezogen, 20 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.

25

Die Prüfkörper werden anhand des UL 94-Tests (Underwriter Laboratories) auf Flammwidrigkeit (Flammenschutz) geprüft und klassifiziert.

An Prüfkörpern aus jeder Mischung wurden die Brandklasse UL 94 (Underwriter Laboratories) an Probekörpern der Dicke 1,5 mm bestimmt.

30

Die Wirksamkeit der Ethylendiethylphosphinsäure (der Formel (III)) wurde untersucht, indem Formulierungen entwickelt wurden, mit denen Polymerformkörper hergestellt werden konnten. Im Wesentlichen enthalten diese

Formulierungen phosphormodifizierte Epoxidharze auf Basis von Ethylendialkylphosphinsäuren, Härter, Imidazol als Katalysator und optional Füllstoffe oder andere Inhaltsstoffe.

- 5 Für die Formulierungen bevorzugt eingesetzte Epoxidharze sind Bisglycidylether auf Basis von Bisphenol A, Bisphenol F und Bisphenol S (Umsetzungsprodukte dieser Bisphenole und Epichlorhydrin) oder deren Oligomere, Polyglycidylether von Phenol/Formaldehyd-und/oder Kresol/Formalaldehyd-Novolake, die durch Umsetzung mit Ethylendialkylphosphinsäuren der Formel (III) flammwidrig
10 eingestellt wurden.

Als Härter für die Epoxidharze können beispielsweise aliphatische, cycloaliphatische, aromatische und heterocyclische Amine oder Polyamine wie Diaminodiphenylmethan-Derivate, Diaminodiphenylether und

- 15 Diaminodiphenylsulfone, wie Bis(4-aminophenyl)methan, Anilin-Formaldehyd-Harze, Bis(4-aminophenyl)sulfon, Ethylendiamin, Propan-1,3-diamin, Hexamethylenediamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Aminoethylpiperazin, 2,2,4-Trimethylhexan-1,6-diamin, m-Xylylenediamin, Bis(4-aminocyclohexyl)methan, 2,2-Bis(4-aminocyclohexyl)propan, 3-Aminomethyl-3,55-
20 trimethylcyclohexylamin(Isophorondiamin), Polyamidoamine, Cyanguanidine, wie Dicyandiamid, Polyphenole, wie 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan (Bisphenol A), Kresol-Novolake, Phenol-Novolake und Bisphenol A-Novolake, Polycarbonsäuren und deren Anhydride, wie zum Beispiel Phthalsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid eingesetzt werden. In den
25 folgenden Beispielen wurden bevorzugt Bisphenol A-Novolake, Phenol-Novolake als Härter für das phosphormodifizierte Epoxidharz eingesetzt.

Bevorzugte Katalysatoren oder Beschleuniger zur Herstellung der Polymerformkörper sind Imidazole wie 1-Methyl-Imidazol, 2-Methylimidazol, 30 2-Ethyl-4-Methylimidazol, 2-Phenylimidazol, 2-Heptadecylimidazol und Amine wie Benzylidimethylamin oder N-Alkylpyridine. In den folgenden Beispielen wurde bevorzugt 2-Phenylimidazol als Beschleuniger verwendet.

Bevorzugte Ethylendialkylphosphinsäure der Formel (III) ist die Ethlyendiethylphosphinsäure.

Bevorzugt enthalten die in der Erfindung untersuchten flammwidrigen Epoxidharz-

- 5 Formulierungen 0,1 bis 25 Masseteile Ethlyendiethylphosphinsäure der Formel (III) je 100 Masseteile Epoxidharz.

Weiterhin kann die Formulierung zusätzlich mindestens einen Füllstoff enthalten.

Der Füllstoff kann anorganisch sein wie Kaolin, Talk, Quarzmehl, Siliziumdioxid,

- 10 Kristobalit, Kreide, Schichtsilikate wie beispielsweise Bentonite oder Montmorillonite, Glimmerpulver, Glaspulver, Glasperlen, pulverisierte Glasfasern, Aluminiumoxid, Wollastonit und Magnesiumhydroxid oder organisch wie Polyamide, Polyethylen, Polyester oder gehärtete Epoxidharze. Andere Flammenschutzmittel wie Aluminiumtrihydroxid, Melamin, Melaminderivate der 15 Cyanursäure, Melaminderivate der Isocyanursäure, Melaminsalze wie Melaminphosphat, Melaminpolyphosphat oder Melamindiphosphat oder Ammoniumpolyphosphat, können ebenso verwendet werden.
- Die erfindungsgemäße Formulierung kann auch andere Additive, die herkömmlich in Epoxidharz-Formulierungen eingesetzt werden, wie Pigmente, Farbstoffe und 20 Stabilisatoren, enthalten.

Nach UL 94 ergeben sich folgende Brandklassen:

V-0: kein Nachbrennen länger als 10 sec, Summe der Nachbrennzeiten bei

10 Beflammmungen nicht größer als 50 sec, kein brennendes Abtropfen, kein

- 25 vollständiges Abbrennen der Probe, kein Nachglühen der Proben länger als 30 sec nach Beflammmungsende

V-1: kein Nachbrennen länger als 30 sec nach Beflammmungsende, Summe der

Nachbrennzeiten bei 10 Beflammmungen nicht größer als 250 sec, kein Nachglühen der Proben länger als 60 sec nach Beflammmungsende, übrige Kriterien wie bei V-0

- 30 V-2: Zündung der Watte durch brennendes Abtropfen, übrige Kriterien wie bei V-1
Nicht klassifizierbar (nkl): erfüllt nicht die Brandklasse V-2.

Bei einigen untersuchten Proben wurde außerdem der LOI-Wert gemessen. Der LOI-Wert (Limiting Oxygen Index) wird nach ISO 4589 bestimmt. Nach ISO 4589 entspricht der LOI der geringsten Sauerstoffkonzentration in Volumenprozent, die in einer Mischung von Sauerstoff und Stickstoff gerade noch die Verbrennung des

- 5 Kunststoffs unterhält. Je höher der LOI-Wert, desto schwerer entflammbar ist das geprüfte Material.

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

Eingesetzte Chemikalien und Abkürzungen

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

Beispiel 1

- 20 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)phos-phin Trinatriumsalz hinzugegeben und gerührt, dann 66 g Phosphin-säure in 66 g Wasser zugegeben. Die Reaktionslösung wird 25 in einen 2 l-Büchi-Reaktor überführt und unter Rühren und unter Druck mit Ethylen beschickt und das Reaktionsgemisch auf 80 °C geheizt. Nach einer Ethylenaufnahme von 28 g wird abgekühlt und freies Ethylen abgelassen. Das Reaktionsgemisch wird am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird mit 100 g VE-Wasser versetzt und bei Raumtemperatur unter 30 Stickstoffatmosphäre gerührt, dann filtriert und das Filtrat mit Toluol extrahiert, danach wird am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und die erhaltene Ethylphosphonigsäure aufgefangen. Ausbeute: 92 g (98 % der Theorie).

Beispiel 2

Wie in Beispiel 1 werden 99 g Phosphinsäure, 396 g Butanol, 42 g Ethylen, 6,9 mg Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium und 9,5 mg 4,5-Bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthen umgesetzt, dann zur Reinigung über eine mit Deloxan® THP II

- 5 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 (Ethylphosphonigsäurebutylester) wird durch Destillation bei verminderter Druck gereinigt. Ausbeute: 189 g (84 % der Theorie).

10

Beispiel 3

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

- 15 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 (Ethylphosphonigsäurebutylester) wird durch Destillation bei verminderter Druck gereinigt. Ausbeute: 374 g (83 % der Theorie).

20

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

- 25 Raumtemperatur wird Ethylenoxid eingeleitet, 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 erhalten.

30

Beispiel 5

In einem 1 l-5-Halskolben, ausgestattet mit Gaseinleitungs-Fritte, Thermometer, Rührer, Rückflusskühler und Initiatordosierung wird eine Lösung von 94,0 g

Ethylphosphonig-säure (hergestellt wie in Beispiel 1) in 200 g Eisessig gelöst und auf ca. 90 °C erhitzt. Unter Röhren wird über einen Zeitraum von 5 h eine Lösung von 11,4 g Ammoniumper-oxodisulfat in 30 g Wasser zudosiert. Gleichzeitig wird über die Gaseinleitungsfritte ca. 10 l/h Acetylen durch die Lösung geleitet. Die

- 5 Reaktionstemperatur wird dabei bei ca. 100 °C gehalten. Nach Entfernen des Acetylen mittels Durchleiten von Stickstoff lässt man abkühlen, wobei Ethylenbis(ethylphosphinsäure) in Form farbloser Kristalle ausfällt. Diese wird abfiltriert und mit Essigsäure gewaschen. Ausbeute: 86,7 g (81 % der Theorie).

10 Beispiel 6

- In einem 1l-5-Halskolben, ausgestattet mit Gaseinleitungs-Fritte, Thermometer, Rührer, Rückflusskühler und Initiatordosierung wird eine Lösung von 188,0 g Ethylphosphonig-säure (hergestellt wie in Beispiel 1) in 200 g Eisessig gelöst und auf ca. 90 °C erhitzt. Unter Röhren wird über einen Zeitraum von 6 h eine Lösung von 19 g 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) in 100 g Eisessig zudosiert. Gleichzeitig wird über die Gaseinleitungsfritte ca. 15 l/h Acetylen durch die Lösung geleitet. Die Reaktionstemperatur wird dabei bei ca. 100 °C gehalten. Nach Entfernen des Acetylen mittels Durchleiten von Stickstoff und lässt man abkühlen, wobei Ethylenbis(ethylphosphinsäure) ausfällt. Diese wird abfiltriert und mit Essigsäure gewaschen. Ausbeute: 177,6 g (83 % der Theorie).

Beispiel 7

- 321 g (1,5 mol) Ethylenbis(ethylphosphinsäure) (hergestellt wie in Beispiel 5) werden bei 85 °C in 400 ml Toluol gelöst und mit 888 g (12 mol) Butanol versetzt. 25 Bei einer Reaktionstemperatur von ca. 100 °C wird das gebildete Wasser durch Azeotrop-destillation entfernt. Nach Reinigung durch Chromatographie werden 401 g (83 % der Theorie) Ethylenbis(ethylphosphinsäurebutylester) erhalten.

Beispiel 8

- 30 321 g (1,5 mol) Ethylenbis(ethylphosphinsäure) (hergestellt wie in Beispiel 6) werden bei 85 °C in 400 ml Toluol gelöst und mit 409 g (6,6 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 448 g (99 % der Theorie) Ethylenbis(ethylphosphinsäure-2-hydroxyethylester) als farbloses Öl erhalten

5 Beispiel 9

Zu 326 g (1 mol) Ethylenbis(ethylphosphinsäurebutylester) (hergestellt nach Beispiel 7) werden 155 g (2,5 mol) Ethylenglycol und 0,4 g Kaliumtitanyloxalat hinzugegeben und 2 h bei 200 °C gerührt. Durch langsames Evakuieren werden leicht flüchtige Anteile abdestilliert. Es werden 296 g (98 % der Theorie)

10 Ethylenbis(ethylphosphinsäure-2-hydroxyethylester) erhalten.

Beispiel 10

In einem 500 ml-Fünfhalskolben mit Gaseinleitungsrohr, Thermometer, Intensivrührer und Rückflusskühler mit Gasverbrennung werden 214 g (1 mol)

15 Ethylenbis(ethyl-phosphinsäure) (hergestellt wie in Beispiel 6) vorgelegt. Bei Raumtemperatur wird Ethylenoxid eingeleitet. Unter Kühlung wird eine Reaktionstemperatur von 70 °C eingestellt und noch eine Stunde bei 80 °C nachreagiert. Die Ethylenoxidaufnahme beträgt 64,8 g. Die Säurezahl des Produktes ist kleiner 1 mg KOH/g. Es werden 257 g (95 % der Theorie)

20 Ethylenbis(ethylphosphinsäure-2-hydroxyethylester) als farbloses, wasserklare Flüssigkeit erhalten.

Beispiel 11

642 g (3 mol) Ethylenbis(ethylphosphinsäure) (hergestellt wie in Beispiel 5)

25 werden in 860 g Wasser gelöst und in einem 5 l-Fünfhalskolben mit Thermometer, Rückflusskühler, Intensivrührer und Tropftrichter vorgelegt und mit ca. 960 g (12 mol) 50 %ige Natriumhydroxid-Lösung neutralisiert. Bei 85 °C wird eine Mischung von 2583 g einer 46 %igen wässrigen Lösung von $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$ zugefügt. Anschließend wird der erhaltene Feststoff abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen und bei 130 °C im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 642 g (93 % der Theorie) Ethylenbis(ethylphosphinsäure) Aluminium(III)salz als farbloses Salz.

Beispiel 12

214 g (1 mol) Ethylenbis(ethylphosphinsäure) (hergestellt wie in Beispiel 6) und

170 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

- 5 abdestilliert. Die entstandene Lösung wird anschließend vom Lösungsmittel befreit. Man erhält 229 g Ethylenbis(ethylphosphinsäure) Titansalz.

Beispiel 13

Es werden zu 39,1 g Ethylenbis(ethylphosphinsäure-2-hydroxyethylester)

- 10 (hergestellt wie in Beispiel 10), 290 g Terephthalsäure, 188 g Ethylenglycol und 0,34 g Zinkacetat gegeben und 2 h auf 200 °C erhitzt. Dann werden 0,29 g Trinatriumphosphatanhydrat und 0,14 g Antimon(III)oxid hinzugegeben, auf 280 °C erhitzt und danach evakuiert.

- Aus der erhaltenen Schmelze (363 g, Phosphorgehalt: 2,2 %) werden Probekörper 15 der Dicke 1,6 mm für die Messung des Sauerstoffindexes (LOI) nach ISO 4589-2 als auch für den Brandtest UL 94 (Underwriter Laboratories) gespritzt.

- Die so hergestellten Probekörper ergaben einen LOI von 42 und erfüllten nach UL 94 die Brandklasse V-0. Entsprechende Probekörper ohne Ethylenbis(ethylphosphinsäure-2-hydroxyethylester) ergaben einen LOI von nur 31 20 und erfüllten nach UL 94 nur die Brandklasse V-2. Der Ethylenbis(ethylphosphinsäure-2-hydroxyethylester) enthaltende Polyester-Formkörper zeigt damit eindeutig flammschützende Eigenschaften.

Beispiel 14

- 25 Zu 19,6 g Ethylenbis(ethylphosphinsäure) (hergestellt analog Beispiel 5) werden 12,9 g 1,3-Propylenglycol zugegeben und bei 160 °C das bei der Veresterung gebildete Wasser abgezogen. Dann werden 378 g Dimethylterephthalat, 192 g 1,3-Propandiol, 0,22 g Tetrabutylitanat und 0,05 g Lithiumacetat zugegeben und die Mischung zunächst 2 h unter Rühren auf 130 bis 180 °C erhitzt, danach bei 30 Unterdruck auf 270 °C. Das Polymer (418 g) enthält 1,4 % Phosphor, der LOI beträgt 38.

Beispiel 15

Zu 19,7 g Ethylenbis(ethylphosphinsäure) (hergestellt wie in Beispiel 6) werden 367 g Dimethylterephthalat, 238 g 1,4-Butandiol, 0,22 g Tetrabutylitanat und 0,05 g Lithiumacetat zugegeben und die Mischung zunächst 2 h lang unter Rühren auf 130 bis 180 °C erhitzt, danach bei Unterdruck auf 270 °C. Das Polymer (432 g)

5 enthält 1,3 % Phosphor, der LOI beträgt 34, der von unbehandeltem Polybutylenterephthalat nur 23.

Beispiel 16

In einem 250 ml-Fünfhalskolben mit Rückflusskühler, Rührer, Thermometer und

10 Stickstoffeinleitung werden 100 g eines Bisphenol-A-bisglycidethers mit einem Epoxidwert von 0,55 mol/100 g (Beckopox EP 140, Fa. Solutia) und 13,9 g (0,13 mol) Ethylenbis(ethylphosphinsäure) (hergestellt analog Beispiel 5) unter Rühren auf maximal 150 °C erhitzt. Nach 30 min ergibt sich eine klare Schmelze. Nach einer weiteren Stunde Rühren bei 150 °C wird die Schmelze abgekühlt und 15 gemörsert. Man erhält 117,7 g eines weißen Pulvers mit einem Phosphorgehalt von 3,5 Gew.-%.

Beispiel 17

In einem 2 l-Kolben mit Rührer, Wasserabscheider, Thermometer, Rückflusskühler

20 und Stickstoffeinleitung werden 29,4 g Phthalsäureanhydrid, 19,6 g Maleinsäureanhydrid, 24,8 g Propylenglycol, 20,4 g Ethylenbis(ethylphosphinsäure-2-hydroxyethylester) (hergestellt wie in Beispiel 10), 20 g Xylol und 50 mg Hydrochinon unter Rühren und Durchleiten von Stickstoff auf 100 °C erhitzt. Bei Einsetzen der exothermen Reaktion wird die 25 Heizung entfernt. Nach Abklingen der Reaktion wird weiter bei ca. 190 °C gerührt. Nachdem 14 g Wasser abgeschieden sind, wird das Xylol abdestilliert und die Polymerschmelze abgekühlt. Man erhält 86,2 g eines weißen Pulvers mit einem Phosphorgehalt von 4,8 Gew.-%.

30 Beispiel 18

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

3-Ethylenbis(ethyl-phosphinsäure) Aluminium(III)salz (hergestellt wie in Beispiel

11) und 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 wird abgezogen, im Wasserbad gekühlt und anschließend granuliert. Nach Trocknung werden die Formmassen auf einer Spritzgießmaschine (Typ Aarburg Allrounder)

5 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 und 17

10 Gew.-% 3-Ethylenbis(ethylphosphinsäure) Titansalz (hergestellt wie in Beispiel 12) werden auf einem Doppelschnecken-Extruder (Typ Leistritz LSM 30/34) zu Polymerformmassen compoundiert. Der homogenisierte Polymerstrang wird abgezogen, im Wasserbad gekühlt und anschließend granuliert. Nach Trocknung werden die Formmassen auf einer Spritzgießmaschine (Typ Aarburg Allrounder)

15 bei 260 bis 290 °C zu Polymerformkörpern verarbeitet und eine UL-94 Klassifizierung von V-0 erhalten.

Mit den weiter vorne beschriebenen Epoxidharz-Formulierungen wurden sogenannte Polymerformkörper hergestellt. Dazu werden die einzelnen

20 Komponenten abgewogen und in einem geeigneten Gefäß bei hoher Rührgeschwindigkeit miteinander gemischt. Bei Raumtemperatur feste Harze werden vorher aufgeschmolzen. Nach dem Mischen wird durch Anlegen von Vakuum die Harzmischung entgast.

25 Die fertige Harzmischung wird in eine geeignete Gussform gegeben und bei Raumtemperatur oder im Trockenschrank ausgehärtet. Die Dicke der hergestellten Polymerformkörper lag bei 3 mm bzw. 1,6 mm.

Neben der Brennbarkeitsklasse nach UL 94 wurden an den hergestellten

30 Polymerformkörper bevorzugt die Schlagzähigkeit nach Charpy und die Hydrolysebeständigkeit geprüft.

Zur Bestimmung der Hydrolysebeständigkeit wurden Polymerformkörper jeweils für 24 h bei 100 °C in 80 ml Wasser gelagert. Nach der Lagerung wurde der Phosphor-Gehalt des Wassers bestimmt.

- 5 Bei den durchgeführten Untersuchungen wurde gefunden, dass die Ethyendiethylphosphinsäure neben der sehr guten Flammenschutzwirkung auch die Sprödigkeit der ausgehärteten Epoxidharz-Matrix verringert und bei der Wasserlagerung nicht hydrolysiert wird.
- 10 Nachfolgend wird das Ergebnis durch zusätzliche Beispiele erläutert:

Zur Herstellung der flammgeschützten Epoxidharz-Formulierungen wurden folgende Verbindungen eingesetzt:

- Beckopox® EP 140 (BPA-EP-Harz, Solutia, United States)
- 15 - PF® 0790 K04 (Phenol-Novolak, Hexion Chemical, United States)
- 2-Phenylimidazol (Degussa/Trostberg, Germany)
- TS®-601 (Aluminiumtrihydroxid, Martinswerk, Germany)
- DOPO®-HQ (10-(2,5-dihydroxyphenyl)-10H-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid, Sanko Co., Ltd., Japan)

20

Beispiel 20:

- a) Herstellung eines phosphormodifizierten Epoxidharzes auf Basis von Ethyendiethylphosphinsäure

In einem Vierhalskolben, ausgerüstet mit Rückflusskühler, Thermoelement, 25 Stickstoffzuleitung und Rührer, werden 100 g Beckopox® EP 140, EP-Wert 180 g/mol, vorgelegt. Unter Rühren wird auf 110 °C aufgeheizt und unter Vakuum restliches Wasser entfernt, dann mit trockenem Stickstoff belüftet. Danach wird die Temperatur im Kolben auf 130 °C erhöht und 11,7 g Ethan-bisethylphosphinsäure unter Rühren und Stickstoffdurchfluss zugegeben. Die Temperatur der 30 Reaktionsmischung wird auf 160 °C erhöht und für 1 h gehalten. Das Produkt wird anschließend heiß ausgegossen und abgekühlt. Es wurde ein phosphormodifiziertes Epoxidharz mit einem P-Gehalt von 3 % und einem EPÄ von 267 g/mol erhalten.

Der Anteil an Phosphor im Epoxidharz wurde durch unterschiedliche Mengen an Ethanbisethylphosphinsäure bei der Synthese entsprechend variiert (Beispiele 20 a) 1 - a) 4).

5

- b) Herstellung eines phosphormodifizierten Epoxidharzes auf Basis von DOPO-HCA (Vergleichsbeispiel, 20 b))

In einem Vierhalskolben, ausgerüstet mit Rückflusskühler, Thermoelement, Stickstoffzuleitung und Rührer, werden 100 g Beckopox® EP 140, EP-Wert

10 180 g/mol, vorgelegt. Unter Rühren wird auf 110 °C aufgeheizt und unter Vakuum restliches Wasser entfernt, dann mit trockenem Stickstoff belüftet. Danach wird die Temperatur im Kolben auf 130 °C erhöht und 19 g DOPO(HCA-HQ) unter Rühren und Stickstoffdurchfluß zugegeben. Die Temperatur der Reaktionsmischung wird auf 160 °C erhöht und dort für 2,5 h gehalten. Das Produkt wird anschließend heiß

15 ausgegossen und abgekühlt.

Es wurde ein phosphormodifiziertes Epoxidharz mit einem P-Gehalt von 1,5 % und einem EPÄ von 286 g/mol erhalten.

20 Tabelle 1 zeigt die Kombination der Ethanbisethylphosphinsäure mit einem Bisphenol-A-Novolak als Härter sowie in einem Beispiel mit einem zusätzlichen Flammenschutzmittel. Als Beschleuniger wurde 2-Phenylimidazol verwendet.

Wie aus Tabelle 1 entnommen werden kann, wurde bei einer Konzentration von im P-Harz eine VO-Einstufung sowohl bei 3 mm auch als auch bei 1,6 mm Dicke 25 erreicht. Die Schlagzähigkeiten der mit diesen Formulierungen hergestellten Polymerformkörper lag immer auf einem höheren Niveau im Vergleich zum Referenzbeispiel. In dem zur Hydrolyse verwendeten Wasser wurde zudem kein Phosphor gefunden. Demnach wird die Ethanbisethylphosphinsäure bei der Wasserlagerung nicht hydrolysiert und anschließend aus dem duroplastischen 30 Netzwerk herausgewaschen.

Tabelle 1

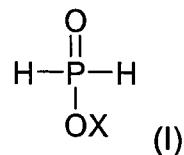
		Beispiel 20				
		a) 1	a) 2	a) 3	a) 4	b) (V)*
Harzformu- lierung	P-modifiziertes EP-Harz auf Basis Ethan-bis (ethyl-phosphin- säure)	100	100	100	100	-
	P-modifiziertes EP-Harz auf Basis DOPO-HQ	-	-	-	-	100
	Phenol-Novolak	34	43	46	46	37
	2-Phenylimidazol	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
	Aluminium- trihydroxid (TS601)	-	-	-	25	-
Eigen- schaften des Poly- merform- körpers	P-Gehalt in der Prüfplatte [%]	2,6	1,8	1,3	1,3	1,1
	Schlagzähigkeit nach Charpy [kJ/cm ²]	50	44	35	30	26
	P-Gehalt Wasser nach Lagerung bei 100°C [ppm]	<1	<1	<1	<1	<1
	UL 94	V0	V0	V1	V0	V0

* (V) = Vergleichsbeispiel

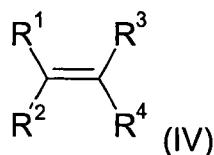
Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Ethyldialkylphosphinsäuren, -estern und -salzen, dadurch gekennzeichnet, dass man

5 a) eine Phosphinsäurequelle (I)

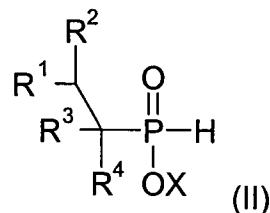


mit Olefinen IV



in Gegenwart eines Katalysators A zu einer Alkylphosphonigsäure, deren Salz

10 oder Ester (II)

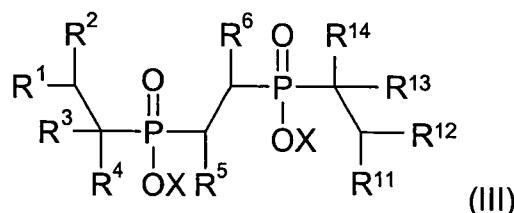


umsetzt,

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

15 $\text{R}^5 \equiv \text{R}^6 \quad (\text{V})$

in Gegenwart eines Katalysators B zum Ethyldialkylphosphinsäurederivat (III)



umsetzt, wobei $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^{11}, \text{R}^{12}, \text{R}^{13}, \text{R}^{14}$ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander H, C₁-C₁₈-Alkyl, C₆-C₁₈-Aryl, C₆-C₁₈-Aralkyl,

20 C₆-C₁₈-Alkyl-Aryl, CN, CHO, OC(O)CH₂CN, CH(OH)C₂H₅, CH₂CH(OH)CH₃, 9-Anthracen, 2-Pyrrolidon, (CH₂)_mOH, (CH₂)_mNH₂, (CH₂)_mNCS, (CH₂)_mNC(S)NH₂, (CH₂)_mSH, (CH₂)_mS-2-thiazolin, (CH₂)_mSiMe₃, C(O)R⁷, (CH₂)_mC(O)R⁷, CH=CH-R⁷,

$\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{R}^7$ bedeuten und wobei R^7 für $\text{C}_1\text{-C}_8\text{-Alkyl}$ oder $\text{C}_6\text{-C}_{18}\text{-Aryl}$ steht und m eine ganze Zahl von 0 bis 10 bedeutet und X für H , $\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl}$, $\text{C}_6\text{-C}_{18}\text{-Aryl}$, $\text{C}_6\text{-C}_{18}\text{-Aralkyl}$, $\text{C}_6\text{-C}_{18}\text{-Alkyl-Aryl}$, $(\text{CH}_2)_k\text{OH}$, $\text{CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{OH}$, $(\text{CH}_2)_k\text{O}(\text{CH}_2)_k\text{H}$, $(\text{CH}_2)_k\text{-CH(OH)-(CH}_2)_k\text{H}$, $(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{O})_k\text{H}$, $(\text{CH}_2\text{-C}[\text{CH}_3]\text{HO})_k\text{H}$,

- 5 $(\text{CH}_2\text{-C}[\text{CH}_3]\text{HO})_k(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{O})_k\text{H}$, $(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{O})_k(\text{CH}_2\text{-C}[\text{CH}_3]\text{HO})\text{H}$, $(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{O})_k\text{-alkyl}$, $(\text{CH}_2\text{-C}[\text{CH}_3]\text{HO})_k\text{-alkyl}$, $(\text{CH}_2\text{-C}[\text{CH}_3]\text{HO})_k(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{O})_k\text{-alkyl}$, $(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{O})_k(\text{CH}_2\text{-C}[\text{CH}_3]\text{HO})\text{O-alkyl}$, $(\text{CH}_2)_k\text{-CH=CH}(\text{CH}_2)_k\text{H}$, $(\text{CH}_2)_k\text{NH}_2$, $(\text{CH}_2)_k\text{N}[(\text{CH}_2)_k\text{H}]_2$ steht wobei k eine ganze Zahl von 0 bis 10 ist und/oder für Mg , Ca , Al , Sb , Sn , Ge , Ti , Fe , Zr , Zn , Ce , Bi , Sr , Mn , Cu , Ni , Li , Na , K , H und/oder
- 10 eine protonierte Stickstoffbase steht und es sich bei dem Katalysator A um Übergangsmetalle und/oder Übergangsmetallverbindungen und/oder Katalysatorsysteme handelt, die sich aus einem Übergangsmetall und/oder einer Übergangsmetallverbindung und mindestens einem Liganden zusammensetzen und es sich bei dem Katalysator B um Peroxide bildende Verbindungen und/oder
- 15 Peroxoverbindungen und/oder um Azo-Verbindungen handelt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die nach Schritt b) erhaltene Ethylendialkylphosphinsäure, 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 protonierte Stickstoffbase zu den entsprechenden Ethylendialkylphosphinsäuresalzen (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 Ethylendialkylphosphinsäure, deren Salz oder Ester (III) und/oder die jeweils resultierende Reaktionslösung davon mit einem Alkylenoxid oder einem Alkohol M-OH und/oder $\text{M}'\text{-OH}$ verestert, und den jeweils entstandenen Alkylphosphonigsäureester (II) und/oder
- 25 Ethylendialkylphosphinsäureester (III) den weiteren Reaktionsschritten b) oder c) unterwirft.
- 30

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, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴ 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, Mg, Ce, Fe, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, tert. Butyl, Phenyl, Ethylenglykol, Propylglykol, Butylglykol, Pentylglykol, Hexylglykol, Allyl und/oder Glycerin

15 bedeutet.

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 Übergangsmetall-verbindungen um Rhodium, Nickel, Palladium, Platin und/oder Ruthenium handelt.

25

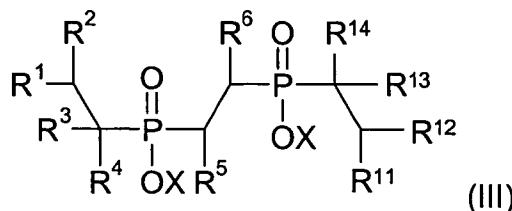
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Katalysator B um Wasserstoffperoxid, Natriumperoxid, Lithiumperoxid, Kaliumpersulfat, Natriumpersulfat, Ammoniumpersulfat, Natriumperoxidisulfat, Kaliumperoxoborat, Peressigsäure,

30 Benzoylperoxid, Di-t-butylperoxid und/oder Peroxodischwefelsäure und/oder um Azodiisobutyronitril, 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid und/oder 2,2'-Azobis(N,N'-dimethylen-isobutyramidin)-dihydrochlorid handelt.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der acetylenischen Verbindung (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 5 Trimethyl-silylacetylen handelt.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es bei dem Alkohol der allgemeinen Formel M-OH um lineare oder verzweigte, gesättigte und ungesättigte, einwertige organische 10 Alkohole mit einer Kohlenstoffkettenlänge von C₁-C₁₈ und es bei dem Alkohol der allgemeinen Formel M'-OH um lineare oder verzweigte, gesättigte und ungesättigte, mehrwertige organische Alkohole mit einer Kohlenstoffkettenlänge von C₁-C₁₈ handelt.
- 15 12. Verwendung von Ethylendialkylphosphinsäuren, -estern und -salzen hergestellt nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 als Zwischenprodukt für weitere Synthesen, als Binder, als Vernetzer bzw. Beschleuniger beim Aushärten von Epoxyharzen, Polyurethanen und ungesättigten Polyesterharzen, als Polymerstabilisatoren, als 20 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 13. Verwendung von Ethylendialkylphosphinsäuren, -salzen und -estern, die nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 hergestellt wurden, als Flammschutzmittel, insbesondere Flammschutzmittel für Klarlacke und Intumeszenzbeschichtungen, Flammschutzmittel für Holz und andere cellulosehaltige Produkte, als reaktives und/oder nicht reaktives 30 Flammschutzmittel 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.

14. Flammgeschützte thermoplastische oder duroplastische Polymerformmasse, enthaltend 0,5 bis 45 Gew.-% Ethylendialkylphosphinsäuren, -salze oder -ester, die nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 hergestellt wurden, 0,5 bis 99 Gew.-% thermoplastisches oder duroplastisches Polymer oder Mischungen derselben, 0 bis 55 Gew.-% Additive und 0 bis 55 Gew.-% Füllstoff bzw. Verstärkungsmaterialien, wobei die Summe der Komponenten 100 Gew.-% beträgt.
- 5 15. Flammgeschützte thermoplastische oder duroplastische Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern, enthaltend 0,5 bis 45 Gew.-% Ethylendialkylphosphinsäuren, -salze oder -ester, die nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 hergestellt wurden, 0,5 bis 99 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.
- 10 16. Verwendung von Ethylendialkylphosphinsäuren, -estern und -salzen als Flammenschutzmittel beim Herstellen oder Aushärten von Epoxidharzen, Polyurethanen und ungesättigten Polyesterharzen für Elektronikanwendungen.
- 15 17. Verwendung von Ethylendialkylphosphinsäuren, -salzen und -estern als Flammenschutzmittel nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Epoxyharze, Polyurethane und ungesättigten Polyesterharze als Polymerformkörper vorliegen.
- 20 18. Verwendung von Ethylendialkylphosphinsäuren, -salzen und -estern als Flammenschutzmittel nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerformkörper weiterhin Härter, UV-Stabilisatoren, Flexibilisatoren und/oder andere Zusätze enthalten.
- 25
- 30

19. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Ethylendialkylphosphinsäuren der Formel (III) entsprechen



worin $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^{11}, \text{R}^{12}, \text{R}^{13}, \text{R}^{14}$ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander H, C₁-C₁₈-Alkyl bedeuten und X die gleiche Bedeutung wie in Anspruch 1 hat.

10

20. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 16 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Ethylendialkylphosphinsäure um Ethylen-diethylphosphinsäure handelt.

15

21. Flammgeschützte duroplastische Polymer-Formmasse, -Formkörper, -Filme, -Fäden oder -Fasern, enthaltend 0,5 bis 45 Gew.-% Ethylendialkylphosphinsäure, 0,5 bis 99 Gew.-% duroplastisches Polymer, 0 bis 55 Gew.-% Additive und 0 bis 55 Gew.-% Füllstoff bzw. Verstärkungsmaterialien, wobei die Summe der Komponenten 100 Gew.-% beträgt.

20

22. Flammgeschützte duroplastische Polymer-Formmasse, -Formkörper, -Filme, -Fäden oder -Fasern, enthaltend 0,5 bis 45 Gew.-% Ethylendialkylphosphinsäure, 0,5 bis 98 Gew.-% duroplastisches Polymer, 0,5 bis 55 Gew.-% Additive und 0,5 bis 55 Gew.-% Füllstoff bzw.

25

Verstärkungsmaterialien, wobei die Summe der Komponenten 100 Gew.-% beträgt.