

(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 2010/069420 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07F 9/30 (2006.01) C08K 5/53 (2006.01)
C07F 9/48 (2006.01) C09K 21/12 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/007144

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

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2008 064 003.4
19. Dezember 2008 (19.12.2008) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **CLARIANT INTERNATIONAL LTD**
[CH/CH]; Rothausstrasse 61, CH-4132 Muttenz 1 (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HILL, Michael**
[DE/DE]; Rochusstrasse 35, 50827 Köln (DE). **BAUER,**
Harald [DE/DE]; Rauschgraben 36, 50170 Kerpen (DE).

KRAUSE, Werner [DE/DE]; Henriette-Lott-Weg 8,
50354 Hürth (DE). **SICKEN, Martin** [DE/DE]; Main-
strasse 40a, 51149 Köln (DE).

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

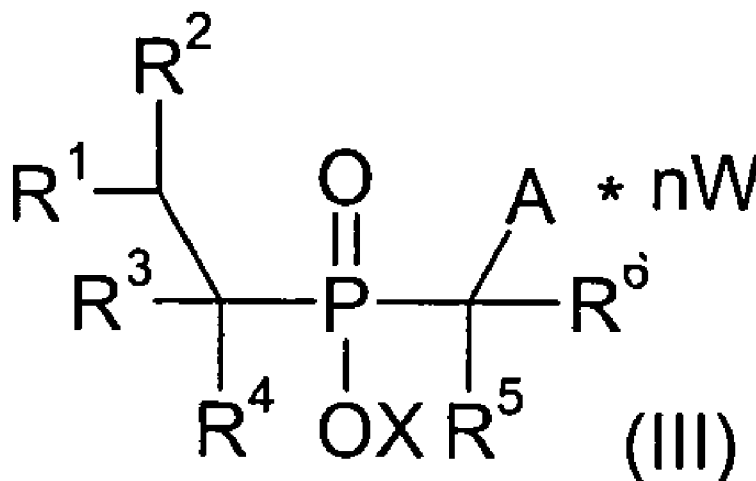
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF MONOFUNCTIONALIZED DIALKYLPHOSPHINIC ACIDS, ESTERS,
AND SALTS, AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON MONO-FUNKTIONALISIERTEN DIALKYLPHOSPHIN-
SÄUREN, -ESTERN UND -SALZEN UND IHRE VERWENDUNG



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing monofunctionalized dialkylphosphinic acids, esters, and salts, characterized in that a phosphinic acid source (I) is reacted with olefins (IV) in the presence of a catalyst A to obtain an alkylphosphonous acid, the salt or ester thereof, whereupon said alkylphosphonous acid, the salt or ester (II) thereof is reacted with compounds containing C=C, C=O, or C=N double bonds to obtain compounds of type (III), wherein R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ are identical or different from each other and independently represent, *inter alia*, H, C₁-C₁₈-alkyl, C₆-C₁₈-aryl, C₆-C₁₈-aralkyl, X represents, *inter alia*, H, C₁-C₁₈-alkyl, C₆-C₁₈-aryl, and/or Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Zn, Ce, Bi, Sr, Mn, Cu, Ni, Li, Na, K, H, and wherein A represents OH, NH₂, NHR, NR², or O-CO-R⁸, and W represents a mineral acid, carboxylic acid, Lewis acid, or organic acid, wherein n is a whole or a fractional number from 0 to 4, and catalyst A represents transition metals and/or transition metal compounds and/or catalyst systems composed of a transition metal and/or a transition metal compound and at least one ligand. The use of said dialkylphosphonic acids, esters, and salts is also disclosed.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 2010/069420 A1



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).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von monofunktionalisierten Dialkylphosphinsäuren, -estern und -salzen dadurch gekennzeichnet, dass man eine Phosphinsäurequelle (I) mit Olefinen (IV) in Gegenwart eines Katalysators A zu einer Alkylphosphonigsäure, deren Salz oder Ester (II) umsetzt, dann diese mit Verbindungen, die C=C-, C=O- oder C=N-Doppelbindungen enthalten, zu Verbindungen (III) des Typs umsetzt, wobei R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander u.a. H, C₁-C₁₈-Alkyl, C₆-C₁₈-Aryl, C₆-C₁₈-Aralkyl bedeuten und X u.a. für H, C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₁₈-Aryl und/oder für Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Zn, Ce, Bi, Sr, Mn, Cu, Ni, Li, Na, K, H steht und wobei A OH, NH₂, NHR, NR² oder O-CO-R⁸ bedeutet und W für eine Mineralsäure, Carbonsäure, Lewissäure oder organische Säure steht, wobei n für eine ganze oder gebrochene Zahl von 0 bis 4 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; sowie deren Verwendung.

Verfahren zur Herstellung von mono-funktionalisierten Dialkylphosphinsäuren, -estern und -salzen und ihre Verwendung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von monofunktionalisierten
5 Dialkylphosphinsäuren, -estern und -salzen sowie deren Verwendung.

Monofunktionalisierte Dialkylphosphinsäuren sind nach dem Stand der Technik durch Addition von ungesättigten Verbindungen an Phenylphosphonigsäurederivate bzw. Methylphosphonigsäurederivate zugänglich.

10 Die Anlagerung von Alkenylacetaten an letztere ist bekannt.

Phenylphosphonigsäurederivate bzw. Methylphosphonigsäurederivate sind bisher nur durch Verwendung von Phosphorhalogen-Verbindungen (Phosphortrichlorid) zugänglich, da die direkte Addition eines doppelbindungshaltigen Reaktionspartners (Olefin, Aldehyd, Keton etc) nicht zu diesen Vertretern führt.

15

Die stufenweise Anlagerung von Olefinen an Hypophosphorige Säure oder ihre Salze oder Derivate zu unsymmetrischen Dialkylsäuren ist wenig bekannt und nicht bevorzugt weil die radikalische Anlagerung von Alkyl- oder Arylphosphinsäureestern an nicht aktivierte alpha-Olefine mäßige Ausbeuten und
20 unerwünschte telomere Nebenprodukte ergibt. Außerdem ist die Anlagerung nicht selektiv schrittweise, sondern führt zur zweifachen Addition des gleichen Olefins und erheblichen Nebenproduktanteilen in Form von symmetrischen Dialkylphosphinsäuren.

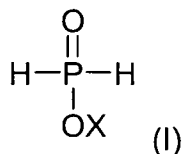
25 Nicht radikalisch hergestellte funktionelle Derivate der Ethylphosphinsäure und aminfunktionalisierte Derivate der Ethylphosphinsäure sind nicht bekannt.

Aufgabe der Erfindung ist es ein halogenfreies Verfahren zur Herstellung von mono-funktionalisierten Dialkylphosphinsäuren, -estern und -salzen zur Verfügung
30 zu stellen.

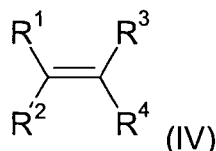
Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von monofunktionalisierten Dialkylphosphinsäuren, -estern und -salzen, dadurch gekennzeichnet, dass man

a) eine Phosphinsäurequelle (I)

5

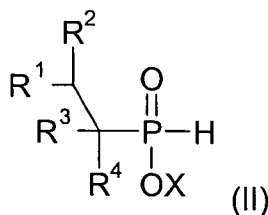


mit Olefinen (IV)



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

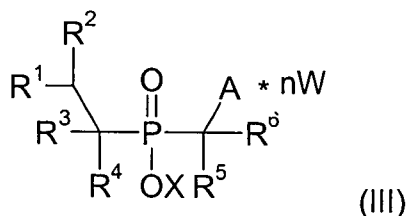
10



umsetzt,

b) die so entstandene Alkylphosphonigsäure, deren Salz oder Ester (II) mit Verbindungen, die C=C-, C=O- oder C=N-Doppelbindungen enthalten, zu Verbindungen (III) des Typs

15



umsetzt, wobei R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander H, C_1 - C_{18} -Alkyl, C_6 - C_{18} -Aryl, C_6 - C_{18} -Aralkyl, C_6 - C_{18} -Alkyl-Aryl, CN, CHO, $\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN}$, $\text{CH}(\text{OH})\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, 9-Anthracen, 2-Pyrrolidon, $(\text{CH}_2)_m\text{OH}$, $(\text{CH}_2)_m\text{NH}_2$, $(\text{CH}_2)_m\text{NCS}$, $(\text{CH}_2)_m\text{NC}(\text{S})\text{NH}_2$, $(\text{CH}_2)_m\text{SH}$, $(\text{CH}_2)_m\text{S}$ -2-thiazolin, $(\text{CH}_2)_m\text{SiMe}_3$, $\text{CHR}^7(\text{CH}_2)_m\text{CH}_3$, $\text{C}(\text{O})\text{R}^7$, $(\text{CH}_2)_m\text{C}(\text{O})\text{R}^7$, $\text{CH}=\text{CHR}^7$, $\text{R}^5\text{R}^6\text{C}=\text{CHR}^7$ und/oder $\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{R}^7$ bedeuten und wobei R^7 für H, C_1 - C_8 -Alkyl oder C_6 - C_{18} -Aryl steht und m eine ganze Zahl von 0 bis 10 bedeutet und X für H, C_1 - C_{18} -Alkyl, C_6 - C_{18} -Aryl, C_6 - C_{18} -Aralkyl, C_6 - C_{18} -Alkyl-Aryl, $(\text{CH}_2)_k\text{OH}$,

20

$\text{CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{OH}$, $(\text{CH}_2)_k\text{O}(\text{CH}_2)_k\text{H}$, $(\text{CH}_2)_k\text{-CH(OH)-}(\text{CH}_2)_k\text{H}$, $(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{O})_k\text{H}$,
 $(\text{CH}_2\text{-C}[\text{CH}_3]\text{HO})_k\text{H}$, $(\text{CH}_2\text{-C}[\text{CH}_3]\text{HO})_k(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{O})_k\text{H}$, $(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{O})_k(\text{CH}_2\text{-C}[\text{CH}_3]\text{HO})\text{H}$, $(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{O})_k\text{-alkyl}$, $(\text{CH}_2\text{-C}[\text{CH}_3]\text{HO})_k\text{-alkyl}$, $(\text{CH}_2\text{-C}[\text{CH}_3]\text{HO})_k(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{O})_k\text{-alkyl}$, $(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{O})_k(\text{CH}_2\text{-C}[\text{CH}_3]\text{HO})\text{O-alkyl}$, $(\text{CH}_2)_k\text{-CH=CH}(\text{CH}_2)_k\text{H}$,

- 5 $(\text{CH}_2)_k\text{NH}_2$ und/oder $(\text{CH}_2)_k\text{N}[(\text{CH}_2)_k\text{H}]_2$ steht, wobei k eine ganze Zahl von 0 bis 10 bedeutet und/oder für Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Zn, Ce, Bi, Sr, Mn, Cu, Ni, Li, Na, K, H und/oder eine protonierte Stickstoffbase steht und wobei A OH, NH_2 , NHR , NR^2 oder O-CO-R^5 bedeutet und R^5 die gleiche Bedeutung wie R^1 bis R^6 hat und W für eine Mineralsäure, Carbonsäure, Lewissäure oder organische
- 10 Säure steht, wobei n für eine ganze oder gebrochene Zahl von 0 bis 4 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.

15

Bevorzugt setzt man im Schritt b) die so entstandene Alkylphosphonigsäure, deren Salz oder Ester (II) zunächst mit Verbindungen, die C=C- , C=O- oder C=N- Doppelbindungen enthalten und nachfolgend mit NHR_2 , NH_2R , NH_3 oder deren Salze um.

20

Alternativ setzt man im Schritt b) die so entstandene Alkylphosphonigsäure, deren Salz oder Ester (II) gleichzeitig mit Verbindungen, die C=C- , C=O- oder C=N- Doppelbindungen enthalten und mit NHR_2 , NH_2R , NH_3 oder deren Salze um.

- 25 Bevorzugt wird aus Verbindungen der Formel (III), wenn A O-CO-R^8 bedeutet, in Gegenwart eines Katalysators B die Gruppierung $\text{R}^8\text{CO}_2\text{Y}$ abgespalten

Bevorzugt setzt man die nach Schritt b) erhaltene mono-funktionalisierte Dialkylphosphinsäure, deren Salz oder Ester (III) anschließend in einem Schritt c)

30 mit Metallverbindungen von Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Zn, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K und/oder einer protonierte Stickstoffbase zu den entsprechenden mono-funktionalisierten Dialkylphosphinsäuresalzen (III) dieser Metalle und/oder einer Stickstoffverbindung um.

Bevorzugt wird die nach Schritt a) erhaltene Alkylphosphonigsäure, deren Salz oder Ester (II) und/oder die nach Schritt b) erhaltene mono-funktionalisierte Dialkylphosphinsäure, deren Salz oder Ester (III) und/oder die jeweils

- 5 resultierende Reaktionslösung davon mit einem Alkylenoxid oder einem Alkohol M-OH und/oder M'-OH verestert, und der jeweils entstandene Alkylphosphonigsäureester (II) und/oder mono-funktionalisierte Dialkylphosphinsäureester (III) den weiteren Reaktionsschritten b) oder c) unterworfen.

- 10 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.

Bevorzugt sind R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁸ gleich oder verschieden sind und

- 15 bedeuten, unabhängig voneinander H, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, tert. Butyl und/oder Phenyl.

Bevorzugt bedeutet X H, Ca, Mg, Al, Zn, Ti, Fe, Ce, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, tert. Butyl, Phenyl, Ethylenglykol, Propylglykol,

- 20 Butylglykol, Pentylglykol, Hexylglykol, Allyl und/oder Glycerin.

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

25

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

- 30 Bevorzugt bedeutet W Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Phosphonsäure, Phosphinsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Milchsäure, Palmsäure, Stearinsäure, Malonsäure, Maleinsäure,

Fumarsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Ascorbinsäure, Trimethylboran, Triethylboran, Tributylboran oder Triphenylboran.

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

10

Bevorzugt handelt es bei dem Katalysator B um Metalle, Metallhydride, Metallhydroxide und/oder Metallalkoholate.

15 Bevorzugt handelt es bei dem Katalysator B um Lithium, Lithiumhydrid, Lithiumaluminiumhydrid, Methyllithium, Butyllithium, tert-Butyllithium, Lithiumdiisopropylamid, Natrium, Natriumhydrid, Natriumborhydrid, Natriumhydroxid, Natriummethanolat, Natriummethanolat oder Natriumbutylat, Kaliumhydroxid, Kaliummethanolat, Kaliummethanolat oder Kaliumbutylat.

20 Die Erfindung betrifft auch die Verwendung von von mono-funktionalisierten Dialkylphosphinsäuren, -estern und -salzen, hergestellt nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15 als Zwischenprodukt für weitere Synthesen, als Binder, als Vernetzer bzw. Beschleuniger beim Aushärten von Epoxyharzen, Polyurethanen, ungesättigten Polyesterharzen, als Polymerstabilisatoren, als
25 Pflanzenschutzmittel, als Therapeutikum oder Additiv in Therapeutika für Menschen und Tiere, als Sequestrierungsmittel, als Mineralöl-Additiv, als Korrosionsschutzmittel, in Wasch- und Reinigungsmittelanwendungen, in Elektronikanwendungen, als Polymerisationskatalysator für Polyester, als copolykondensierbares Flammenschutzmittel für Polyester- und Polyamidfasern, als
30 Polyester Masterbatch, als Hitze-, Lichtstabilisator für Polymere, als Zwischenprodukte für Angiotensin-umwandelnde Enzyminhibitoren, als Alanylaminopeptidase-Inhibitoren zur funktionalen Zellbeeinflussung und Behandlung immunologischer, entzündlicher, neuronaler und anderer

Erkrankungen oder als Zwischenprodukt zu deren Herstellung, als
Dipeptidylpeptidase IV Inhibitor oder als Zwischenprodukt zu deren Herstellung,
als Inhibitors von Epoxidhydrolase für die Behandlung von Bluthochdruck oder als
Zwischenprodukt zu deren Herstellung, zur Faservorbehandlung und

5 Faseroberflächenmodifizierung

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung von mono-funktionalisierten
Dialkylphosphinsäuren, -salzen und -estern, die nach einem oder mehreren der
Ansprüche 1 bis 15 hergestellt wurden als Flammenschutzmittel, insbesondere

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

Die Erfindung umfasst auch flammgeschützte thermoplastische oder
duroplastische Polymerformmasse, enthaltend 0,5 bis 45 Gew.-% mono-
funktionalisierte Dialkylphosphinsäuren, -salze oder -ester, die nach einem oder
20 mehreren der Ansprüche 1 bis 15 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.

25

Schließlich betrifft die Erfindung noch flammgeschützte thermoplastische oder
duroplastische Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern, enthaltend 0,5
bis 45 Gew.-% mono-funktionalisierte Dialkylphosphinsäuren, -salze oder -ester,
die nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15 hergestellt wurden, 0,5 bis
30 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.

Bevorzugt ist $m = 1$ bis 10 und $k = 2$ bis 10. Bevorzugt steht n für 0, $1/4$, $1/3$, $1/2$, 1, 2, 3 und 4.

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

Bevorzugte Verbindungen mit C=X-Doppelbindungen sind solche mit

- 10 C=O-Doppelbindungen, hierbei sind Ketone des Typs $R^5R^6C=O$ oder Aldehyde des Typs R^5CHO bevorzugt.

Geeignete Aldehyde sind beispielsweise Acetaldehyd, Benzylglyceraldehyd, Butyraldehyd, Decanal, Formaldehyd, Glutardialdehyd, Glyoxal, Glyoxylsäure,

- 15 Glyoxylsäure-Monohydrat, Hexanal, Isobutyraldehyd, Laurinaldehyd, 3-Methylbutyraldehyd, Octanal, Önanthaldehyd, Paraformaldehyd, Pelargonaldehyd, 2-Phenylpropionaldehyd, 3-Phenylpropionaldehyd, Propionaldehyd, 2,5,7,7-Tetramethylocatal, Undecanal, Valeraldehyd, Citral, Citronellal, Crotonaldehyd, trans-2-Hexenal, alpha-Methylzimtaldehyd, trans-2-
20 Pentenal, Zimtaldehyd, 4-Acetoxy-3-methoxybenzaldehyd, 2-Benzyloxybenzaldehyd, 2,4-Dihydroxybenzaldehyd, 2,3-Dihydroxybenzaldehyd, 2,5-Dimethoxybenzaldehyd, Ethylvanilin, 2-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd, 2-Hydroxy-4-methoxybenzaldehyd, 2-Hydroxy-5-methoxybenzaldehyd, 2-Hydroxy-6-methoxybenzaldehyd, 3-Hydroxy-4-methoxybenzaldehyd,
25 Salicylaldehyd, Benzaldehyd, 4-Acetamidobenzaldehyd, 4-Acetoxybenzaldehyd, Anthracen-9-carbaldehyd, Biphenyl-4-carbaldehyd, 4-Dimethylaminobenzaldehyd, 2,4-Dimethylbenzaldehyd, 3,5-Dimethylbenzaldehyd, Isophtaldialdehyd, 4-Isopropylbenzaldehyd, 2-Methylbenzaldehyd, 3-Methylbenzaldehyd, 4-Methylbenzaldehyd, Naphthalin-1-carbaldehyd, Naphthalin-2-carbaldehyd,
30 Phtalaldehydsäure, Phtaldialdehyd, Terephtalaldehydsäure, Terephtaldialdehyd, 2,4,6-Trimethylbenzaldehyd, Furfural, Indol-3-carbaldehyd, 1-Methylpyrrol-2-carbaldehyd, Pyridin-2-carbaldehyd, Pyridin-3-carbaldehyd, Pyridin-4-carbaldehyd, Pyrrol-2-carbaldehyd.

Bevorzugte Ketone sind Aceton, Diisobutylketon, Methyl-n-propylketon; Methylethylketon, Methyl-i-butylketon.

- 5 Bevorzugte Aldehyde sind Acetaldehyd, Formaldehyd, Paraformaldehyd, Propionaldehyd, Benzaldehyd.

In einer alternativen Verfahrensgestaltung wird nach erfolgten Umsetzung im Schritt a) in einem Schritt b) die Verbindung (II) mit Verbindungen, die

- 10 C=X-Doppelbindungen enthalten, in Gegenwart eines Katalysators B zunächst zu Verbindungen der Formel (III) – wobei A in Formel (III) ausschließlich O-CO-R⁸ bedeutet – umgesetzt und dann die Gruppierung R⁸CO₂Y abgespalten.

Die Abspaltung von R⁸CO₂Y von der mono-funktionalisierten

- 15 Dialkylphosphinsäure, deren Salze und Ester (III) wird durch saure oder alkalische Hydrolyse unter Verwendung von Säuren oder Basen in Gegenwart von Wasser erreicht, wobei Y für H, 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.

- 20 Für den Fall, dass die Verbindungen mit C=X-Doppelbindungen solche mit C=C-Doppelbindungen sind, sind solche des Typs R⁹R¹⁰C=C(R⁵)-O-CO(R⁸) bevorzugt, wobei R⁹ und R¹⁰ 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,
- 25 (CH₂)_mOH, (CH₂)_mNH₂, (CH₂)_mNCS, (CH₂)_mNC(S)NH₂, (CH₂)_mSH, (CH₂)_mS-2-thiazolin, (CH₂)_mSiMe₃, CHR⁷(CH₂)_mCH₃, C(O)R⁷, (CH₂)_mC(O)R⁷, CH=CHR⁷ und/oder CH=CH-C(O)R⁷ bedeuten und wobei R⁷ für H, C₁-C₈-Alkyl oder C₆-C₁₈-Aryl steht und m eine ganze Zahl von 0 bis 10 bedeutet.

- 30 Bevorzugte Verbindungen mit C=C-Doppelbindungen sind Vinyl-, 1-Propenyl-, 1-Butenyl-acetat, -propionat, -butyrat, -pivalat, -benzoat, -cinnamat, -stearat, -laurat.

Bevorzugt wird der Katalysator B in Mengen von 0,05 bis 110 mol-% bezüglich der jeweiligen Verbindungen mit C=C-Doppelbindungen eingesetzt.

- 5 Bevorzugt wird der Katalysator B in Mengen von 0,001 bis 110 mol-%, bezogen auf die phosphorhaltige Verbindung (II), eingesetzt.

Geeignete Lösungsmittel sind die, wie sie in Verfahrensstufe a) eingesetzt werden.

- 10 Bevorzugt wird der Katalysator B mit einer Geschwindigkeit von 0,01 bis 110 mol-% Katalysator pro Stunde, bezogen auf die phosphorhaltige Verbindung (II), zudosiert.

- 15 Bevorzugt erfolgt die Umsetzung der Alkylphosphonigsäuren (II) mit Verbindungen mit C=C-Doppelbindungen bei einer Temperatur von 0 bis 250 °C, besonders bevorzugt bei 20 bis 200 °C und insbesondere bei 50 bis 150 °C.

- 20 Bevorzugt besteht die Atmosphäre bei der Umsetzung mit Verbindungen mit C=C-Doppelbindungen zu 50 bis 99,9 Gew.-% aus Bestandteilen des Lösungsmittels und Verbindungen mit C=C-Doppelbindungen, bevorzugt 70-95 %.

- 25 Wird ein mono-funktionalisiertes Dialkylphosphinsäuresalz (III) erhalten, kann dieses mit einer Mineralsäure zur entsprechenden Säure umgesetzt und mit einem Alkohol M-OH oder M'-OH oder einem Alkylenoxid verestert werden.

- Wird eine mono-funktionalisierte Dialkylphosphinsäure (III) erhalten, kann dieses mit einer Base zu einem mono-funktionalisierter Dialkylphosphinsäuresalz umgesetzt werden.

- 30 Geeignete Mineralsäuren sind beispielsweise Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Phosphorsäure oder Mischungen der Säuren.

Bevorzugt kann die saure oder alkalische Hydrolyse in Gegenwart von Wasser und eines inerten Lösungsmittles erfolgen. Geeignete inerte Lösungsmittel sind die in Verfahrensschritt a) genannten Lösungsmittel, bevorzugt sind

5 niedermolekulare Alkohole mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen. Die Verwendung gesättigter, aliphatischer Alkohole ist besonders bevorzugt. Beispiele geeigneter Alkohole sind Methanol, Ethanol, Propanol, i-Propanol, Butanol, 2-Methyl-1-propanol, n-Pentanol, 2-Pentanol, 3-Pentanol, 2-Methyl-2-butanol, 3-Methyl-2-butanol, 2-Methyl-3-butanol, 3-Methyl-1-butanol oder 2-Methyl-1-butanol.

10 Bevorzugte Basen zur Durchführung der alkalischen Hydrolyse sind Metalle, Metallhydride und Metallalkoholate wie zum Beispiel Lithium, Lithiumhydrid, Lithiumaluminiumhydrid, Methyllithium, Butyllithium, t-Butyllithium, Lithiumdiisopropylamid, Natrium, Natriumhydrid, Natriumborhydrid, Natriummethanolat, Natriummethanolat oder Natriumbutylat, Kaliummethanolat, 15 Kaliummethanolat oder Kaliumbutylat und zudem Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Lithiumhydroxid, Bariumhydroxid und Ammoniumhydroxid. Bevorzugt werden Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und Bariumhydroxid eingesetzt.

Bevorzugte Mineralsäuren zur Durchführung der sauren Hydrolyse sind 20 beispielsweise Schwefel-, Salpeter-, Salz-, Phosphorsäure oder Mischungen davon. Bevorzugt werden Schwefel- oder Salzsäure eingesetzt.

Bei der Durchführung der Hydrolyse ist die Gegenwart von Wasser wesentlich. Die Wassermenge kann von dem stöchiometrischen Bedarf als Mindestmenge bis zu 25 einem Überschuss reichen.

Vorzugsweise erfolgt die Hydrolyse in einem Phosphor/Wasser-Molverhältnis von 1:1 bis 1:1.000, besonders bevorzugt von 1:1 bis 1:10.

30 Vorzugsweise erfolgt die Hydrolyse in einem Phosphor/Base bzw. Säure-Molverhältnis von 1:1 bis 1:300, besonders bevorzugt von 1,1 bis 1:20.

Die verwendete Alkoholmenge beträgt im Allgemeinen von 0,5 kg bis 1,5 kg pro kg der mono-funktionalisierten Dialkylphosphinsäure, deren Salze oder Ester (III), bevorzugt von 0,6 kg bis 1,0 kg.

- 5 Die Reaktionstemperatur beträgt 50 bis 140 °C, bevorzugt von 80 bis 130 °C.

Bevorzugt erfolgt die Umsetzung bei einem Gesamtdruck von 1 bis 100 bar, besonders bevorzugt bei einem Gesamtdruck von 1 bis 10 bar.

- 10 Bevorzugt beträgt die Reaktionszeit 0,2 bis 20 Stunden, besonders bevorzugt 1 bis 13 Stunden.

- In einer weiteren Verfahrensvariante erfolgt im Schritt b) die Umsetzung von Verbindungen (II) mit Verbindungen, die C=X-Doppelbindungen enthalten und
15 gleichzeitig oder nacheinander mit NHR_2 , NH_2R , NH_3 oder ihrer Salze.

- Geeignete Salze leiten sich aus der Umsetzung von NHR_2 , NH_2R , NH_3 mit Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Phosphorsäure, Phosphonsäure, Phosphinsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure,
20 Milchsäure, Palmsäure, Stearinsäure, Malonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Ascorbinsäure, Trimethylboran, Triethylboran, Tributylboran oder Triphenylboran ab.

- Bevorzugte Vertreter von NH_2R sind NH_2Et , $\text{H}_2\text{NCH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ oder ihre Salze.
25

- Bevorzugt wird die Gruppe R aus den mono-funktionalisierten Dialkylphosphinsäuren, -estern oder -salzen (III) durch Reaktion mit Mineralsäuren oder durch Umsetzung mit Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators C abgespalten.

- 30 Bevorzugte Mineralsäuren zur Abspaltung der Gruppe R sind die weiter vorne genannten Mineralsäuren.

Die bevorzugte katalytische Abspaltung von R erfolgt mittels Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators C und ggf. eines Promotors.

Der Katalysator C, wie er für den Verfahrensschritt b) für die Umsetzung des
5 mono-funktionalisierten Dialkylphosphinsäurederivats (III) mit Wasserstoff und ggf. eines Promotors zu den mono-funktionalisierten Dialkylphosphinsäurederivaten (III), kann bevorzugt der Katalysator A sein.

Zusätzlich zu den unter Katalysator A aufgelisteten Liganden können auch die
10 folgenden Verbindungen eingesetzt werden:
Diphenyl-p-, -m- oder -o-tolylphosphit, Di-p-, -m- oder -o-tolylphenylphosphit, m-Tolyl-o-tolyl-p-tolylphosphit, o-Tolyl-p- oder -m-tolylphenylphosphit, Di-p-tolyl-m- oder -o-tolylphosphit, Di-m-tolyl-p- oder -o-tolylphosphit, Tri-m-, -p- oder -o-tolylphosphit, Di-o-tolyl-m- oder -p-tolylphosphit; Tris(2-ethylhexyl)-, Tribenzyl-,
15 Trilauryl-, Tri-n-butyl-, Triethyl-, Tri-neo-pentyl-, Tri-i-propyl-, Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)-, tris(2,4-di-tert-butylphenyl)-, Diethyltrimethyl-silyl-, Diisodecylphenyl-, Dimethyltrimethylsilyl-, Triisodecyl-, Tris(tert-butyltrimethylsilyl)-, Tris(2-chloroethyl)-, Tris(1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propyl)-, Tris(nonylphenyl)-, Tris(2,2,2-trifluoroethyl)-, Tris(trimethylsilyl)-, 2,2-Dimethyltrimethylen-phenyl-,
20 Trioctadecyl-, Triimethylolpropan-, Benzoldiethyl-, (R)-Binaphthylisobutyl-, (R)-Binaphthylcyclopentyl-, (R)-Binaphthylisopropyl-, Tris(2-tolyl)-, Tris(nonylphenyl)- und Methyl-diphenylphosphit; (11aR)-(+)-10,11,12,13-Tetrahydro-diindeno[7,1-de:1',7'-fg][1,3,2]dioxaphosphocin-5-phenoxy, 4-Ethyl-2,6,7-trioxa-1-phosphabicyclo[2.2.2]octan, (11bR,11'bR)-4,4'-(9,9-Dimethyl-9H-xanthene-4,5-diyl)bis-dinaphtho[2,1-d:1', 2'-f][1,3,2]dioxaphosphopin, (11bR, 11'bR)-4,4'-(Oxydi-2,1-phenylene)bis-dinaphtho[2,1-d:1', 2'-f][1,3,2]dioxaphosphopin, (11bS,11'bS)-4,4'-(9,9-Dimethyl-9H-xanthene-4,5-diyl)bis-dinaphtho[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxaphosphopin, (11bS, 11'bS)-4,4'-(Oxydi-2,1-phenylene)bis-dinaphtho[2,1-d:1', 2'-f][1,3,2]dioxaphosphopin, 1,1'Bis[(11bR)- und 1,1'Bis[(11bS)-dinaphtho[2,1-d:1', 2'-f][1,3,2]dioxaphosphopin-4-yl]ferrocen;
30 Dimethylphenyl-, Diethylmethylp- und Diethylphenyl- und Diisopropylphenylphosphonit; Dimethylphenyl-, Diisopropylphenyl-, Ethyldiphenyl- und Methyl-diphenylphosphinit.

Zusätzlich zu den unter Katalysator A aufgelisteten bidentaten Liganden können auch die folgenden Verbindungen eingesetzt werden:

- 1,2-Bis(diadamantylphosphinomethyl)benzol, 1,2-Bis(di-3,5-dimethyladamantyl-
- 5 phosphinomethyl)benzol, 1,2-Bis(di-5-tert-butyladamantylphosphinomethyl)benzol, 1,2-Bis(1-adamantyl tert-butylphosphinomethyl)benzol, 1-(Di-tertbutylphosphino-methyl)- und 1-(Diadamantylphosphinomethyl)-2-(phosphaadamantylphosphino-methyl)benzol,
- 1,2-Bis(di-tert-butylphosphinomethyl)-ferrocen, 1,2-Bis(dicyclohexyl-
- 10 phosphinomethyl)-ferrocen, 1,2-Bis(di-isobutylphosphinomethyl)ferrocen, 1,2-Bis(dicyclopentylphosphinomethyl)ferrocen, 1,2-Bis-(diethylphosphinomethyl)-ferrocen, 1,2-Bis(diisopropylphosphinomethyl)ferrocen,
- 1,2-Bis(dimethylphosphinomethyl)ferrocen, 9,9-Dimethyl-4,5-bis(di-
- 15 phenoxyphosphin)xanthen, 9,9-Dimethyl-4,5-bis(di-p-methylphenoxyphosphin)xanthen, 9,9-Dimethyl-4,5-bis(di-o-methylphenoxyphosphin)xanthen, 9,9-Dimethyl-4,5-bis(di-1,3,5-trimethylphenoxyphosphin)xanthen, 9,9-Dimethyl-4,5-bis(diphenoxyphosphin)-2,7-di-tert.-butylxanthen, 9,9-Dimethyl-4,5-bis(di-o-methylphenoxyphosphin)-2,7-di-tert.-butylxanthen, 9,9-Dimethyl-4,5-bis(di-p-methylphenoxyphosphin)-2,7-di-tert.-butyl-xanthen, , 9,9-Dimethyl-4,5-bis(di-1,3,5-trimethylphenoxyphosphin)-2,7-di-tert.-butylxanthen, 1,1'-Bis(diphenoxyphosphin)ferrocen, 1,1'-Bis(di-o-
- 20 methylphenoxy) ferrocen, 1,1'-Bis(di-p-methylphenoxyphosphin)ferrocen, 1,1'-Bis(di-1,3,5-trimethylphenoxyphosphin)ferrocen, 2,2'-Bis(diphenoxyphosphin)-1,1'-binaphthyl, 2,2'-Bis(di-o-methylphenoxyphosphin)-1,1'-binaphthyl, 2,2'-Bis(di-p-methylphenoxyphosphin)-1,1'-binaphthyl, 2,2'-Bis(di-1,3,5-
- 25 trimethylphenoxyphosphin)-1,1'-binaphthyl, (Oxydi-2,1-phenylen)bis(diphenoxyphosphin), (Oxydi-2,1-phenylen)bis(di-o-methylphenoxyphosphin), (Oxydi-2,1-phenylen)bis(di-p-methylphenoxyphosphin), (Oxydi-2,1-phenylen)bis(di-1,3,5-trimethylphenoxyphosphin),
- 30 2,2'-Bis(diphenoxyphosphin)-1,1'-biphenyl, 2,2'-Bis(di-o-methylphenoxyphosphin)-1,1'-biphenyl, 2,2'-Bis(di-p-methylphenoxyphosphin)-1,1'-biphenyl, 2,2'-Bis(di-1,3,5-trimethylphenoxyphosphin)-1,1'-biphenyl, 1,2-Bis(di-(1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10-trioxa-2-phosphaadamantylmethyl)ferrocen, 1-(tert-Butoxycarbonyl)-

- (2S,4S)-2-[(diphenyl-phosphino)methyl]-4-(dibenzophospholyl)pyrrolidin, 1-(tert-Butoxycarbonyl)-(2S,4S)-2-[(dibenzophospholyl)methyl]-4-(diphenylphosphino)pyrrolidin, 1-(tert-Butoxycarbonyl)-(2S,4S)-4-(dibenzophospholyl)-2-[(dibenzophospholyl)methyl]-pyrrolidin, BINAPHOS, Kelliphit, Chiraphit, Bis-3,4-diazophospholan; Bis(phospholan)liganden, wie Bis(2,5-transdialkylphospholan), Bis(2,4-trans-dialkylphosphethan), 1,2-Bis(phenoxyphos-phin)ethan, 1,2-Bis(3-methylphenoxyphosphin)ethan, 1,2-Bis(2-methylphenoxyphos-phin)ethan, 1,2-Bis(1-methylphenoxyphosphin)ethan, 1,2-Bis(1,3,5-trimethylphenoxyphos-phin)ethan, 1,3-Bis(phenoxyphosphin)propan, 1,3-Bis(3-methylphenoxyphosphin)propan, 1,3-Bis(2-methylphenoxyphosphin)propan, 1,3-Bis(1-methylphenoxyphosphin)propan, 1,3-Bis(1,3,5-trimethylphenoxyphosphin)propan, 1,4-Bis(phenoxyphosphin)butan, 1,4-Bis(3-methylphenoxyphosphin)butan, 1,4-Bis(2-methylphenoxyphosphin)butan, 1,4-Bis(1-methylphenoxyphosphin)butan, 1,4-Bis(1,3,5-trimethylphenoxyphosphin)butan.

Bevorzugt beträgt der Anteil an Katalysator C bezogen auf die eingesetzte monofunktionalisierte Dialkylphosphinsäure (III) 0,00001 bis 20 mol-%, besonders bevorzugt 0,0001 bis 10 mol-%.

Bevorzugt wird die Hydrierungsreaktion in Gegenwart eines Promotors durchgeführt, wobei als Promotoren Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide und -alkoholate bevorzugt sind. Beispiele solcher Promotoren sind NaOH, KOH, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂, Ba(OH)₂ sowie Natrium- oder Kaliummethanolat, Natriumethanolat oder Natriumbutylat, wobei NaOH, KOH besonders bevorzugt sind.

Das Verhältnis von Promoter zu Katalysator beträgt vorzugsweise etwa 0,001:1 bis 0,5:1, bevorzugt etwa 0,01:1 bis 0,2:1, besonders bevorzugt 0,04:1 bis 0,1:1.

Bevorzugt werden zunächst wenigstens ein Teil des Promotors und dann das Amin dem Katalysator und/oder der Lösung/Suspension, die der Katalysator

enthält, zugegeben. Vorzugsweise werden wenigstens 10 Gew.-%, bevorzugt 20 Gew.-% und besonders bevorzugt 50 Gew.-% des Promotors zuerst zugesetzt.

Besonders bevorzugt werden 100 Gew.-% des Promotors zugesetzt.

5

Besonders bevorzugt werden die Übergangsmetalle in ihrem nullwertigen Zustand eingesetzt.

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

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

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

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

20

Bevorzugt erfolgt die Reaktion bei Temperaturen von 20 bis 200 °C und besonders bevorzugt von 40 bis 150 °C, insbesondere von 60 bis 100 °C.

Bevorzugt beträgt die Reaktionszeit 0,1 bis 20 Stunden.

25

Bevorzugt wird die Umsetzung unter dem Partialdruck des Wasserstoffes und/oder des Lösungsmittels durchgeführt.

Der Verfahrensschritt des erfindungsgemäßen Verfahrens wird vorzugsweise bei
30 einem Partialdruck des Wasserstoffs von 0,1 bis 100 bar, besonders bevorzugt 0,5 bis 50 bar, insbesondere 1 bis 20 bar durchgeführt.

Der Verfahrensschritt des erfindungsgemäßen Verfahrens wird vorzugsweise bei einem absoluten Druck von 0,1 bis 150 bar, besonders bevorzugt 0,5 bis 70 bar, insbesondere 1 bis 30 bar durchgeführt.

- 5 Die erfindungsgemäße Hydrierung kann in flüssiger Phase, in der Gasphase oder auch in überkritischer Phase durchgeführt werden. Dabei wird der Katalysator bei Flüssigkeiten vorzugsweise homogen oder als Suspension eingesetzt, während bei Gasphasen- oder überkritischer Fahrweise eine Festbettanordnung von Vorteil ist.

10

Für den Fall, dass es sich bei den Verbindungen mit C=X-Doppelbindungen um C=N-Doppelbindungen handelt, sind solche des Typs $R^5R^6C=NR^7$ bevorzugt.

Bevorzugte Verbindungen des Typs $R^5R^6C=NR^7$ sind Imine, wie Hexamin,

- 15 Benzophenonimin, 2,2,4,4-Tetramethyl-3-pentanonimin, N-Benzylidenmethylanilin und N-Trimethylsilylbenzaldimin.

Bevorzugt wird R^7 aus den mono-funktionalisierten Dialkylphosphinsäuren, -estern oder -salzen (III) durch Reaktion mit Mineralsäuren oder durch Umsetzung mit

- 20 Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators C abgespalten.

Bevorzugt handelt es sich bei den Übergangsmetallen für den Katalysator A um Elemente der siebten und achten Nebengruppe (nach moderner Nomenklatur ein Metall der Gruppe 7, 8, 9 oder 10), wie etwa Rhenium, Ruthenium, Cobalt,

- 25 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,

- 30 Fluorat, Chlorat, Bromat, Iodat, Fluorit, Chlorit, Bromit, Iodit, Hypofluorit, Hypochlorit, Hypobromit, Hypoiodit, Perfluorat, Perchlorat, Perbromat, Periodat, Cyanid, Cyanat, Nitrat, Nitrid, Nitrit, Oxid, Hydroxid, Borat, Sulfat, Sulfit, Sulfid, Persulfat, Thiosulfat, Sulfamat, Phosphat, Phosphit, Hypophosphit, Phosphid,

Carbonat und Sulfonat, wie etwa Methansulfonat, Chlorosulfonat, Fluorosulfonat, Trifluoromethansulfonat, Benzolsulfonat, Naphthyl-sulfonat, Toluolsulfonat, t-Butylsulfonat, 2-Hydroxypropansulfonat und sulfonierte Ionentauscherharze; und/oder organische Salze, wie etwa Acetylacetonate und Salze einer

- 5 Carbonsäure mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen, wie etwa Format, Acetat, Propionat, Butyrat, Oxalat, Stearat und Zitrat einschliesslich halogenierter Carbonsäuren mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen, wie etwa Trifluoracetat, Trichloracetat, enthalten.

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

- 15 Geeignete Salze beeinhalteten 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 ein oder mehrere oben genannter Anionen. Geeignete Doppelsalze stellen z. B. Ammoniumhexachloropalladat und Ammoniumtetrachloropalladat dar.

20

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

- 25 Bevorzugt wird das Übergangsmetall metallisch eingesetzt oder als Legierung mit weiteren Metallen verwendet, wobei hier bevorzugt Bor, Zirkonium, Tantal, Wolfram, Rhenium, Kobalt, Iridium, Nickel, Palladium, Platin und/oder Gold ist. Dabei ist der Übergangsmetallgehalt in der eingesetzten Legierung bevorzugt 45 - 99,95 Gew.-%.

- 30 Bevorzugt wird das Übergangsmetall mikrodispers (Teilchengröße 0,1 µm - 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 Metallcarbonat wie etwa Bariumcarbonat, Calciumcarbonat, Strontiumcarbonat, auf einem Metallsulfat wie etwa Bariumsulfat, Calciumsulfat, Strontiumsulfat, auf einem Metallphosphat wie etwa Aluminiumphosphat, Vanadiumphosphat, auf einem Metallcarbidge wie etwa Siliconcarbidge, auf einem Metallaluminat wie etwa Calciumaluminat, auf einem Metallsilikat wie etwa Aluminiumsilikat, Kreiden, Zeolithe, Bentonit, Montmorillonit, Hectorit, auf funktionalisierten Silikaten, funktionalisierten Silikagelen wie etwa SiliaBond[®], QuadraSil[™], auf funktionalisierten Polysiloxanen wie etwa Deloxan[®], auf einem Metallnitrid, auf Kohle, Aktivkohle, Mullite, Bauxite, Antimonite, Scheelite, Perovskite, Hydrotalcite, Heteropolyanionen, auf funktionalisierter und unfunktionalisierter Cellulose, Chitosan, Keratin, Heteropolyanionen, auf Ionentauschern wie etwa Amberlite[™], Amberjet[™], Ambersep[™], Dowex[®], Lewatit[®], ScavNet[®], auf funktionalisierten Polymeren wie etwa Chelex[®], QuadraPure[™], Smopex[®], PolyOrgs[®], auf polymergebundenen Phosphanen, Phosphanoxiden, Phosphinaten, Phosphonaten, Phosphaten, Aminen, Ammoniumsalzen, Amiden, Thioamiden, Harnstoffen, Thioharnstoffen, Triazinen, Imidazolen, Pyrazolen, Pyridinen, Pyrimidinen, Pyrazinen, Thiolen, Thioether, Thiolester, Alkoholen, Alkoxiden, Ether, Ester, Carbonsäuren, Acetaten, Acetalen, Peptiden, Heterarenen, Polyethylenimin/Siliciumdioxid und/oder Dendrimeren geträgert verwendet.

Geeignete Quellen der Metallsalze und/oder Übergangsmetalle stellen bevorzugt ebenfalls deren Komplexverbindungen dar. Komplexverbindungen der Metallsalze und/oder Übergangsmetalle setzen sich aus den Metallsalzen bzw. Übergangsmetalle und einem oder mehreren Komplexbildnern zusammen. Geeignete Komplexbildner sind z. B. Olefine, Diolefine, Nitrile, Dinitrile, Kohlenmonoxid, Phosphine, Diphosphine, Phosphite, Diphosphite, Dibenzylidenaceton, Cyclopentadienyl, Indenyl oder Styrol. Geeignete Komplexverbindungen der Metallsalze und/oder Übergangsmetalle können auf 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.

- 5 Geeignete Quellen von Übergangsmetallen und Übergangsmetallverbindungen sind beispielsweise Palladium, Platin, Nickel, Rhodium; Palladium Platin, Nickel oder Rhodium, auf Alumina, auf Silika, auf Bariumcarbonat, auf Bariumsulfat, auf Calciumcarbonat, auf Strontiumcarbonat, auf Kohle, auf Aktivkohle; Platin-Palladium-Gold-, Aluminium-Nickel-, Eisen-Nickel-, Lanthanoid-Nickel, Zirkonium-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, -cyclopenta-dienyl, -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)-21H,23H-porphin und deren
- 25 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-chloropyridyl)-, 2'-(Dimethylamino)-2-biphenyl-, Dinorbornylphosphin-, 2-(Dimethylamino-methyl)ferrocen-, Allyl-, Bis(Diphenylphosphino)butan-,
- 30 (N-succinimidyl)bis-(triphenylphosphin)-, Dimethylphenylphosphin-, Methylphenylphosphin-, 1,10-Phenanthrolin-, 1,5-Cyclooctadien-, N,N,N',N'-Tetra-methylethylendiamin-, Triphenylphosphin-, Tri-o-tolylphosphin-, Tricyclohexylphosphin-, Tributylphosphin-, Triethylphosphin-,

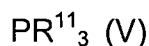
- 2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl-, 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden-, 1,3-Bis(mesityl)imidazol-2-yliden-, 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen-, 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan-, N-Methylimidazol-, 2,2'-Bipyridin-, (Bicyclo[2.2.1]-hepta-2,5-dien)-, Bis(di-tert-butyl(4-dimethylamino-phenyl)phosphin)-, Bis(tert.-butylisocyanid)-, 2-Methoxyethylether-,
 5 Ethylenglycoldimethyl-ether-, 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-,
 10 Ammoniumtetrachloropalladat(II), Bromo(tri-tert-butylphosphin)palladium(I) Dimer, (2-Methylallyl)palladium(II)chlorid Dimer, Bis(dibenzylidenacetone)palladium(0), Tris(di-benzylidenacetone)dipalladium(0), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0), Tetrakis-(tricyclohexylphosphin)palladium (0), Bis[1,2-bis(diphenylphosphin)ethan]-palladium(0), Bis(3,5,3',5'-
 15 dimethoxydibenzylidenacetone)palladium(0), Bis(tri-tert-butylphosphin)palladium(0), meso-Tetraphenyltetraabenzoporphin Palladium, Tetrakis(methyldi-phenylphosphin)palladium(0), Tris(3,3',3''-phosphinidyn-tris(benzolsulfonato)palladium(0) Nonanatriumsalz, 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-imidazol-2-yliden(1,4-naphtho-quinon)palladium(0), 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-
 20 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),
 25 Kaliumhexafluoronickelat(IV), Kaliumtetracyano-nickelat(II), Kaliumnickel(IV)paraperiodat, Dilithiumtetrabromonickelat(II), Kaliumtetracyanonickelat(II);
 Platin(IV)chlorid, -oxid, -sulfid, Kalium-, Natrium-, Ammoniumhexachloroplatinat(IV), Kalium-, Ammoniumtetrachloroplatinat(II),
 30 Kaliumtetracyanoplatinat(II), Trimethyl(methylcyclopentadienyl)platin(IV), cis-Diammintetrachloroplatin(IV), Kaliumtrichloro(ethylen)platinat(II), Natriumhexahydroxyplatinat(IV), Tetraaminplatin(II)tetrachloroplatinat(II), Tetrabutylammoniumhexachloroplatinat(IV),

Ethylenbis(triphenylphosphin)platin(0), Platin(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan, Platin(0)-2,4,6,8-tetramethyl-2,4,6,8-tetravinylcyclotetrasiloxan, Tetrakis(triphenyl-phosphin)platin(0), Platinocetaethylporphyrin, Chloroplatinsäure, Carboplatin;

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

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

10



in der die Reste R^{11} unabhängig voneinander für Wasserstoff, geradkettiges, verzweigtes oder cyclisches $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Alkylaryl, $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -Alkenyl, $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -Alkinyl, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Carboxylat, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkoxy, $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -Alkenyloxy, $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -Alkinyloxy, $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -Alkoxy-carbonyl, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkylthio, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkylsulfonyl, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkylsulfinyl,

15

Silyl und/oder deren Derivative und/oder durch wenigstens ein R^{12} substituiertes Phenyl- oder durch wenigstens ein R^{12} substituiertes Naphtyl stehen. R^{12} steht unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, NH_2 , Nitro, Hydroxy, Cyano, Formyl, geradkettiges, verzweigtes oder cyclisches $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkoxy, $\text{HN}(\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Alkyl})$, $\text{N}(\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Alkyl})_2$, $-\text{CO}_2\text{-(C}_1\text{-C}_{20}\text{-Alkyl)}$,

20

$-\text{CON}(\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Alkyl})_2$, $-\text{OCO}(\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Alkyl})$, $\text{NHCO}(\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Alkyl})$, $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Acyl}$, $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^{13})\text{M}$, $-\text{CO}_2\text{M}$, $-\text{PO}_3\text{M}_2$, $-\text{AsO}_3\text{M}_2$, $-\text{SiO}_2\text{M}$, $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OM}$ ($\text{M} = \text{H, Li, Na oder K}$), wobei R^{13} Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, geradkettiges, verzweigtes oder cyclisches $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl, $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -Alkenyl, $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -Alkinyl, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Carboxylat, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkoxy, $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -Alkenyloxy, $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -Alkinyloxy, $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -

25

Alkoxy-carbonyl, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkylthio, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkylsulfonyl, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkylsulfinyl, Silyl und/oder deren Derivative, Aryl, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Arylalkyl, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Alkylaryl, Phenyl und/oder Biphenyl bedeutet. Vorzugsweise sind alle Gruppen R^{11} identisch.

Geeignete Phosphine (V) sind beispielsweise Trimethyl-, Triethyl-, Tripropyl-,

30

Triisopropyl-, Tributyl-, Triisobutyl-, Triisopentyl-, Trihexyl-, Tricyclohexyl-, Trioctyl-, Tridecyl-, Triphenyl-, Diphenylmethyl-, Phenyldimethyl-, Tri(o-tolyl)-, Tri(p-tolyl)-, Ethyldiphenyl-, Dicyclohexyl-phenyl-, 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,
 5 Tris(3-sulfonatophenyl)phosphinen; 2-Bis(diphenylphosphinoethyl)trimethylammoniumiodid, 2'-Dicyclohexylphosphino-2,6-dimethoxy-3-sulfonato-1,1'-biphenyl Natriumsalz, Trimethylphosphit und/oder Triphenylphosphit.

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



In dieser Formel repräsentieren M'' unabhängig voneinander N, P, As oder Sb. Bevorzugt sind die beiden M'' gleich und besonders bevorzugt steht M'' für ein Phosphoratom.

15

Jede Gruppe R^{11} repräsentiert unabhängig voneinander die unter Formel (V) beschriebenen Reste. Vorzugsweise sind alle Gruppen R^{11} identisch.

Z stellt bevorzugt eine bivalente Überbrückungsgruppe dar, die wenigstens
 20 1 Brückenatom enthält, wobei bevorzugt 2 bis 6 Brückenatome enthalten sind.

Brückenatome können ausgewählt werden aus C-, N-, O-, Si- und S-Atomen. Bevorzugt ist Z eine organische Überbrückungsgruppe, die wenigstens ein Kohlenstoffatom enthält. Bevorzugt ist Z eine organische Überbrückungsgruppe,
 25 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-,
 30 -CH₂-O-CH₂-, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(C₂H₅)-CH₂-, -CH₂-CH(n-Pr)-CH und
 -CH₂-CH(n-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 (VI) sind beispielsweise 1,2-Bis(dimethyl-), 1,2-Bis(diethyl-), 1,2-Bis(dipropyl-), 1,2-Bis(diisopropyl-), 1,2-Bis(dibutyl-), 1,2-Bis(di-tert.-butyl-), 1,2-Bis(dicyclohexyl-) und 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan;

5 1,3-Bis(dicyclohexyl-), 1,3-Bis(diisopropyl-), 1,3-Bis(di-tert.-butyl-) und 1,3-Bis(diphenyl-phosphino)propan; 1,4-Bis-(diisopropyl-) und 1,4-Bis(diphenylphosphino)butan; 1,5-Bis(dicyclohexylphosphino)pentan; 1,2-Bis(di-tert.-butyl-), 1,2-Bis(di-phenyl-), 1,2-Bis(di-cyclohexyl-), 1,2-Bis(dicyclopentyl-), 1,3-Bis(di-tert.-butyl-), 1,3-Bis(diphenyl-), 1,3 Bis(di-cyclohexyl-) und

10 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, 1,1'-Bis(diphenylphosphino)-ferrocen, 2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl, 2,2'-Bis(di-p-tolylphosphino)-1,1'-binaphthyl, (Oxydi-2,1-

15 phenyl)bis(diphenylphosphino), 2,5-(Di-isopropylphosphino)benzol, 2,3-O-Isopropyliden-2,3-dihydroxy-1,4-bis(diphenylphosphino)butan, 2,2'-Bis(di-tert.-butylphosphino)-1,1'-biphenyl, 2,2'-Bis(dicyclohexylphosphino)-1,1'-biphenyl, 2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-biphenyl, 2-(Di-tert.-butylphosphino)-2'-(N,N-dimethylamino)biphenyl, 2-(Dicyclohexylphosphino)-2'-(N,N-dimethylamino)biphenyl, 2-(Diphenylphosphino)-2'-(N,N-

20 dimethylamino)biphenyl, 2-(Diphenylphosphino)ethylamin, 2-[2-(Diphenylphosphino)ethyl]pyridin; Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalze von 1,2-Bis(di-4-sulfonatophenylphosphino)-benzol, (2,2'-Bis [[bis(3-sulfonatophenyl)phosphino]methyl]-4,4',7,7'-tetrasulfonato-1,1'-binaphthyl, (2,2'-Bis[[bis(3-sulfonatophenyl)phosphino]methyl]-5,5'-tetrasulfonato-1,1'-biphenyl, (2,2'-Bis [[bis(3-sulfonatophenyl)phosphino]methyl]-1,1'-binaphthyl, (2,2'-Bis[[bis(3-sulfonatophenyl)phosphino]methyl]-1,1'-biphenyl, 9,9-Dimethyl-4,5-

25 bis(diphenylphosphino)-2,7-sulfonatoxanthen, 9,9-Dimethyl-4,5-bis(di-tert.-butylphosphino)-2,7-sulfonatoxanthen, 1,2-Bis(di-4-sulfonatophenylphosphino)-benzol, Meso-tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphin, Meso-tetrakis(2,6-dichloro-3-sulfonatophenyl)porphin, Meso-tetrakis(3-sulfonatomesityl)porphin, Tetrakis(4-carboxyphenyl)porphin und 5,11,17,23-Sulfonato-25,26,27,28-

30 tetrahydroxycalix[4]aren.

Zudem können die Liganden der Formel (V) und (VI) durch die Reste R¹¹ und/oder die Überbrückungsgruppe an ein geeignetes Polymer oder anorganisches Substrat gebunden sein.

5

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

Bevorzugt erfolgen die Umsetzungen in den Verfahrensstufen a), b) und ggf. c)

- 10 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 100 bar.

- 15 Die Isolierung der Produkte und/oder der Komponente 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 durch Destillation oder Rektifikation, durch Kristallisation oder Fällen, durch Filtration oder Zentrifugieren,
20 durch Adsorption oder Chromatographie oder anderen bekannten Methoden.

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

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

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

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

- 5 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.

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

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

15

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

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

- 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 für die erfindungsgemäßen Verfahren 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 Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan,

- Octan, und Petrolether, Petroleumbenzin, Kerosin, Petroleum, Paraffinöl etc.;
aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xylol, Mesitylen, Ethylbenzol,
Diethylbenzol etc.; Halogenkohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform,
1,2-Dichloroethan, Chlorobenzol, Tetrachlorkohlenstoff, Tetrabromoethylen etc.;
- 5 alicyclische Kohlenwasserstoffe wie Cyclopentan, Cyclohexan und
Methylcyclohexan etc.; Ether wie Anisol (Methylphenylether), t-Butylmethylether,
Dibenzylether, Diethylether, Dioxan, Diphenylether, Methylvinylether,
Tetrahydrofuran, Triisopropylether etc.; Glycolether wie
Diethylenglycoldiethylether, Diethylenglycoldimethylether (Diglyme),
- 10 Diethylenglycolmonobutylether, Diethylenglycolmonomethylether, 1,2-Dimethoxy-
ethan (DME Mono-glyme), Ethylenglycolmonobutylether,
Triethylenglycoldimethylether (Triglyme), Triethylenglycolmonomethylether etc.;
- Ketone wie Aceton, Diisobutylketon, Methyl-n-propylketon; Methylethylketon,
Methyl-i-butylketon etc; Ester wie Methylformat, Methylacetat, Ethylacetat,
- 15 n-Propylacetat und n-Butylacetat etc.; Carbonsäuren wie Ameisensäure,
Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure etc.; einzeln oder in Kombination
miteinander.

- Geeignete Lösungsmittel sind auch die eingesetzten Olefine und
- 20 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-Vinylnanthracen, 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin und 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.

10

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.

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.

20

Ein erfindungsgemäßes Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (II) ist dadurch gekennzeichnet, dass man eine Phosphinsäurequelle mit Olefinen in Gegenwart eines Katalysators umsetzt und das Produkt (II) (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,
- 5 Nickeloxid, Vanadiumoxid, Chromoxid, Magnesiumoxid, Celite[®], Kieselgur; 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
- 10 wie etwa Aluminiumsilikat, Kreiden, Zeolithe, Bentonit, Montmorillonit, Hectorit; funktionalisierte Silikate, funktionalisierte Silikagele wie etwa SiliaBond[®], QuadraSil[™]; funktionalisierte Polysiloxane wie etwa Deloxan[®]; Metallnitride, Kohle, Aktivkohle, Mullite, Bauxite, Antimonite, Scheelite, Perovskite, Hydrotalcite, funktionalisierte und unfunktionalisierte Cellulose, Chitosan, Keratin,
- 15 Heteropolyanionen, Ionentauscher wie etwa Amberlite[™], Amberjet[™], Ambersep[™], Dowex[®], Lewatit[®], ScavNet[®]; funktionalisierte Polymere wie etwa Chelex[®], QuadraPure[™], Smopex[®], PolyOrgs[®]; polymergebundene Phosphane, Phosphanoxide, Phosphinate, Phosphonate, Phosphate, Amine, Ammoniumsalze, Amide, Thioamide, Harnstoffe, Thioharnstoffe, Triazine, Imidazole, Pyrazole,
- 20 Pyridine, Pyrimidine, Pyrazine, Thiole, Thioether, Thiolester, Alkohole, Alkoxide, Ether, Ester, Carbonsäuren, Acetate, Acetale, Peptide, Heterarene, Polyethylenimin/Siliciumdioxid und/oder Dendrimere.

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

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.

Im Schritt b) ist das Mol-Verhältnis von Verbindungen mit C=X-Doppelbindungen zur Alkylphosphonigsäure (II) 0,5 zu 1 bis 10 zu 1, insbesondere 1 zu 1 bis 5 zu 1.

Bevorzugt erfolgen die Umsetzung im Schritt b) des erfindungsgemäßen

- 5 Verfahrens bei einem Verhältnis von Lösemittel zu Alkylphosphonigsäure (II) von 100 zu 1 bis 1 zu 10.

Die Veresterung der mono-funktionalisierten Dialkylphosphinsäure (iii) bzw. der Alkylphosphonigsäurederivate (II) sowie der Phosphinsäurequelle (I) zu den

- 10 entsprechenden Estern kann beispielsweise durch Umsetzung mit höhersiedenden Alkoholen unter Entfernung des gebildeten Wassers durch Azeotropdestillation oder durch Umsetzung mit Epoxiden (Alkylenoxiden) erreicht werden.

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

- 20 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, Trishydroxymethylpropan, Pentaerythrit, Sorbit, Mannit, α-Naphthol, Polyethylenglykole, Polypropylenglykole und/oder EO-PO-Blockpolymere.

25

Geeignet sind als M-OH und M'-OH auch ein- oder mehrwertige, ungesättigte Alkohole mit einer Kohlenstoffkettenlänge von C₁-C₁₈, etwa n-Buten-2-ol-1, 1,4-Butendiol und Allylalkohol.

- 30 Geeignet sind als M-OH und M'-OH auch Umsetzungsprodukte von einwertigen Alkoholen mit einem oder mehreren Molekülen von Alkylenoxiden, bevorzugt mit Ethylenoxid und/oder 1,2-Propylenoxid. Bevorzugt sind 2-Methoxyethanol, 2-Ethoxyethanol, 2-n-Butoxyethanol, 2-(2'-Ethyl-hexyloxy)-ethanol,

2-n-Dodecoxyethanol, Methyldiglykol, Ethyldiglykol, Isopropyldiglykol, Fettalkoholpolyglykoether und Arylpolyglykoether.

- 5 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.

- 10 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 150 - 350 g/mol.

- 15 Bevorzugt sind als M-OH und M'-OH auch Umsetzungsprodukte von Ethylenoxid mit Poly-1,2-propylenglykolen oder Fettalkoholpropylenglykole; ebenso Umsetzungsprodukte von 1,2-Propylenoxid mit Polyethylenglykolen oder Fettalkoholethoxylaten. Bevorzugt sind solche Umsetzungsprodukte mit einem mittleren Molgewicht von 100 - 1.000 g/mol, besonders bevorzugt von 150 -
20 450 g/mol.

- Einsetzbar sind als M-OH und M'-OH auch Umsetzungsprodukte von Alkylenoxiden mit Ammoniak, primären oder sekundären Aminen, Schwefelwasserstoff, Mercaptanen, Sauerstoffsäuren des Phosphors und C₂-C₆-
25 Dicarbonsäuren. Geeignete Umsetzungs-produkte von Ethylenoxid mit Stickstoffverbindungen sind Triethanolamin, Methyldiethanolamin, n-Butyldiethanolamin, n-Dodecyldiethanolamin, Dimethylethanolamin, n-Butylmethylethanolamin, Di-n-butylethanolamin, n-Dodecylmethylethanolamin, Tetrahydroxyethylethyldiamin oder Pentahydroxyethyldiethylentriamin.

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

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

5

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

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

Bevorzugt wird die Umsetzung bei einer Temperatur von -20 bis 340 °C

- 15 durchgeführt, besonders bevorzugt bei einer Temperatur von 20 bis 180 °C.

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

Bevorzugt erfolgt die Umsetzung in einem Molverhältnis der Alkohol- bzw.

- 20 Alkylenoxidkomponente zu der Phosphinsäurequelle (I) bzw. Alkylphosphonigsäure (II) bzw. mono-funktionalisierte Dialkylphosphinsäure (III) von 10.000:1 bis 0,001:1, besonders bevorzugt im Verhältnis von 1.000:1 bis 0,01:1.

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

- 30 Die Aminofunktionalität der mono-funktionalisierten Dialkylphosphinsäuren, deren Salze und Ester der Formel (III) kann im Folgenden mit Mineralsäuren, Carbonsäuren, Lewissäuren, organischen Säuren oder Mischungen dieser Säuren zu weiteren Ammoniumsalzen umgesetzt werden.

Bevorzugt erfolgt die Umsetzung bei einer Temperatur von 0 bis 150 °C, besonders bevorzugt bei einer Temperatur von 20 bis 70 °C.

- 5 Geeignete Lösungsmittel sind die, wie sie weiter vorne in Verfahrensstufe a) der Verfahren 1 bis 4 eingesetzt werden.

Bevorzugte Mineralsäuren sind beispielsweise Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Phosphorsäure, Phosphonsäure, Phosphinsäure.

10

Bevorzugte Carbonsäuren sind beispielsweise Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Milchsäure, Palmsäure, Stearinsäure, Malonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Ascorbinsäure.

- 15 Bevorzugte Lewissäuren sind Borane, wie beispielsweise Diboran, Trialkylboran, wie beispielsweise Trimethylboran, Triethylboran, Tributylboran, Triarylboran, wie beispielsweise Triphenylboran.

- 20 Besonders bevorzugt handelt es sich bei den Ammoniumsalzen um Salze oben genannter mono-aminofunktionalisierten Dialkylphosphinsäuren, deren Salze und Ester mit Salzsäure, Phosphorsäure, Phosphonsäure, Phosphinsäure, Essigsäure, Zitronensäure, Ascorbinsäure, Triphenylboran.

- 25 Die mono-funktionalisierten Dialkylphosphinsäure oder deren Salz (III) kann im Folgenden in Schritt c) zu weiteren Metallsalzen umgesetzt werden.

- 30 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 Ca, Al, Ti, Zn, Sn, Ce, Fe.

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

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

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

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

15 Bevorzugt führt man in Verfahrensstufe b) der Verfahren 1 bis 4 erhaltenes mono-
funktionalisiertes Dialkylphosphinsäureester/-salz (III) in die entsprechende
Dialkylphosphinsäure über und setzt in Verfahrensstufe c) diese mit
Metallverbindungen von Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce oder Fe zu den mono-
20 funktionalisierten Dialkylphosphinsäuresalzen (III) dieser Metalle um.

Bevorzugt wandelt man in Verfahrensstufe b) der Verfahren 1 bis 4 erhaltene
mono-funktionalisierte Dialkylphosphinsäure/-ester (III) in ein
Dialkylphosphinsäure-Alkalisalz um und setzt in Verfahrensstufe c) dieses mit
25 Metallverbindungen von Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce oder Fe zu den mono-
funktionalisierten Dialkylphosphinsäuresalzen (III) dieser Metalle um.

Bevorzugt handelt es sich bei den Metallverbindungen von Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn,
Zr, Ce oder Fe für Verfahrensstufe c) um Metalle, Metalloxide, -hydroxide,
30 -oxidhydroxide, -borate, -carbonate, -hydroxocarbonate, -hydroxocarbonathydrate,
gemischte -hydroxocarbonate, gemischte -hydroxocarbonathydrate, -phosphate,
-sulfate, -sulfat- hydrate, -hydroxosulfat-hydrate, gemischte -hydroxosulfathydrate,
-oxysulfate, -acetate, -nitrate, -fluoride, -fluorid-hydrate, -chloride, -chloridhydrate,

-oxychloride, -bromide, -iodide, -iodidhydrate, -carbon-säurederivate und/oder -alkoxide.

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

Geeignet sind auch metallisches Aluminium, -fluorid, -hydroxychlorid, -bromid, -iodid, -sulfid, -selenid; -phosphid, -hypophosphit, -antimonid, -nitrid; -carbid,
10 -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 Polyaluminiumhydroxyverbindungen, die vorzugsweise einen
15 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, -sterarat, -trifluoromethansulfonat, -benzoat, -salicylat, -8-oxychinolat.
20

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

Geeignet ist auch Zinkborat, -carbonat, -hydroxidcarbonat, -silicat,
25 -hexafluorosilicat, -stannat, -hydroxidstannat, -Magnesium-Aluminium-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.
30 Bevorzugt sind Zinksalze der Oxosäuren der Übergangsmetalle (bspw. Zinkchromat(VI)hydroxyd, -chromit, -molybdat, -permanganat, -molybdat).

- Geeignet sind auch Zinksalze von Mono-, Di-, Oligo-, Polycarbonsäuren, wie z. B. 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
- 5 (Zinkphenolat etc.), Zink-p-phenolsulfonat, -acetylacetonat, -stannat, -dimethyldithiocarbamat, -trifluormethansulfonat.

- Geeignete Metallverbindungen sind Salze eines Elementes der ersten Hauptgruppe, bevorzugt ein Alkalimetallhydroxid, Alkalimetalloxidhydroxid,
- 10 Alkalimetallhydroxidcarbonat, Alkalimetallalkoholat, besonders bevorzugt Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriummethylat, Natriumethylat, Natrium-n-propylat, Natrium-i-propylat, Natrium-n-butylat, Natrium-i-butylat, Natrium-tert-butylat, Natriumamylat und/oder Natriumglycolat.

- 15 Geeignete Metallverbindungen sind Salze eines Elementes der zweiten Haupt- und Nebengruppe, bevorzugt Erdalkalimetallhydroxid, Erdalkalimetalloxidhydroxid, Erdalkalimetallmetallhydroxidcarbonat, besonders bevorzugt Magnesiumhydroxid (Magnifin[®] H5, Albermarle), Hydrotalcite ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), Dihydrotalcit, Magnesium-Carbonate oder Magnesium-Calcium-Carbonate, Calciumhydroxid.

- 20 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.

- 25 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.

- 30 Bei den Zirkonium-Verbindungen ist metallisches Zirkonium sowie Zirkoniumsalze wie Zirkoniumchlorid, -sulfat, Zirconylacetat, Zirconylchlorid bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Zirkonoxide sowie Zirkon-(IV)-tert-butoxid.

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

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

Bevorzugt erfolgt die Umsetzung in Verfahrensstufe c) bei einem Druck zwischen 0,01 und 1.000 bar, bevorzugt 0,1 bis 100 bar.

10

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

- 15 Bevorzugt wird das nach der Verfahrensstufe c) durch Filtrieren und/oder Zentrifugieren aus dem Reaktionsgemisch abgetrenntes mono-funktionalisiertes Dialkylphosphinsäuresalz (III) getrocknet.

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

20

Bevorzugte Lösungsmittel sind die in Verfahrensschritt a) genannten Lösungsmittel.

- 25 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.

30

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

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

5

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

10

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

15

Besonders bevorzugt enthalten die Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern 5 bis 30 Gew.-% der mono-funktionalisierte Dialkylphosphinsäure/-ester/-salze, hergestellt nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, 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.

20

Bevorzugt handelt es sich bei den Additiven um Antioxidantien, Antistatica, Treibmittel, weitere Flammenschutzmittel, Hitzestabilisatoren, Schlagzähmodifikatoren, Prozesshilfsmittel, Gleitmittel, Lichtschutzmittel, Antidrippingmittel, Compatibilizer, Verstärkungsstoffe, Keimbildungsmittel, Nukleierungsmittel, Additive zur Lasermarkierung, Hydrolysestabilisatoren, Kettenverlängerer, Farbpigmente, Weichmacher und/oder Plastifizierungsmittel.

25

30

Bevorzugt ist ein Flammschutzmittel, enthaltend 0,1 bis 90 Gew.-% der halogenarmen mono-funktionalisierten Dialkylphosphinsäureester und 0,1 bis 50 Gew.-% weitere Additive, besonders bevorzugt Diole.

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

Insbesondere betrifft die Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen mono-funktionalisierten Dialkylphosphinsäure, -ester und -salze (III) als Flammschutzmittel bzw. als Zwischenstufe zur Herstellung von

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

- Geeignete Polyester leiten sich von Dicarbonsäuren und deren Ester und Diolen
20 und/oder von Hydroxycarbonsäuren oder den entsprechenden Lactonen ab. Bevorzugt wird Terephthalsäure und Ethylenglykol, Propan-1,3-diol und Butan-1,3-diol eingesetzt.

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

- 30 Synthetische lineare Polyester mit permanentem Flammschutz setzen sich aus Dicarbonsäure-Komponenten, C₂-C₆-Diol-Komponenten der erfindungsgemäßen mono-funktionalisierten Dialkylphosphinsäuren und -ester und aus der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten mono-funktionalisierten

Dialkylphosphin-säuren und -ester als Phosphor-enthaltende Kettenglieder zusammen. Die erfindungs-gemäßen mono-funktionalisierten

Dialkylphosphinsäuren und -ester sind Teil der Polymerkette. Die Phosphor-enthaltenden Kettenglieder machen 2 - 20 Gew.-% der Dicarbonsäure-

5 Komponente des Polyesters aus. Bevorzugt beträgt der resultierende Phosphorgehalt im Polyester 0,1 - 5, besonders bevorzugt 0,5 - 3 Gew.-%.

Bevorzugt ist die monomere mono-funktionalisierten Dialkylphosphinsäure, -ester zu Dicarbonsäure-Komponenten, C₂-C₆-Diol-Komponenten zuzugeben und dann
10 zu verestern/umzuestern und zu polykondensieren

Bevorzugt wird zur Herstellung der flammgeschützten Formmasse ausgehend von den freien Dicarbonsäure und Diolen zunächst direkt verestert und dann zu einem nicht flammgeschützten Präkondensat polykondensiert.

15

Bevorzugt wird ausgehend von Dicarbonsäureestern, insbesondere Dimethylestern, zunächst umgeestert und dann unter Verwendung der hierfür üblichen Katalysatoren zu einem nicht flammgeschützten Präkondensat polykondensiert.

20

Bevorzugt wird dann das monomere mono-funktionalisierten Dialkylphosphinsäure, -ester (III) hinzugesetzt und die Polymerisation vervollständigt. Die monomere mono-funktionalisierten Dialkylphosphinsäure, -ester ist dann bevorzugt statistisch zwischen den Dicarbonsäure-

25 Diglycoleinheiten in die Polymerkette eingebaut.

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

30

Bevorzugt ist das zur Veresterung und/oder Umesterung eingesetzte Verhältnis von Dicarbonsäureestern zu Diol-Komponenten 1:1 bis 1:3 mol/mol.

Bevorzugte Dicarbonsäuren sind aromatische Säuren wie Terephthalsäure, Isophthalsäure, 5-Sulphoisophthalsäure, Diphenyl-para-dicarbonsäure und Paraphenylenediessigsäure

- 5 Bevorzugt sind weiterhin Naphthalindicarbonsäuren wie
1,3-Naphthalindicarbonsäure, 1,4-Naphthalindicarbonsäure,
1,5-Naphthalindicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure,
2,7-Naphthalindicarbonsäure; gesättigte aliphatische Dicarbonsäuren wie
Oxalsäuren, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure,
10 Suberinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Decanedicarbonsäure,
Dodecandicarbonsäure, Tetradecandicarbonsäure, Hexadecandicarbonsäure,
1,3-Cyclobutandicarbonsäure, 1,3-Cyclopentanedicarbonsäure,
1,2-Cyclohexanedicarbonsäure, 1,3-Cyclohexanedicarbonsäure,
1,4-Cyclohexandicarbonsäure und 2,5-Norbornandicarbonsäure; ungesättigte
15 aliphatische Dicarbonsäure wie Fumarsäure, Maleinsäure, Itaconsäure.

- Bevorzugte Alkylenglycole sind Ethylenglycol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol und
höhere Homologe, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Neopentylglycol,
1,2-Cyclohexandiol, 1,3-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandiol,
20 1,2-Cyclohexandimethanol, 1,3-Cyclohexan-dimethanol,
1,4-Cyclohexandimethanol, 1,4-Cyclohexandiethanol, 1,10-Decamethylenglycol,
1,12-Dodecandiol, Polyethylenglycol, Polytrimethylenglycol und
Polytetramethylenglycol; aromatische Glycole wie Hydrochinon,
4,4'-Dihydroxybisphenol, 1,4-Bis(hydroxy-ethoxy)benzole,
25 1,4-Bis(hydroxyethoxyphenyl)sulfon, Bis(p-hydroxyphenyl)ether, Bis(p-
hydroxyphenyl)sulfon, Bis(p-hydroxyphenyl)methan, 1,2-Bis(p-
hydroxyphenyl)ethan, Bisphenol A, Bisphenol C, 2,5-Naphthalendiol.

- Weiterhin sind bevorzugt Polyester auf Basis von Hydroxycarbonsäuren wie
30 Milchsäure, Citronensäure, Weinsäure, Hydroxyessigsäure, 3-Hydroxybuttersäure,
p-Hydroxybenzoesäure, p-(2-Hydroxyethoxy)benzoesäure und
4-Hydroxycyclohexancarbonsäure.

Bevorzugt findet die Veresterung und/oder Umesterung bei der Polyesterherstellung bei Temperaturen von 100 - 300 °C statt, besonders bevorzugt bei 180 - 240 °C.

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

- 10 Bevorzugt ist weiterhin die mono-funktionalisierten Dialkylphosphinsäuren, -ester (III) zunächst zu einem Oligomeren mit der Formel $X-O-(P(=O)R-CH_2-O)_n-H$ mit $R = C_1-C_8\text{-Alkyl}, C_6-C_{20}\text{-Alkaryl}, C_6-C_{20}\text{-Aralkyl}, C_6-C_{20}\text{-Aryl}$ und $X = \text{Alkyl}, \text{Hydroxyalkyl}, \text{Alkaryl}, H$ sowie $n = 2,0$ bis 100 zu kondensieren.

- 15 Eine weitere Ausführungsform ist eine Zusammensetzung enthaltend Monomer 10 - 75 mol-%, Dimer 10 - 75 mol-% und Trimer 0 bis 35 mol-%.

- 20 Bevorzugt ist das Oligomer zu Dicarbonsäure-Komponenten, C_2-C_6 -Diol-Komponenten zuzugeben und dann zu verestern/umzuestern und zu polykondensieren. Bevorzugt sind dann P-Konzentrationen von 0,1 bis 5 Gew.-%.

- Bevorzugt ist dann dieses Oligomer mit Präkondensat zu vermischen und die Polykondensation zu vervollständigen. Bevorzugt sind dann P-Konzentrationen von 0,1 bis 5 Gew.-%.

- 25 Bevorzugt ist weiterhin, monomere mono-funktionalisierten Dialkylphosphinsäure, -ester (III) oder Oligomer zu auskondensiertem Polyester unter Kondensationsbedingungen (0,01 bis 1.000 mbar, 140 - 350 °C, 0,5 - 3 h) zu mischen. Bevorzugt sind dann P-Konzentrationen von 0,1 bis 5 Gew.-%.

- 30 Bevorzugt ist weiterhin monomere oder oligomere mono-funktionalisierten Dialkylphosphinsäure, -ester (III) mit Präpolymer zu einem Masterbatch / Konzentrat zu kondensieren. Bevorzugt sind dann P-Konzentrationen von 0,1 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%.

Bevorzugt wird das Masterbatch unter Extrudierbedingungen mit nicht flammgeschütztem Polymer gemischt. Bevorzugte Polymere sind Polyethylenterephthalat, Polytrimethylen-terephthalat und Polybutylenterephthalat, Polyamide.

Vorteilhaft bei der Verwendung der Masterbatche ist, dass sich bei der Zugabe erhöhter Mengen mono-funktionalisierten Dialkylphosphinsäure, -ester, Salze (III) keine Schwankungen in der Schmelzviskosität der flammgeschützten Polymerformmasse ergeben, wie dies bei Zugabe von anderen Flammenschutzmitteln zu Präkondensat auftreten kann. Infolge von Schwankungen in der Schmelzviskosität läßt sich die Schmelzviskosität schwer steuern.

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

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

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.-%.

Bevorzugt ist eine flammgeschützte Polymerformmasse in der das Polykondensationsprodukt mindestens eine Alkyldicarbonsäure, mindestens ein Diamin und eine mono-funktionalisierten Dialkylphosphinsäure enthält. Das so flammgeschützte Polyamid enthält 0,1 bis 1% Phosphor. Die mono-funktionalisierte Dialkylphosphinsäure, -ester (III) wird bevorzugt den Monomeren Salzen unter Kondensationsbedingungen zugegeben und in das Polymer einkondensiert. Sie ist dann statistisch in die Monomerenabfolge Alkyldicarbonsäure-Diamin eingebaut.

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

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

- Bevorzugt handelt es sich bei den geeigneten Polystyrolen auch um
- 15 Pfropfcopolymere von Styrol oder von alpha-Methylstyrol, wie z. B. Styrol auf Polybutadien, Styrol auf Polybutadien-Styrol- oder Polybutadien-Acrylnitril-Copolymere, Styrol und Acrylnitril (bzw. Methacrylnitril) auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Methylmethacrylat auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureanhydrid auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid
- 20 oder Maleinsäureimid auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureimid auf Polybutadien, Styrol und Alkylacrylate bzw. Alkyl-methacrylate 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
- 25 ABS-, MBS-, ASA- oder AES-Polymere bekannt sind.

- Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren auch um Polyamide und Copolyamide, die sich von Diaminen und Dicarbonsäuren und/oder von Aminocarbonsäuren oder den entsprechenden Lactamen ableiten, wie Polyamid
- 30 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. Solche Polyamide sind z. B. unter den Handelsnamen Nylon[®], Fa. DuPont,

Ultramid®, Fa. BASF, Akulon® K122, Fa. DSM, Zytel® 7301, Fa. DuPont, Durethan® B 29, Fa. Bayer und Grillamid®, Fa. Ems Chemie u.a. bekannt.

- Geeignet sind auch aromatische Polyamide ausgehend von m-Xylol, Diamin und
- 5 Adipinsäure; Polyamide, hergestellt aus Hexamethyldiamin und Iso- und/oder Terephthalsäure und gegebenenfalls einem Elastomer als Modifikator, z. B. Poly-2,4,4-trimethylhexamethylterephthalamid oder Poly-m-phenylenisophthalamid, Blockcopolymeren der vorstehend genannten Polyamide mit Polyolefinen, Olefin-Copolymeren, Ionomeren oder chemisch gebundenen oder gepfropften
- 10 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").
- 15 Die mono-funktionalisierte Dialkylphosphinsäure/-ester/-salze, hergestellt nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15 werden bevorzugt in Formmassen angewendet, die weiter zur Erzeugung von Polymer-Formkörpern eingesetzt werden.
- 20 Besonders bevorzugt enthält die flammgeschützte Formmasse 5 bis 30 Gew.-% mono-funktionalisierte Dialkylphosphinsäuren, -salze oder -ester, die nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15 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.-%
- 25 beträgt.

Die Erfindung betrifft auch Flammenschutzmittel, die die mono-funktionalisierte Dialkylphosphinsäuren, -salze oder -ester, die nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15 hergestellt wurden enthalten.

30

Außerdem betrifft die Erfindung Polymer-Formmassen sowie Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern, enthaltend die erfindungsgemäß hergestellten mono-

funktionalisierten Dialkylphosphinsäuresalze der Metalle Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce oder Fe.

5 Insbesondere betrifft die Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten mono-funktionalisierten Dialkylphosphinsäuresalze als Flammenschutzmittel für thermoplastische Polymere oder als Zwischenstufe zur Herstellung von Flammenschutzmitteln für Polyester, Polystyrol oder Polyamid und für duroplastische Polymere wie ungesättigte Polyesterharze, Epoxidharze, Polyurethane oder Acrylate.

10

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele erläutert.

Herstellung, Verarbeitung und Prüfung von flammgeschützten Polymerformmassen und flammgeschützten Polymerformkörpern

15

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

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 (Flammschutz) geprüft und klassifiziert.

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

30

Nach UL 94 ergeben sich folgende Brandklassen:

V-0: kein Nachbrennen länger als 10 sec, Summe der Nachbrennzeiten bei 10 Beflammungen nicht größer als 50 sec, kein brennendes Abtropfen, kein

vollständiges Abbrennen der Probe, kein Nachglühen der Proben länger als 30 sec nach Beflammungsende

- V-1: kein Nachbrennen länger als 30 sec nach Beflammungsende, Summe der Nachbrennzeiten bei 10 Beflammungen nicht größer als 250 sec, kein Nachglühen der Proben länger als 60 sec nach Beflammungsende, übrige Kriterien wie bei V-0
- 5 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 Kunststoffes unterhält. Je höher der LOI-Wert, desto schwerer entflammbar ist das geprüfte Material.
- 10

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

20 Beispiel 1

- Bei Raumtemperatur werden in einem Dreihalskolben mit Rührer und Intensivkühler 295 g Wasser vorgelegt und unter Rühren und 10-minütigem Durchleiten von Stickstoff „entgast“. Dann werden 0,3 mg Palladium(II)sulfat und 3,6 mg Tris(3-sulfophenyl)-phosphin Trinatriumsalz hinzugegeben und 15 Minuten nachgerührt. Unter Rühren erfolgt die Zugabe von 103,4 g Phosphinsäure in 103,4 g Wasser. Die Reaktionslösung wird in einen 2 l-Büchi-Reaktor überführt und unter Rühren mit 2,5 bar Ethylen beschickt und das Reaktionsgemisch auf 80 °C geheizt. Nach einer Ethylenaufnahme von 44 g wird auf Raumtemperatur abgekühlt und freies Ethylen unter Verbrennung abgelassen. Das
- 25
- 30 Reaktionsgemisch wird am Rotationsverdampfer bei maximal 60 °C vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird mit 160 g VE-Wasser versetzt und 1 Stunde bei Raumtemperatur unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Der entstandene Rückstand wird filtriert und das Filtrat mit 100 ml Toluol extrahiert.

- Die wässrige Phase wird am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Es werden 147,2 g Ethylphosphonigsäure (96,3 %) erhalten. Diese wird mit 147 g demin. Wasser und 47,6 g Paraformaldehyd (95 %) in einem Laborautoklav der Fa. Berghoff eingesetzt. Nach sechsstündigem Rühren bei 150 °C wird das
- 5 Rohprodukt am Rotavapor eingedampft und 189,5 g Ethyl-Hydroxymethylphosphinsäure (91,8 % ^{31}P -NMR) erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 93 %.

Beispiel 2

- 10 14,6 g Ethylphosphonige Säure (hergestellt nach Beispiel 1) werden mit 21,2 g Wasser, 207,3 g Ethanol und 35,0 g Benzaldehyd versetzt und in einem Mehrhalsrundkolben mit aufgesetztem KPG-Rührer, Thermometer und Rückflusskühler für 6 h auf 110 °C erhitzt. In der Reaktionslösung werden per
- 15 ^{31}P -NMR-Spektroskopie 65 mol-% Ethyl-Hydroxymethyl-phenyl-Phosphinsäure bestimmt.

Beispiel 3

- 48,8 g Ethylphosphonige Säure (hergestellt nach Beispiel 1) werden mit 43 g Wasser und 26,4 g Paraldehyd versetzt und in einem Laborautoklav der Fa.
- 20 Berghoff für 12 h auf 150 °C erhitzt. In der Reaktionslösung werden per ^{31}P -NMR-Spektroskopie 77 mol-% Ethyl-Hydroxyethylphenyl-Phosphinsäure bestimmt.

Beispiel 4

- Wie in Beispiel 1 werden in einem Laborautoklav der Fa. Berghoff 100,1 g
- 25 Ethylphosphonigsäure (96,3 %) (hergestellt nach Beispiel 1), 100,1 g demin. Wasser und 34,0 g Paraformaldehyd (95 %) eingesetzt. Nach sechsstündigem Rühren bei 170 °C wird das Rohprodukt am Rotavapor eingedampft und danach in einem Dreihalsrundkolben mit aufgesetztem KPG-Rührer, Rückflusskühler und Gaseinleitungsrohr mit 88,7 g Ethylenoxid umgesetzt. Es werden 229,5 g
- 30 Glycolester mit einem P-Gehalt von 14,9 % und einem ^{31}P -NMR-Signal bei ca. 59 ppm erhalten. Der Gehalt an freiem Glycol beträgt 4 %.

Beispiel 5

- In einem Dreihalsrundkolben mit aufgesetztem KPG-Rührer, Rückflusskühler und Tropftrichter werden 44,0 g Paraformaldehyd (95 %), 105,5 g demin. Wasser und 233,4 g Diethylaminhydrochlorid vorgelegt und 100,1 g Ethylphosphonigsäure (96,3 %) (hergestellt nach Beispiel 1) während 6 h bei 110 °C unter Rühren zugegeben. Mit 8 g 37 %iger Salzsäure wird der pH-Wert der Reaktionslösung auf unter 1 eingestellt. Eine Stunde wird am Rückfluß gekocht und danach eine Lösung von Ethyl-Diethylaminomethylphosphin-säure erhalten.

10 Beispiel 6

- In einem 4 l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflusskühler und Tropftrichter werden 1094 g demin. Wasser, 502,1 g Ethyl-Diethylaminomethylphosphinsäure (hergestellt nach Beispiel 5) vorgelegt und auf 90 °C erhitzt. Innerhalb von 2 h werden unter Rühren 224 g einer wässrigen Aluminiumsulfatlösung (4,3 % Al) zugetropft. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und mit 1.000 g demin. Wasser gewaschen, danach bei 130 °C getrocknet. Es werden 182 g Aluminiumtris(bisdiethylaminomethylphosphinat) erhalten entsprechend einer Ausbeute von 91 %.

20 Beispiel 7

- In einem Einliter-Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler, KPG-Kühler und Tropftrichter werden unter Stickstoff 48,8 g Ethylphosphonigsäure (96,3 %) (hergestellt nach Beispiel 1) und 22,0 g Paraldehyd (Acetaldehyd-Trimer) in 125 g Wasser zugegeben und zum Rückfluß erhitzt. Dann wird eine Lösung von 109,9 g Diphenylmethylaminhydro-chlorid in 250 g demin. Wasser zugetropft. Es wird 2 h nachgerührt, abgekühlt, der Feststoff abfiltriert, mit Aceton gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 132 g Diphenyl-methylaminphosphinsäure (87 %).

Beispiel 8

- 30 132 g Diphenylmethylaminophosphinsäure (hergestellt nach Beispiel 7) werden mit 715 g 20 %iger Schwefelsäure versetzt und 2 h am Rückfluß gekocht. Dann wird zur Trockene eingedampft, zweimal mit 100 g Di-isopropylether gewaschen und noch einmal eingedampft. Es wird mit Ethanol aufgenommen und mit

Propylenoxid versetzt. Der ausfallende Feststoff wird abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und getrocknet. In 87 %iger Ausbeute werden 56 g (1-Amino-1-methyl)-methyl-ethylphosphinsäure erhalten.

5 Beispiel 9

In einem Einliter-Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler, KPG-Kühler und Tropftrichter wird unter Stickstoff eine Lösung von 49,3 g Ethylphosphonigsäure (96,3 %) (hergestellt nach Beispiel 1) in 125 g Wasser zu einer am Rückfluss kochenden Lösung von 91,6 g Diphenylmethylamin, 22,0 g Paraldehyd (Acetaldehyd-Trimer) und 25 g 98 %ige Schwefelsäure in 250 g demin. Wasser zugetropft. Es wird 2 h nachgerührt, abgekühlt, der Feststoff abfiltriert, mit Aceton gewaschen und getrocknet. Entsprechend einer Ausbeute von 82 % werden 125 g Diphenylmethylaminphosphinsäure erhalten.

15 Beispiel 10

405,5 g Ethyl-hydroxymethylphosphinsäure (hergestellt nach Beispiel 1) werden mit 1115 g Butanol versetzt und durch Kochen bei Normaldruck mit einem Wasserabscheider das Kondensationswasser entfernt. Nach beendeter Veresterung wird das Butanol im Vakuum abgetrennt und der Rückstand im Vakuum über eine Vigreux-Kolonnen destilliert. In 79 %-iger Ausbeute werden 392 g Ethyl-hydroxymethylphosphinsäure-n-butylester erhalten.

Beispiel 11

Wie in Beispiel 1 wird im ersten Schritt Ethylphosphonigsäure hergestellt. Durch Zusatz von Butanol wird daraus analog zu in Beispiel 10 Ethylphosphonigsäure-n-Butylester hergestellt. In einem zweiten Schritt werden unter Rühren und Kühlen auf maximal 60 °C 37,5 g Ethylphosphonigsäure-n-Butylester und 10,8 g Vinylacetat vorgelegt und eine Lösung von 0,6 g Natriumbutoxid in 20 g Butanol zugegeben. Die Reaktionslösung wird im Vakuum (0,5 mmHg) destilliert und es werden 23 g Ethyl-(1-Hydroxyethylacetat)-phosphinsäure-n-butylester ($C_2H_5-P(O)(O-n-C_4H_9)-CH(O-COCH_3)-CH_3$) erhalten. Dieser wird mit 9,9 g konz. Schwefelsäure und 6,7 g demineralisiertes Wasser in 100 g Methanol umgesetzt und 17,2 g Ethyl-(1-Hydroxyethyl)phosphinsäure-n-butylester erhalten.

Beispiel 12

1.000 g Dimethylterephthalat und 800 g Ethylenglycol werden in einem Autoklav zusammen mit 230 mg Mangan(II)acetattetrahydrat auf bis zu 220 °C erhitzt und
5 das entstehende Methanol abdestilliert. Dann werden 72 g eines nach Beispiel 4 erhaltenen Glycolesters sowie 400 mg Antimontrioxid und 400 mg Phosphorsäure zugegeben und zunächst bei 1 Torr Druck auf 250 °C erhitzt, dann bei 0,2 Torr Druck auf 275 °C. Es wird eine flammgeschützte Polyesterformmasse mit ca 1% P-Gehalt erhalten, die eine V-0-Klassifikation aufweist.

10

Beispiel 13

Der Ester aus Beispiel 10 wird in einem 1 l-Doppelmantel-Rührreaktor mit 3 g Dibutyl-zinnlaurat (Katalysator) versetzt und auf 180 °C erhitzt. Innerhalb von 14 h wird der Druck auf 1 mmHg abgesenkt. Das erhaltene Produkt (231 g) ist ein unter
15 Butanolaustritt entstandenes internes Homooligomer der Ethylhydroxymethylphosphinsäure und besitzt einen P-Gehalt von 29,2 % (th 29,2 %). In einem 1 l-Autoklav werden 200 g des so erhaltenen Homooligomers mit 450 g PET-Chips (Polyclear 1101, Firma KoSa) bei 290 °C und 100 mmHg unter Rühren 0,5 h lang verschmolzen. Danach wird gekühlt. Das
20 erhaltene flammgeschützte Polymer besitzt einen P-Gehalt von 9 %, wird zu UL-Prüfkörper verarbeitet und zeigt eine V-0-Klassifikation.

Beispiel 14

In einem Doppelwellencompounder wurden 8.960 g eines nicht flammgeschützten
25 PBT-Granulates mit 1.040 g eines Oligomers nach Beispiel 13 bei 275 °C zu flammgeschütztem PBT-Granulat compoundiert. Das Granulat hatte einen P-Gehalt von 3,0 % und zeigt eine V-0-Klassifikation.

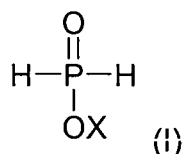
| Bsp. | R-P(=O) (OX)-H [g] | Lösemittel | | C=X-Verbindung | | Komponente 2 | | Produkt [g] |
|------|--------------------------|--------------------|----------------|----------------|------|-------------------------|-------|----------------|
| | | Typ | [g] | Typ | [g] | Typ | [g] | |
| 1 | 147,2 | Wasser | 147,2 | Formaldehyd | 47,6 | - | - | 189,5 |
| 2 | 14,6 | Wasser/ Ethanol | 21,2/ 207,3 | Benzaldehyd | 35,0 | - | - | - |
| 3 | 48,8 | Wasser | 43,0 | Acetaldehyd | 26,4 | - | - | - |
| 4 | 100,1 | Wasser | 100,1 | Formaldehyd | 34,0 | Ethylenoxid | 88,7 | 229,5 |
| 5 | 100,1 | Wasser | 105,5 | Formaldehyd | 44,0 | Diethylamin | 233,4 | - |
| 7 | 48,8 | Wasser | 375,0 | Acetaldehyd | 22,0 | Diphenyl- methylamin | 91,6 | 132,0 |
| 9 | 48,8 | Wasser | 375,0 | Acetaldehyd | 22,0 | Diphenyl- methylamin | 91,6 | 125,0 |
| 11 | 37,5 | Butanol | 20,0 | Vinylacetat | 10,8 | - | - | 23,0 |

Patentansprüche

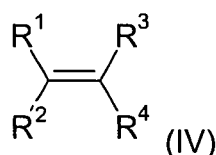
1. Verfahren zur Herstellung von monofunktionalisierten

Dialkylphosphinsäuren, -estern und -salzen, dadurch gekennzeichnet, dass man

5 a) eine Phosphinsäurequelle (I)

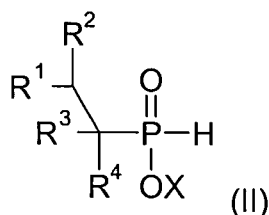


mit Olefinen (IV)



in Gegenwart eines Katalysators A zu einer Alkylphosphonigsäure, deren Salz

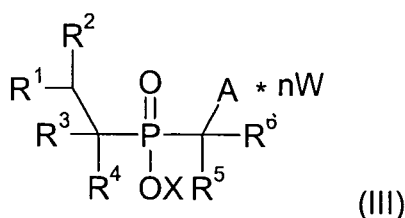
10 oder Ester (II)



umsetzt,

b) die so entstandene Alkylphosphonigsäure, deren Salz oder Ester (II) mit Verbindungen, die C=C-, C=O- oder C=N-Doppelbindungen enthalten, zu

15 Verbindungen (III) des Typs



umsetzt, wobei R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , gleich oder verschieden sind und

unabhängig voneinander H, C_1 - C_{18} -Alkyl, C_6 - C_{18} -Aryl, C_6 - C_{18} -Aralkyl, C_6 - C_{18} -Alkyl-Aryl, CN, CHO, $\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN}$, $\text{CH}(\text{OH})\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, 9-Anthracen,

20 2-Pyrrolidon, $(\text{CH}_2)_m\text{OH}$, $(\text{CH}_2)_m\text{NH}_2$, $(\text{CH}_2)_m\text{NCS}$, $(\text{CH}_2)_m\text{NC}(\text{S})\text{NH}_2$, $(\text{CH}_2)_m\text{SH}$, $(\text{CH}_2)_m\text{S}$ -2-thiazolin, $(\text{CH}_2)_m\text{SiMe}_3$, $\text{CHR}^7(\text{CH}_2)_m\text{CH}_3$, $\text{C}(\text{O})\text{R}^7$, $(\text{CH}_2)_m\text{C}(\text{O})\text{R}^7$, $\text{CH}=\text{CHR}^7$, $\text{R}^5\text{R}^6\text{C}=\text{CHR}^7$ und/oder $\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{R}^7$ bedeuten und wobei R^7 für H, C_1 - C_8 -Alkyl oder C_6 - C_{18} -Aryl steht und m eine ganze Zahl von 0 bis 10 bedeutet

und X für H, 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 und/oder (CH₂)_kN[(CH₂)_kH]₂ steht, wobei k eine ganze Zahl von 0 bis 10 bedeutet und/oder für Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Zn, Ce, Bi, Sr, Mn, Cu, Ni, Li, Na, K, H und/oder eine protonierte Stickstoffbase steht und wobei A OH, NH₂, NHR, NR² oder O-CO-R⁸ bedeutet und R⁸ die gleiche Bedeutung wie R¹ bis R⁶ hat und W für eine Mineralsäure, Carbonsäure, Lewissäure oder organische Säure steht, wobei n für eine ganze oder gebrochene Zahl von 0 bis 4 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.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man im Schritt b) die so entstandene Alkylphosphonigsäure, deren Salz oder Ester (II) zunächst mit Verbindungen, die C=C-, C=O- oder C=N-Doppelbindungen enthalten und nachfolgend mit NHR₂, NH₂R, NH₃ oder deren Salze umsetzt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man im Schritt b) die so entstandene Alkylphosphonigsäure, deren Salz oder Ester (II) gleichzeitig mit Verbindungen, die C=C-, C=O- oder C=N-Doppelbindungen enthalten und mit NHR₂, NH₂R, NH₃ oder deren Salze umsetzt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man aus Verbindungen der Formel (III), wenn A O-CO-R⁸ bedeutet, in Gegenwart eines Katalysators B die Gruppierung R⁸CO₂Y abspaltet.

30

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die nach Schritt b) erhaltene mono-funktionalisierte Dialkylphosphinsäure, deren Salz oder Ester (III) anschließend in einem Schritt c)

mit Metallverbindungen von Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Zn, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K und/oder einer protonierte Stickstoffbase zu den entsprechenden monofunktionalisierten Dialkylphosphinsäuresalzen (III) dieser Metalle und/oder einer Stickstoffverbindung umgesetzt.

5

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man die nach Schritt a) erhaltene Alkylphosphonigsäure, deren Salz oder Ester (II) und/oder die nach Schritt b) erhaltene monofunktionalisierte Dialkylphosphinsäure, deren Salz oder Ester (III) und/oder die jeweils resultierende Reaktionslösung davon mit einem Alkylenoxid oder einem Alkohol M-OH und/oder M'-OH verestert, und der jeweils entstandene Alkylphosphonigsäureester (II) und/oder monofunktionalisierte Dialkylphosphinsäureester (III) den weiteren Reaktionsschritten b) oder c) unterwirft.

15

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

20

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁸ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander H, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, tert. Butyl und/oder Phenyl bedeuten.

25

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass X H, Ca, Mg, Al, Zn, Ti, Fe, Ce, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, tert. Butyl, Phenyl, Ethylenglykol, Propylglykol, Butylglykol, Pentylglykol, Hexylglykol, Allyl und/oder Glycerin bedeutet.

30

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Übergangsmetallen und/oder

Übergangsmetallverbindungen um solche aus der siebten und achten Nebengruppe handelt.

11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Übergangsmetallen und/oder Übergangsmetallverbindungen um Rhodium, Nickel, Palladium, Platin und/oder Ruthenium handelt.

12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass W Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Phosphonsäure, Phosphinsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Milchsäure, Palmsäure, Stearinsäure, Malonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Ascorbinsäure, Trimethylboran, Triethylboran, Tributylboran oder Triphenylboran bedeutet.

13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass es bei dem Alkohol der allgemeinen Formel M-OH um lineare oder verzweigte, gesättigte und ungesättigte, einwertige organische 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.

14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass es bei dem Katalysator B um Metalle, Metallhydride, Metallhydroxide und/oder Metallalkoholate handelt.

15. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass es bei dem Katalysator B um Lithium, Lithiumhydrid, Lithiumaluminium-hydrid, Methyllithium, Butyllithium, tert-Butyllithium, Lithiumdiisopropylamid, Natrium, Natriumhydrid, Natriumborhydrid, Natriumhydroxid, Natriummethanolat, Natriummethanolat oder Natriumbutylat, Kaliumhydroxid, Kaliummethanolat, Kaliummethanolat oder Kaliumbutylat handelt.

16. Verwendung von von mono-funktionalisierten Dialkylphosphinsäuren, -estern und -salzen, hergestellt nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, als Zwischenprodukt für weitere Synthesen, als Binder, als Vernetzer bzw.
- 5 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 Mineralöi-Additiv, als Korrosionsschutzmittel, in Wasch- und Reinigungsmittelanwendungen, in Elektronikanwendungen, als
- 10 Polymerisationskatalysator für Polyester, als copolykondensierbares Flammenschutzmittel für Polyester- und Polyamidfasern, als Polyester Masterbatch, als Hitze-, Lichtstabilisator für Polymere, als Zwischenprodukte für Angiotensin-umwandelnde Enzyminhibitoren, als Alanylaminopeptidase-Inhibitoren zur funktionalen Zellbeeinflussung und Behandlung immunologischer, entzündlicher,
- 15 neuronaler und anderer Erkrankungen oder als Zwischenprodukt zu deren Herstellung, als Dipeptidylpeptidase IV Inhibitor oder als Zwischenprodukt zu deren Herstellung, als Inhibitors von Epoxidhydrolase für die Behandlung von Bluthochdruck oder als Zwischenprodukt zu deren Herstellung, zur Faservorbehandlung und Faseroberflächenmodifizierung
- 20
17. Verwendung von mono-funktionalisierten Dialkylphosphinsäuren, -salzen und -estern, die nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15 hergestellt wurden, als Flammenschutzmittel, insbesondere Flammenschutzmittel für Klarlacke und Intumeszenzbeschichtungen, Flammenschutzmittel für Holz und andere
- 25 cellulosehaltige Produkte, als reaktives und/oder nicht reaktives Flammenschutzmittel 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.
- 30
18. Flammgeschützte thermoplastische oder duroplastische Polymerformmasse, enthaltend 0,5 bis 45 Gew.-% mono-funktionalisierte Dialkylphosphinsäuren, -salze oder -ester, die nach einem oder mehreren der

Ansprüche 1 bis 15 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

19. Flammgeschützte thermoplastische oder duroplastische Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und Fasern, enthaltend 0,5 bis 45 Gew.-% monofunktionalisierte Dialkylphosphinsäuren, -salze oder -ester, die nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15 hergestellt wurden, 0,5 bis 99 Gew.-%

10 thermoplastisches oder duroplastisches Polymer oder Mischungen derselben, 0 bis 55 Gew.-% Additive und 0 bis 55 Gew.-% Füllstoff bzw.

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/007144

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07F9/30 C07F9/48 C08K5/53 C09K21/12

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07F C08K C09K

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

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

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y | MONTCHAMP J L: "Recent advances in phosphorus-carbon bond formation: synthesis of H-phosphinic acid derivatives from hypophosphorous compounds" JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, vol. 690, no. 10, 16 May 2005 (2005-05-16), pages 2388-2406, XP004877374, ISSN: 0022-328X | 1-4,6-15 |
| A | Scheme 10; page 2400 - page 2402; tables 3,4 ----- -/- | 5 |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 March 2010

Date of mailing of the international search report

26/03/2010

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Richter, Herbert

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/007144

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| Y | SYLVINE DEPRÈLE ET AL: "Palladium-Catalyzed Hydrophosphinylation of Alkenes and Alkynes" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC. US, vol. 124, no. 32, 1 January 2002 (2002-01-01), page 9387, XP002500862 ISSN: 0002-7863 | 1-4,6-15 |
| A | tables 1,2 | 5 |
| Y | KARLA BRAVO-ALTAMIRANO ET AL: "A NOVEL APPROACH TO PHOSPHONIC ACIDS FROM HYPOPHOSPHOROUS ACID" TETRAHEDRON LETTERS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 48, no. 33, 23 June 2007 (2007-06-23) , pages 5755-5759, XP0022163552 ISSN: 0040-4039 | 1-4,6-15 |
| A | Scheme 1; page 5756; table 1; compounds 1, 3 | 5 |
| Y | SYLVINE DEPRÈLE ET AL: "Environmentally Benign Synthesis of H-Phosphinic Acids Using a Water-Tolerant, Recyclable Polymer-Supported Catalyst" ORGANIC LETTERS, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, vol. 6, no. 21, 1 January 2004 (2004-01-01), pages 3805-3808, XP002500861 ISSN: 1523-7060 [retrieved on 2004-09-18] | 1-4,6-15 |
| A | Scheme 1 tables 1,2 | 5 |
| Y | PATRICE RIBIÈRE ET AL: "NiCl ₂ -Catalyzed Hydrophosphinylation" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, EASTON.; US, vol. 70, no. 10, 1 January 2005 (2005-01-01), pages 4064-4072, XP002530191 ISSN: 0022-3263 | 1-4,6-15 |
| A | Reaktionsgleichung 1; page 4064 - page 4064; table 2 | 5 |
| | ----- -/-- | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/007144

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y | PAVEL REZANKA ET AL: "Synthesis of a Bifunctional Monophosphinate DOTA Derivative Having a Free Carboxylate Group in the Phosphorus Side Chain" SYNTHESIS, GEORG THIEME VERLAG, STUTTGART, DE, no. 9, 1 September 2008 (2008-09-01), pages 1431-1435, XP009126087 ISSN: 0039-7881 | 1-4,6-15 |
| A | Scheme 1, 2; page 1432 - page 1434 Scheme 3; page 1433 - page 1434 | 5 |
| Y | WO 02/100871 A1 (ASTRAZENECA AB [SE]; AMIN KOSRAT [SE]; ELEBRING THOMAS [SE]; GUZZO PET) 19 December 2002 (2002-12-19) Scheme 3, 5; pages 8,12 - page 15; compound VIII | 1-4,6-15 |
| Y | DATABASE BEILSTEIN [Online] BEILSTEIN INSTITUTE FOR ORGANIC CHEMISTRY, FRANKFURT-MAIN, DE; 1962, XP002557780 Database accession no. Reaction ID 938840 the whole document & PUDOVIK, A. N. ET AL.: J. GEN CHEM. USSR, vol. 32, 1962, pages 460-463, | 1-4,6-15 |
| Y | DIEL P J ET AL: "ORGANISCHE PHOSPHORVERBINDUNGEN 84. HERSTELLUNG, EIGENSCHAFTEN UND BIOLOGISCHE WIRKUNG VON HYDRAZINO-METHYL-PHOSPHON- UND PHOSPHINSAEUREN UND DERIVATEN" PHOSPHORUS AND SULFUR AND THE RELATED ELEMENTS, GORDON AND BREACH - HARWOOD ACADEMIC, CH, vol. 36, 1 January 1988 (1988-01-01), pages 85-98, XP001105809 ISSN: 0308-664X page 86 - page 87; compounds 3a-g | 1-4,6-15 |
| Y | US 5 013 863 A (BAYLIS ERIC K [GB] ET AL) 7 May 1991 (1991-05-07) | 1-4,6-15 |
| A | examples 67,79 | 5 |
| A | SASSE K ED - SASSE K: "Houben -Weyl Methoden der Organischen Chemie" 1 January 1963 (1963-01-01), ORGANISCHE PHOSPHOR-VERBINDUNGEN; [METHODEN DER ORGANISCHEN CHEMIE], STUTTGART, G. THIEME VERLAG, DE , XP002557781 , pages 228-229 Endprodukt der Reaktion in Zeile 10; page 229, line 7 - line 10 | 1-15 |
| | ----- -/-- | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/007144

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X | EP 1 905 776 A1 (CLARIANT INT LTD [CH]) 2 April 2008 (2008-04-02) paragraph [0076] - paragraph [0081]; claims 12,15; example 4 claims 13,14 | 16-19 |
| X | ----- FROESTL W ET AL: "PHOSPHINIC ACID ANALOGUES OF GABA. 2. SELECTIVE, ORALLY ACTIVE GABAB ANTAGONISTS" JOURNAL OF MEDICINAL CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, US, vol. 38, no. 17, 1 January 1995 (1995-01-01), pages 3313-3331, XP000999491 ISSN: 0022-2623 table 2; compound 53 | 16 |
| X | ----- PIOTR MAJEWSKI: "A New Method for the Preparation of Bis(1-hydroxyalkyl)-phosphinic Acids" SYNTHESIS,, vol. 6, 1 January 1987 (1987-01-01), pages 555-557, XP002558292 page 556; table 2; compound 6f page 555, paragraph 2 | 16 |
| X | ----- KIELBASINSKI P ET AL: "Enzymatic reactions in ionic liquids: lipase-catalysed kinetic resolution of racemic, P-chiral hydroxymethanephosphinates and hydroxymethylphosphine oxides" TETRAHEDRON ASYMMETRY, PERGAMON PRESS LTD, OXFORD, GB, vol. 13, no. 7, 2 May 2002 (2002-05-02), pages 735-738, XP004354866 ISSN: 0957-4166 entry 3 ,table 1; compound 2d Reaktionsgleichung (2) ; page 736, column 2 | 16 |
| X | ----- MAIER L: "ORGANIC PHOSPHORUS COMPOUNDS 91.1 SYNTHESIS AND PROPERTIES OF 1-AMINO-2-ARYLETHYLPHOSPHONIC AND -PHOSPHINIC ACIDS AS WELL AS PHOSPHINE OXIDES" PHOSPHORUS, SULFUR AND SILICON AND THE RELATED ELEMENTS, GORDON AND BREACH SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, GB, vol. 53, no. 1/04, 1 January 1990 (1990-01-01), pages 43-67, XP000671624 ISSN: 1042-6507 pages 55,58; tables VIII, IX | 16 |
| | ----- -/- | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/007144

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X | US 2002/187977 A1 (PEARLMAN RODNEY [CA] ET AL) 12 December 2002 (2002-12-12) paragraphs [0123], [0128]; claim 20 ----- | 16 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/007144

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|-------------------------------|
| WO 02100871 | A1 | 19-12-2002 | NONE |
| US 5013863 | A | 07-05-1991 | AT 105840 T 15-06-1994 |
| | | AU 2654488 A 08-06-1989 | |
| | | CA 1337352 C 17-10-1995 | |
| | | DD 283630 A5 17-10-1990 | |
| | | DE 3889638 D1 23-06-1994 | |
| | | DE 3889638 T2 15-09-1994 | |
| | | DK 673588 A 05-06-1989 | |
| | | EP 0319479 A2 07-06-1989 | |
| | | EP 0319482 A2 07-06-1989 | |
| | | ES 2054869 T3 16-08-1994 | |
| | | FI 885623 A 05-06-1989 | |
| | | HU 48897 A2 28-07-1989 | |
| | | IE 63607 B1 17-05-1995 | |
| | | JP 1301687 A 05-12-1989 | |
| | | JP 2716761 B2 18-02-1998 | |
| | | MX 14033 A 28-02-1994 | |
| | | NO 885361 A 05-06-1989 | |
| | | NZ 227182 A 26-03-1991 | |
| | | PT 89134 A 29-12-1989 | |
| | | US 5051524 A 24-09-1991 | |
| | | US 5064819 A 12-11-1991 | |
| | | YU 218788 A1 31-12-1990 | |
| | | ZA 8809015 A 30-08-1989 | |
| EP 1905776 | A1 | 02-04-2008 | DE 102006045814 A1 03-04-2008 |
| | | | JP 2008081502 A 10-04-2008 |
| | | | US 2008214708 A1 04-09-2008 |
| US 2002187977 | A1 | 12-12-2002 | US 2005222093 A1 06-10-2005 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/007144

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C07F9/30 C07F9/48 C08K5/53 C09K21/12

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C07F C08K C09K

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

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

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| Y | MONTCHAMP J L: "Recent advances in phosphorus-carbon bond formation: synthesis of H-phosphinic acid derivatives from hypophosphorous compounds" JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, Bd. 690, Nr. 10, 16. Mai 2005 (2005-05-16), Seiten 2388-2406, XP004877374, ISSN: 0022-328X | 1-4,6-15 |
| A | Scheme 10; Seite 2400 - Seite 2402; Tabellen 3,4 ----- -/-- | 5 |

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

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. März 2010

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

26/03/2010

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Richter, Herbert

| C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
|---|--|--------------------|
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| Y | SYLVINE DEPRÈLE ET AL: "Palladium-Catalyzed Hydrophosphinylation of Alkenes and Alkynes" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC. US, Bd. 124, Nr. 32, 1. Januar 2002 (2002-01-01), Seite 9387, XP002500862 ISSN: 0002-7863 | 1-4,6-15 |
| A | Tabellen 1,2 | 5 |
| Y | KARLA BRAVO-ALTAMIRANO ET AL: "A NOVEL APPROACH TO PHOSPHONIC ACIDS FROM HYPOPHOSPHOROUS ACID" TETRAHEDRON LETTERS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, Bd. 48, Nr. 33, 23. Juni 2007 (2007-06-23), Seiten 5755-5759, XP0022163552 ISSN: 0040-4039 | 1-4,6-15 |
| A | Scheme 1; Seite 5756; Tabelle 1; Verbindungen 1, 3 | 5 |
| Y | SYLVINE DEPRÈLE ET AL: "Environmentally Benign Synthesis of H-Phosphinic Acids Using a Water-Tolerant, Recyclable Polymer-Supported Catalyst" ORGANIC LETTERS, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, Bd. 6, Nr. 21, 1. Januar 2004 (2004-01-01), Seiten 3805-3808, XP002500861 ISSN: 1523-7060 [gefunden am 2004-09-18] | 1-4,6-15 |
| A | Scheme 1 Tabellen 1,2 | 5 |
| Y | PATRICE RIBIÈRE ET AL: "NiCl ₂ -Catalyzed Hydrophosphinylation" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, EASTON.; US, Bd. 70, Nr. 10, 1. Januar 2005 (2005-01-01), Seiten 4064-4072, XP002530191 ISSN: 0022-3263 | 1-4,6-15 |
| A | Reaktionsgleichung 1; Seite 4064 - Seite 4064; Tabelle 2 | 5 |
| | ----- -/-- | |

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| Y | PAVEL REZANKA ET AL: "Synthesis of a Bifunctional Monophosphinate DOTA Derivative Having a Free Carboxylate Group in the Phosphorus Side Chain" SYNTHESIS, GEORG THIEME VERLAG, STUTTGART, DE, Nr. 9, 1. September 2008 (2008-09-01), Seiten 1431-1435, XP009126087 ISSN: 0039-7881 | 1-4,6-15 |
| A | Scheme 1, 2; Seite 1432 - Seite 1434 Scheme 3; Seite 1433 - Seite 1434 | 5 |
| Y | WO 02/100871 A1 (ASTRAZENECA AB [SE]; AMIN KOSRAT [SE]; ELEBRING THOMAS [SE]; GUZZO PET) 19. Dezember 2002 (2002-12-19) Scheme 3, 5; Seiten 8,12 - Seite 15; Verbindung VIII | 1-4,6-15 |
| Y | DATABASE BEILSTEIN [Online] BEILSTEIN INSTITUTE FOR ORGANIC CHEMISTRY, FRANKFURT-MAIN, DE; 1962, XP002557780 Database accession no. Reaction ID 938840 das ganze Dokument & PUDOVIK, A. N. ET AL.: J. GEN CHEM. USSR, Bd. 32, 1962, Seiten 460-463, | 1-4,6-15 |
| Y | DIEL P J ET AL: "ORGANISCHE PHOSPHORVERBINDUNGEN 84. HERSTELLUNG, EIGENSCHAFTEN UND BIOLOGISCHE WIRKUNG VON HYDRAZINO-METHYL-PHOSPHON- UND PHOSPHINSAEUREN UND DERIVATEN" PHOSPHORUS AND SULFUR AND THE RELATED ELEMENTS, GORDON AND BREACH - HARWOOD ACADEMIC, CH, Bd. 36, 1. Januar 1988 (1988-01-01), Seiten 85-98, XP001105809 ISSN: 0308-664X Seite 86 - Seite 87; Verbindungen 3a-g | 1-4,6-15 |
| Y | US 5 013 863 A (BAYLIS ERIC K [GB] ET AL) 7. Mai 1991 (1991-05-07) | 1-4,6-15 |
| A | Beispiele 67,79 | 5 |
| A | SASSE K ED - SASSE K: "Houben -Weyl Methoden der Organischen Chemie" 1. Januar 1963 (1963-01-01), ORGANISCHE PHOSPHOR-VERBINDUNGEN; [METHODEN DER ORGANISCHEN CHEMIE], STUTTGART, G. THIEME VERLAG, DE , XP002557781 , Seiten 228-229 Endprodukt der Reaktion in Zeile 10; Seite 229, Zeile 7 - Zeile 10 | 1-15 |
| | ----- -/-- | |

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X | EP 1 905 776 A1 (CLARIANT INT LTD [CH]) 2. April 2008 (2008-04-02) Absatz [0076] – Absatz [0081]; Ansprüche 12,15; Beispiel 4 Ansprüche 13,14 ----- | 16-19 |
| X | FROESTL W ET AL: "PHOSPHINIC ACID ANALOGUES OF GABA. 2. SELECTIVE, ORALLY ACTIVE GABAB ANTAGONISTS" JOURNAL OF MEDICINAL CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, US, Bd. 38, Nr. 17, 1. Januar 1995 (1995-01-01), Seiten 3313-3331, XP000999491 ISSN: 0022-2623 Tabelle 2; Verbindung 53 ----- | 16 |
| X | PIOTR MAJEWSKI: "A New Method for the Preparation of Bis(1-hydroxyalkyl)-phosphinic Acids" SYNTHESIS,, Bd. 6, 1. Januar 1987 (1987-01-01), Seiten 555-557, XP002558292 Seite 556; Tabelle 2; Verbindung 6f Seite 555, Absatz 2 ----- | 16 |
| X | KIELBASINSKI P ET AL: "Enzymatic reactions in ionic liquids: lipase-catalysed kinetic resolution of racemic, P-chiral hydroxymethanephosphinates and hydroxymethylphosphine oxides" TETRAHEDRON ASYMMETRY, PERGAMON PRESS LTD, OXFORD, GB, Bd. 13, Nr. 7, 2. Mai 2002 (2002-05-02), Seiten 735-738, XP004354866 ISSN: 0957-4166 entry 3 ,Tabelle 1; Verbindung 2d Reaktionsgleichung (2) ; Seite 736, Spalte 2 ----- | 16 |
| X | MAIER L: "ORGANIC PHOSPHORUS COMPOUNDS 91.1 SYNTHESIS AND PROPERTIES OF 1-AMINO-2-ARYLETHYLPHOSPHONIC AND -PHOSPHINIC ACIDS AS WELL AS PHOSPHINE OXIDES" PHOSPHORUS, SULFUR AND SILICON AND THE RELATED ELEMENTS, GORDON AND BREACH SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, GB, Bd. 53, Nr. 1/04, 1. Januar 1990 (1990-01-01), Seiten 43-67, XP000671624 ISSN: 1042-6507 Seiten 55,58; Tabellen VIII, IX ----- -/-- | 16 |

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X | US 2002/187977 A1 (PEARLMAN RODNEY [CA] ET AL) 12. Dezember 2002 (2002-12-12) Absätze [0123], [0128]; Anspruch 20 ----- | 16 |

Fortsetzung von Feld II.2

Ansprüche Nr.: 1-19(alle teilweise)

Der Anspruch 1 bezieht sich auf eine extrem großen Anzahl von möglichen Verfahren zur Herstellung der Verbindung (III). Stützung und Offenbarung im Sinne von Artikel 6 und 5 PCT kann jedoch nur für einen sehr kleinen Teil der beanspruchten Mittel/Verbindungen/Produkte/Verfahren der Ansprüche 1-19 gefunden werden. Darüberhinaus sind Definitionen von A unklar, siehe Punkt VIII.3. des schriftlichen Bescheids. Die Verletzung der einschlägigen Erfordernisse ist so schwerwiegend, dass sie bei der Bestimmung des Recherchenumfangs berücksichtigt wurde (PCT Richtlinien 9.19 und 9.23). Die Recherche der Ansprüche 1-19 wurde aus diesem Grund nicht vollständig durchgeführt für die Bedeutungen A = NH₂, NHR und NR₂. Schon bei der Recherche der Bedeutung A = NH₂ und gleichzeitig R₁-R₆ = H wurden so viele Dokumente gefunden, daß deren Nennung den Rahmen eines Recherchenberichts sprengen würde. Diese in der Datenbank "Beilstein" gefundenen Dokumente können wegen ihrer großen Zahl nicht im Recherchenbericht genannt werden. Weil dem vorliegenden Bescheid aber nur im Recherchenbericht genannte Dokumente beigelegt werden dürfen, gibt es seit Einführung dieser Art von Bescheiden keine Möglichkeit der Übermittlung von derartigen Dokumenten. Eine Übersendung dieser Beilstein Dokumente an den Anmelder zu einem späteren Zeitpunkt oder auf Anfrage ist jedoch weiterhin möglich.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, dass Patentansprüche auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, dass die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, dass der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäss Kapitel II PCT neue Patentansprüche vorlegt. Nach Eintritt in die regionale Phase vor dem EPA kann jedoch im Zuge der Prüfung eine weitere Recherche durchgeführt werden (Vgl. EPA-Richtlinien C-VI, 8.2), sollten die Mängel behoben sein, die zu der Erklärung gemäss Art. 17 (2) PCT geführt haben.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/007144

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

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

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

2. ☒ Ansprüche Nr. 1-19(alle teilweise)
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, dass eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
siehe BEIBLATT PCT/ISA/210

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

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

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

siehe Zusatzblatt

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

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

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

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

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

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

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1-15

Verfahren zur Herstellung von mono-funktionalisierten
Dialkylphosphinsäuren, deren Salze und Ester

2. Ansprüche: 16-19

Verwendung von mono-funktionalisierten
Dialkylphosphinsäuren, deren Salze und Ester

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/007144

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|--|----|-------------------------------|-----------------------------------|-----------------|-------------------------------|
| WO 02100871 | A1 | 19-12-2002 | KEINE | | |
| US 5013863 | A | 07-05-1991 | AT | 105840 T | 15-06-1994 |
| | | | AU | 2654488 A | 08-06-1989 |
| | | | CA | 1337352 C | 17-10-1995 |
| | | | DD | 283630 A5 | 17-10-1990 |
| | | | DE | 3889638 D1 | 23-06-1994 |
| | | | DE | 3889638 T2 | 15-09-1994 |
| | | | DK | 673588 A | 05-06-1989 |
| | | | EP | 0319479 A2 | 07-06-1989 |
| | | | EP | 0319482 A2 | 07-06-1989 |
| | | | ES | 2054869 T3 | 16-08-1994 |
| | | | FI | 885623 A | 05-06-1989 |
| | | | HU | 48897 A2 | 28-07-1989 |
| | | | IE | 63607 B1 | 17-05-1995 |
| | | | JP | 1301687 A | 05-12-1989 |
| | | | JP | 2716761 B2 | 18-02-1998 |
| | | | MX | 14033 A | 28-02-1994 |
| | | | NO | 885361 A | 05-06-1989 |
| | | | NZ | 227182 A | 26-03-1991 |
| | | | PT | 89134 A | 29-12-1989 |
| | | | US | 5051524 A | 24-09-1991 |
| | | | US | 5064819 A | 12-11-1991 |
| | | | YU | 218788 A1 | 31-12-1990 |
| | | | ZA | 8809015 A | 30-08-1989 |
| EP 1905776 | A1 | 02-04-2008 | DE | 102006045814 A1 | 03-04-2008 |
| | | | JP | 2008081502 A | 10-04-2008 |
| | | | US | 2008214708 A1 | 04-09-2008 |
| US 2002187977 | A1 | 12-12-2002 | US | 2005222093 A1 | 06-10-2005 |