

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C07F 9/30 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 98811626. X

[45] 授权公告日 2006 年 11 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 1284787C

[22] 申请日 1998.11.17 [21] 申请号 98811626. X

[30] 优先权

[32] 1997.11.28 [33] DE [31] 19752735.3

[32] 1998.11.10 [33] DE [31] 19851729.7

[86] 国际申请 PCT/EP1998/007350 1998.11.17

[87] 国际公布 WO1999/028327 德 1999.6.10

[85] 进入国家阶段日期 2000.5.26

[71] 专利权人 科莱恩产品（德国）有限公司

地址 德国法兰克福

[72] 发明人 N·威夫林 H-P·施米茨

G·科尔布

审查员 张 锐

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 吴亦华

权利要求书 2 页 说明书 8 页

[54] 发明名称

制备二烷基次膦酸的盐的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种制备二烷基次膦酸的盐的方法，其特征在于：a) 在游离基引发剂的存在下，将烷基亚膦酸和/或次磷酸和/或其碱金属盐与烯烃进行反应，生成二烷基次膦酸和/或其碱金属盐，然后 b) 将 a) 中所得的所述二烷基次膦酸和/或其碱金属盐与 Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Zn、Fe、Zr、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na 和/或 K 的金属化合物进行反应，生成所述金属的二烷基次膦酸盐。本发明还涉及通过本发明方法得到的所述二烷基次膦酸金属盐在生产阻燃剂中的应用。

1. 一种制备二烷基次膦酸的盐的方法，包括：

a) 在使用偶氮化合物作为游离基引发剂的存在下，将烷基亚膦酸和/或次膦酸和/或其碱金属盐与烯烃进行反应，生成二烷基次膦酸和/或其碱金属盐，其中乙烯、正丙烯、异丙烯、正丁烯、异丁烯、正戊烯、异戊烯、正己烯和/或异己烯用作烯烃，然后

b) 将 a) 中所得的所述二烷基次膦酸和/或其碱金属盐与 Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Zn、Fe、Zr、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na 和/或 K 的金属化合物进行反应，生成所述金属的二烷基次膦酸盐。

2. 根据权利要求 1 所要求的方法，其中所述偶氮化合物为阳离子和/或非阳离子偶氮化合物。

3. 根据权利要求 2 所要求的方法，其中使用 2, 2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二盐酸化物或 2, 2'-偶氮二(N, N'-二亚甲基异丁脒)二盐酸化物作为阳离子偶氮化合物。

4. 根据权利要求 2 所要求的方法，其中使用偶氮二(异丁腈)、4, 4'-偶氮二(4-氰基戊酸)或 2, 2'-偶氮二(2-甲基丁腈)作为非阳离子偶氮化合物。

5. 根据权利要求 1 所要求的方法，其中所述金属化合物为金属氧化物、金属氢氧化物、金属氢氧化物氧化物、金属硫酸盐、金属乙酸盐、金属硝酸盐、金属氯化物和/或金属醇化物。

6. 根据权利要求 1 所要求的方法，其中所述金属化合物为氢氧化铝或硫酸铝。

7. 根据权利要求 1 所要求的方法，其中：

a) 在阳离子偶氮化合物游离基引发剂的存在下，将次膦酸的碱金属盐与烯烃反应形成碱金属二烷基次膦酸盐，其中乙烯、正丙烯、异丙烯、正丁烯、异丁烯、正戊烯、异戊烯、正己烯和/或异己烯用作烯烃，然后

b) 将 a) 中所得碱金属二烷基次膦酸盐与铝化合物进行反应，生成二

烷基次膦酸铝盐。

8. 根据权利要求1所要求的方法，其中按照步骤a)所得到的产物混合物无需进一步纯化就与金属化合物进行反应。

9. 根据权利要求1所要求的方法，其中将按照步骤a)所得到的产物混合物进行处理，然后仅将步骤a)所得的二烷基次膦酸和/或其碱金属盐与金属化合物进行反应。

10. 根据权利要求1所要求的方法，其中所述烷基亚膦酸和/或其碱金属盐为甲基亚膦酸或乙基亚膦酸和/或其碱金属盐。

11. 根据权利要求1所要求的方法，其中步骤a)的反应在40-130℃下进行。

12. 根据权利要求1所要求的方法，其中步骤a)的反应在70-110℃下进行。

13. 根据权利要求1所要求的方法，其中步骤b)的反应在20-150℃下进行。

14. 根据权利要求1所要求的方法，其中步骤b)的反应在80-120℃下进行。

15. 根据权利要求1所要求的方法，其中步骤a)和步骤b)的反应在乙酸介质中进行。

制备二烷基次膦酸的盐的方法

本发明涉及一种制备二烷基次膦酸的盐的方法、以及通过该方法制成的二烷基次膦酸盐的应用。

已知有机含磷酸的铝盐是阻燃剂。它们可通过各种方法制成。

EP-A-0299922 描述了一种通过将铝与磷酸、膦酸或其酯进行反应来制备磷酸酯和膦酸酯的铝盐的方法。

在 EP-A-0245207 所述方法中，将铝化合物与烷基膦酸二酯反应形成相应的铝盐。

按照 EP-A-0327496，在没有水的情况下，将氢氧化铝与烷基膦酸二酯在约 180℃ 下进行反应也能生成膦酸半酯的铝盐。

EP-A-0699708 描述了阻燃的聚酯模塑配混物，所述聚酯通过加入次膦酸或二次膦酸的钙盐或铝盐而具有阻燃性。上述盐通过将相应二烷基次膦酸与氢氧化钙或氢氧化铝进行反应而得到。

DE2447727 描述了包含次膦酸或二次膦酸的盐的低可燃性聚酰胺模塑配混物。

但上述方法的缺点在于，必须首先费力地制备出合适的有机磷化合物。在二烷基次膦酸时尤其如此，其铝盐在用作阻燃剂时效果最佳，对其同样描述了某些合成路径。

因此，DE2100779A1 描述了一种通过将具有 2-22 个碳原子的烯烃加成到烷基亚膦酸酯上来制备二烷基次膦酸烷基酯的方法。

迄今为止，还没有一种能够高产率生成均匀产物的经济的合成方法。

因此，本发明的目的是提供一种制备二烷基次膦酸的盐的方法，其中以特别简单且经济的方式制备出二烷基次膦酸和/或其碱金属盐、以及所需的最终产物，即某些金属的二烷基次膦酸盐。

该目的通过开头所述的那种方法而得以实现，该方法包括：

a) 在游离基引发剂的存在下, 将烷基亚膦酸和/或次磷酸和/或其碱金属盐与烯烃进行反应, 生成二烷基次膦酸和/或其碱金属盐, 然后

b) 将 a) 中所得的所述二烷基次膦酸和/或其碱金属盐与 Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Zn、Fe、Zr、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na 和/或 K 的金属化合物进行反应, 生成所述金属的二烷基次膦酸盐。

优选使用偶氮化合物作为游离基引发剂。

偶氮化合物优选为阳离子和/或非阳离子偶氮化合物。

优选使用 2, 2'-偶氮二(2-脞基丙烷)二盐酸化物或 2, 2'-偶氮二(N, N'-二亚甲基异丁脞)二盐酸化物作为阳离子偶氮化合物。

优选使用偶氮二(异丁脞)、4, 4'-偶氮二(4-氰基戊酸)或 2, 2'-偶氮二(2-甲基丁脞)作为非阳离子偶氮化合物。

优选使用无机过氧化物游离基引发剂和/或有机过氧化物游离基引发剂作为游离基引发剂。

优选使用过氧化氢、过二硫酸铵和/或过二硫酸钾作为无机过氧化物游离基引发剂。

优选使用过氧化二苯甲酰、二叔丁基过氧化物和/或过乙酸作为有机过氧化物游离基引发剂。

对合适游离基引发剂的广泛选择可例如, 参见 Houben-Weyl, 附卷 20, 章节 "Polymerisation durch radikalische Initiierung" [利用游离基引发剂的聚合反应], 第 15-74 页。

金属化合物优选为金属氧化物、金属氢氧化物、金属氢氧化物氧化物、金属硫酸盐、金属乙酸盐、金属硝酸盐、金属氯化物和/或金属醇化物。

金属化合物特别优选氢氧化铝或硫酸铝。

优选的是:

a) 在阳离子游离基引发剂的存在下, 将次磷酸的碱金属盐与烯烃反应形成碱金属二烷基次膦酸盐, 然后

b) 将 a) 中所得碱金属二烷基次膦酸盐与铝化合物进行反应, 生成二烷基次膦酸铝盐。

也可毫无问题地使用游离酸的水溶液来替代次磷酸的碱金属盐。

优选的是，将按照步骤 a) 所得到的产物混合物无需进一步纯化而与金属化合物进行反应。

在该方法的另一实施方案中，将按照步骤 a) 所得到的产物混合物进行处理，然后仅将步骤 a) 所得的二烷基次膦酸和/或其碱金属盐与金属化合物进行反应。

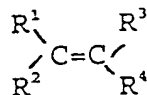
优选使用直链或支链 α -烯烃作为烯烃。

优选使用具有内双键的那些烯烃、具有 2-20 个碳原子的环状或开链二烯和/或多烯作为烯烃。

优选使用乙烯、正丙烯、异丙烯、正丁烯、异丁烯、正戊烯、异戊烯、正己烯、异己烯、正辛烯、异辛烯、1-癸烯、1,5-环辛二烯、1,3-环戊二烯、二聚环戊二烯和/或 2,4,4-三甲基戊烯异构体混合物作为烯烃。

烯烃优选具有官能团。

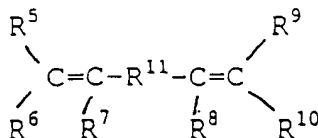
合适的烯烃是具有以下结构式的化合物：



其中 R^1 - R^4 可相同或不同，为氢原子、具有 1-18 个碳原子的烷基、苯基、苄基或烷基取代芳族基团。

合适的烯烃还可以是具有结构式： $\text{C}(\text{CH}_2)_n$ 的环烯烃，尤其是环戊烯、环己烯、环辛烯和环癸烯。

还可使用具有以下结构式的开链二烯：



其中 R^5-R^{10} 可相同或不同, 为氢原子或 C_1-C_6 烷基, 且 R^{11} 为 $(CH_2)_n$, 其中 $n=0-6$ 。这时优选的是丁二烯、异戊二烯和 1,5-己二烯。

优选的环二烯为 1,3-环戊二烯、二聚环戊二烯和 1,5-环辛二烯、以及降冰片二烯。

烷基亚膦酸和/或其碱金属盐优选为甲基亚膦酸或乙基亚膦酸和/或其碱金属盐。

步骤 a) 的反应优选在 40-130℃ 下进行。

步骤 a) 的反应特别优选在 70-110℃ 下进行。

步骤 b) 的反应优选在 20-150℃ 下进行。

步骤 b) 的反应特别优选在 80-120℃ 下进行。

步骤 a) 和步骤 b) 的反应优选在乙酸介质中进行。

在步骤 b) 中, 还优选在含水介质中进行反应。

这时, 步骤 b) 的反应在调节至用于盐沉淀的这样一 pH 值之后进行, 该 pH 值对相应的二烷基次膦酸/金属化合物体系是最适宜的。

本发明还尤其涉及这样一种方法, 其中在阳离子或非阳离子游离基引发剂的存在下或在过氧化物游离基引发剂的存在下, 将次磷酸钠与乙烯进行反应, 生成二乙基次膦酸的钠盐作为主要产物。

按照本发明, 随后将该产物与氢氧化铝或硫酸铝进行反应, 生成二乙基次膦酸的铝盐。

本发明还涉及按照本发明方法制成的金属二烷基次膦酸盐在制备阻燃剂中的应用。

本发明尤其涉及按照本发明方法制成的金属二烷基次膦酸盐在制备用于热塑性聚合物如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚苯乙烯或聚酰胺或用于热固性塑料的阻燃剂中的应用。

最后, 本发明涉及按照本发明方法制成的金属二烷基次膦酸盐作为添加剂在聚合物模塑配混物中的应用。

以下通过实施例更详细描述本发明。

实施例 1

a) 甲基乙基次膦酸的制备

将 1000 克 (12.5 摩尔) 甲基亚膦酸与 50 克 (0.18 摩尔, 1.5% 摩尔) 2, 2'-偶氮二 (2-咪基丙烷) 二盐酸化物一起加入高压釜中, 然后将该化合物在搅拌下首先加热至 60℃。然后, 将乙烯在 20 巴压力下加入该反应器中至饱和。在最高 81℃ 下反应 17 小时之后, 将该反应器减压并冷却。产量为 1.35 千克。

³¹ P-NMR 分析:	甲基乙基次膦酸:	92.4% 摩尔
	甲基丁基次膦酸:	6.2% 摩尔
	甲基亚膦酸:	0.9% 摩尔
	未知组分:	0.5% 摩尔

b) 铝盐的制备

将 1100 克主要包含甲基乙基次膦酸和甲基丁基次膦酸的按照 a) 得到的混合物溶解在 2800 毫升乙酸中, 然后加入 270 克 (3.4 摩尔) 氢氧化铝。将该混合物在回流下加热 5 小时, 然后冷却, 吸滤并在 135℃ 真空干燥箱中干燥。总共得到 1172 克产物, 对应于产率 97%。甲基乙基次膦酸铝的含量为 93.2% 摩尔, 甲基丁基次膦酸铝的含量为 6.1% 摩尔。

实施例 2

a) 二乙基次膦酸 (作为钠盐) 的制备

将 2.2 千克 (20.7 摩尔) 一水合次磷酸钠溶解在 8 千克 (7.62 升) 乙酸中, 然后加入 16 升搪瓷钢夹套压力反应器。在将反应混合物加热至 85℃ 之后, 通过设定减压阀在 5 巴将乙烯加入该反应器中至饱和。在恒定搅拌下, 计量加入 56 克 (1% 摩尔) 2, 2'-偶氮二 (2-咪基丙烷) 二盐酸化物在 250 毫升水中的溶液以开始进行反应, 并通过游离基引发剂的加料速率来加以控制, 通过在约 5 巴的平均压力下不断加入乙烯, 使得在夹套温度 80℃ 下, 反应器中的温度不超过 95℃。计量加入时间总共 3 小时。然后, 将该混合物在 85℃ 下进行后反应 3 小时。将该反应器减压, 冷却至室温, 然后分析内容物。

³¹ P-NMR 分析:	二乙基次膦酸钠:	87.0% 摩尔
-------------------------	----------	----------

乙基丁基次膦酸钠:	11.9% 摩尔
单乙基次膦酸钠:	0.9% 摩尔
次膦酸钠:	0.1% 摩尔
未知组分:	0.1% 摩尔

内容物的总量为 11.7 千克。这相当于吸收 1.2 千克的乙烯(理论值的 100%)。

b) 二乙基次膦酸铝盐的制备

将 800 克主要为二乙基次膦酸钠的按照 a) 得到的混合物溶解在 2500 毫升乙酸中, 然后加入 38 克 (0.48 摩尔) 氢氧化铝。将该混合物在回流下加热约 4 小时, 冷却, 并过滤。所得固体物质首先用 1 升冰醋酸、然后用 1 升蒸馏水, 最后用 500 毫升丙酮进行洗涤, 然后在 130℃ 下减压干燥。产量: 183 克(理论值的 92%)。

实施例 3

a) 二乙基次膦酸(作为钠盐)的制备

将 2.12 千克 (20 摩尔) 一水合次磷酸钠溶解在 7 千克乙酸中, 然后加入 16 升搪瓷钢夹套压力反应器。在将反应混合物加热至 100℃ 之后, 通过设定减压阀在 5 巴将乙烯加入该反应器中至饱和。在 5 巴的乙烯压力和 100-105℃ 下, 在恒定搅拌下, 于 6 小时内均匀加入 32.8 克 (1% 摩尔) 偶氮二(异丁腈) (AIBN) 在 500 克乙酸中的溶液。后反应 1 小时之后, 将该反应器减压并冷却至室温, 然后分析内容物:

³¹ P-NMR 分析:	二乙基次膦酸钠:	91.3% 摩尔
	乙基丁基次膦酸钠:	7.7% 摩尔
	乙基亚膦酸钠:	0.7% 摩尔
	未知组分:	0.3% 摩尔

乙烯的吸收量为 1160 克(理论值的 100%)。

b) 二乙基次膦酸铝盐的制备

将 520 克 (6.67 摩尔) 氢氧化铝加入按照 a) 得到的溶液中, 将该混合物在 80℃ 下加热 4 小时, 然后在回流下再加热 4 小时。然后将所得固体物质过滤、洗涤两次, 每次用 2 升乙酸和 2 升水相继洗涤, 然后

在 130℃ 下减压干燥。产量：2210 克(理论值的 85%)。

实施例 4

a) 二乙基次膦酸的制备

将 2.64 千克(20 摩尔)的 50% 浓度次磷酸水溶液与 7 千克乙酸的混合物加入 16 升搪瓷钢夹套压力反应器。在将反应混合物加热至 100℃ 之后, 通过将减压阀设定在 5 巴将乙烯加入该反应器中至饱和。在 5 巴的乙烯压力和 100-105℃ 下, 在恒定搅拌下, 于 6 小时内均匀加入 56 克(1% 摩尔) 4, 4'-偶氮二(4-氰基戊酸)在 500 克乙酸中的溶液。后反应 1 小时之后, 将该反应器减压并冷却至室温, 然后分析内容物:

³¹ P-NMR 分析:	二乙基次膦酸:	90.6% 摩尔
	丁基乙基次膦酸:	8.4% 摩尔
	乙基亚膦酸:	0.8% 摩尔
	未知组分:	0.2% 摩尔

乙烯的吸收量为 1160 克(理论值的 100%)。

b) 二乙基次膦酸铝盐的制备

将按照 a) 得到的溶液在旋转式蒸发器上去除绝大部分溶剂乙酸, 然后加入 10 升水。在 1 小时内, 加入 4500 克(3.5 摩尔)的 46% 浓度 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 水溶液。然后将所得固体物质过滤、洗涤两次, 每次用 2 升乙酸和 2 升水相继洗涤, 然后在 130℃ 下减压干燥。产量: 2520 克(理论值的 82%)。

实施例 5

a) 二辛基次膦酸(作为钠盐)的制备

在配有搅拌器、回流冷凝器和计量装置的 2 升三颈烧瓶中, 在恒定剧烈搅拌下, 在 95℃ 下, 于 16 小时内将 1.5 克(2% 摩尔) 2, 2'-偶氮二(2-甲基丁腈)在 50 克乙酸中的溶液均匀加入 42.4 克(0.4 摩尔)一水合次磷酸钠、134.4 克(1.2 摩尔) 1-辛烯和 1 千克乙酸的混合物中。后反应 1 小时之后, 冷却至室温, 然后分析内容物:

³¹ P-NMR 分析:	二辛基次膦酸:	94.1% 摩尔
	十六烷基辛基次膦酸:	4.2% 摩尔

辛基亚磷酸: 1.1% 摩尔

未知组分: 0.6% 摩尔

b) 二辛基次膦酸铝盐的制备

将 10.4 克 (0.13 摩尔) 氢氧化铝加入按照 a) 得到的溶液中, 在 80℃ 下加热 4 小时, 然后再回流 16 小时。然后将所得固体物质过滤、洗涤两次, 每次用 200 毫升乙酸和 200 毫升水相继洗涤, 然后在 130℃ 下减压干燥。产量: 90 克 (理论值的 75%)。