



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103724372 B

(45)授权公告日 2017.03.01

(21)申请号 201310524245.X

D06M 101/32(2006.01)

(22)申请日 2009.12.15

D06M 101/06(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103724372 A

(43)申请公布日 2014.04.16

(30)优先权数据

102008063626.6 2008.12.18 DE

(62)分案原申请数据

200980137325.1 2009.12.15

(73)专利权人 科莱恩金融(BVI)有限公司

地址 英属维尔京群岛托尔托拉

(72)发明人 M·希尔 W·克劳瑟 M·西肯

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 邓毅

(51)Int.Cl.

C07F 9/30(2006.01)

C07F 9/32(2006.01)

C09D 5/18(2006.01)

C09D 7/12(2006.01)

C08K 5/5313(2006.01)

C08L 63/00(2006.01)

C08L 75/04(2006.01)

C08L 67/06(2006.01)

D06M 13/285(2006.01)

D01F 1/07(2006.01)

(56)对比文件

WO 2008/043499 A1, 2008.04.17, 说明书第4页最后1段至第5页第3段、第8、10-12页8-20行, 第9页8-30行、第24页第1段至第25页第1段、第25页最后1段、第30页第6段、最后1段至第31页第4段、第33页第4段、第34页第4段。

US 3875263 A, 1975.04.01, 说明书第4页最后1段至第5页第1段。

WO 2008/043499 A1, 2008.04.17, 说明书第4页最后1段至第5页第3段、第8、10-12页8-20行, 第9页8-30行、第24页第1段至第25页第1段、第25页最后1段、第30页第6段、最后1段至第31页第4段、第33页第4段、第34页第4段。

Mastalerz, P. et al.. Synthesis of some ethylene-(P,P'-dialkyl)-diphosphinic acids as new potential antimetabolites of succinic acids.《Roczniki Chemii Ann. Soc. Chim. Polonorum》.1964, 第63页Experiment部分(III)(IV)的合成、第64页表2、3。 (续)

审查员 李瑶

权利要求书3页 说明书24页

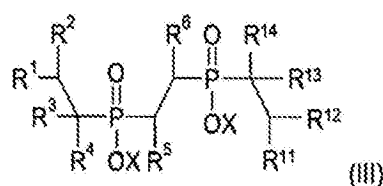
(54)发明名称

亚乙基二烷基次膦酸、亚乙基二烷基次膦酸酯和亚乙基二烷基次膦酸盐的用途

(57)摘要

本发明涉及式(III)的亚乙基二烷基次膦酸、亚乙基二烷基次膦酸酯和亚乙基二烷基次膦酸盐的用途,其中R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴相同或不同,并且彼此独立地为尤其是H、C₁-C₁₈烷基、C₆-C₁₈芳基、C₆-C₁₈芳烷基、C₆-C₁₈烷基芳基、Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Fe、Zr、Zn、Ce、Bi、Sr、Mn、Cu、Ni、Li、Na、K和/或质子化的氮碱。

基芳基,X为H、C₁-C₁₈烷基、C₆-C₁₈芳基、C₆-C₁₈芳烷基、C₆-C₁₈烷基芳基、Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Fe、Zr、Zn、Ce、Bi、Sr、Mn、Cu、Ni、Li、Na、K和/或质子化的氮碱。



[转续页]

[接上页]

(56)对比文件

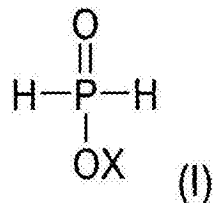
Mastalerz, P. et al..Synthesis of some ethylene-(P,P'-dialkyl)-diphosphinic acids as new potential antimetabolites of succinic acids.《Roczniki Chemii Ann. Soc. Chim. Polonorum》.1964,第63页Experiment部

分(III)(IV)的合成、第64页表2、3.

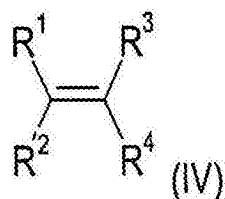
Issleib et al..Synthese und Reaktionsverhalten der Äthylen-bis-organophosphine, Kurt Issleib et al., Chemische Berichte.《Chemische Berichte》.1968,第2199页图表.

1.通过如下方法所制备的亚乙基二烷基次膦酸、亚乙基二烷基次膦酸酯和亚乙基二烷基次膦酸盐作为粘结剂,作为在环氧树脂、聚氨酯和不饱和聚酯树脂的硬化中的交联剂或促进剂,作为聚合物稳定剂,作为植物保护剂,作为螯合剂,作为矿物油添加剂,作为抗蚀剂,在洗涤剂和清洁剂应用中以及在电子应用中的用途,所述方法包括

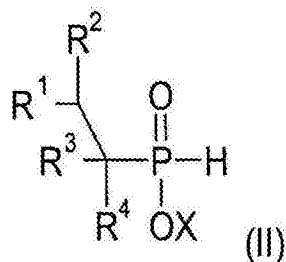
a)使次膦酸源(I)



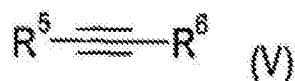
与烯烃(IV)



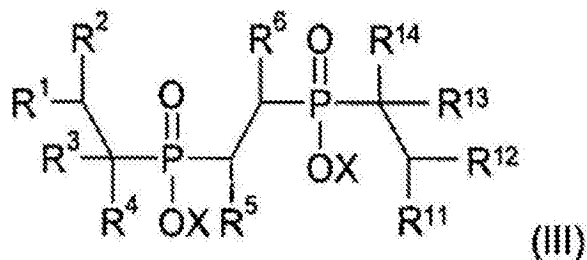
在催化剂A存在下反应生成烷基亚膦酸、其盐或酯(II),



b)如此生成的烷基亚膦酸、其盐或酯(II)与炔属化合物(V)



在催化剂B存在下反应生成亚乙基二烷基次膦酸衍生物(III),



其中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 相同或不同,并且彼此独立地为H、 C_1 – C_{18} 烷基、 C_6 – C_{18} 芳基、 C_6 – C_{18} 芳烷基、 C_6 – C_{18} 烷基芳基、CN、CHO、 $\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN}$ 、9-蒎、2-吡咯烷酮、 $(\text{CH}_2)_m\text{NH}_2$ 、 $(\text{CH}_2)_m\text{NCS}$ 、 $(\text{CH}_2)_m\text{NC}(\text{S})\text{NH}_2$ 、 $(\text{CH}_2)_m\text{SH}$ 、 $(\text{CH}_2)_m\text{S}$ -2-噻唑啉、 $(\text{CH}_2)_m\text{SiMe}_3$ 、 $(\text{CH}_2)_m\text{C}(\text{O})\text{R}^7$ 、 $\text{CH}=\text{CH}-\text{R}^7$ 、 $\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{R}^7$,其中 R^7 为 C_1 – C_8 烷基或 C_6 – C_{18} 芳基,m表示0~10的整数,以及X为H、 C_1 – C_{18} 烷基、 C_6 – C_{18} 芳基、 C_6 – C_{18} 芳烷基、 C_6 – C_{18} 烷基芳基、 $(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_k$ -烷基、 $(\text{CH}_2-\text{C}[\text{CH}_3]\text{HO})_k$ -烷基、 $(\text{CH}_2-\text{C}[\text{CH}_3]\text{HO})_k(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_k$ -烷基、 $(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_k(\text{CH}_2-\text{C}[\text{CH}_3]\text{HO})_k$ -烷基、 $(\text{CH}_2)_k-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_k\text{H}$ 、 $(\text{CH}_2)_k\text{NH}_2$ 、 $(\text{CH}_2)_k\text{N}[(\text{CH}_2)_k\text{H}]_2$,其中k是2~10的整数,和/或X为Mg、

Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Fe、Zr、Zn、Ce、Bi、Sr、Mn、Cu、Ni、Li、Na、K、H和/或质子化的氮碱,以及

催化剂A是过渡金属和/或过渡金属化合物和/或催化剂体系,其由过渡金属和/或过渡金属化合物和至少一种配体构成,且催化剂B是过氧化化合物和/或偶氮化合物。

2. 权利要求1所述的用途,其特征在于,在步骤b)之后得到的亚乙基二烷基次膦酸、其盐或酯(III)随后在步骤c)中与Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Fe、Zr、Zn、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na、K的金属化合物和/或质子化的氮碱反应生成这些金属和/或含氮化合物相应的亚乙基二烷基次膦酸盐(III)。

3. 权利要求2所述的用途,其特征在于,使在步骤a)之后得到的烷基亚膦酸、其盐或酯(II)和/或在步骤b)之后得到的亚乙基二烷基次膦酸、其盐或酯(III)和/或分别由此产生的反应溶液与氧化烯烃或醇M-OH和/或M'-OH发生酯化,并且使分别生成的烷基亚膦酸酯(II)和/或亚乙基二烷基次膦酸酯(III)经历进一步的反应步骤b)或c),其中通式M-OH的醇是直链或支链的、饱和以及不饱和的、具有C₁-C₁₈碳链长度的一元有机醇,通式M'-OH的醇是直链或支链的、饱和以及不饱和的、具有C₁-C₁₈碳链长度的多元有机醇。

4. 权利要求1至3中任一项所述的用途,其特征在于,C₆-C₁₈芳基,C₆-C₁₈芳烷基和C₆-C₁₈烷基芳基被SO₃X₂、-C(O)CH₃、OH、CH₂OH、CH₃SO₃X₂、PO₃X₂、NH₂、NO₂、OCH₃、SH和/或OC(O)CH₃取代。

5. 权利要求1至3中任一项所述的用途,其特征在于,R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴相同或不同,并且彼此独立地为H、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基和/或苯基。

6. 权利要求1至3中任一项所述的用途,其特征在于,X为H、Ca、Mg、Al、Zn、Ti、Mg、Ce、Fe、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、苯基、乙二醇、丙基乙二醇、丁基乙二醇、戊基乙二醇、己基乙二醇、烯丙基和/或甘油。

7. 权利要求1至3中任一项所述的用途,其特征在于,过渡金属和/或过渡金属化合物是源自第七和第八副族的那些。

8. 权利要求1至3中任一项所述的用途,其特征在于,过渡金属和/或过渡金属化合物是铈、镍、钯、铂和/或钇。

9. 权利要求1至3中任一项所述的用途,其特征在于,催化剂B是过氧化氢、过氧化钠、过氧化锂、过硫酸钾、过硫酸钠、过硫酸铵、过二硫酸钠、过氧硼酸钾、过乙酸、过氧化苯甲酰、二叔丁基过氧化物和/或过二硫酸和/或是偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮双(2-脒基丙烷)二盐酸盐和/或2,2'-偶氮双(N,N'-二亚甲基异丁脒)二盐酸盐。

10. 权利要求1至3中任一项所述的用途,其特征在于,炔属化合物(V)是乙炔、甲基乙炔、1-丁炔、1-己炔、2-己炔、1-辛炔、4-辛炔、1-丁炔-4-醇、2-丁炔-1-醇、3-丁炔-1-醇、5-己炔-1-醇、1-辛炔-3-醇、1-戊炔、苯乙炔和/或三甲基硅基乙炔。

11. 根据权利要求1至10中任一项中所限定的方法制备的亚乙基二烷基次膦酸、亚乙基二烷基次膦酸盐和亚乙基二烷基次膦酸酯作为阻燃剂的用途。

12. 根据权利要求1至10中任一项中所限定的方法制备的亚乙基二烷基次膦酸、亚乙基二烷基次膦酸盐和亚乙基二烷基次膦酸酯作为透明漆和发泡型防火涂料的阻燃剂,用于木材和其它含纤维素产品的阻燃剂,作为聚合物的反应性和/或非反应性阻燃剂,用于制备阻燃聚合物模塑材料,用于制备阻燃聚合物成型体和/或用于通过浸渍为聚酯和纤维素纯织

物和混纺织物进行阻燃性上浆的用途。

13. 阻燃热塑性或热固性聚合物模塑材料, 其含有0.5~45重量%的如权利要求1至10中任一项中所限定的方法制备的亚乙基二烷基次膦酸、亚乙基二烷基次膦酸盐或亚乙基二烷基次膦酸酯, 0.5~99重量%的热塑性或热固性聚合物或它们的混合物, 0~55重量%的添加剂和0~55重量%的填料或增强材料, 其中, 各组分之和为100重量%。

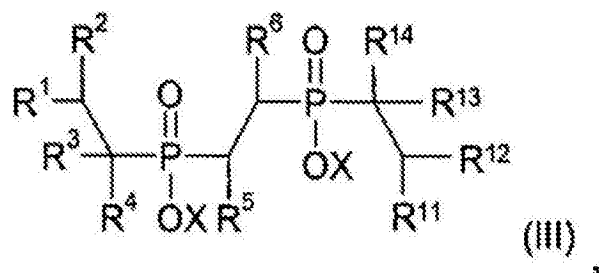
14. 阻燃热塑性或热固性聚合物成型体、聚合物膜、聚合物丝和聚合物纤维, 其含有0.5~45重量%的如权利要求1至10中任一项中所限定的方法制备的亚乙基二烷基次膦酸、亚乙基二烷基次膦酸盐或亚乙基二烷基次膦酸酯, 0.5~99重量%的热塑性或热固性聚合物或它们的混合物, 0~55重量%的添加剂和0~55重量%的填料或增强材料, 其中, 各组分之和为100重量%。

15. 根据权利要求1至10中任一项中所限定的方法制备的亚乙基二烷基次膦酸、亚乙基二烷基次膦酸酯和亚乙基二烷基次膦酸盐作为阻燃剂的用途, 用于针对电子应用的环氧树脂、聚氨酯和不饱和聚酯树脂的制备或硬化。

16. 权利要求15所述的用途, 其特征在于, 环氧树脂、聚氨酯和不饱和聚酯树脂以聚合物成型体的形式存在。

17. 权利要求16所述的用途, 其特征在于, 所述聚合物成型体进一步包括固化剂、UV稳定剂、增韧剂和/或其它添加剂。

18. 权利要求15至17中任一项所述的用途, 其特征在于, 所述亚乙基二烷基次膦酸、亚乙基二烷基次膦酸酯和亚乙基二烷基次膦酸盐相应于式(III)



其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 相同或不同, 并且彼此独立地为H、 C_1 — C_{18} 烷基。

19. 权利要求15至17中任一项所述的用途, 其特征在于, 所述的亚乙基二烷基次膦酸是亚乙基二乙基次膦酸。

20. 阻燃热固性聚合物模塑材料、聚合物成型体、聚合物膜、聚合物丝或聚合物纤维, 其含有0.5~45重量%的亚乙基二烷基次膦酸, 0.5~99重量%的热固性聚合物, 0~55重量%的添加剂和0~55重量%的填料或增强材料, 其中, 各组分之和为100重量%。

21. 阻燃热固性聚合物模塑材料、聚合物成型体、聚合物膜、聚合物丝或聚合物纤维, 其含有0.5~45重量%的亚乙基二烷基次膦酸, 0.5~98重量%的热固性聚合物, 0.5~55重量%的添加剂和0.5~55重量%的填料或增强材料, 其中, 各组分之和为100重量%。

亚乙基二烷基次膦酸、亚乙基二烷基次膦酸酯和亚乙基二烷基次膦酸盐的用途

[0001] 本申请是申请日为2009年12月15日、申请号为200980137325.1、发明名称为“利用乙炔制备亚乙基二烷基次膦酸、亚乙基二烷基次膦酸酯和亚乙基二烷基次膦酸盐的方法，以及它们的用途”的发明专利申请的分案申请。

[0002] 本发明涉及一种利用乙炔制备亚乙基二烷基次膦酸、亚乙基二烷基次膦酸酯和亚乙基二烷基次膦酸盐的方法，以及它们的用途。

[0003] 亚乙基二次膦酸原则上是由现有技术已知的。如DE-A-19912920和WO-A-0157050所述的 $\text{H-P(O)(OX)-[CH}_2\text{CH}_2\text{-P(O)(OX)]}_n\text{H}$ 型次膦酸，其中X为H、金属或烷基，并且n大于1。这些次膦酸是低聚的或多聚的。它们通过产生调聚物的方法来制备，但这些方法无法有针对性地得到具有特定链长的次膦酸。

[0004] 有机次膦酸、其盐和酯作为阻燃剂是已知的。如EP0699708A1描述了阻燃聚酯模塑材料，其中阻燃聚酯模塑材料通过添加次膦酸或二次膦酸的钙盐或铝盐来配备耐燃性。上述盐通过相应的次膦酸与氢氧化钙或氢氧化铝反应来获得。

[0005] 由于其高磷含量和其双齿性，二次膦酸已被用作对聚酯非常有效的活性阻燃剂，例如对于纺织应用。这特别适用于亚乙基双(甲基次膦酸)，尤其是以其二醇酯的形式(DE2236037A1)。

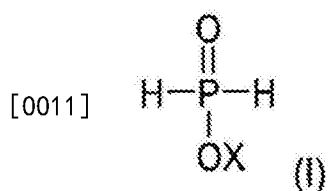
[0006] 亚乙基双(甲基次膦酸)的制备在技术上十分复杂，并且例如通过甲基亚膦酸二异丙酯的Arbuzov反应来进行，所述甲基亚膦酸二异丙酯由甲基亚膦酰二氯通过与醇与二溴乙烷的反应和随后的酯裂解[P.Mastalerz, Roczniki Chem38(1964), 61-64页]制得。

[0007] DE2302523A1描述了烷基亚膦酸酯与乙炔反应，以及随后的所生成的二酯与HCl发生裂解生成烷基氯。此处所用的烷基亚膦酸酯也由相应的亚膦酰二卤制备。

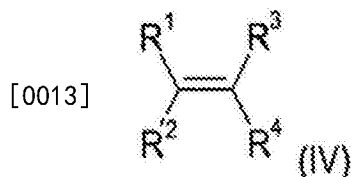
[0008] 上述方法具有尤其是这样的缺点：它们作为最终步骤安排在技术上困难的相应的酯的裂解，并且因此只有非常复杂地实施。此外，产生含卤素的副产物，它们，如部分情况下还有上述原料本身，是有毒性的、可自燃的和/或腐蚀性的，也就是极不期望的。

[0009] 迄今为止还没有经济上和工业上可行的，而且能够获得高时空产率的制备亚乙基二烷基次膦酸、二烷基次膦酸酯和二烷基次膦酸盐的方法。也没有这样的方法，其在没有干扰性卤素化合物作为反应物的情况下是充分有效的，并且没有这样的方法，在所述方法中最终产物能够轻易获得或分离，或者在特定的反应条件下(例如酯交换)也能能以有针对性的且令人期望的方式制得。

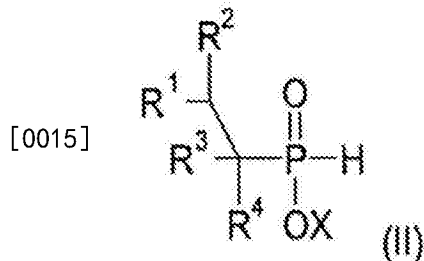
[0010] 该问题通过一种制备亚乙基二烷基次膦酸、亚乙基二烷基次膦酸酯和亚乙基二烷基次膦酸盐的方法得以解决，其特征在于，a)使次膦酸源(I)



[0012] 与烯烃(IV)



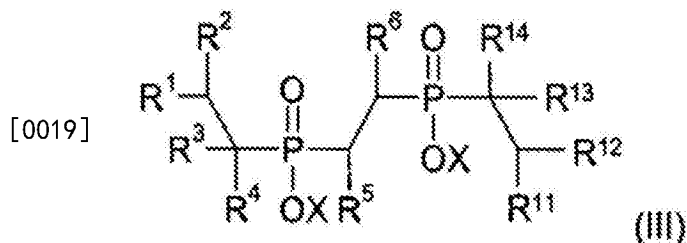
[0014] 在催化剂A存在下反应生成烷基亚膦酸、其盐或酯(II),



[0016] b)如此生成的烷基亚膦酸、其盐或酯(II)与一种炔属化合物(V)



[0018] 在催化剂B存在下反应生成亚乙基二烷基次膦酸衍生物(III),



[0020] 其中, $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}$ 相同或不同, 并且彼此独立地为 H、 C_1-C_{18} 烷基、 C_6-C_{18} 芳基、 C_6-C_{18} 芳烷基、 C_6-C_{18} 烷基芳基、CN、CHO、 $OC(O)CH_2CN$ 、 $CH(OH)C_2H_5$ 、 $CH_2CH(OH)CH_3$ 、9-蒎、2-吡咯烷酮、 $(CH_2)_mOH$ 、 $(CH_2)_mNH_2$ 、 $(CH_2)_mNCS$ 、 $(CH_2)_mNC(S)NH_2$ 、 $(CH_2)_mSH$ 、 $(CH_2)_mS-2$ -噻唑啉、 $(CH_2)_mSiMe_3$ 、 $C(O)R^7$ 、 $(CH_2)_mC(O)R^7$ 、 $CH=CH-R^7$ 、 $CH=CH-C(O)R^7$, 其中 R^7 为 C_1-C_8 烷基或 C_6-C_{18} 芳基, m 表示 0~10 的整数, 以及

[0021] X 为 H、 C_1-C_{18} 烷基、 C_6-C_{18} 芳基、 C_6-C_{18} 芳烷基、 C_6-C_{18} 烷基芳基、 $(CH_2)_kOH$ 、 $CH_2-CHOH-CH_2OH$ 、 $(CH_2)_kO(CH_2)_kH$ 、 $(CH_2)_k-CH(OH)-(CH_2)_kH$ 、 $(CH_2-CH_2O)_kH$ 、 $(CH_2-C[CH_3]HO)_kH$ 、 $(CH_2-C[CH_3]HO)_k(CH_2-CH_2O)_kH$ 、 $(CH_2-CH_2O)_k(CH_2-C[CH_3]HO)H$ 、 $(CH_2-CH_2O)_k$ -烷基、 $(CH_2-C[CH_3]HO)_k$ -烷基、 $(CH_2-C[CH_3]HO)_k(CH_2-CH_2O)_k$ -烷基、 $(CH_2-CH_2O)_k(CH_2-C[CH_3]HO)O$ -烷基、 $(CH_2)_k-CH=CH(CH_2)_kH$ 、 $(CH_2)_kNH_2$ 、 $(CH_2)_kN[(CH_2)_kH]_2$, 其中 k 是 0~10 的整数, 和/或 X 为 Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Fe、Zr、Zn、Ce、Bi、Sr、Mn、Cu、Ni、Li、Na、K、H 和/或质子化的氮碱, 以及催化剂 A 是过渡金属和/或过渡金属化合物和/或催化剂体系, 其由一种过渡金属和/或一种过渡金属化合物和至少一种配体构成, 催化剂 B 是形成过氧化物的化合物和/或过氧化化合物和/或偶氮化合物。

[0022] 优选地, 根据步骤 b) 得到的亚乙基二烷基次膦酸、其盐或酯(III)随后在步骤 c) 中与 Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Fe、Zr、Zn、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na、K 的金属化合物和/或质子化的氮碱反应生成这些金属和/或含氮化合物相应的亚乙基二烷基次膦酸盐(III)。

[0023] 优选地, 根据步骤 a) 得到的烷基亚膦酸、其盐或酯(II)和/或根据步骤 b) 得到的亚

乙基二烷基次膦酸、其盐或酯(III)和/或分别产生的反应溶液,与氧化烯烃或醇M-OH和/或M'-OH发生酯化,并且使分别得到的烷基亚膦酸酯(II)和/或亚乙基二烷基次膦酸酯(III)进一步经历反应步骤b)或c)。

[0024] 优选地,基团C₆-C₁₈芳基、C₆-C₁₈芳烷基和C₆-C₁₈烷基芳基被SO₃X₂、-C(O)CH₃、OH、CH₂OH、CH₃SO₃X₂、PO₃X₂、NH₂、NO₂、OCH₃、SH和/或OC(O)CH₃取代。

[0025] 优选地,R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴相同或不同,并且彼此独立地为H、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基和/或苯基。

[0026] 优选地,X为H、Ca、Mg、Al、Zn、Ti、Fe、Ce、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、苯基、乙二醇、丙基乙二醇、丁基乙二醇、戊基乙二醇、己基乙二醇、烯丙基和/或甘油。

[0027] 优选地,m=1~10,k=2~10。

[0028] 优选地,催化剂体系A通过一种过渡金属和/或一种过渡金属化合物与至少一种配体的反应而形成。

[0029] 优选地,过渡金属和/或过渡金属化合物是源自第七和第八副族的那些。

[0030] 优选地,过渡金属和/或过渡金属化合物是铈、镍、钪、钇和/或铂。

[0031] 优选地,催化剂B是过氧化氢、过氧化钠、过氧化锂、过硫酸钾、过硫酸钠、过硫酸铵、过二硫酸钠、过氧硼酸钾、过乙酸、过氧化苯甲酰、二叔丁基过氧化物和/或过二硫酸和/或是偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮双(2-脒基丙烷)二盐酸盐和/或2,2'-偶氮双(N,N'-二亚甲基异丁脒)二盐酸盐。

[0032] 优选地,炔属化合物(V)是乙炔、甲基乙炔、1-丁炔、1-己炔、2-己炔、1-辛炔、4-辛炔、1-丁炔-4-醇、2-丁炔-1-醇、3-丁炔-1-醇、5-己炔-1-醇、1-辛炔-3-醇、1-戊炔、苯乙炔和/或三甲基硅基乙炔。

[0033] 优选地,通式M-OH的醇是直链或支链的、饱和或不饱和的、具有C₁-C₁₈碳链长度的一元有机醇,通式M'-OH的醇是直链或支链的、饱和或不饱和的、具有C₁-C₁₈碳链长度的多元有机醇。

[0034] 本发明还涉及权利要求1至11中一项或多项所制备的亚乙基二烷基次膦酸、亚乙基二烷基次膦酸酯和亚乙基二烷基次膦酸盐作为用于进一步合成的中间体,作为粘结剂,作为在环氧树脂、聚氨酯和不饱和聚酯树脂的硬化中的交联剂或促进剂,作为聚合物稳定剂,作为植物保护剂,作为用于人和动物的治疗剂或治疗剂中的添加剂,作为螯合剂,作为矿物油添加剂,作为抗蚀剂,在洗涤剂和清洁剂应用中以及在电子应用中的用途。

[0035] 本发明还涉及权利要求1至11中一项或多项所制备的亚乙基二烷基次膦酸、亚乙基二烷基次膦酸盐和亚乙基二烷基次膦酸酯(III)作为阻燃剂,特别是透明漆和发泡型防火涂料的阻燃剂,木材和其它含纤维素产品的阻燃剂,作为聚合物的反应性和/或非反应性阻燃剂,用于制备阻燃聚合物模塑材料,用于制备阻燃聚合物成型体和/或用于通过浸渍为聚酯和纤维素纯织物和混纺织物进行阻燃性上浆的用途。

[0036] 本发明还涉及一种阻燃热塑性或热固性聚合物模塑材料,其含有0.5~45重量%的如权利要求1至11中一项或多项所制备的亚乙基二烷基次膦酸、亚乙基二烷基次膦酸盐或亚乙基二烷基次膦酸酯(III),0.5~99重量%的热塑性或热固性聚合物或它们的混合物,0~55重量%的添加剂和0~55重量%的填料或增强材料,其中,各组分之和为100重量%。

[0037] 最后,本发明还涉及阻燃热塑性或热固性聚合物成型体、聚合物膜、聚合物丝和聚合物纤维,其含有0.5~45重量%的如权利要求1至11中一项或多项所制备的亚乙基二烷基次膦酸、亚乙基二烷基次膦酸盐或亚乙基二烷基次膦酸酯(III),0.5~99重量%的热塑性或热固性聚合物或它们的混合物,0~55重量%的添加剂和0~55重量%的填料或增强材料,其中,各组分之和为100重量%。

[0038] 所有上述反应也可以分步进行;同样,在各反应步骤中,也可以使用各自产生的反应溶液。

[0039] 优选地, $R^{11}=R^1$, $R^{12}=R^2$, $R^{13}=R^3$ 并且 $R^{14}=R^4$ 。

[0040] 如果根据步骤c)的亚乙基二烷基次膦酸(III)是酯,则优选实施酸性或碱性水解,以得到游离的亚乙基二烷基次膦酸或其盐。

[0041] 优选地,m表示1~10,k表示2~10。

[0042] 优选地,亚乙基二烷基次膦酸是亚乙基双(乙基次膦酸)、亚乙基双(丙基次膦酸)、亚乙基双(异丙基次膦酸)、亚乙基双(丁基次膦酸)、亚乙基双(仲丁基次膦酸)、亚乙基双(异丙基次膦酸)、亚乙基双(异丁基次膦酸)、亚乙基双(2-苯基乙基次膦酸)。

[0043] 优选地,亚乙基二烷基次膦酸酯是上述亚乙基二烷基次膦酸的丙酸酯,甲酯,乙酯,异丙酯,丁酯,苯酯,2-羟乙基酯,2-羟丙基酯,3-羟丙基酯,4-羟丁基酯和/或2,3-二羟丙基酯。

[0044] 优选地,亚乙基二烷基次膦酸盐是上述亚乙基二烷基次膦酸的铝(III)盐、钙(II)盐、镁(II)盐、铈(III)盐、钛(IV)盐和/或锌(II)盐。

[0045] 优选地,催化剂A的过渡金属是第七和第八副族元素(按新命名法是7,8,9或10族金属),例如镱、钆、钴、铈,铈、镍、钨和铂。

[0046] 优选地,作为过渡金属和过渡金属化合物的来源使用它们的金属盐。适当的盐是无机酸的那些,其含有阴离子氟根,氯根,溴根,碘根,氟酸根,氯酸根,溴酸根,碘酸根,亚氟酸根,亚氯酸根,亚溴酸根,亚碘酸根,次氟酸根,次氯酸根,次溴酸根,次碘酸根,高氟酸根,高氯酸根,高溴酸根,高碘酸根,氰根,氰酸根,硝酸根,氮根,亚硝酸根,氧根,氢氧根,硼酸根,硫酸根,亚硫酸根,硫根,过硫酸根,硫代硫酸根,氨基磺酸根,磷酸根,亚磷酸根,次磷酸根,磷根,碳酸根和磺酸根,例如甲磺酸根、氯磺酸根、氟磺酸根、三氟甲磺酸根、苯磺酸根、萘磺酸根、甲苯磺酸根、叔丁基磺酸根、2-羟基丙磺酸根和磺化离子交换树脂;和/或有机盐,例如乙酰丙酮化物和具有最多20个碳原子的羧酸盐,例如甲酸盐、乙酸盐、丙酸盐、丁酸盐、草酸盐、硬脂酸盐和柠檬酸盐,包括具有最多20个碳原子的卤代羧酸,例如三氟乙酸盐、三氯乙酸盐。

[0047] 所述过渡金属和过渡金属化合物的其它来源是过渡金属与四苯基 硼酸根阴离子和卤代四苯基硼酸根阴离子的盐,例如全氟苯基硼酸盐。

[0048] 适当的盐还包括复盐和络盐,其由一种或多种过渡金属离子,和彼此独立地,一种或多种碱金属-,碱土金属-,铵-,有机铵-,磷-和有机磷离子,以及彼此独立地,一种或多种上述阴离子组成。适当的复盐例如六氯钨酸铵和四氯钨酸铵。

[0049] 优选地,过渡金属来源是元素形式的过渡金属和/或处于零价态的过渡金属化合物。

[0050] 优选地,以金属形式或以与其它金属的合金的形式使用过渡金属,这其中优选硼、

锆、钼、钨、铼、钴、铟、镍、钯、铂和/或金。在所用的合金中,过渡金属含量优选为45~99.95重量%。

[0051] 优选地,以微分散形式(粒度0.1mm~100μm)使用过渡金属。

[0052] 优选地,过渡金属以负载在金属氧化物上(例如氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、二氧化锆、氧化锌、氧化镍、氧化钒、氧化铬、氧化镁、**Celite®**、硅藻土),在金属碳酸盐上(例如碳酸钡、碳酸钙、碳酸锶),在金属硫酸盐上(例如硫酸钡、硫酸钙、硫酸锶),在金属磷酸盐上(例如磷酸铝、磷酸钒),在金属碳化物上(例如碳化硅),在金属铝酸盐上(例如铝酸钙),在金属硅酸盐上(例如硅酸铝、白垩、沸石、膨润土、蒙脱石、锂蒙脱石),在官能化的硅酸盐、官能化的硅胶上(例如 **SiliaBond®**、**QuadraSil™**),在官能化的聚硅氧烷上(例如 **Deloxan®**),在金属氮化物上,在碳、活性炭、莫来石、铝矾土、辉锑矿、白钨矿、钙钛矿、水滑石、杂多阴离子上,在官能化和非官能化的纤维素、壳聚糖、角蛋白、杂多阴离子上,在离子交换剂上(例如 **Amberlite™**、**Amberjet™**、**Ambersep™**、**Dowex®**、**Lewatit®**、**ScavNet®**),在官能化的聚合物上(例如 **Chelex®**、**QuadraPure™**、**Smopex®**、**PolyOrgs®**),在聚合物键合的磷烷、磷烷氧化物、次膦酸盐、膦酸盐、磷酸盐、胺、铵盐、酰胺、硫代酰胺、脲、硫脲、三嗪、咪唑、吡唑、吡啶、嘧啶、吡嗪、硫醇、硫醚、硫醇酯、醇、烷氧化物、醚、酯、羧酸、乙酸酯、缩醛、肽、杂芳烯、聚乙烯亚胺/二氧化硅和/或树状大分子上的形式使用。

[0053] 适当的金属盐和/或所述过渡金属的来源优选同样为它们的络合物。金属盐和/或过渡金属的络合物由金属盐或过渡金属与一种或多种络合剂构成。适当的络合剂是例如烯烃,二烯烃,腈,二腈,一氧化碳,膦,双膦,亚磷酸盐,二亚磷酸盐,二亚苄叉丙酮,环戊二烯,茚或苯乙烯。适当的金属盐和/或过渡金属的络合物可以负载在上述的载体材料上。

[0054] 优选地,上述负载的过渡金属的含量是0.01~20重量%,优选0.1~10重量%,特别优选0.2~5重量%,基于载体材料的总质量计。

[0055] 适当的过渡金属和过渡金属化合物的来源是例如钯、铂、镍、铑;钯、铂、镍或铑负载在氧化铝、氧化硅、碳酸钡、硫酸钡、碳酸钙、碳酸锶、碳、活性炭上;铂-钯-金合金,铝-镍合金,铁-镍合金,钨系-镍合金,钴-镍合金,铂-铟合金,铂-铑合金;**Raney®**镍,镍-锌-铁氧化物;氯化钯(II)、氯化镍(II)、氯化铂(II)、氯化铑,溴化钯(II)、溴化镍(II)、溴化铂(II)、溴化铑,碘化钯(II)、碘化镍(II)、碘化铂(II)、碘化铑,氟化钯(II)、氟化镍(II)、氟化铂(II)、氟化铑,氢化钯(II)、氢化镍(II)、氢化铂(II)、氢化铑,氧化钯(II)、氧化镍(II)、氧化铂(II)、氧化铑,过氧化钯(II)、过氧化镍(II)、过氧化铂(II)、过氧化铑,氰化钯(II)、氰化镍(II)、氰化铂(II)、氰化铑,硫酸钯(II)、硫酸镍(II)、硫酸铂(II)、硫酸铑,硝酸钯(II)、硝酸镍(II)、硝酸铂(II)、硝酸铑,磷化钯(II)、磷化镍(II)、磷化铂(II)、磷化铑,硼化钯(II)、硼化镍(II)、硼化铂(II)、硼化铑,钯(II)、镍(II)、铂(II)、铑的铬氧化物,钯(II)、镍(II)、铂(II)、铑的钴氧化物,碱式碳酸钯(II)、碱式碳酸镍(II)、碱式碳酸铂(II)、碱式碳酸铑,环己烷丁酸钯(II)、环己烷丁酸镍(II)、环己烷丁酸铂(II)、环己烷丁酸铑,氢氧化钯(II)、氢氧化镍(II)、氢氧化铂(II)、氢氧化铑,钼酸钯(II)、钼酸镍(II)、钼酸铂(II)、钼酸铑,辛酸钯(II)、辛酸镍(II)、辛酸铂(II)、辛酸铑,草酸钯(II)、草酸镍(II)、

草酸钨(II)、草酸铈,高氯酸钨(II)、高氯酸铈(II)、高氯酸钨(II)、高氯酸铈,酞菁钨(II)、酞菁铈(II)、酞菁钨(II)、酞菁铈,5,9,14,18,23,27,32,36-八丁氧基-2,3-萘酞菁钨(II)、5,9,14,18,23,27,32,36-八丁氧基-2,3-萘酞菁铈(II)、5,9,14,18,23,27,32,36-八丁氧基-2,3-萘酞菁钨(II)、5,9,14,18,23,27,32,36-八丁氧基-2,3-萘酞菁铈,钨(II)、铈(II)、钨(II)、铈的氨基磺酸盐,高氯酸钨(II)、高氯酸铈(II)、高氯酸钨(II)、高氯酸铈,硫氰酸钨(II)、硫氰酸铈(II)、硫氰酸钨(II)、硫氰酸铈,钨(II)、铈(II)、钨(II)、铈的双(2,2,6,6-四甲基-3,5-己烷二羧酸盐),丙酸钨(II)、丙酸铈(II)、丙酸钨(II)、丙酸铈,乙酸钨(II)、乙酸铈(II)、乙酸钨(II)、乙酸铈,硬脂酸钨(II)、硬脂酸铈(II)、硬脂酸钨(II)、硬脂酸铈,2-乙基己酸钨(II)、2-乙基己酸铈(II)、2-乙基己酸钨(II)、2-乙基己酸铈,钨(II)、铈(II)、钨(II)、铈的乙酰丙酮化物,钨(II)、铈(II)、钨(II)、铈的六氟乙酰丙酮化物,四氟硼酸钨(II)、四氟硼酸铈(II)、四氟硼酸钨(II)、四氟硼酸铈,硫代硫酸钨(II)、硫代硫酸铈(II)、硫代硫酸钨(II)、硫代硫酸铈,三氟乙酸钨(II)、三氟乙酸铈(II)、三氟乙酸钨(II)、三氟乙酸铈,酞菁钨(II)四磺酸四钠盐、酞菁铈(II)四磺酸四钠盐、酞菁钨(II)四磺酸四钠盐、酞菁铈四磺酸四钠盐,甲基钨(II)、甲基铈(II)、甲基钨(II)、甲基铈,环戊二烯基钨(II)、环戊二烯基铈(II)、环戊二烯基钨(II)、环戊二烯基铈,甲基环戊二烯基钨(II)、甲基环戊二烯基铈(II)、甲基环戊二烯基钨(II)、甲基环戊二烯基铈,乙基环戊二烯基钨(II)、乙基环戊二烯基铈(II)、乙基环戊二烯基钨(II)、乙基环戊二烯基铈,五甲基环戊二烯基钨(II)、五甲基环戊二烯基铈(II)、五甲基环戊二烯基钨(II)、五甲基环戊二烯基铈,2,3,7,8,12,13,17,18-八乙基-21H,23H-卟吩钨(II)、2,3,7,8,12,13,17,18-八乙基-21H,23H-卟吩铈(II)、2,3,7,8,12,13,17,18-八乙基-21H,23H-卟吩钨(II)、2,3,7,8,12,13,17,18-八乙基-21H,23H-卟吩铈,5,10,15,20-四苯基-21H,23H-卟吩钨(II)、5,10,15,20-四苯基-21H,23H-卟吩铈(II)、5,10,15,20-四苯基-21H,23H-卟吩钨(II)、5,10,15,20-四苯基-21H,23H-卟吩铈,双(5-[[4-(二甲氨基)苯基]亚氨基]-8(5H)-喹啉酮)钨(II)、双(5-[[4-(二甲氨基)苯基]亚氨基]-8(5H)-喹啉酮)铈(II)、双(5-[[4-(二甲氨基)苯基]亚氨基]-8(5H)-喹啉酮)钨(II)、双(5-[[4-(二甲氨基)苯基]亚氨基]-8(5H)-喹啉酮)铈,2,11,20,29-四叔丁基-2,3-萘酞菁钨(II)、2,11,20,29-四叔丁基-2,3-萘酞菁铈(II)、2,11,20,29-四叔丁基-2,3-萘酞菁钨(II)、2,11,20,29-四叔丁基-2,3-萘酞菁铈,2,9,16,23-四苯氧基-29H,31H-酞菁钨(II)、2,9,16,23-四苯氧基-29H,31H-酞菁铈(II)、2,9,16,23-四苯氧基-29H,31H-酞菁钨(II)、2,9,16,23-四苯氧基-29H,31H-酞菁铈,5,10,15,20-四(五氟苯基)-21H,23H-卟吩钨(II)、5,10,15,20-四(五氟苯基)-21H,23H-卟吩铈(II)、5,10,15,20-四(五氟苯基)-21H,23H-卟吩钨(II)、5,10,15,20-四(五氟苯基)-21H,23H-卟吩铈和其1,4-双(二苯基膦)丁烷-络合物,1,3-双(二苯基膦)丙烷-络合物,2-(2'-二叔丁基膦)联苯-络合物,乙腈-络合物,苯甲腈-络合物,乙二胺-络合物,氯仿-络合物,1,2-双(苯亚磺酰)乙烷-络合物,1,3-双(2,6-二异丙基苯基)咪唑啉(3-氯吡啶)-络合物,2'-(二甲氨基)-2-联苯基-络合物,二降冰片基膦-络合物,2-(二甲氨基甲基)二茂铁-络合物,烯丙基-络合物,双(二苯基膦)丁烷-络合物,(N-琥珀酰亚胺基)双(三苯基膦)-络合物,二甲基苯基膦-络合物,甲基二苯基膦-络合物,1,10-菲咯啉-络合物,1,5-环辛二烯-络合物,N,N,N',N'-四甲基乙二胺-络合物,三苯基膦-络合物,三-邻甲苯基膦-络合物,三环己基膦-络合物,三丁基膦-络合物,三乙基膦-络合物,2,2'-双(二苯基膦)-1,1'-联萘-络合物,1,3-双(2,6-二异

丙基苯基)咪唑啉-2-基-络合物,1,3-双(均三甲苯基)咪唑啉-2-基-络合物,1,1'-双(二苯基膦)二茂铁-络合物,1,2-双(二苯基膦)乙烷-络合物,N-甲基咪唑-络合物,2,2'-联吡啶-络合物,(双环[2.2.1]-庚-2,5-二烯)-络合物,双(二叔丁基(4-二甲氨基苯基)膦)-络合物,双(叔丁基异氰酸酯)-络合物,2-甲氧基乙醚-络合物,乙二醇二甲醚-络合物,1,2-二甲氧基乙烷-络合物,双(1,3-二氨基-2-丙醇)-络合物,双(N,N-二乙基乙二胺)-络合物,1,2-二氨基环己烷-络合物,吡啶-络合物,2,2':6',2''-三联吡啶-络合物,二乙基硫醚-络合物,乙烯-络合物,胺-络合物;

[0056] 钾、钠、铵的六氯合钇(IV)酸盐,钾、钠、铵的四氯合钇(II)酸盐,溴代(三叔丁基膦)钇(I)二聚物,(2-甲基烯丙基)氯化钇(II)二聚体,双(二亚苄叉丙酮)钇(0),三(二亚苄叉丙酮)二钇(0),四(三苯基膦)钇(0),四(三环己基膦)钇(0),双[1,2-双(二苯基膦)乙烷]钇(0),双(3,5,3',5'-二甲氧基二亚苄叉丙酮)钇(0),双(三叔丁基膦)钇(0),内消旋-四苯基四苯并卟吩钇,四(甲基二苯基膦)钇(0),三(3,3',3''-phosphinidyn-三(苯磺酰基)钇(0)九钠盐,1,3-双(2,4,6-三甲基苯基)-咪唑啉-2-基(1,4-萘醌)钇(0),1,3-双(2,6-二异丙基苯基)-咪唑啉-2-基(1,4-萘醌)钇(0),及其氯仿络合物;

[0057] 烯丙基氯化镍(II)二聚体,硫酸镍(II)铵,双(1,5-环辛二烯)镍(0),双(三苯基膦)二羧酸镍(0),四(三苯基膦)镍(0),四(三苯基亚磷酰)镍(0),六氟镍(IV)酸钾,四氰基镍(II)酸钾,仲高碘酸镍(IV)钾,四溴镍(II)酸二锂,四氰基镍(II)酸钾;

[0058] 氯化铂(IV),氧化铂(IV),硫化铂(IV),钾、钠、铵的六氯合铂(IV)酸盐,钾、铵的四氯合铂(II)酸盐,四氰基铂(II)酸钾,三甲基(甲基环戊二烯基)铂(IV),顺式-二胺四氯合铂(IV),三氯(乙烯)铂(II)酸钾,六羟基铂(IV)酸钠,四氯合铂(II)酸四胺合铂(II),六氯合铂(IV)酸四丁基铵,乙烯双(三苯基膦)铂(0),铂(0)-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷,铂(0)-2,4,6,8-四甲基-2,4,6,8-四乙烯基环四硅氧烷,四(三苯基膦)铂(0),八乙基卟吩铂,氯铂酸,羰基铂;

[0059] 氯代双(乙烯)铑二聚体,六癸酰六铑,氯代(1,5-环辛二烯)铑二聚体,氯代(降冰片二烯)铑二聚体,氯代(1,5-己二烯)铑二聚体。

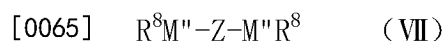
[0060] 优选的配体是式(VI)的膦:

[0061] PR^8_3 (VI)

[0062] 其中,基团 R^8 彼此独立地为氢,直链、支链或环状的 C_1 - C_{20} 烷基, C_6 - C_{20} 烷基芳基, C_2 - C_{20} 烯基, C_2 - C_{20} 炔基, C_1 - C_{20} 羧酸酯, C_1 - C_{20} 烷氧基, C_2 - C_{20} 烯基氧基, C_2 - C_{20} 炔基氧基, C_2 - C_{20} 烷氧羰基, C_1 - C_{20} 烷硫基, C_1 - C_{20} 烷基磺酰基, C_1 - C_{20} 烷基亚磺酰基,甲硅烷基和/或其衍生物,和/或被至少一个 R^9 取代的苯基或至少一个 R^9 取代的萘基。 R^9 彼此独立地为氢,氟,氯,溴,碘, NH_2 ,硝基,羟基,氰基,甲酰基,直链、支链或环状的 C_1 - C_{20} 烷基, C_1 - C_{20} 烷氧基, $\text{HN}(\text{C}_1-\text{C}_{20}\text{烷基})$, $\text{N}(\text{C}_1-\text{C}_{20}\text{烷基})_2$, $-\text{CO}_2-(\text{C}_1-\text{C}_{20}\text{烷基})$, $-\text{CON}(\text{C}_1-\text{C}_{20}\text{烷基})_2$, $-\text{OCO}(\text{C}_1-\text{C}_{20}\text{烷基})$, $\text{NHCOC}(\text{C}_1-\text{C}_{20}\text{烷基})$, C_1-C_{20} 酰基, $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^{10})\text{M}$, $-\text{CO}_2\text{M}$, $-\text{PO}_3\text{M}_2$, $-\text{AsO}_3\text{M}_2$, $-\text{SiO}_2\text{M}$, $-\text{C}(\text{CF}_3)\text{OM}(\text{M}=\text{H},\text{Li},\text{Na}\text{或}\text{K})$,其中 R^{10} 表示氢,氟,氯,溴,碘,直链、支链或环状的 C_1 - C_{20} 烷基, C_2 - C_{20} 烯基, C_2 - C_{20} 炔基, C_1 - C_{20} 羧酸酯, C_1 - C_{20} 烷氧基, C_2 - C_{20} 烯基氧基, C_2 - C_{20} 炔基氧基, C_2 - C_{20} 烷氧羰基, C_1 - C_{20} 烷硫基, C_1 - C_{20} 烷基磺酰基, C_1 - C_{20} 烷基亚磺酰基,甲硅烷基和/或其衍生物,芳基, C_6 - C_{20} 芳基烷基, C_6 - C_{20} 烷基芳基,苯基和/或联苯基。优选的是基团 R^8 相同。

[0063] 适当的膦(VI)是例如三甲基膦、三乙基膦、三丙基膦、三异丙基膦、三丁基膦、三异丁基膦、三异戊基膦、三己基膦、三环己基膦、三辛基膦、三癸基膦、三苯基膦、二苯基甲基膦、苯基二甲基膦、三(邻甲苯基)膦、三(对甲苯基)膦、乙基二苯基膦、二环己基苯基膦、2-吡啶基二苯基膦、双(6-甲基-2-吡啶基)苯基膦、三(对氯苯基)膦、三(对甲氧基苯基)膦、二苯基(2-磺酸基苯基)膦；二苯基(3-磺酸基苯基)膦的钾、钠、铵盐，双(4,6-二甲基-3-磺酸基苯基)(2,4-二甲基苯基)膦的钾、钠、铵盐，双(3-磺酸基苯基)苯基膦的钾、钠、铵盐，三(4,6-二甲基-3-磺酸基苯基)膦的钾、钠、铵盐，三(2-磺酸基苯基)膦的钾、钠、铵盐，三(3-磺酸基苯基)膦的钾、钠、铵盐；2-双(二苯基膦乙基)三甲基碘化铵，2'-二环己基膦-2,6-二甲氧基-3-磺酸基-1,1'-联苯钠盐，三甲基亚磷酸酯和/或三苯基亚磷酸酯。

[0064] 特别优选地，所述配体是如下通式所示的双齿配体：



[0066] 式中M''彼此独立地表示N,P,As或Sb。优选两个M''是相同的，并且特别优选M''为磷原子。

[0067] 每个R⁸彼此独立地表示上述式(VI)中所述的基团。优选的是基团R⁸相同。

[0068] Z优选为一个二价的桥联基团，其包含至少1个桥原子，其中优选包含2~6个桥原子。

[0069] 桥原子可以选自C,N,O,Si和S原子。优选Z是有机桥联基团，其包含至少一个碳原子。优选Z是有机桥联基团，其包含1~6个桥原子，其中至少两个是碳原子，其可以是未取代的或取代的。

[0070] 优选的基团Z是-CH₂-，-CH₂-CH₂-，-CH₂-CH₂-CH₂-，-CH₂-CH(CH₃)-CH₂-，-CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-，-CH₂-C(C₂H₅)-CH₂-，-CH₂-Si(CH₃)₂-CH₂-，-CH₂-O-CH₂-，-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-，-CH₂-CH(C₂H₅)-CH₂-，-CH₂-CH(n-Pr)-CH₂-和-CH₂-CH(n-Bu)-CH₂-，未取代或取代的1,2-苯基-、1,2-环己基-、1,1'-或1,2-二茂铁残基、2,2'-(1,1'-联苯基)-、4,5-咕吨-和/或氧联二-2,1-亚苯基残基。

[0071] 适当的双齿膦配体(VII)是例如1,2-双(二甲基膦基)乙烷，1,2-双(二乙基膦基)乙烷，1,2-双(二丙基膦基)乙烷，1,2-双(二异丙基膦基)乙烷，1,2-双(二丁基膦基)乙烷，1,2-双(二叔丁基膦基)乙烷，1,2-双(二环己基膦基)乙烷和1,2-双(二苯基膦基)乙烷；1,3-双(二环己基膦基)丙烷，1,3-双(二异丙基膦基)丙烷，1,3-双(二叔丁基膦基)丙烷和1,3-双(二苯基膦基)丙烷；1,4-双(二异丙基膦基)丁烷和1,4-双(二苯基膦基)丁烷；1,5-双(二环己基膦基)戊烷；1,2-双(二叔丁基膦基)苯，1,2-双(二苯基膦基)苯，1,2-双(二环己基膦基)苯，1,2-双(二环戊基膦基)苯，1,3-双(二叔丁基膦基)苯，1,3-双(二苯基膦基)苯，1,3-双(二环己基膦基)苯和1,3-双(二环戊基膦基)苯；9,9-二甲基-4,5-双(二苯基膦基)咕吨，9,9-二甲基-4,5-双(二叔丁基膦基)咕吨，1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁，2,2'-双(二苯基膦基)-1,1'-联萘，2,2'-双(二对甲苯基膦基)-1,1'-联萘，(氧代二-2,1-亚苯基)双(二苯基膦)，2,5-(二异丙基磷杂环戊烷基)苯，2,3-0-异丙亚丙基-2,3-二羟基-1,4-双(二苯基膦基)丁烷，2,2'-双(二叔丁基膦基)-1,1'-联苯，2,2'-双(二环己基膦基)-1,1'-联苯，2,2'-双(二苯基膦基)-1,1'-联苯，2-(二叔丁基膦基)-2'-(N,N-二甲氨基)联苯，2-(二环己基膦基)-2'-(N,N-二甲氨基)联苯，2-(二苯基膦基)-2'-(N,N-二甲氨基)联苯，2-(二苯基膦基)乙胺，2-[2-(二苯基膦基)]

乙基]吡啶;1,2-双(二-4-磺酸基苯基膦基)苯的钾、钠、铵盐,(2,2'-双[[双(3-磺酸基苯基)膦基]甲基]-4,4',7,7'-四磺酸基-1,1'-联萘的钾、钠、铵盐,(2,2'-双[[双(3-磺酸基苯基)膦基]甲基]-5,5'-四磺酸基-1,1'-联苯的钾、钠、铵盐,(2,2'-双[[双(3-磺酸基苯基)膦基]甲基]-1,1'-联萘的钾、钠、铵盐,(2,2'-双[[双(3-磺酸基苯基)膦基]甲基]-1,1'-联苯的钾、钠、铵盐,9,9-二甲基-4,5-双(二苯基膦基)-2,7-磺酸咕吨的钾、钠、铵盐,9,9-二甲基-4,5-双(二叔丁基膦基)-2,7-磺酸咕吨的钾、钠、铵盐,1,2-双(二-4-磺酸基苯基膦基)苯的钾、钠、铵盐,内消旋-四(4-磺酸基苯基)吡啶的钾、钠、铵盐,内消旋-四(2,6-二氯-3-磺酸基苯基)吡啶的钾、钠、铵盐,内消旋-四(3-磺酸基均三甲苯基)吡啶的钾、钠、铵盐,四(4-羧基苯基)吡啶的钾、钠、铵盐和5,11,17,23-磺酸基-25,26,27,28-四羟基杯[4]芳烃的钾、钠、铵盐。

[0072] 此外,式(VI)和(VII)的配体通过残基R⁸和/或桥联基团还可以键合到适当的聚合物或无机底物上。

[0073] 催化剂体系的过渡金属-配体摩尔比为1:0.01~1:100,优选1:0.05~1:10,特别是1:1~1:4。

[0074] 优选地,方法步骤a)、b)和c)中的反应选择性地在包含其它气体成分(例如氮气、氧气、氩气、二氧化碳)的气氛中进行;温度为-20~340℃,特别是20~180℃,反应总压力为1~100巴。

[0075] 产物和/或过渡金属和/或过渡金属化合物和/或催化剂体系和/或配体和/或原料的分离在方法步骤a)、b)和c)之后进行,任选通过蒸馏或精馏、通过结晶或沉淀、通过过滤或离心、通过吸附或色谱或其它已知的方法进行。

[0076] 根据本发明,通过例如蒸馏、过滤和/或萃取分离出溶剂、助剂和其它可能的挥发性成分。

[0077] 优选地,方法步骤a)、b)和c)的反应选择性地在吸附柱、喷淋塔、鼓泡柱、搅拌釜、滴流床反应器、流动管、环管反应器和/或捏合机中进行。

[0078] 适当的混合设备例如锚式、桨式、MIG、螺旋桨、叶轮、涡轮、十字搅拌器,分散盘,空化(气化)搅拌器,转子一定子混合器,静态混合器,文丘里喷嘴和/或超大型泵。

[0079] 在此,反应溶液/混合物经历这样的混合强度,其相当于旋转雷诺数1~1,000,000,优选100~100,000。

[0080] 优选地,各反应物料的强效搅拌在0.080~10kW/m³,优选0.30~1.65kW/m³能量输入下进行。

[0081] 优选地,催化剂A在反应期间以均相和/或非均相形式发挥作用。

[0082] 优选地,催化剂A在反应之前和/或反应开始时和/或在反应期间原位生成。

[0083] 优选地,以非均相形式发挥作用的催化剂在反应期间总以悬浮液形式或结合到固相的形式发挥作用。

[0084] 根据本发明的反应可以在液相中、在气相中或在超临界相中进行。在此,催化剂A在液体情况下优选以均相形式或作为悬浮液使用,而在气相或超临界操作方式的情况下,固定床设备是有利的。

[0085] 适当的溶剂是水,醇,例如甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇、正戊醇、异戊醇、叔戊醇、正己醇、正辛醇、正十三烷醇,苯甲醇等,优选的是二醇,例如乙二醇、

1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、二亚乙基二醇等；脂肪烃，例如戊烷、己烷、庚烷、辛烷和石油醚、石油苯、煤油、石油、石蜡油等；芳香烃，例如苯、甲苯、二甲苯、均三甲苯、乙苯、二乙基苯等；卤代烃，例如二氯甲烷、氯仿、1,2-二氯乙烷、氯苯、四氯化碳、四溴乙烯等；脂环烃，例如环戊烷、环己烷和甲基环己烷等；醚，例如茴香醚（甲基苯基醚）、叔丁基甲基醚、二苄基醚、二乙基醚、二氧六环、二苯醚、甲基乙烯基醚、四氢呋喃、三异丙基醚等；二醇醚，例如二乙二醇二乙醚、二乙二醇二甲醚（二甘醇二甲醚）、二乙二醇单丁基醚、二乙二醇单甲醚、1,2-二甲氧基乙烷（DME，单甘醇二甲醚）、乙二醇单丁基醚、三乙二醇二甲醚（三甘醇二甲醚）、三乙二醇单甲醚等；酮，例如丙酮、二异丁基酮、甲基正丙基酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮等；酯，例如甲酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯和乙酸正丁酯等；羧酸，例如甲酸、乙酸、丙酸、丁酸等；单独或混合使用。

[0086] 适当的溶剂还有所使用的烯烃和次膦酸源。这对于获得较高的空-时产率是有利的。

[0087] 优选地，所述反应在烯烃和/或溶剂自身的蒸汽压下进行。

[0088] 优选地，烯烃(IV)的 R^1, R^2, R^3, R^4 相同或不同，并且彼此独立地为H，甲基，乙基，正丙基，异丙基，正丁基，异丁基，叔丁基和/或苯基。

[0089] 优选地，也使用官能化的烯烃，例如烯丙基异硫氰酸酯，烯丙基甲基丙烯酸酯，2-烯丙基苯酚，N-烯丙基硫脲，2-(烯丙基硫代)-2-噻唑啉，烯丙基三甲基硅烷，醋酸烯丙酯，乙酰乙酸烯丙酯，烯丙醇，烯丙胺，烯丙基苯，烯丙基氰，氰基乙酸烯丙酯，烯丙基茴香醚，反式-2-戊烯醛，顺式-2-戊烯腈，1-戊烯-3-醇，4-戊烯-1-醇，4-戊烯-2-醇，反式-2-己烯醛，反式-2-己烯-1-醇，顺式-3-己烯-1-醇，5-己烯-1-醇，苯乙烯，-甲基苯乙烯，4-甲基苯乙烯，醋酸乙烯酯，9-乙烯基蒽，2-乙烯基吡啶，4-乙烯基吡啶和/或1-乙烯基-2-吡咯啉酮。

[0090] 优选地，反应在0.01~100巴的烯烃分压下，特别优选在0.1~10巴的烯烃分压下进行。

[0091] 优选地，反应以1:10,000~1:0.001的次膦酸-烯烃摩尔比，特别优选以1:30~1:0.01的比例进行。

[0092] 优选地，反应以1:1~1:0.00000001的次膦酸-催化剂摩尔比，特别优选在1:0.01~1:0.000001下进行。

[0093] 优选地，反应以1:10,000~1:0的次膦酸-溶剂摩尔比，特别优选在1:50~1:1下进行。

[0094] 根据本发明的制备式(II)化合物的方法的特征在于，次膦酸源与烯烃在催化剂存在下反应，并且释放出催化剂的产物(II)(烷基亚膦酸及其盐、酯)、过渡金属或者过渡金属化合物、配体、络合剂、盐和副产物。

[0095] 根据本发明，通过加入助剂1将催化剂、催化剂体系、过渡金属和/或过渡金属化合物分离出来，以及通过萃取和/或过滤去除催化剂、催化剂体系、过渡金属和/或过渡金属化合物。

[0096] 根据本发明，通过用助剂2萃取和/或用助剂2蒸馏将配体和/或络合剂分离出来。

[0097] 助剂1优选水和/或金属捕获剂(Metal Scavenger)中的至少一种。优选的金属捕获剂是金属氧化物，如氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、二氧化锆、氧化锌、氧化镍、氧化钒、氧化铬、氧化镁、**Celite®**、硅藻土；金属碳酸盐，如碳酸钡、碳酸钙、碳酸锶；金属硫酸盐，如

硫酸钡、硫酸钙、硫酸锶;金属磷酸盐,如磷酸铝、磷酸钒;金属碳化物,如碳化硅;金属铝酸盐,如铝酸钙;金属硅酸盐,如硅酸铝、白垩、沸石、膨润土、蒙脱石、锂蒙脱石;官能化的硅酸盐、官能化的硅胶,如**SiliaBond®**、**QuadraSil™**;官能化的聚硅氧烷,如**Deloxan®**;金属氮化物,碳,活性炭,莫来石,铝矾土,辉锑矿,白钨矿,钙钛矿,水滑石,官能化和非官能化的纤维素、壳聚糖、角蛋白、杂多阴离子,离子交换剂,如**Amberlite™**、**Amberjet™**、**Ambersep™**、**Dowex®**、**Lewatit®**、**ScavNet®**;官能化的聚合物,如**Chelex®**、**QuadraPure™**、**Smopex®**、**PolyOrgs®**;聚合物键合的磷烷、磷烷氧化物、次膦酸盐、膦酸盐、磷酸盐、胺、铵盐、酰胺、硫代酰胺、脲、硫脲、三嗪、咪唑、吡唑、吡啶、嘧啶、吡嗪、硫醇、硫醚、硫醇酯、醇、烷氧化物、醚、酯、羧酸、乙酸酯、缩醛、肽、杂芳烯、聚乙烯亚胺/二氧化硅和/或树状大分子。

[0098] 优选地,助剂1以这样的量添加,该量相当于在助剂1上0.1~40重量%的金属负载量。

[0099] 优选助剂1在温度20~90℃下使用。

[0100] 优选助剂1的停留时间为0.5~360分钟。

[0101] 助剂2优选为上述的根据本发明的溶剂,如优选在方法步骤a)中使用的那种。

[0102] 亚乙基二烷基次膦酸(III)或烷基亚膦酸-衍生物(II)以及次膦酸源(I)的生成相应的酯的酯化,可以例如通过与高沸点醇反应,通过共沸蒸馏除去生成的水,或者通过与环氧化物(氧化烯烃)反应来实现。

[0103] 优选地,在此在步骤a)之后,使烷基亚膦酸(II)与通式M-OH和/或M'-OH的醇或通过与氧化烯烃的反应,如下文所述那样,直接酯化。

[0104] 优选地,M-OH是具有C₁-C₁₈碳链长度的伯、仲、叔醇。特别优选的是甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、正丁醇、2-丁醇、叔丁醇、戊醇和/或己醇。

[0105] 优选地,M'-OH是乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、1,4-环己烷二甲醇、甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、季戊四醇、山梨醇、甘露醇、 α -萘酚、聚乙二醇、聚丙二醇和/或EO-PO嵌段共聚物。

[0106] 还适合作为M-OH和M'-OH的是一元或多元的、具有C₁-C₁₈碳链长度的不饱和醇,例如2-正丁烯-1-醇,1,4-丁烯二醇和烯丙醇。

[0107] 还适合作为M-OH和M'-OH的是一元醇与一种或多种氧化烯烃分子,优选与环氧乙烷和/或1,2-环氧丙烷的反应产物。优选的是2-甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇、2-正丁氧基乙醇、2-(2'-乙基己氧基)乙醇、2-正十二烷氧基乙醇、甲基二乙二醇、乙基二乙二醇、异丙基二乙二醇、脂肪醇聚乙二醇醚和芳基聚乙二醇醚。

[0108] 优选地,M-OH和M'-OH还是多元醇与一种或多种氧化烯烃分子的反应产物,特别是二乙二醇和三乙二醇以及1至6分子环氧乙烷或环氧丙烷与甘油、三羟甲基丙烷或季戊四醇的加合物。

[0109] 作为M-OH和M'-OH也可以使用水与一个或多个分子的氧化烯烃的反应产物。优选的是不同分子大小的聚乙二醇和聚-1,2-丙二醇,其平均分子量为100~1,000g/mol,特别优选150~350g/mol。

[0110] 优选作为M-OH和M'-OH的还有环氧乙烷与聚-1,2-丙二醇或脂肪醇丙二醇;同样

地,1,2-环氧丙烷与聚乙二醇或脂肪醇乙氧基化物的反应产物。优选的是那些平均分子量为100~1,000g/mol,特别优选150~450g/mol的反应产物。

[0111] 作为M-OH和M'-OH也可使用氧化烯烃与氨、伯或仲胺、硫化氢、硫醇、磷的含氧酸和C₂-C₆二羧酸的反应产物。环氧乙烷与含氮化合物的适当的反应产物是三乙醇胺、甲基二乙醇胺、正丁基二乙醇胺、正十二烷基二乙醇胺、二甲基乙醇胺、正丁基甲基乙醇胺、二正丁基乙醇胺、正十二烷基甲基乙醇胺、四羟乙基乙二胺或五羟乙基二亚乙基三胺。

[0112] 优选的氧化烯烃是环氧乙烷,1,2-环氧丙烷,1,2-环氧丁烷,1,2-环氧乙基苯,(2,3-环氧丙基)苯,2,3-环氧-1-丙醇和3,4-环氧-1-丁烯。

[0113] 适当的溶剂是方法步骤a)中所提到的溶剂,并且还有所使用的醇M-OH,M'-OH和氧化烯烃。这对于获得较高的空-时产率是有利的。

[0114] 优选地,反应在所使用的醇M-OH,M'-OH和氧化烯烃和/或溶剂的自身的蒸汽压下进行。

[0115] 优选地,反应在所使用的醇M-OH,M'-OH和氧化烯烃的0.01~100巴的分压下,特别优选在0.1~10巴的醇的分压是下进行。

[0116] 优选地,反应在-20~340℃的温度下进行,特别优选在20~180℃的温度下。

[0117] 优选地,反应在1~100巴的总压力下进行。

[0118] 优选地,反应以10,000:1~0.001:1的醇或氧化烯烃组分与次膦酸源(I)或烷基亚膦酸(II)或亚乙基二烷基次膦酸(III)的摩尔比,特别优选以1,000:1~0.01:1的比例进行。

[0119] 优选地,反应以1:10,000~1:0的次膦酸源(I)或烷基亚膦酸(II)或亚乙基二烷基次膦酸(III)与溶剂的摩尔比,特别优选以1:50~1:1的次膦酸-溶剂摩尔比进行。

[0120] 优选的催化剂B,如在方法步骤b)中使用的那些,是过氧化化合物,如过氧单硫酸,单过硫酸钾(过氧单硫酸钾),CaroatTM,OxoneTM,过二硫酸,过硫酸钾(过二硫酸钾),过硫酸钠(过二硫酸钠),过硫酸铵(过二硫酸铵)。

[0121] 此外,优选的催化剂B是在溶剂体系中能够形成过氧化物的化合物,如过氧化钠,过氧化钠二过氧水合物,水合过氧化钠二过氧水合物,二水合过氧化钠,八水合过氧化钠,过氧化锂,三水合过氧化锂一过氧水合物,过氧化钙,过氧化锶,过氧化钡,过氧化镁,过氧化锌,超氧化钾,过氧化钾二过氧水合物,四水合过硼酸钠,三水合过硼酸钠,一水合过硼酸钠,无水过硼酸钠,过硼酸钾过氧水合物,过硼酸镁,过硼酸钙,过硼酸钡,过硼酸锶,过硼酸钾,过氧单磷酸,过氧焦磷酸,过氧焦磷酸钾,过氧焦磷酸铵,过氧焦磷酸钾铵(复盐),碳酸钠过氧水合物,脲过氧水合物,草酸铵过氧化物,过氧化钡过氧水合物,氢化钙过氧化物,过氧化钙过氧水合物,三磷酸铵二过氧磷酸盐水合物,氟化钾过氧水合物,氟化钾三过氧水合物,氟化钾二过氧水合物,焦磷酸钠二过氧水合物,八水合焦磷酸钠二过氧水合物,醋酸钾过氧水合物,磷酸钠过氧水合物,硅酸钠过氧水合物。

[0122] 优选的催化剂B也可以是过氧化氢,过甲酸,过乙酸,过氧化苯甲酰,二叔丁基过氧化物,二枯基过氧化物,过氧化-2,4-二氯苯甲酰,过氧化癸酰,月桂基过氧化物,氢过氧化异丙苯,氢过氧化蒎烯,氢过氧化对孟烯,叔丁基氢过氧化物,乙酰丙酮过氧化物,甲基乙基酮过氧化物,琥珀酸过氧化物,二(十六烷基)过氧化碳酸酯,过氧乙酸叔丁酯,过氧马来酸叔丁酯,过氧苯甲酸叔丁酯,乙酰环己烷磺酰过氧化物。

[0123] 优选的催化剂B是水溶性偶氮化合物。特别优选的是偶氮引发剂, 如**VAZO®52** 2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈), **VAZO®64** (偶氮二异丁腈, AIBN), **VAZO®67** 2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈), **VAZO®88** 1,1'-偶氮双(环己烷-1-腈), **VAZO®68** Dupont-Biesteritz 公司, V-70 2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈), V-65 2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈), V-601 二甲基 2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸酯), V-59 2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈), V-40 1,1'-偶氮双(环己烷-1-腈), VF-096 2,2'-偶氮双[N-(2-丙烯基)-2-甲基丙酰胺], V-30 1-[(氰基-1-甲基乙基)偶氮]甲酰胺, VAm-110 2,2'-偶氮双(N-丁基-2-甲基丙酰胺), VAm-1112, 2'-偶氮双(N-环己基-2-甲基丙酰胺), VA-046B2, 2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷二磺酸盐二水合物], VA-057 2,2'-偶氮双[N-(2-羧乙基)-2-甲基丙酰胺]四水合物, VA-061 2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷], VA-080 2,2'-偶氮双{2-甲基-N-[1,1-双(羟甲基)-2-羟乙基]丙酰胺}, VA-085 2,2'-偶氮双{2-甲基-N-[2-(1-羟基丁基)]丙酰胺}, VA-086 2,2'-偶氮双[2-甲基-N-(2-羟乙基)丙酰胺], 来自 Wako Chemicals。

[0124] 适当还有偶氮引发剂, 如2-叔丁基偶氮-2-氰基丙烷, 二甲基偶氮-二异丁酸酯, 偶氮二异丁腈, 2-叔丁基偶氮-1-氰基环己烷, 1-叔戊基偶氮-1-氰基环己烷。还优选的是烷基过缩酮, 如2,2-双(叔丁基过氧)丁烷, 乙基-3,3-双(叔丁基过氧)丁酸酯, 1,1-二(叔丁基过氧)环己烷。

[0125] 优选地, 催化剂B以0.05~5摩尔%的量使用, 基于各自的炔属化合物(V)计。

[0126] 优选地, 催化剂B以0.001~10摩尔%的量使用, 基于含磷化合物计。

[0127] 优选地, 催化剂B在反应过程中连续计量添加。

[0128] 优选地, 催化剂B在反应过程中以在炔属化合物(V)中的溶液的形式连续计量添加。

[0129] 优选地, 催化剂B在反应过程中以在所使用的溶剂中的溶液的形式连续计量添加。

[0130] 优选地, 炔属化合物(V)是乙炔、甲基乙炔、1-丁炔、1-己炔、2-己炔、1-辛炔、4-辛炔、1-丁炔-4-醇、2-丁炔-1-醇、3-丁炔-1-醇、5-乙炔-1-醇、1-辛炔-3-醇、1-戊炔、苯乙炔、三甲基硅基乙炔。

[0131] 适当的溶剂是那些步骤a)中所述的溶剂。

[0132] 优选地, 烷基亚膦酸(II)与炔属化合物(V)的反应在温度0~250℃, 特别优选在20~200℃温度下, 尤其是在温度50~150℃下进行。

[0133] 优选地, 与炔属化合物(V)反应时气氛的50~99.9重量%由溶剂成分和炔属化合物(V)组成, 优选70~95%。

[0134] 优选地, 反应在添加炔属化合物(V)期间在1~20巴的压力下进行。

[0135] 本发明的主题还特别包括一种方法, 其中使烷基亚膦酸(II)与炔属化合物(V)在催化剂B存在下反应, 并且通过循环过滤将其从反应混合物中连续移出, 同样, 将消耗的烷基亚膦酸(II)通过新物料连续替换。

[0136] 在所述方法的另一实施方式中, 对方法步骤a)和/或b)之后得到的混合产物进行后处理。

[0137] 在所述方法的另一实施方式中, 对方法步骤a)之后得到的混合产物进行后处理, 并且之后使在方法步骤b)之后得到的亚乙基二烷基次膦酸和/或其酯和碱金属盐在方法步

骤c)中进行反应。

[0138] 亚乙基二烷基次膦酸或其盐(III)可以如下转化成其它金属盐。

[0139] 优选地,在方法步骤c)中使用的金属化合物是金属Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Fe、Zr、Zn、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na、K的化合物,特别优选Mg、Ca、Al、Ti、Zn、Sn、Ce、Fe。

[0140] 适用于方法步骤c)的溶剂是上文方法步骤a)中所用的溶剂。

[0141] 优选地,方法步骤c)的反应在含水介质中进行。

[0142] 优选地,在方法步骤c)中,方法步骤b)之后得到的亚乙基二烷基次膦酸、其酯和/或碱金属盐(III)与选自Mg、Ca、Al、Zn、Ti、Sn、Zr、Ce或Fe的金属化合物反应,生成这些金属的相应的亚乙基二烷基次膦酸盐(III)。

[0143] 在此,反应以如下亚乙基二烷基次膦酸/亚乙基二烷基次膦酸酯/亚乙基二烷基次膦酸盐(III)与金属的摩尔比进行:8:1~1:8(对于四价金属或者具有稳定的四价氧化态的金属),6:1~1:6(对于三价金属或者具有稳定的三价氧化态的金属),4:1~1:4(对于二价金属或者具有稳定的二价氧化态的金属),以及3:1~1:6(对于一价金属或者具有稳定的一价氧化态的金属)。

[0144] 优选地,将方法步骤b)得到的亚乙基二烷基次膦酸酯/亚乙基二烷基次膦酸盐(III)转化为对应的亚乙基二烷基次膦酸,并且在方法步骤c)中使其与选自Mg、Ca、Al、Zn、Ti、Sn、Zr、Ce或Fe的金属化合物反应,生成这些金属的相应的亚乙基二烷基次膦酸盐(III)。

[0145] 优选地,方法步骤b)得到的亚乙基二烷基次膦酸/亚乙基二烷基次膦酸酯(III)转化为亚乙基二烷基次膦酸的碱金属盐,并且在方法步骤c)中使其与选自Mg、Ca、Al、Zn、Ti、Sn、Zr、Ce或Fe的金属化合物反应,生成这些金属的相应的亚乙基二烷基次膦酸盐(III)。

[0146] 优选地,用于方法步骤c)的Mg、Ca、Al、Zn、Ti、Ti、Sn、Zr、Ce或Fe的金属化合物是金属,金属氧化物,金属氢氧化物,金属羟基氢氧化物,金属硼酸盐,金属碳酸盐,金属碱式碳酸盐,水合金属碱式碳酸盐,金属混合碱式碳酸盐,水合金属混合碱式碳酸盐,金属磷酸盐,金属硫酸盐,水合金属硫酸盐,水合金属碱式硫酸盐,水合金属混合碱式硫酸盐,金属氧代硫酸盐,金属乙酸盐,金属硝酸盐,金属氟化物,水合金属氟化物,金属氯化物,水合金属盐氯化物,金属氯氧化物,金属溴化物,金属碘化物,水合金属碘化物,金属羧酸衍生物和/或金属烷氧基化物。

[0147] 优选地,金属化合物是氯化铝、氢氧化铝、硝酸铝、硫酸铝、硫酸氧钛、硝酸锌、氧化锌、氢氧化锌和/或硫酸锌。

[0148] 适当的还有金属铝,氟化铝,羟基氯化铝,溴化铝,碘化铝,硫化铝,硒化铝;磷化铝,次磷酸铝,锑化铝,氮化铝;碳化铝,六氟硅酸铝;氢化铝,氢化钙铝,硼氢化铝;氯酸铝;硫酸铝钠,硫酸铝钾,硫酸铝铵,硝酸铝,偏磷酸铝,磷酸铝,硅酸铝,硅酸镁铝,碳酸铝,铝水滑石,碳酸钠铝,硼酸铝;硫氰酸铝;氧化铝,羟基氧化铝,它们相应的水合物和/或多铝羟基化合物,优选的铝含量占9~40重量%。

[0149] 适当的还有单-、二-、寡-、多羧酸的铝盐,例如二乙酸铝、乙酞酒石酸铝,甲酸铝,乳酸铝,草酸铝,酒石酸铝,油酸铝,棕榈酸铝,硬脂酸铝,三氟甲烷磺酸铝,苯甲酸铝,水杨酸铝,8-氧代喹啉铝。

[0150] 同样地,适当的是元素、金属锌及锌盐,例如卤化锌(氟化锌、氯化锌、溴化锌、碘化锌)。

[0151] 适当的还有硼酸锌,碳酸锌,碱式碳酸锌,硅酸锌,六氟硅酸锌,锡酸锌,碱式锡酸锌,碱式碳酸锌镁铝;硝酸锌,亚硝酸锌,磷酸锌,焦磷酸锌;硫酸锌,磷化锌,硒化锌,碲化锌和第七主族含氧酸的锌盐(次卤酸盐,亚卤酸盐,卤酸盐,例如碘酸锌,高卤酸盐,例如高氯酸锌);拟卤化锌(硫氰酸锌,氰酸锌,氰化锌);氧化锌,过氧化锌,氢氧化锌或混合羟基氧化锌。

[0152] 优选的是过渡金属含氧酸的锌盐(例如羟基铬酸(VI)锌,亚铬酸锌,钼酸锌,高锰酸锌,钼酸锌)。

[0153] 适当的还有单-、二-、寡-、多羧酸的锌盐,例如甲酸锌,乙酸锌,三氟乙酸锌,丙酸锌,丁酸锌,戊酸锌,己酸锌,油酸锌,硬脂酸锌,草酸锌,酒石酸锌,柠檬酸锌,苯甲酸锌,水杨酸锌,乳酸锌,丙烯酸锌,马来酸锌,琥珀酸锌,氨基酸(甘氨酸)的盐,羟基官能酸(苯酚锌等)的盐,对苯酚磺酸锌,乙酰丙酮锌,锡酸锌,二甲基二硫代氨基甲酸锌,三氟甲烷磺酸锌。

[0154] 在钛化合物方面,金属钛,同样还有钛(III)和/或钛(IV)的氯化物、硝酸盐、硫酸盐、甲酸盐、乙酸盐、溴化物、氟化物、氯化物、氧代硫酸盐、氧化物、正丙氧基化物、正丁氧基化物,异丙氧基化物,乙氧基化物,2-乙基己氧基化物是合适的。

[0155] 适当的还有金属锡及锡盐(锡(II)和/或锡(IV)氯化物);氧化锡和烷氧基化锡例如叔丁基氧化锡(IV)。

[0156] 适当的还有氟化铈(III),氯化铈(III),硝酸铈(III)。

[0157] 在锆化合物方面优选的是金属锆及锆盐,如氯化锆、硫酸锆、乙酸氧锆、氯化氧锆。其它优选的是氧化锆及叔丁基氧化锆(IV)。

[0158] 方法步骤c)中的反应在0.1~70重量%,优选5~40重量%的亚乙基二烷基次膦酸盐固体含量下进行。

[0159] 方法步骤c)中的反应在温度20~250℃下,优选在温度80~120℃下进行。

[0160] 方法步骤c)中的反应在0.01至1,000巴之间,优选0.1~100巴的压力下进行。

[0161] 优选地,方法步骤c)中的反应在 1×10^{-7} ~1,000小时的反应时间期间内进行。

[0162] 优选地,在方法步骤c)之后对通过过滤和/或离心将从反应混合物中分离出的亚乙基二烷基次膦酸盐(III)进行干燥。

[0163] 优选地,方法步骤b)之后得到的产物混合物不经进一步纯化与金属化合物反应。

[0164] 优选的溶剂是方法步骤a)中所提到的溶剂。

[0165] 优选地,方法步骤b)和/或c)中的反应在由步骤a)产生的溶剂体系中进行。

[0166] 优选地,方法步骤c)的反应在改变的溶剂体系中进行。为此添加酸性成分、增溶剂、发泡抑制剂等。

[0167] 在所述方法的另一实施方式中,对在方法步骤a),b)和/或c)之后得到的产物混合物进行后处理。

[0168] 在所述方法的另一实施方式中,对在方法步骤b)之后得到的产物混合物进行后处理,之后使在方法步骤b)之后得到的亚乙基二烷基次膦酸和/或其盐或酯(III)在方法步骤c)中与金属化合物反应。

[0169] 优选地,以如下方式对在方法步骤b)之后的产物混合进行后处理:通过去除溶剂体系分离亚乙基二烷基次膦酸和/或其盐或酯(III),例如通过蒸发。

[0170] 优选地,金属Mg、Ca、Al、Zn、Ti、Sn、Zr、Ce或Fe的亚乙基二烷基次膦酸盐(III)选择

性地具有0.01~10重量%，优选0.1~1重量%的残余水分，0.1~2,000 μm ，优选10~500 μm 的平均粒度，80~800g/L，优选200~700g/L的堆密度，0.5~10，优选1~5的Pfrengle流动性。

[0171] 特别优选成型体、膜、丝和纤维含有5~30重量%的如权利要求1至11中一项或多项所制备的亚乙基二烷基次膦酸/亚乙基二烷基次膦酸酯/亚乙基二烷基次膦酸盐，5~80重量%的聚合物或它们的混合物，5~40重量%的添加剂和5~40重量%的填料，其中，各组分含量总和为100%。

[0172] 优选地，所述添加剂是抗氧化剂、抗静电剂、发泡剂、其它阻燃剂、热稳定剂、抗冲压改性剂、加工助剂、润滑剂、光稳定剂、抗滴落剂、相容剂、补强剂、填料、晶核形成剂、成核剂、为激光标记的添加剂、水解稳定剂、扩链剂、颜料、增塑剂和/或塑化剂。

[0173] 优选的是阻燃剂，包含0.1~90重量%的亚乙基二烷基次膦酸、亚乙基二烷基次膦酸酯和亚乙基二烷基次膦酸盐(III)以及0.1~50重量%的其它添加剂，特别优选二醇。

[0174] 优选的添加剂还有三水合铝，氧化锑，溴代芳香烃或溴代脂环烃，酚，醚，氯化石蜡，六氯环戊二烯加合物，红磷，三聚氰胺衍生物，三聚氰胺氰尿素盐，多聚磷酸铵和氢氧化镁；以及其它阻燃剂，特别是二烷基次膦酸盐。

[0175] 本发明特别涉及根据本发明的亚乙基二烷基次膦酸、亚乙基二烷基次膦酸酯和亚乙基二烷基次膦酸盐(III)作为阻燃剂的用途，或者作为制备热塑性聚合物(如聚酯、聚苯乙烯或聚酰胺)和热固性聚合物(如不饱和聚酯树脂、环氧树脂、聚氨酯或丙烯酸酯)的阻燃剂的中间体。

[0176] 适当的聚酯衍生自二羧酸及其酯与二醇和/或羟基羧酸或其相应的内酯。优选使用对苯二甲酸和乙二醇、1,3-丙二醇和1,3-丁二醇。

[0177] 适当的聚酯不限于聚对苯二甲酸乙酯，聚对苯二甲酸丁酯(

Celanex®2500, Celanex®2002, Celanese公司; **Ultradur®**, BASF 公司), 聚-1,4-二甲基醇环己烷-对苯二甲酸酯, 聚羟基苯甲酸酯, 及嵌段聚醚酯, 其源自具有羟基端基的聚醚; 此外还有用聚碳酸酯或MBS改性的聚酯。

[0178] 具有持久阻燃性的合成线性聚酯由二羧酸成分、根据本发明的亚乙基二烷基次膦酸和亚乙基二烷基次膦酸酯的二醇成分或者由作为含磷链节的根据本发明的方法制备的亚乙基二烷基次膦酸和亚乙基二烷基次膦酸酯构成。含磷链节占聚酯中二羧酸成分的2~20重量%。优选聚酯中所得磷含量总计0.1~5重量%，特别优选0.5~3重量%。

[0179] 下述步骤可以采用根据本发明制备的化合物或者在添加根据本发明制备的化合物的情况下来实施。

[0180] 优选地，为了从游离二羧酸和二醇出发制备模塑材料，首先直接进行酯化，然后进行缩聚。

[0181] 优选地，从二羧酸酯，特别是二甲酯出发，首先进行酯交换，然后在对此常规的催化剂的使用下进行缩聚。

[0182] 优选地，在聚酯制备时除了常用的催化剂外，还可以加入常规的添加剂(交联剂、消光剂和稳定剂、成核剂、染料和填料等)。

[0183] 优选地，在聚酯制备时，酯化和/或酯交换反应在温度100~300℃下，特别优选在150~250℃下发生。

[0184] 优选地,在聚酯制备时,缩聚反应在0.1~1.5毫巴的压力下和150~450℃,特别优选200~300℃的温度下发生。

[0185] 根据本发明制备的阻燃性聚酯模塑材料优选用于聚酯成型体中。

[0186] 优选的聚酯成型体是丝、纤维、薄膜和成型体,其作为二羧酸成分主要包含对苯二甲酸,作为二醇成分主要包含乙二醇。

[0187] 优选地,在由阻燃性聚酯制备的丝和聚酯纤维中最终的含磷量为0.1~18重量%,优选0.5~15重量%,在薄膜的情况下是0.2~15重量%,优选0.9~12重量%。

[0188] 适当的聚苯乙烯类是聚苯乙烯、聚(对甲基苯乙烯)和/或聚(α -甲基苯乙烯)。

[0189] 优选地,适当的聚苯乙烯类是苯乙烯或 α -甲基苯乙烯与二烯烃或 丙烯酸衍生物的共聚物,例如苯乙烯-丁二烯、苯乙烯-丙烯腈、苯乙烯-烷基甲基丙烯酸酯、苯乙烯-丁二烯-烷基丙烯酸酯和苯乙烯-丁二烯-烷基甲基丙烯酸酯、苯乙烯-马来酸酐、苯乙烯-丙烯腈-丙烯酸甲酯;高冲击韧性的混合物选自苯乙烯共聚物和另一种聚合物,例如聚丙烯酸、二烯烃聚合物或乙烯-丙烯-二烯烃三元共聚物;以及苯乙烯的嵌段共聚物,例如苯乙烯-丁二烯-苯乙烯、苯乙烯-异丙烯-苯乙烯、苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯或苯乙烯-乙烯/丙烯-苯乙烯。

[0190] 优选地,适当的聚苯乙烯类还有苯乙烯或 α -甲基苯乙烯的接枝共聚物,例如苯乙烯接枝到聚丁二烯上,苯乙烯接枝到聚丁二烯-苯乙烯或聚丁二烯-丙烯腈共聚物上,苯乙烯和丙烯腈(或甲基丙烯腈)接枝到聚丁二烯上;苯乙烯、丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯接枝到聚丁二烯上;苯乙烯和马来酸酐接枝到聚丁二烯上;苯乙烯、丙烯腈和马来酸酐或马来酰亚胺接枝到聚丁二烯上;苯乙烯和马来酰亚胺接枝到聚丁二烯上;苯乙烯和烷基丙烯酸酯或烷基甲基丙烯酸酯接枝到聚丁二烯上;苯乙烯和丙烯腈接枝到乙烯-丙烯-二烯烃三元共聚物上,苯乙烯和丙烯腈接枝到聚烷基丙烯酸酯或聚烷基甲基丙烯酸酯上,苯乙烯和丙烯腈接枝到丙烯酸酯-丁二烯共聚物上,以及它们的混合物,例如前述公知的ABS-、MBS-、ASA-或AES-聚合物。

[0191] 优选地,所述聚合物为聚酰胺和共聚酰胺,其衍生自二胺与二羧酸和/或氨基羧酸或其相应的内酰胺,如聚酰胺2.12,聚酰胺4,聚酰胺4.6,聚酰胺6,聚酰胺6.6,聚酰胺6.9,聚酰胺6.10,聚酰胺6.12,聚酰胺6.66,聚酰胺7.7,聚酰胺8.8,聚酰胺9.9,聚酰胺10.9,聚酰胺10.10,聚酰胺11,聚酰胺12,等等。这些聚酰胺熟知的例子如商品名 **Nylon®**, DuPont 公司; **Ultramid®**, BASF 公司; **Akulon®K122**, DSM 公司; **®Zytel17301**, DuPont 公司; **Durethan®B29**, Bayer 公司和 **Grillamid®**, Ems Chemie 公司为人所知。

[0192] 适当的还有从间二甲苯,二胺和己二酸出发制备的芳香聚酰胺;从六亚甲基二胺和间和/或对苯二甲酸和任选地作为改性剂的弹性体制备的聚酰胺,例如聚-2,4,4-三甲基六亚甲基-对苯二甲酰胺或聚-间亚苯基间苯二甲酰胺,上文提到的聚酰胺与聚烯烃、烯烃共聚物、离聚物或化学键合或接枝的弹性体,或者与聚醚,例如与聚乙二醇、聚丙二醇或聚四亚甲基二醇的嵌段共聚物。此外还有以EPDM或ABS改性的聚酰胺或共聚酰胺;以及在处理过程中缩合的聚酰胺(“RIM聚酰胺体系”)。

[0193] 根据权利要求1至11中一项或多项所制备的亚乙基二烷基次膦酸/亚乙基二烷基次膦酸酯/亚乙基二烷基次膦酸盐,优选以模塑材料的形式使用,其用于进一步生产聚合物

成型体。

[0194] 特别优选地,所述阻燃性成型体含有5~30重量%的如权利要求1至11中一项或多项所制备的亚乙基二烷基次膦酸、亚乙基二烷基次膦酸盐或亚乙基二烷基次膦酸酯,5~80重量%的聚合物或它们的混合物,5~40重量%的添加剂和5~40重量%的填料,其中,各组分含量总和为100重量%。

[0195] 本发明还涉及阻燃剂,其含有如权利要求1至11中一项或多项所制备的亚乙基二烷基次膦酸、亚乙基二烷基次膦酸盐或亚乙基二烷基次膦酸酯。

[0196] 此外,本发明涉及聚合物模塑材料及聚合物成型体、聚合物膜、聚合物丝和聚合物纤维,其含有根据本发明制备的金属Mg、Ca、Al、Zn、Ti、Sn、Zr、Ce或Fe的亚乙基二烷基次膦酸盐(III)。

[0197] 本发明通过以下实施例阐释。

[0198] 阻燃聚合物模塑材料与阻燃聚合物成型体的制备、加工和测试。

[0199] 将阻燃成分与聚合物颗粒及任意添加剂混合,并在双螺杆挤出机(型号Leistritz **LSM®** 30/34)上在230~260℃(PBT-GV)或260~280℃(PA66-GV)的温度下加入。将均质化的聚合物条排出,水浴冷却并随后进行造粒。

[0200] 充分干燥后,将模塑材料在注塑机(型号Aarburg Allrounder)上在240~270℃(PBT-GV)或260~290℃(PA66-GV)熔融温度下加工成测试样品。将该测试样品根据UL94-测试法(Underwriter Laboratories)针对阻燃性进行测试并分级。

[0201] 对由每一种混合物构成的测试样品测定消防等级UL94(Underwriter Laboratories),在厚度1.5mm的测试样品上。

[0202] 亚乙基二乙基次膦酸(式(III))的效果通过如下方式测定,研发配方,采用所述配方可以制备聚合物成型体。这些配方主要包含基于亚乙基二烷基次膦酸的磷改性的环氧树脂、固化剂、作为催化剂的咪唑和任选的填料或其它内容物。

[0203] 对于所述配方优选使用的环氧树脂是基于双酚A、双酚F和双酚S的双缩水甘油醚(这些双酚与环氧氯丙烷的反应产物)或它们的低聚物,苯酚/甲醛-和/或甲酚/甲醛-酚醛清漆的聚缩水甘油醚,它们通过与式(III)的亚乙基二烷基次膦酸的反应而被赋予阻燃性。

[0204] 作为环氧树脂的固化剂可以使用例如脂肪族、脂环族、芳香族和杂环族胺或多胺,如二氨基二苯基甲烷衍生物,二氨基二苯醚和二氨基二苯砜,如双(4-氨基苯基)甲烷、苯胺-甲醛-树脂、双(4-氨基苯基)砜、乙二胺、1,3-丙二胺,六亚甲基二胺,二亚乙基三胺,三亚乙基四胺,氨基乙基哌嗪,2,2,4-三甲基-1,6-己二胺,间二甲苯二胺,双(4-氨基环己基)甲烷,2,2-双(4-氨基环己基)丙烷,3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己二胺(异佛尔酮二胺),多酰氨基胺,氰脲,如双氰胺,多酚,如2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(双酚A)、甲酚-酚醛清漆、苯酚-酚醛清漆和双酚A-酚醛清漆,多羧酸及其酸酐,例如邻苯二甲酸酐、马来酸酐、四氢邻苯二甲酸酐。在以下实施例中优选使用双酚A-酚醛清漆、苯酚-酚醛清漆作为磷改性的环氧树脂的固化剂。

[0205] 优选的用于制备聚合物成型体的催化剂或促进剂是咪唑(如1-甲基咪唑、2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-十七烷基咪唑)和胺(如苄基二甲胺或N-烷基吡啶)。在以下实施例中优选使用2-苯基咪唑作为促进剂。

[0206] 优选的式(III)的亚乙基二烷基次膦酸是亚乙基二乙基次膦酸。

[0207] 优选地,本发明所测试的阻燃性环氧树脂配方,每100质量份环氧树脂包含0.1~25质量份式(III)的亚乙基二乙基次膦酸。

[0208] 本发明的配方还可进一步包含至少一种填料。填料可以是无机的,如高岭土、滑石、石英粉、二氧化硅、方英石、白垩、层状硅酸盐(例如膨润土或蒙脱石)、云母粉、玻璃粉、玻璃珠、粉状玻璃纤维、氧化铝、硅灰石和氢氧化镁,或是有机的,如聚酰胺、聚乙烯、聚酯或硬化的环氧树脂。其它的阻燃剂如氢氧化铝,三聚氰胺,氰酸的三聚氰胺衍生物,异氰酸的三聚氰胺衍生物,三聚氰胺盐(如三聚氰胺磷酸盐、三聚氰胺多磷酸盐或三聚氰胺焦磷酸盐)或多聚磷酸铵也同样可以使用。根据本发明的配方还可包含其它的添加剂,其通常在环氧树脂配方中使用,如颜料、染料及稳定剂。

[0209] 根据UL94得到以下消防等级:

[0210] V-0:续燃时间不超过10秒,10次点火的总续燃时间不多于50秒,没有燃烧滴落,试样没有完全燃尽,点火结束后试样的余辉时间不超过30秒;

[0211] V-1:点火结束后续燃时间不超过30秒,10次点火的总续燃时间不超过250秒,点火结束后试样的余辉时间不超过60秒,其余标准同V-0的情况;

[0212] V-2:通过燃烧滴落引燃棉絮,其余标准同V-1的情况;

[0213] 不可分类的(nk1):不满足消防分类V-2。

[0214] 此外,对一些所研究的试样测量LOI值。LOI值(极限氧指数)依照ISO4589确定。依照ISO4589,LOI对应于在氧气和氮气的混合物中刚好仍能维持塑料燃烧的最低氧浓度的体积百分数。LOI值越高,所测试的材料越难燃。

[0215] LOI 23 可燃

[0216] LOI 24-28 有条件的可燃

[0217] LOI 29-35 阻燃

[0218] LOI >36 特别阻燃

[0219] 所使用的化学品与缩写

[0220] VE-水 完全去离子水

[0221] AIBN 偶氮二异丁腈,(WAKO Chemicals GmbH公司)

[0222] WakoV65 2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈),(WAKO Chemicals GmbH公司)

[0223] **Deloxan®THP II** 金属捕获剂(Evonik Industries AG公司)

[0224] 实施例1

[0225] 在室温下,在配有搅拌器和强效冷凝器的三颈瓶中预置188g水,在搅拌下通氮气进行排气。然后在氮气下加入0.2mg硫酸钡(II)和2.3mg三(3-磺酸苯基)膦三钠盐并搅拌,随后加入在66g水中的66g次膦酸。将反应溶液转移到2升Büchi反应器中,在搅拌下与加压下通入乙烯,将反应混合物加热至80℃。吸收28g乙烯后冷却,将反应混合物在旋转蒸发仪上脱除溶剂。将剩余物用100g VE-水掺混,于室温下搅拌,然后过滤,滤液用甲苯萃取,之后在旋转蒸发仪上脱除溶剂,收集生成的乙基亚膦酸。产量92g(理论的98%)。

[0226] 实施例2

[0227] 同实施例1,使99g次膦酸,396g丁醇,42g乙烯,6.9mg三(二亚苄叉丙酮)二钯和9.5mg 4,5-双(二苯基膦)-9,9-二甲基咕吨反应,然后为了纯化输送经过采用

Deloxan®THP II 装料的柱,之后再一次加入正丁醇。在80~110℃的反应温度下,将生成的水通过共沸蒸馏去除。产物(乙基亚磷酸丁酯)通过减压蒸馏进行纯化。产量:189g(理论的84%)。

[0228] 实施例3

[0229] 同实施例1,使198g次磷酸,198g水,84g乙烯,6.1mg硫酸钡(II)和25.8mg9,9-二甲基-4,5-双(二苯基磷)-2,7-磺酸-咕吨二钠盐反应,然后为了纯化,输送经过采用**Deloxan®THP II** 装料的柱,之后加入正丁醇。在80~110℃的反应温度下,将生成的水通过共沸蒸馏去除。产物(乙基亚磷酸丁酯)通过减压蒸馏进行纯化。产量:374g(理论的83%)。

[0230] 实施例4

[0231] 在配有气体导管、温度计、强力搅拌器和带有气体燃烧的回流冷凝管的500mL五颈瓶中预置94g(1mol)乙基亚磷酸(制备同实施例1)。于室温下通入环氧乙烷。在冷却下以调节出70℃的反应温度,然后在80℃下再继续反应1小时。环氧乙烷吸收量为65.7g。产物的酸值小于1mg KOH/g。得到的129g(理论的94%)乙基亚磷酸-2-羟基乙酯为无色澄清的产品。

[0232] 实施例5

[0233] 在配有导气烧结玻璃、温度计、搅拌器、回流冷凝管和引发剂定量装置的1L五颈瓶中,将94.0g乙基亚磷酸(制备同实施例1)溶于200g乙酸形成溶液并加热至约90℃。在搅拌下,于5小时的时间范围内计量加入11.4g过二硫酸铵与30g水的溶液。同时,经导气烧结玻璃以约10L/h将乙炔通入溶液中。此时反应温度维持在约100℃。通氮气排除乙炔之后冷却,在此亚乙基双(乙基次磷酸)以无色晶体的形式析出。过滤,用乙酸洗涤,产量:86.7g(理论的81%)。

[0234] 实施例6

[0235] 在配有导气烧结玻璃、温度计、搅拌器、回流冷凝管和引发剂定量装置的1L五颈瓶中,将188.0g乙基亚磷酸(制备同实施例1)溶于200g乙酸形成溶液并加热至约90℃。在搅拌下,于6小时的时间范围内计量加入19g2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)与100g乙酸的溶液。同时,经导气烧结玻璃以约15L/h将乙炔通入溶液中。此时反应温度维持在约100℃。通氮气排除乙炔之后冷却,在此亚乙基双(乙基次磷酸)析出。过滤,用乙酸洗涤,产量:177.6g(理论产率83%)。

[0236] 实施例7

[0237] 将321g(1.5mol)亚乙基双(乙基次磷酸)(制备同实施例5)于85℃溶于400mL甲苯中,用888g(12mol)丁醇掺混。在反应温度约100℃下,生成的水通过共沸蒸馏去除。经色谱纯化后得到401g亚乙基双(乙基次磷酸丁酯)(理论的83%)。

[0238] 实施例8

[0239] 将321g(1.5mol)亚乙基双(乙基次磷酸)(制备同实施例6)于85℃溶于400mL甲苯中,用409g(6.6mol)乙二醇掺混。在带有分水器的蒸馏装置中,于反应温度约100℃下酯化4小时。酯化结束后,甲苯和过量的乙二醇真空脱除。得到448g亚乙基双(乙基次磷酸-2-羟基乙酯)无色油状液体(理论的99%)。

[0240] 实施例9

[0241] 向326g(1mol)亚乙基双(乙基次磷酸丁酯)(制备同实施例7)中加入155g(2.5mol)乙二醇和0.4g草酸氧钛钾,在200℃下搅拌2小时。通过缓慢抽真空蒸馏出轻的挥发成分。得到296g亚乙基双(乙基次磷酸-2-羟基乙酯)(理论的98%)。

[0242] 实施例10

[0243] 在配有气体导管、温度计、强力搅拌器和带有气体燃烧的回流冷凝管的500mL五颈瓶中预置214g(1mol)亚乙基双(乙基次磷酸)(制备同实施例6)。在室温下通入环氧乙烷。在冷却下调节出70℃的反应温度,然后在80℃下再继续反应1小时。环氧乙烷吸收量为64.8g。产物的酸值小于1mg KOH/g。得到257g亚乙基双(乙基次磷酸-2-羟基乙酯)无色澄清液体(理论的95%)。

[0244] 实施例11

[0245] 将642g(3mol)亚乙基双(乙基次磷酸)(制备同实施例5)溶于860g水,预置于配有温度计、回流冷凝管、强力搅拌器和滴液漏斗的5L五颈瓶中,用约960g(12mol)50%浓度的氢氧化钠溶液进行中和。85℃下加入2583g46%浓度的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 水溶液。之后将所得固体过滤,用热水洗涤,在130℃真空干燥。产量:642g(理论的93%)无色盐形式的亚乙基双(乙基次磷酸)铝(III)。

[0246] 实施例12

[0247] 将214g(1mol)亚乙基双(乙基次磷酸)(制备同实施例6)和170g四丁酸钛在500mL甲苯中加热回流40小时。在该过程中生成的丁醇不时地随甲苯馏分蒸出。随后将形成的溶液脱除溶剂。得到229g亚乙基双(乙基次磷酸)钛盐。

[0248] 实施例13

[0249] 向39.1g亚乙基双(乙基次磷酸-2-羟基乙酯)(制备同实施例10)中加入290g对苯二甲酸,188g乙二醇和0.34g醋酸锌,在200℃下加热2小时。然后补加0.29g无水磷酸三钠和0.14g氧化锑(III),加热至280℃,然后排空。

[0250] 由所得熔融物(363g,磷含量:2.2%)中喷出的厚度1.6mm的试验样品,用于根据ISO4589-2进行氧指数(LOI)测试,也用作UL94消防测试(Underwriter Laboratories)。

[0251] 如此制备的试验样品给出LOI值42,并且满足按UL94消防分类为V-0。相应的不含亚乙基双(乙基次磷酸-2-羟基乙酯)的试验样品给出LOI值仅31,并且按UL94消防分类仅符合V-2。含有亚乙基双(乙基次磷酸-2-羟基乙酯)的聚酯成型体由此表现出明确的阻燃性。

[0252] 实施例14

[0253] 向19.6g亚乙基双(乙基次磷酸)(制备同实施例5)中加入12.9g1,3-丙二醇,于160℃酯化,除去反应生成的水。之后加入378g对苯二甲酸二甲酯,192g1,3-丙二醇,0.22g钛酸四丁酯和0.05g 醋酸锂,混合物先加热至130至180℃搅拌2小时,然后减压加热至270℃。所得聚合物(418g)含磷1.4%,LOI值是38。

[0254] 实施例15

[0255] 向19.7g亚乙基双(乙基次磷酸)(制备同实施例6)中加入367g对苯二甲酸二甲酯,238g1,4-丁二醇,0.22g钛酸四丁酯和0.05g醋酸锂,混合物先加热至130至180℃搅拌2小时,然后减压加热至270℃。所得聚合物(432g)含磷1.3%,LOI值是34,而未经处理的聚对苯二甲酸丁酯仅为23。

[0256] 实施例16

[0257] 在配有回流冷凝管、搅拌器、温度计和氮气导管的250mL五颈瓶中,将100g双酚A-双缩水甘油醚与环氧值0.55mol/100g(Beckopox EP140,Solutia公司)和13.9g(0.13mol)亚乙基双(乙基次膦酸)(制备同实施例5)在搅拌下加热至最高150℃。30分钟后得到澄清的熔融物。于150℃再搅拌一小时后将熔融物冷却并研碎,得到117.7g白色粉末,磷含量3.5重量%。

[0258] 实施例17

[0259] 在配有搅拌器、分水器、温度计、回流冷凝管和氮气导管的2L瓶中,将29.4g邻苯二甲酸酐,19.6g马来酸酐,24.8g丙二醇,20.4g亚乙基双(乙基次膦酸-2-羟基乙酯)(制备同实施例10),20g二甲苯和50mg氢醌在搅拌并通入氮气的情况下加热至100℃。待放热反应开始进行,移去热源。反应衰退后继续在约190℃搅拌。在分出14g水之后,蒸馏去除甲苯,聚合物熔融物冷却,得到86.2g白色粉末,磷含量4.8重量%。

[0260] 实施例18

[0261] 将50重量%聚对苯二甲酸丁二酯,20重量%3-亚乙基双(乙基次膦酸)铝(III)(制备同实施例11)和30重量%玻璃纤维的混合物,在双螺杆挤出机(型号Leistritz LSM30/34)上于温度230~260℃下复合成聚合物模塑材料。排出均质化的聚合物条,水浴冷却并随后进行造粒。干燥之后,将该模塑材料在注塑机(型号Aarburg Allrounder)上于240~270℃加工成聚合物成型体,并确定UL-94等级为V-0。

[0262] 实施例19

[0263] 将53重量%聚酰胺6.6,30重量%玻璃纤维和17重量%3-亚乙基双(乙基次膦酸)钛盐(制备同实施例12)的混合物,在双螺杆挤出机(型号Leistritz LSM30/34)上复合成聚合物模塑材料。将均质化的聚合物条排出,水浴冷却并随后进行造粒。干燥之后,将该模塑材料在注塑机(型号Aarburg Allrounder)上于260~290℃加工成聚合物成型体,并得出UL-94等级为V-0。

[0264] 用上文所述的环氧树脂配方制备所谓的聚合物成型体。为此,对各成分称量并在适当的容器中在高搅拌速率下相互混合。室温下固体树脂预先熔化。混合后,通过施加真空将树脂混合物脱气。

[0265] 制得的树脂混合物倒入适当的模具中,于室温下或在干燥橱中固化。所制备的聚合物成型体的厚度为3mm或1.6mm。

[0266] 除了按UL94的可燃性分类以外,优选对所制备的聚合物成型体进行Charpy冲击韧性和水解稳定性测试。

[0267] 为测定水解稳定性,每次将聚合物成型体贮存于100℃下的80mL水中24小时。贮存之后,测定水中的磷含量。

[0268] 在所进行的研究中发现,亚乙基二乙基次膦酸除了具有很好的阻燃效果外,还降低了固化后的环氧树脂基体的脆性,并且在水贮存的条件下不水解。

[0269] 以下通过附加的实施例对结果进行说明:

[0270] 为制备阻燃环氧树脂配方而使用以下化合物:

[0271] **Beckopox®EP140** (BPA-EP-树脂,Solutia,美国);

[0272] **PF®0790K04** (苯酚-酚醛清漆,Hexion Chemical,美国);

[0273] 2-苯基咪唑(Degussa/Trostberg, 德国);

[0274] **TS®-601** (氢氧化铝, Martinswerk, 德国);

[0275] **DOP0®-HQ** (10-(2,5-二羟基苯基)-10H-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物, Sanko Co., Ltd., 日本)。

[0276] 实施例20

[0277] a) 制备基于亚乙基二乙基次膦酸的磷改性的环氧树脂

[0278] 在配有回流冷凝管、热电偶、氮气导管和搅拌器的四颈瓶中预置100g **Beckopox®EP140**, EP值180g/mol。在搅拌下加热至110℃, 真空脱除残余水分, 然后通入干燥的氮气。之后将瓶内温度升高至130℃, 在搅拌下和氮气流中添加11.7g乙烷双乙基次膦酸。反应混合物的温度升高到160℃并维持1小时。产品随后趁热倾出并冷却。得到的磷改性的环氧树脂具有3%的P含量和267g/mol的 **EPÄ**。

[0279] 环氧树脂中的磷比例通过合成时乙烷双乙基次膦酸的不同用量而相应地变化。(实施例20a)1-a)4)

[0280] b) 制备基于DOP0-HCA的磷改性的环氧树脂(对比实施例, 20b))

[0281] 在配有回流冷凝管、热电偶、氮气导管和搅拌器的四颈瓶中预置100g **Beckopox®EP140**, EP值180g/mol。在搅拌下加热至110℃, 真空脱除残余水分, 然后通入干燥的氮气。之后将瓶内温度升高至130℃, 在搅拌下和氮气流中添加19g DOP0(HCA-HQ)。反应混合物的温度升高到160℃并维持2.5小时。产品随后趁热倾出并冷却。

[0282] 得到的磷改性的环氧树脂具有1.5%的P含量和286g/mol的 **EPÄ**。

[0283] 表1列出乙烷双乙基次膦酸与作为固化剂的双酚A-酚醛清漆以及在一个实施例中与附加的阻燃剂的组合。使用2-苯基咪唑作为促进剂。

[0284] 从表1中可以推断出, 在P-树脂中的浓度下, 在3mm厚度下和在1.6mm厚度下均达到V0-等级。采用这些配方制备的聚合物成型体的冲击韧性与参考实施例相比总是处于一个更高的水平。而且在为水解而使用的水中没有发现磷。因此, 乙烷双乙基次膦酸在水贮存条件下不水解, 并且随后也未从热固性网络结构中被洗出。

[0285] 表1

[0286]

		实施例 20				
		a) 1	a) 2	a) 3	a) 4	b) (V)*
树脂配方	基于乙烷双 (乙基次膦酸) 的P改性的EP- 树脂	100	100	100	100	-
	基于 DOPO-HQ 的P改性的EP- 树脂	-	-	-	-	100
	苯酚-酚醛清漆	34	43	46	46	37
	2-苯基咪唑	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	氢氧化铝 (TS601)	-	-	-	25	-
聚合物成 型体的性 质	测试板的P含量 [%]	2.6	1.8	1.3	1.3	1.1
	Charpy冲击韧 性 [kJ/cm ²]	50	44	35	30	26
	100°C贮存后水 中P含量[ppm]	<1	<1	<1	<1	<1
	UL 94	V-0	V-0	V-1	V-0	V-0

[0287] *(V)=对比实施例。