



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102164933 B

(45) 授权公告日 2014. 12. 10

(21) 申请号 200980137333. 6

(22) 申请日 2009. 10. 06

(30) 优先权数据

102008064003. 4 2008. 12. 19 DE

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 03. 24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2009/007144 2009. 10. 06

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/069420 DE 2010. 06. 24

(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 H·鲍尔 W·克劳泽

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 9/48 (2006. 01)

C08K 5/53 (2006. 01)

C09K 21/12 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 2008/0214708 A1, 2008. 09. 04, 权利要求 12, 说明书【0076】, 【0010】.

US 2002/0187977 A1, 2002. 12. 12, 权利要求 20, 【0123】, 【0128】.

US 5013863, 1991. 05. 07, 实施例 67, 79.

审查员 魏永燕

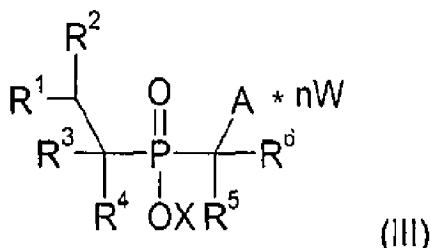
权利要求书2页 说明书25页

(54) 发明名称

用于制备单官能化的二烷基次膦酸、二烷基次膦酸酯和二烷基次膦酸盐的方法, 以及它们的用途

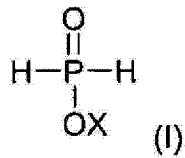
(57) 摘要

本发明涉及制备单官能化的二烷基次膦酸、二烷基次膦酸酯和二烷基次膦酸盐的方法, 其特征在于, 使次膦酸源 (I) 与烯烃 (IV) 在催化剂 A 的存在下反应生成烷基亚膦酸、其盐或酯 (II), 然后使其与含有 C=C、C=O 或 C=N 双键的化合物反应生成化合物 (III), 其中 R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶ 相同或不同, 且彼此独立地尤其表示 H、C₁-C₁₈- 烷基、C₆-C₁₈- 芳基、C₆-C₁₈ 芳烷基; X 尤其表示 H、C₁-C₁₈- 烷基、C₆-C₁₈- 芳基和 / 或表示 Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Fe、Zr、Zn、Ce、Bi、Sr、Mn、Cu、Ni、Li、Na、K、H, 其中 A 表示 OH、NH₂、NHR、NR² 或 O-CO-R⁸, W 表示无机酸、羧酸、路易斯酸或有机酸, 其中 n 表示 0 至 4 的整数或分数, 催化剂 A 为过渡金属和 / 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; 以及它们的用途。

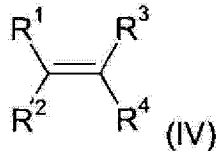


1. 制备单官能化的二烷基次磷酸、二烷基次磷酸酯和二烷基次磷酸盐的方法,其特征在于,

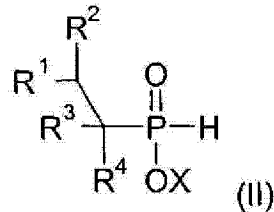
a) 使次磷酸源 (I)



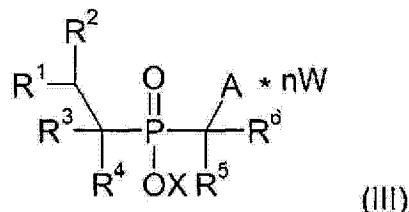
与烯烃 (IV)



在催化剂 A 的存在下反应生成烷基亚磷酸、其盐或酯 (II)



b) 使如此获得的烷基亚磷酸、其盐或酯 (II) 与含有 C = C、C = O 或 C = N 双键的化合物反应生成化合物 (III)



其中 R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶ 相同或不同,且彼此独立地表示 H、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基和 / 或苯基, X 表示 H、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、乙二醇基、烯丙基和 / 或甘油基,和 / 或 X 表示 Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Fe、Zr、Zn、Ce、Bi、Sr、Mn、Cu、Ni、Li、Na、K 和 / 或质子化的氮碱;和其中 A 表示 OH、NH₂、NHEt、HNCH(C₆H₅)₂ 或 O-CO-R⁸;和 R⁸ 具有与 R¹ 至 R⁶ 相同的含义;和 W 表示盐酸、硫酸、硝酸、磷酸、磷酸、次磷酸、甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、乳酸、棕榈酸、硬脂酸、丙二酸、马来酸、富马酸、酒石酸、柠檬酸、抗坏血酸、三甲基硼烷、三乙基硼烷、三丁基硼烷或三苯基硼烷,其中 n 表示 0 至 4 的整数或分数;和催化剂 A 为过渡金属和 / 或过渡金属化合物和 / 或催化剂体系,所述催化剂体系由过渡金属和 / 或过渡金属化合物和至少一种配体构成,其中所述过渡金属是铯、镍、钨、铂和 / 或钨。

2. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于,在步骤 b) 中使如此获得的烷基亚磷酸、其盐或酯 (II) 首先与含有 C = C-、C = O- 或 C = N- 双键的化合物反应并随后与 NH₂Et、H₂NCH(C₆H₅)₂、NH₃ 或它们的盐反应。

3. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于,在步骤 b) 中使如此获得的烷基亚磷酸、其盐或酯 (II) 同时与含有 C = C-、C = O- 或 C = N- 双键的化合物以及 NH₂Et、H₂NCH(C₆H₅)₂、NH₃

或它们的盐反应。

4. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于,当 A 表示 $O-CO-R^8$ 时,在催化剂 B 的存在下,从式 (III) 化合物中消去原子团 R^8CO_2Y ,其中催化剂 B 是锂、氢化锂、氢化铝锂、甲基锂、丁基锂、叔丁基锂、二异丙氨基锂、钠、氢化钠、硼氢化钠、氢氧化钠、甲醇钠、乙醇钠或丁醇钠、氢氧化钾、甲醇钾、乙醇钾或丁醇钾,和其中 Y 表示 H、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。

5. 根据权利要求 1 至 4 中任一项的方法,其特征在于,使步骤 b) 之后获得的单官能化的二烷基次磷酸或其盐 (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单官能化的二烷基次磷酸盐。

6. 根据权利要求 5 的方法,其特征在于,将步骤 a) 之后获得的烷基亚磷酸、其盐或酯 (II) 和 / 或步骤 b) 之后得到的单官能化的二烷基次磷酸或其盐 (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磷酸酯 (II) 和 / 或单官能化的二烷基次磷酸酯 (III) 经历进一步的反应步骤 b) 或 c),和通式 $M-OH$ 和 / 或通式 $M'-OH$ 的醇是甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、正丁醇、2-丁醇、叔丁醇、乙二醇、烯丙醇和 / 或甘油。

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

用于制备单官能化的二烷基次磷酸、二烷基次磷酸酯和二烷基次磷酸盐的方法,以及它们的用途

[0001] 本申请涉及一种用于制备单官能化的二烷基次磷酸、二烷基次磷酸酯和二烷基次磷酸盐的方法以及其用途。

[0002] 根据现有技术,通过将不饱和化合物加成到苯基亚磷酸衍生物或者甲基亚磷酸衍生物上可获得单官能化的二烷基次磷酸。乙酸烯基酯与后者的加成是已知的。

[0003] 迄今为止,仅通过使用磷卤化合物(三氯化磷)可获得苯基亚磷酸衍生物或者甲基亚磷酸衍生物,因为含双键的反应物(烯烃、醛、酮等)的直接加成不能产生这样的代表性物质。

[0004] 烯烃在次磷酸或其盐或衍生物上分步加成形成不对称二烷基酸是很少为人所知的且不是优选的,因为烷基次磷酸酯或芳基次磷酸酯在非活性的 α -烯烃上的自由基加成得到中等产率和不期望的调聚物副产物。此外,所述加成并非选择性分步方式进行,而是导致同样的烯烃的双重加成和可观的对称二烷基次磷酸形式的副产物份额。

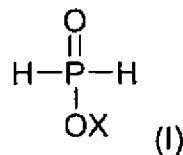
[0005] 乙基次磷酸的非自由基制备的官能衍生物和乙基次磷酸的氨基官能化衍生物不是已知的。

[0006] 本发明的目的是提供一种无卤素的制备单官能化的二烷基次磷酸、二烷基次磷酸酯和二烷基次磷酸盐的方法。

[0007] 该目的通过一种制备单官能化的二烷基次磷酸、二烷基次磷酸酯和二烷基次磷酸盐的方法得以实现,其特征在于,

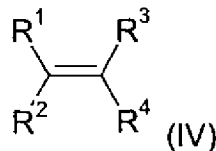
[0008] a) 使次磷酸源 (I)

[0009]



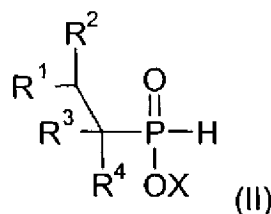
[0010] 与烯烃 (IV)

[0011]



[0012] 在催化剂 A 的存在下反应生成烷基亚磷酸、其盐或酯 (II)

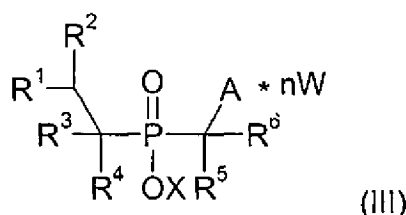
[0013]



[0014] b) 使如此获得的烷基亚磷酸、其盐或酯 (II) 与含有 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 或 $\text{C}=\text{N}$ 双键

的化合物反应生成化合物 (III)

[0015]



[0016] 其中 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$ 相同或不同, 且彼此独立地表示 H, C_1-C_{18} -烷基、 C_6-C_{18} -芳基、 C_6-C_{18} 芳烷基、 C_6-C_{18} -烷基芳基、 $CN, CHO, OC(O)CH_2CN, CH(OH)C_2H_5, CH_2CH(OH)CH_3, 9$ -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、 $(CH_2)_mS-iMe_3, CHR^7(CH_2)_mCH_3, C(O)R^7, (CH_2)_mC(O)R^7, CH=CHR^7, R^5R^6C=CHR^7$ 和 / 或 $CH=CH-C(O)R^7$, 且其中 R^7 表示 H, C_1-C_8 -烷基、 C_6-C_{18} -芳基; 和 m 表示 0 至 10 的整数; 和 X 表示 H, C_1-C_{18} -烷基、 C_6-C_{18} -芳基、 C_6-C_{18} 芳烷基、 C_6-C_{18} -烷基芳基、 $(CH_2)_kOH, CH_2-CHOH-CH_2OH, (CH_2)_kO(CH_2)_kH, (CH_2)_k-CH(OH)-(CH_2)_kH, (CH_2-CH_2O)_kH, (CH_2-C[CH_3]HO)_kH, (CH_2-C[CH_3]HO)_k(CH_2-CH_2O)_kH, (CH_2-CH_2O)_k(CH_2-C[CH_3]HO)H, (CH_2-CH_2O)_k$ -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、 $(CH_2)_k-CH=CH(CH_2)_kH, (CH_2)_kNH_2$ 和 / 或 $(CH_2)_kN[(CH_2)_kH]_2$, 其中 k 表示 0 至 10 的整数, 和 / 或 X 表示 $Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Zn, Ce, Bi, Sr, Mn, Cu, Ni, Li, Na, K, H$ 和 / 或质子化的氮碱; 和其中 A 表示 OH, NH_2, NHR, NR^2 或 $O-CO-R^8$; 和 R^8 具有与 R^1 至 R^6 相同的含义; 和 W 表示无机酸、羧酸、路易斯酸或有机酸, 其中 n 表示 0 至 4 的整数或分数; 和催化剂 A 为过渡金属和 / 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。

[0017] 优选地, 在步骤 b) 中使如此获得的烷基亚磷酸、其盐或酯 (II) 首先与含有 $C=C$ 、 $C=O$ 或 $C=N$ 双键的化合物反应并随后与 NHR_2, NH_2R, NH_3 或它们的盐反应。

[0018] 可选地, 在步骤 b) 中使如此获得的烷基亚磷酸、其盐或酯 (II) 同时与含有 $C=C$ 、 $C=O$ 或 $C=N$ 双键的化合物以及 NHR_2, NH_2R, NH_3 或它们的盐反应。

[0019] 优选地, 当 A 表示 $O-CO-R^8$ 时, 在催化剂 B 的存在下, 从式 (III) 化合物中消去原子团 R^8CO_2Y 。

[0020] 优选地, 使步骤 b) 之后获得的单官能化二烷基次磷酸、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单官能化二烷基次磷酸盐 (III)。

[0021] 优选地, 将步骤 a) 之后获得的烷基亚磷酸、其盐或酯 (II) 和 / 或步骤 b) 之后得到的单官能化的二烷基次磷酸、其盐或酯 (III) 和 / 或分别由此产生的反应溶液, 与氧化烯炔或醇 $M-OH$ 和 / 或 $M'-OH$ 发生酯化, 并且使分别生成的烷基亚磷酸酯 (II) 和 / 或单官能化的二烷基次磷酸酯 (III) 经历进一步的反应步骤 b) 或 c)。

[0022] 优选地, 基团 C_6-C_{18} 芳基、 C_6-C_{18} 芳烷基和 C_6-C_{18} 烷基芳基被 $SO_3X_2, -C(O)CH_3, OH, CH_2OH, CH_3SO_3X_2, PO_3X_2, NH_2, NO_2, OCH_3, SH$ 和 / 或 $OC(O)CH_3$ 取代。

[0023] 优选地, $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^8$ 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。

[0024] 优选地, X 表示 H、Ca、Mg、Al、Zn、Ti、Fe、Ce、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、苯基、乙二醇、丙基乙二醇、丁基乙二醇、戊基乙二醇、己基乙二醇、烯丙基和 / 或甘油。

[0025] 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。

[0026] 优选地, 过渡金属和 / 或过渡金属化合物是铯、镍、钨、铂和 / 或钌。

[0027] 优选地, W 表示盐酸、硫酸、硝酸、磷酸、麟酸、次麟酸、甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、乳酸、棕榈酸、硬脂酸、丙二酸、马来酸、富马酸、酒石酸、柠檬酸、抗坏血酸、三甲基硼烷、三乙基硼烷、三丁基硼烷或三苯基硼烷。

[0028] 优选地, 通式 M-OH 的醇是具有 C₁-C₁₈ 的碳链长度的、直链的或支链的、饱和的和饱和的一元有机醇, 和通式 M'-OH 的醇是具有 C₁-C₁₈ 的碳链长度的、直链的或支链的、饱和的和饱和的多元有机醇。

[0029] 优选地, 催化剂 B 是金属、金属氢化物、金属氢氧化物和 / 或金属醇化物。

[0030] 优选地, 催化剂 B 是锂、氢化锂、氢化铝锂、甲基锂、丁基锂、叔丁基锂、二异丙氨基锂、钠、氢化钠、硼氢化钠、氢氧化钠、甲醇钠、乙醇钠或丁醇钠、氢氧化钾、甲醇钾、乙醇钾或丁醇钾。

[0031] 本发明还涉及根据权利要求 1 至 15 中一项或多项所制备的单官能化的二烷基次麟酸、二烷基次麟酸酯和二烷基次麟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固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, 作为用于聚酯的聚合催化剂, 作为用于聚酯纤维和聚酰胺纤维的可共缩聚阻燃剂, 作为聚酯母料, 作为用于聚合物的热稳定剂、光稳定剂, 作为用于血管紧张素转化酶抑制剂的中间体, 作为用于细胞功能影响和免疫、炎症、神经元和其它疾病治疗的丙氨酰胺肽酶抑制剂或作为用于其合成的中间体, 作为二肽基肽酶 IV 抑制剂或用于其合成的中间体, 作为用于治疗高血压的环氧化物水解酶抑制剂或作为其合成的中间体, 用于纤维预处理和纤维表面改性的用途。

[0032] 本发明还涉及根据权利要求 1 至 15 中一项或多项所制备的单官能化的二烷基次麟酸、二烷基次麟酸盐和二烷基次麟酸酯作为阻燃剂, 尤其是用于透明漆和发泡型防火涂料的阻燃剂、用于木材和其它含纤维素产品的阻燃剂; 作为聚合物的反应性和 / 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整理的用途。

[0033] 本发明还包括阻燃热塑性或热固性聚合物模塑材料, 其含有 0.5 至 45 重量%的根据权利要求 1 至 15 中一项或多项所制备的单官能化的二烷基次麟酸、二烷基次麟酸盐或二烷基次麟酸酯, 0.5 至 99 重量%的热塑性或热固性聚合物或它们的混合物, 0 至 55 重量%的添加剂和 0 至 55 重量%的填料或增强材料, 其中, 各组分之和为 100 重量%。

[0034] 最后, 本发明还涉及阻燃热塑性或热固性聚合物成型体、聚合物膜、聚合物丝和聚合物纤维, 其含有 0.5 至 45 重量%的如权利要求 1 至 15 中一项或多项所制备的单官能化的二烷基次麟酸、二烷基次麟酸盐或二烷基次麟酸酯, 0.5 至 99 重量%的热塑性或热固性聚合物或它们的混合物, 0 至 55 重量%的添加剂和 0 ~ 55 重量%的填料或增强材料, 其中, 各组分之和为 100 重量%。

[0035] 优选 $m = 1$ 至 10 且 $k = 2$ 至 10 。优选 n 表示 $0, 1/4, 1/3, 1/2, 1, 2, 3$ 和 4 。

[0036] 所有反应也可以分步进行；同样，在不同的方法步骤中，也可以使用各自产生的反应溶液。

[0037] 优选的具有 $C = X$ 双键的化合物是具有 $C = O$ 双键的那些，在这种情况下， $R^5R^6C = O$ 类型的酮或 R^5CHO 类型的醛是优选的。

[0038] 合适的醛例如是乙醛、苄基甘油醛、丁醛、癸醛、甲醛、戊二醛、乙二醛、乙醛酸、乙醛酸一水合物、己醛、异丁醛、月桂醛、3-甲基丁醛、辛醛、庚醛、多聚甲醛、壬醛、2-苯基丙醛、3-苯基丙醛、丙醛、2,5,7,7-四甲基辛醛、十一醛、戊醛、柠檬醛、香茅醛、巴豆醛、反式-2-己烯醛、 α -甲基肉桂醛、反式-2-戊烯醛、肉桂醛、4-乙酰氧基-3-甲氧基苯甲醛、2-苄氧基苯甲醛、2,4-二羟基苯甲醛、2,3-二羟基苯甲醛、2,5-二甲氧基苯甲醛、乙基香草醛、2-羟基-3-甲氧基苯甲醛、2-羟基-4-甲氧基苯甲醛、2-羟基-5-甲氧基苯甲醛、2-羟基-6-甲氧基苯甲醛、3-羟基-4-甲氧基苯甲醛、水杨醛、苯甲醛、4-乙酰氨基苯甲醛、4-乙酰氧基苯甲醛、9-蒎醛、联苯-4-甲醛、4-二甲氨基苯甲醛、2,4-二甲基苯甲醛、3,5-二甲基苯甲醛、间苯二甲醛、4-异丙基苯甲醛、2-甲基苯甲醛、3-甲基苯甲醛、4-甲基苯甲醛、1-萘甲醛、2-萘甲醛、邻羧基苯甲醛、邻苯二甲醛、对羧基苯甲醛、对苯二甲醛、2,4,6-三甲基苯甲醛、糠醛、吡啶-3-甲醛、1-甲基吡咯-2-甲醛、吡啶-2-甲醛、吡啶-3-甲醛、吡啶-4-甲醛、吡咯-2-甲醛。

[0039] 优选的酮是丙酮、二异丁基酮、甲基正丙基酮；甲基乙基酮、甲基异丁基酮。

[0040] 优选的醛是乙醛、甲醛、多聚甲醛、丙醛、苯甲醛。

[0041] 在一种可选的方法路线中，在进行步骤 a) 中的反应之后，在步骤 b) 中将化合物 (II) 与含有 $C = X$ 双键的化合物在催化剂 B 的存在下首先反应成式 (III) 化合物（其中 A 在式 (III) 中表示 $O-CO-R^8$ 除外）并且随后消去原子团 R^8CO_2Y 。

[0042] 从单官能化的二烷基次膦酸、其盐和酯 (III) 中消除 R^8CO_2Y 是在水的存在下使用酸或碱，通过酸或碱水解来实现的，其中，Y 表示 H、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。

[0043] 对于具有 $C = X$ 双键的化合物是具有 $C = C$ 双键的那些的情形， $R^9R^{10}C = C(R^5)-O-CO(R^8)$ 类型的那些是优选的，其中 R^9 和 R^{10} 是相同的或不同的，且彼此独立地表示 H、 C_1-C_{18} -烷基、 C_6-C_{18} -芳基、 C_6-C_{18} 芳烷基； C_6-C_{18} -烷基芳基、CN、CHO、 $OC(O)CH_2CN$ 、 $CH(OH)C_2H_5$ 、 $CH_2CH(OH)CH_3$ 、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、 $(CH_2)_mSiMe_3$ 、 $CHR^7(CH_2)_mCH_3$ 、 $C(O)R^7$ 、 $(CH_2)_mC(O)R^7$ 、 $CH = CHR^7$ 和 / 或 $CH = CH-C(O)R^7$ ，且其中 R^7 表示 H、 C_1-C_8 -烷基或 C_6-C_{18} -芳基；和 m 表示 0 至 10 的整数。

[0044] 优选的具有 $C = C$ 双键的化合物是乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、三甲基乙酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、肉桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯，乙酸 1-丙烯酯、丙酸 1-丙烯酯、丁酸 1-丙烯酯、三甲基乙酸 1-丙烯酯、苯甲酸 1-丙烯酯、肉桂酸 1-丙烯酯、硬脂酸 1-丙烯酯、月桂酸 1-丙烯酯，乙酸 1-丁烯酯、丙酸 1-丁烯酯、丁酸 1-丁烯酯、三甲基乙酸 1-丁烯酯、苯甲酸 1-丁烯酯、肉桂酸 1-丁烯酯、硬脂酸 1-丁烯酯、月桂酸 1-丁烯酯。

[0045] 优选地，相对于各个具有 $C = C$ 双键的化合物以 0.05 至 110mol-% 的量使用催化剂 B。

- [0046] 优选地,基于含磷化合物(II)计,以0.001至110mol-%的量使用催化剂B。
- [0047] 合适的溶剂是在方法步骤a)中使用的那些。
- [0048] 优选地,基于含磷化合物(II)计,按每小时0.01至110mol-%催化剂的速率计量加入催化剂B。
- [0049] 优选地,烷基亚膦酸(II)与具有C=C双键的化合物的反应在0至250°C的温度进行,特别优选在20至200°C且尤其是50至150°C。
- [0050] 优选地,在与具有C=C双键的化合物反应时的气氛的50至99.9重量%,优选70-95%由溶剂和具有C=C双键的化合物的成分组成。
- [0051] 如果获得了单官能化的二烷基次膦酸盐(III),可以将其与无机酸反应成相应的酸和用醇(M-OH或M'-OH)或氧化烯烃酯化。
- [0052] 如果获得了单官能化的二烷基次膦酸(III),可以将其与碱反应成单官能化的二烷基次膦酸盐。
- [0053] 合适的无机酸例如是盐酸、硫酸、硝酸或磷酸或者所述酸的混合物。
- [0054] 优选地,酸或碱水解可以在水和惰性溶剂的存在下进行。合适的惰性溶剂是在方法步骤a)中提及的溶剂,优选是具有1至6个碳原子的低分子量的醇。使用饱和脂族醇是特别优选的。合适的醇的实例是甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、2-甲基-1-丙醇、正戊醇、2-戊醇、3-戊醇、2-甲基-2-丁醇、3-甲基-2-丁醇、2-甲基-3-丁醇、3-甲基-1-丁醇或2-甲基-1-丁醇。
- [0055] 优选的用于进行碱水解的碱是金属、金属氢化物和金属醇化物,例如锂、氢化锂、氢化铝锂、甲基锂、丁基锂、叔丁基锂、二异丙氨基锂、钠、氢化钠、硼氢化钠、甲醇钠、乙醇钠或丁醇钠、甲醇钾、乙醇钾或丁醇钾以及氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、氢氧化钡和氢氧化铵。优选使用氢氧化钠、氢氧化钾和氢氧化钡。
- [0056] 优选的用于进行酸水解的酸例如是硫酸、硝酸、盐酸、磷酸或其混合物。优选使用硫酸或盐酸。
- [0057] 在进行水解时,水的存在是重要的。水的量可以从作为最小量的化学计量的所需量延伸到过量。
- [0058] 水解优选以1:1至1:1,000,特别优选1:1至1:10的磷/水摩尔比进行。
- [0059] 水解优选以1:1至1:300,特别优选1:1至1:20的磷/碱或磷/酸摩尔比进行。
- [0060] 所使用的醇的量一般为0.5kg至1.5kg每kg单官能化的二烷基次膦酸、其盐或酯(III),优选为0.6kg至1.0kg。
- [0061] 反应温度为50至140°C,优选为80至130°C。
- [0062] 优选地,反应在1至100巴的总压下进行,特别优选在1至10巴的总压下进行。
- [0063] 反应时间优选为0.2至20小时,特别优选1至13小时。
- [0064] 在另一方法变型中,在步骤b)中进行化合物(II)与含有C=X双键的化合物的反应并同时地或相继地进行与NHR₂、NH₂R、NH₃或其盐的反应。
- [0065] 合适的盐衍生自NHR₂、NH₂R、NH₃与盐酸、硫酸、硝酸或磷酸、膦酸、次膦酸、甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、乳酸、棕榈酸、硬脂酸、丙二酸、马来酸、富马酸、酒石酸、柠檬酸、抗坏血酸、三甲基硼烷、三乙基硼烷、三丁基硼烷或三苯基硼烷的反应。

[0066] 优选的 NH_2R 的代表是 NH_2Et 、 $\text{H}_2\text{NCH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 或其盐。

[0067] 优选地,在催化剂 C 的存在下通过与无机酸反应或通过与氢反应从单官能化的二烷基次膦酸、二烷基次膦酸酯或二烷基次膦酸盐 (III) 中消去基团 R。

[0068] 优选的用于消去基团 R 的无机酸是上文提及的无机酸。

[0069] 优选的催化消去 R 借助氢在催化剂 C 和任选的助催化剂的存在下进行。

[0070] 催化剂 C (用于方法步骤 b) 将单官能化的二烷基次膦酸衍生物 (III) 与氢和任选的助催化剂反应生成二烷基次膦酸衍生物 (III) 优选可以是催化剂 A。

[0071] 除在催化剂 A 下列举的配体之外,也可以使用以下化合物:

[0072] 二苯基对甲苯基亚磷酸酯、二苯基间甲苯基亚磷酸酯或二苯基邻甲苯基亚磷酸酯,二对甲苯基苯基亚磷酸酯、二间甲苯基苯基亚磷酸酯或二邻甲苯基苯基亚磷酸酯,间甲苯基邻甲苯基对甲苯基亚磷酸酯、邻甲苯基对甲苯基苯基亚磷酸酯或邻甲苯基间甲苯基苯基亚磷酸酯,二对甲苯基间甲苯基亚磷酸酯或二对甲苯基邻甲苯基亚磷酸酯,二间甲苯基对甲苯基亚磷酸酯或二间甲苯基邻甲苯基亚磷酸酯,三间甲苯基亚磷酸酯、三对甲苯基亚磷酸酯或三邻甲苯基亚磷酸酯,二邻甲苯基间甲苯基亚磷酸酯或二邻甲苯基对甲苯基亚磷酸酯;三(2-乙基己基)亚磷酸酯、三苄基亚磷酸酯、三月桂基亚磷酸酯、三正丁基亚磷酸酯、三乙基亚磷酸酯、三新戊基亚磷酸酯、酸三异丁基亚磷酸酯、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、二乙基三甲基甲硅烷基亚磷酸酯、二异癸基苯基亚磷酸酯、二甲基三甲基甲硅烷基亚磷酸酯、三异癸基亚磷酸酯、三(叔丁基二甲基甲硅烷基)亚磷酸酯、三(2-氯乙基)亚磷酸酯、(1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙基)亚磷酸酯、三(壬基苯基)亚磷酸酯、三(2,2,2-三氟乙基)亚磷酸酯、三(三甲基甲硅烷基)亚磷酸酯、2,2-二甲基三亚甲基苯基亚磷酸酯、三(十八烷基)基亚磷酸酯、三羟甲基丙烷亚磷酸酯、苄基二乙基亚磷酸酯、(R)-联萘异丁基亚磷酸酯、(R)-联萘环戊基亚磷酸酯、(R)-联萘异丙基亚磷酸酯、三(2-甲苯基)基亚磷酸酯、三(壬基苯基)亚磷酸酯和甲基二苯基亚磷酸酯;(11aR)-(+)-10,11,12,13-四氢-二茛并[7,1-de:1',7'-fg][1,3,2]二氧杂磷杂环辛烯-5-苯氧基、4-乙基-2,6,7-三氧杂-1-磷杂双环[2.2.2]辛烷、(11bR,11'bR)-4,4'-(9,9-二甲基-9H-咕吨-4,5-二基)双-二萘并[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]二噁磷环庚烷、(11bR,11'bR)-4,4'-(氧二-2,1-亚苯基)双-二萘并[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]二噁磷环庚烷、(11bS,11'bS)-4,4'-(9,9-二甲基-9H-咕吨-4,5-二基)双-二萘并[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]二噁磷环庚烷、(11bS,11'bS)-4,4'-(氧二-2,1-亚苯基)双-二萘并[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]二噁磷环庚烷、1,1'双[(11bR)-和1,1'双[(11bS)-二萘并[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]二噁磷环庚烷-4-基]二茂铁;二甲基苯基磷酸酯、二乙基甲基磷酸酯和二乙基苯基磷酸酯和二异丙基苯基磷酸酯;二甲基苯基亚膦酸酯、二异丙基苯基亚膦酸酯、乙基二苯基亚膦酸酯和甲基二苯基亚膦酸酯。

[0073] 除在催化剂 A 下列举的双齿配体之外,也可以使用以下化合物:

[0074] 1,2-双(二金刚烷基膦甲基)苯、1,2-双(二-3,5-二甲基金刚烷基膦甲基)苯、1,2-双(二-5-叔丁基金刚烷基膦甲基)苯、1,2-双(1-金刚烷基叔丁基-膦甲基)苯、1-(二叔丁基膦甲基)-和1-(二金刚烷基膦甲基)-2-(磷杂金刚烷基膦甲基)苯,1,2-双(二叔丁基膦甲基)-二茂铁、1,2-双(二环己基膦甲基)-二茂铁、1,2-双(二异丁基膦甲基)二茂铁、1,2-双(二环戊基膦甲基)二茂铁、1,2-双-(二乙基膦甲基)-二茂

铁、1,2-双(二异丙基膦甲基)二茂铁、1,2-双(二甲基膦甲基)二茂铁、9,9-二甲基-4,5-双(二苯氧基膦)咕吨、9,9-二甲基-4,5-双(二-对甲基苯氧基膦)咕吨、9,9-二甲基-4,5-双(二-邻甲基苯氧基膦)咕吨、9,9-二甲基-4,5-双(二-1,3,5-三甲基苯氧基膦)咕吨、9,9-二甲基-4,5-双(二苯氧基膦)-2,7-二叔丁基咕吨、9,9-二甲基-4,5-双(二-邻甲基苯氧基膦)-2,7-二叔丁基咕吨、9,9-二甲基-4,5-双(二-对甲基苯氧基膦)-2,7-二叔丁基咕吨、9,9-二甲基-4,5-双(二-1,3,5-三甲基苯氧基膦)-2,7-二叔丁基咕吨、1,1'-双(二苯氧基膦)二茂铁、1,1'-双(二-邻甲基苯氧基)二茂铁、1,1'-双(二-对甲基苯氧基膦)二茂铁、1,1'-双(二-1,3,5-三甲基苯氧基膦)二茂铁、2,2'-双(二苯氧基膦)-1,1'-联萘、2,2'-双(二-邻甲基苯氧基膦)-1,1'-联萘、2,2'-双(二-对甲基苯氧基膦)-1,1'-联萘、2,2'-双(二-1,3,5-三甲基苯氧基膦)-1,1'-联萘、(氧二-2,1-亚苯基)双(二苯氧基膦)、(氧二-2,1-亚苯基)双(二-邻甲基苯氧基膦)、(氧二-2,1-亚苯基)双(二-对甲基苯氧基膦)、(氧二-2,1-亚苯基)双(二-1,3,5-三甲基苯氧基膦)、2,2'-双(二苯氧基膦)-1,1'-联苯、2,2'-双(二-邻甲基苯氧基膦)-1,1'-联苯、2,2'-双(二-对甲基苯氧基膦)-1,1'-联苯、2,2'-双(二-1,3,5-三甲基苯氧基膦)-1,1'-联苯、1,2-双(二-(1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-2-磷杂金刚烷基甲基)二茂铁、1-(叔丁氧羰基)-(2S,4S)-2-[(二苯基膦基)甲基]-4-(二苯并磷酰基)吡咯烷、1-(叔丁氧羰基)-(2S,4S)-2-[(二苯并磷酰基)甲基]-4-(二苯基膦基)吡咯烷、1-(叔丁氧羰基)-(2S,4S)-4-(二苯并磷酰基)-2-[(二苯并磷酰基)甲基]-吡咯烷、BINAPHOS、Kelliphit、Chiraphit、双-3,4-二氮杂磷杂环戊烷;双(磷杂环戊烷)配体,诸如双(2,5-反式二烷基磷杂环戊烷)、双(2,4-反式-二烷基磷杂环戊烷)、1,2-双(苯氧基膦)乙烷、1,2-双(3-甲基苯氧基膦)乙烷、1,2-双(2-甲基苯氧基膦)乙烷、1,2-双(1-甲基苯氧基膦)乙烷、1,2-双(1,3,5-三甲基苯氧基膦)乙烷、1,3-双(苯氧基膦)丙烷、1,3-双(3-甲基苯氧基膦)丙烷、1,3-双(2-甲基苯氧基膦)丙烷、1,3-双(1-甲基苯氧基膦)丙烷、1,3-双(1,3,5-三甲基苯氧基膦)丙烷、1,4-双(苯氧基膦)丁烷、1,4-双(3-甲基苯氧基膦)丁烷、1,4-双(2-甲基苯氧基膦)丁烷、1,4-双(1-甲基苯氧基膦)丁烷、1,4-双(1,3,5-三甲基苯氧基膦)丁烷。

[0075] 优选地,基于所使用的单官能化二烷基次膦酸(III)计,催化剂C的份数为0.00001至20mol-%,特别优选0.0001至10mol-%。

[0076] 优选地,氢化反应在助催化剂的存在下进行,其中作为助催化剂,优选是碱金属和碱土金属的氢氧化物和醇盐。这样的助催化剂的实例是NaOH、KOH、Mg(OH)₂、Ca(OH)₂、Ba(OH)₂以及甲醇钠或甲醇钾、乙醇钠或丁醇钠,其中特别优选是NaOH、KOH。

[0077] 助催化剂与催化剂的比例优选为大约0.001:1至0.5:1,更优选大约0.01:1至0.2:1,特别优选0.04:1至0.1:1。

[0078] 优选地,首先添加至少一部分的助催化剂,并且之后将胺添加至催化剂和/或含有催化剂的溶液/悬浮液。优选首先添加至少10重量%,更优选20重量%且特别优选50重量%的助催化剂。

[0079] 特别优选添加100重量%的助催化剂。

[0080] 特别优选将过渡金属以其零价状态使用。

[0081] 优选地,非均相催化剂在反应期间以悬浮态或键合至固相而起作用。

- [0082] 优选地,反应在溶剂中以均相或非均相混合物的单相体系和 / 或在气相中进行。
- [0083] 合适的溶剂是在上文的方法步骤 a) 中提及的那些。
- [0084] 优选地,反应在二烷基次膦酸-溶剂摩尔比为 1 : 10,000 至 1 : 0,特别优选二烷基次膦酸-溶剂摩尔比为 1 : 50 至 1 : 1 下进行。
- [0085] 反应优选在 20 至 200°C 的温度,且特别优选 40 至 150°C 的温度,尤其是 60 至 100°C 的温度下进行。
- [0086] 反应时间优选为 0.1 至 20 小时。
- [0087] 反应优选在氢气和 / 或溶剂的分压下进行。
- [0088] 根据本发明方法的方法步骤优选在 0.1 至 100 巴,特别优选 0.5 至 50 巴,尤其是 1 至 20 巴的氢气分压下进行。
- [0089] 根据本发明方法的方法步骤优选在 0.1 至 150 巴,特别优选 0.5 至 70 巴,尤其是 1 至 30 巴的绝对压力下进行。
- [0090] 根据本发明的氢化可以在液相中、在气相中或在超临界相中进行。此外,催化剂为液体时,优选以均相形式或以悬浮液来使用,而催化剂在气相操作或超临界相操作时,固定床设备是有利的。
- [0091] 对于具有 C = X 双键的化合物包含 C = N 双键的情形, $R^5R^6C = NR^7$ 类型的那些是优选的。
- [0092] 优选的 $R^5R^6C = NR^7$ 类型的化合物是亚胺,诸如六亚甲基四胺、二苯甲酮亚胺、2,2,4,4-四甲基-3-戊酮亚胺、N-苯亚甲基甲胺和 N-三甲基甲硅烷基苯甲醛亚胺。
- [0093] 优选通过与无机酸反应或通过氢气在催化剂 C 存在下反应从单官能化的二烷基次膦酸、二烷基次膦酸酯或二烷基次膦酸盐 (III) 中消去 R^7 。
- [0094] 用于催化剂 A 的过渡金属优选是第七和第八副族 (按照新命名法为第 7、8、9 或 10 族的金属) 的元素,诸如铼、钌、钴、铑、铈、镍、钯和铂。
- [0095] 优选地,作为过渡金属和过渡金属化合物来源使用其金属盐。合适的盐是无机酸的那些,其含有氟化物、氯化物、溴化物、碘化物、氟酸盐、氯酸盐、溴酸盐、碘酸盐、亚氟酸盐、亚氯酸盐、亚溴酸盐、亚碘酸盐、次氟酸盐、次氯酸盐、次溴酸盐、次碘酸盐、高氟酸盐、高氯酸盐、高溴酸盐、高碘酸盐、氰化物、氰酸盐、硝酸盐、氮化物、亚硝酸盐、氧化物、氢氧化物、硼酸盐、硫酸盐、亚硫酸盐、硫化物、过硫酸盐、硫代硫酸盐、氨基磺酸盐、磷酸盐、亚磷酸盐、次磷酸盐、磷化物、碳酸盐和磺酸盐 (例如甲磺酸盐、氯磺酸盐、氟磺酸盐、三氟甲磺酸盐、苯磺酸盐、萘磺酸盐、甲苯磺酸盐、叔丁基磺酸盐、2-羟基丙磺酸盐和磺化离子交换树脂) 的阴离子;和 / 或其含有有机盐,诸如乙酰丙酮盐和具有最多 20 个碳原子的羧酸盐,例如甲酸盐、乙酸盐、丙酸盐、丁酸盐、草酸盐、硬脂酸盐和柠檬酸盐,以及具有最多 20 个碳原子的卤代羧酸盐,例如三氟乙酸盐、三氯乙酸盐的阴离子。
- [0096] 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阴离子和卤代四苯基硼酸阴离子的盐,诸如全氟苯基硼酸盐。
- [0097] 合适的盐同样包括复盐和络盐,其由一种或多种过渡金属离子,和彼此独立的一种或多种碱金属离子、碱土金属离子、铵离子、有机铵离子、磷离子和有机磷离子,和彼此独立的一种或多种上述阴离子构成。合适的复盐例如六氯钨酸铵和四氯钨酸铵。合适的复盐例如是六氯钨酸铵和四氯钨酸铵。

[0098] 优选地,过渡金属的来源是元素态的过渡金属和 / 或处于其零价状态的过渡金属化合物。

[0099] 优选地,以金属态使用或者以与其它金属的合金的形式使用过渡金属,这其中优选硼、锆、钽、钨、铈、钴、铟、镍、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%。

[0100] 优选以微分散形式 (0.1mm-100 μ m 的粒度) 使用过渡金属。

[0101] 优选地,过渡金属以负载在金属氧化物 (例如氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、氧化锆、氧化锌、氧化镍、氧化钒、氧化铬、氧化镁、**Celite**[®]、硅藻土) 上,负载在金属碳酸盐 (例如碳酸钡、碳酸钙、碳酸锶) 上,负载在金属硫酸盐 (例如硫酸钡、硫酸钙、硫酸锶) 上,负载在金属磷酸盐 (例如磷酸铝、磷酸钒) 上,负载在金属碳化物 (例如碳化硅) 上,负载在金属铝酸盐 (例如铝酸钙) 上,负载在金属硅酸盐 (例如硅酸铝、白垩、沸石、膨润土、蒙脱石、锂蒙脱石) 上,负载在官能化硅酸盐、官能化硅胶 (例如**SiliaBond**[®]、**QuadraSil**[™]) 上,负载在官能化聚硅氧烷 (例如**Deloxan**[®]) 上,负载在金属氮化物上,负载在炭、活性炭、莫来石、铝土矿、辉铋矿、白钨矿、钙钛矿、水滑石、杂多阴离子上,负载在官能化和未官能化的纤维素、壳聚糖、角蛋白、杂多阴离子上,负载在离子交换剂 (例如 **Amberlite**[™]、**Amberjet**[™]、**Ambersep**[™]、**Dowex**[®]、**Lewatit**[®]、**ScavNet**[®]) 上,负载在官能化聚合物 (例如**Chelex**[®]、**QuadraPure**[™]、**Smopec**[®]、**PolyOrgs**[®]) 上,负载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。

[0102] 合适的金属盐和 / 或过渡金属的来源优选同样是其络合物。金属盐和 / 或过渡金属的络合物由金属盐或者过渡金属和一种或多种络合剂构成。合适的络合剂例如是烯烃、二烯烃、腈、二腈、一氧化碳、膦、二膦、亚磷酸酯、二亚磷酸酯、二苄叉丙酮、环戊二烯、茚或苯乙烯。合适的金属盐和 / 或过渡金属的络合物可以负载在上述载体材料上。

[0103] 优选地,上述负载的过渡金属的含量是 0.01 至 20 重量%,更优选 0.1 至 10 重量%,尤其是 0.2 至 5 重量%,基于载体材料的总质量计。

[0104] 合适的过渡金属和过渡金属化合物的来源例如是钯、铂、镍、铑;负载在氧化铝、氧化硅、碳酸钡、硫酸钡、碳酸钙、碳酸锶、炭、活性炭上的钯、铂、镍、铑;铂-钯-金合金、铝-镍合金、铁-镍合金、镧系-镍合金、锆-镍合金、铂-铟合金、铂-铑合金;**Raney**[®] 镍、镍-锌-铁氧化物;钯(II)、镍(II)、铂(II)、铑的氯化物、溴化物、碘化物、氟化物、氢化物、氧化物、过氧化物、氰化物、硫酸盐、硝酸盐、磷化物、硼化物、铬氧化物、钴氧化物、碱式碳酸盐、环己烷丁酸盐、氢氧化物、钼酸盐、辛酸盐、草酸盐、高氯酸盐、酞菁化物、5,9,14,18,23,27,32,36-八丁氧基-2,3-萘酞菁化物、磺酸盐、高氯酸盐、硫氰酸盐、双(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮酸盐)、丙酸盐、乙酸盐、硬脂酸盐、2-乙基己酸盐、乙酰丙酮化物、六氟乙酞丙酮化物、四氟硼酸盐、硫代硫酸盐、三氟乙酸盐、酞菁四磺酸四钠盐、甲基化物、环戊二烯化物、甲基环戊二烯化物、乙基环戊二烯化物、五甲基环戊二烯化物、2,3,7,8,12,13,17,18-八乙基-21H,23H-卟吩化物、5,10,15,20-四苯基-21H,23H-卟吩化物、双(5-[[4-(二甲氨基)苯基]亚氨基]-8(5H)-喹啉酮)化物、2,11,20,29-四叔丁基-2,3-萘酞菁化物、

2,9,16,23-四苯氧基-29H,31H-酞菁化物、5,10,15,20-四(五氟苯基)-21H,23H-卟吩化物,和它们的1,4-双(二苯基膦)丁烷络合物、1,3-双(二苯基膦)丙烷络合物、2-(2'-二叔丁基膦)联苯络合物、乙腈络合物、苯甲腈络合物、乙二胺络合物、氯仿络合物、1,2-双(苯亚磺酰)乙烷络合物、(1,3-双(2,6-二异丙基苯基)咪唑啉)(3-氯吡啶)络合物、2'-(二甲氨基)-2-联苯基络合物、二降冰片基膦络合物、2-(二甲氨基甲基)二茂铁络合物、烯丙基络合物、双(二苯基膦)丁烷络合物、(N-琥珀酰亚胺基)双(三苯基膦)络合物、二甲基苯基膦络合物、甲基二苯基膦络合物、1,10-菲咯啉络合物、1,5-环辛二烯络合物、N,N,N',N'-四甲基乙二胺络合物、三苯基膦络合物、三邻甲苯基膦络合物、三环己基膦络合物、三丁基膦络合物、三乙基膦络合物、2,2'-双(二苯基膦)-1,1'-联萘络合物、1,3-双(2,6-二异丙基苯基)咪唑-2-亚基络合物、1,3-双(均三甲苯基)咪唑-2-亚基络合物、1,1'-双(二苯基膦)二茂铁络合物、1,2-双(二苯基膦)乙烷络合物、N-甲基咪唑络合物、2,2'-联吡啶络合物、(双环[2.2.1]-庚-2,5-二烯)络合物、双(二叔丁基(4-二甲氨基苯基)膦)络合物、双(叔丁基异氰酸酯)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、乙硫醚络合物、乙烯络合物、胺络合物;六氯钡(IV)酸钾、六氯钡(IV)酸钠、六氯钡(IV)酸铵、四氯钡(II)酸钾、四氯钡(II)酸钠、四氯钡(II)酸铵、三叔丁基膦氯化钡(I)二聚体、(2-甲基烯丙基)氯化钡(II)二聚体、双(二亚苄基丙酮)钡(0)、三(二亚苄基丙酮)二钡(0)、四(三苯基膦)钡(0)、四(三环己基膦)钡(0)、双[1,2-双(二苯基膦)乙烷]钡(0)、双(3,5,3',5'-二甲氧基亚苄基丙酮)钡(0)、双(三叔丁基膦)钡(0)、内消旋四苯基四苯并卟吩钡、四(甲基二苯基膦)钡(0)、三(3,3',3''-次膦基-三(苯磺酸)钡(0)九钠盐、1,3-双(2,4,6-三甲基苯基)-咪唑-2-亚基(1,4-萘醌)钡(0)、1,3-双(2,6-二异丙基苯基)-咪唑-2-亚基(1,4-萘醌)钡(0)、和它们的氯仿络合物;

[0105] 烯丙基氯化镍(II)二聚体、硫酸镍(II)铵、双(1,5-环辛二烯)镍(0)、双(三苯基膦)二羰基镍(0)、四(三苯基膦)镍(0)、四(三苯基亚磷酸)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;

[0106] 氯化铂(IV)、氧化铂(IV)、硫化铂(IV)、六氯合铂(IV)酸钾、六氯合铂(IV)酸钠、六氯合铂(IV)酸铵、四氯合铂(II)酸钾、四氯合铂(II)酸铵、四氰基铂(II)酸钾、三甲基(甲基环戊二烯基)铂(IV)、顺式-二胺四氯合铂(IV)、三氯(乙烯基)铂(II)酸钾、六羧基铂(IV)酸钠、四氨基铂(II)合四氯化铂(II)、六氯合铂(IV)酸四丁基铵、乙烯双(三苯基膦)铂(0)、铂(0)-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、铂(0)-2,4,6,8-四甲基-2,4,6,8-四乙烯基环四硅氧烷、四(三苯基膦)铂(0)、八乙基卟吩铂、氯铂酸、羰基铂;氯代双(乙烯)铑二聚体、六癸酰六铑、(1,5-环辛二烯)氯铑二聚体、(降冰片二烯)氯铑二聚体、(1,5-己二烯)氯铑二聚体。

[0107] 配体优选是式(V)的膦

[0108] PR^{11}_3 (VI)

[0109] 其中,基团 R^{11} 彼此独立地表示氢,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} 羧酸酯基, 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^{12} 取代的苯基或被至少一个 R^{12} 取代的萘基。 R^{12} 彼此独立地表示氢, 氟, 氯, 溴, 碘, NH_2 , 硝基, 羟基, 氰基, 甲酰基, 直链、支链或环状的 C_1-C_{20} 烷基, C_1-C_{20} 烷氧基, $HN(C_1-C_{20} \text{ 烷基})$, $N(C_1-C_{20} \text{ 烷基})_2$, $-CO_2-(C_1-C_{20} \text{ 烷基})$, $-CON(C_1-C_{20} \text{ 烷基})_2$, $-OCO(C_1-C_{20} \text{ 烷基})$, $NHCO(C_1-C_{20} \text{ 烷基})$, C_1-C_{20} 酰基, $-SO_3M$, $-SO_2N(R^{13})M$, $-CO_2M$, $-PO_3M_2$, $-AsO_3M_2$, $-SiO_2M$, $-C(CF_3)OM$ ($M = H, Li, Na$ 或 K), 其中 R^{13} 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} 羧酸酯基, 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} 芳烷基, C_6-C_{20} 烷基芳基, 苯基和 / 或联苯基。 优选所有 R^{11} 基团是相同的。

[0110] 合适的膦 (V) 例如是三甲基膦、三乙基膦、三丙基膦、三异丙基膦、三丁基膦、三异丁基膦、三异戊基膦、三己基膦、三环己基膦、三辛基膦、三癸基膦、三苯基膦、二苯基甲基膦、苯基二甲基膦、三(邻甲苯基)膦、三(对甲苯基)膦、乙基二苯基膦、二环己基苯基膦、2-吡啶基二苯基膦、双(6-甲基-2-吡啶基)苯基膦、三(对氯苯基)膦、三(对甲氧基苯基)膦、二苯基(2-磺酸基苯基)膦; 二苯基(3-磺酸基苯基)膦的钾、钠、铵盐, 双(4,6-二甲基-3-磺酸基苯基)(2,4-二甲基苯基)膦的钾、钠、铵盐, 双(3-磺酸基苯基)苯基膦的钾、钠、铵盐, 三(4,6-二甲基-3-磺酸基苯基)膦的钾、钠、铵盐, 三(2-磺酸基苯基)膦的钾、钠、铵盐, 三(3-磺酸基苯基)膦的钾、钠、铵盐; 2-双(二苯基膦乙基)三甲基碘化铵, 2'-二环己基膦-2,6-二甲氧基-3-磺酸基-1,1'-联苯钠盐, 亚磷酸三甲酯和 / 或亚磷酸三苯酯。

[0111] 配体特别优选是如下通式的双齿配体

[0112] $R^{11}M''-Z-M''R^{11}$ (VI)。

[0113] 式中, M'' 彼此独立地代表 N、P、As 或 Sb。两个 M'' 优选是相同的, 并且特别优选 M'' 表示磷原子。

[0114] 每个 R^{11} 基团彼此独立地代表式 (V) 所描述的基团。优选所有 R^{11} 基团是相同的。

[0115] Z 优选是二价的桥联基团, 其含有至少 1 个桥原子, 优选含有 2 至 6 个桥原子。

[0116] 桥原子可以选自 C 原子、N 原子、O 原子、Si 原子和 S 原子。Z 优选是含有至少一个碳原子的有机桥联基团。Z 优选是含有 1 至 6 个桥原子的有机桥联基团, 其中至少两个是碳原子, 所述碳原子可以是未取代的或取代的。

[0117] 基团 Z 优选是 $-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$ 、 $-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-C(C_2H_5)-CH_2-$ 、 $-CH_2-Si(CH_3)_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-O-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH(C_2H_5)-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH(n-Pr)-CH_2-$ 和 $-CH_2-CH(n-Bu)-CH_2-$, 未取代或取代的 1,2-苯基、1,2-环己基、1,1'-二茂铁基或 1,2-二茂铁基、2,2'-(1,1'-联苯基)-、4,5-咕吨基和 / 或氧二-2,1-亚苯基。

[0118] 合适的双齿膦配体 (VI) 优选是 1,2-双(二甲基膦基)乙烷、1,2-双(二乙基膦基)乙烷、1,2-双(二丙基膦基)乙烷、1,2-双(二异丙基膦基)乙烷、1,2-双(二丁基膦基)乙烷、1,2-双(二叔丁基膦基)乙烷、1,2-双(二环己基膦基)乙烷和 1,2-双(二苯基膦基)乙烷; 1,3-双(二环己基膦基)丙烷、1,3-双(二异丙基膦基)丙烷、1,3-双(二叔丁基膦基)丙烷和 1,3-双(二苯基膦基)丙烷; 1,4-双(二异丙基膦基)丁烷和 1,

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

[0119] 此外,式(V)和(VI)的配体可以通过基团 R^{11} 和/或桥联基团键合至合适的聚合物或无机基底。

[0120] 催化剂体系具有1:0.01至1:100,优选1:0.05至1:10,且尤其是1:1至1:4的过渡金属-配体摩尔比。

[0121] 优选地,方法步骤a)、b)和任选的c)中的反应可选地在气氛中进行,所述气氛含有另外的气体成分,例如氮气、氧气、氩气、二氧化碳;温度为-20至340°C,尤其是20至180°C,且总体压力为1至100巴。

[0122] 在方法步骤a)、b)和c)之后,产物和/或成分和/或过渡金属和/或过渡金属化合物和/或催化剂体系和/或配体和/或反应物的分离可选地通过蒸馏或精馏、结晶或沉淀、过滤或离心、吸附或色谱法或者其它已知的方法来进行。

[0123] 根据本发明,溶剂、助剂和任选的其它挥发性成分通过例如蒸馏、过滤和/或萃取而除去。

[0124] 优选地,方法步骤a)、b)和任选的c)中的反应可选地在吸收塔、喷塔、泡柱、搅拌釜、喷淋床发生器、流管、环管反应器和/或捏合机中进行。

[0125] 合适的混合设备例如是锚式、桨式、MIG、螺旋桨、叶轮、涡轮、十字搅拌器,分散盘,空化(气化)搅拌器,转子-定子混合器,静态混合器,文丘里喷嘴和/或气密电动泵。

[0126] 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为1至

1,000,000, 优选 100 至 100,000。

[0127] 优选地,各反应物料的强效搅拌在供能为 0.080 至 10kW/m³, 优选 0.30 至 1.65kW/m³ 的条件下进行。

[0128] 优选地,在反应期间,各催化剂 A 以均相地和 / 或非均相形式发挥作用。因此,以非均相作用的催化剂在反应期间总以悬浮形式起作用或者结合至固相的形式发挥作用。

[0129] 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。

[0130] 优选地,各反应在作为单相体系的溶剂中,在均相或非均相的混合物中和 / 或在气相中进行。

[0131] 采用多相体系时可以附加使用相转移催化剂。

[0132] 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 处于液体状态时优选以均相形式或作为悬浮液使用,而处于气相或超临界操作方式的情况下,固定床设备是有利的。

[0133] 用于本发明方法的合适的溶剂是水;醇,例如甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇、正戊醇、异戊醇、叔戊醇、正己醇、正辛醇、异辛醇、正十三烷醇、苯甲醇等。进一步优选是二醇,例如乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、二乙二醇等;脂肪烃,例如戊烷、己烷、庚烷、辛烷和石油醚、石油精、煤油、石油、石蜡油等;芳香烃,例如苯、甲苯、二甲苯、均三甲苯、乙苯、二乙基苯等;卤代烃,例如二氯甲烷、氯仿、1,2-二氯乙烷、氯苯、四氯化碳、四溴乙烯等;脂环烃,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、二苄醚、乙醚、二氧六环、二苯醚、甲基乙烯基醚、四氢呋喃、三异丙基醚等;二醇醚,例如二乙二醇二乙醚、二乙二醇二甲醚(二甘醇二甲醚)、二乙二醇单丁醚、二乙二醇单甲醚、1,2-二甲氧基乙烷(DME,单甘醇二甲醚)、乙二醇单丁醚、三乙二醇二甲醚(三甘醇二甲醚)、三乙二醇单甲醚等;酮,例如丙酮、二异丁酮、甲基正丙基酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮等;酯,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;单独或彼此组合使用。

[0134] 合适的溶剂还有所使用的烯烃和次膦酸源。这对于获得较高的空-时产率是有利的。

[0135] 优选地,反应在烯烃和 / 或溶剂自身的蒸汽压下进行。

[0136] 优选地,烯烃(IV)的 R¹、R²、R³、R⁴ 相同或不同,且彼此独立地表示 H、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基和 / 或苯基。

[0137] 优选地,也使用官能化的烯烃,诸如异硫氰酸烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯、2-烯丙基苯酚、N-烯丙基硫脲、2-(烯丙基硫基)-2-噻唑啉、烯丙基三甲基硅烷、乙酸烯丙酯、乙酰乙酸烯丙酯、烯丙醇、烯丙胺、烯丙基苯、烯丙基腈、氰乙酸烯丙酯、烯丙基茴香醚、反式-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、乙酸乙烯酯、9-乙基蒽、2-乙基吡啶、4-乙基吡啶和 1-乙基-2-吡咯烷酮。

[0138] 优选地,反应在 0.01 至 100 巴的烯烃分压下,特别优选在 0.1 至 10 巴的烯烃分压下进行。

[0139] 优选地,反应以 1 : 10,000 至 1 : 0.001 的次膦酸-烯烃摩尔比,特别优选以

1 : 30 至 1 : 0.01 的比例进行。

[0140] 优选地,反应以 1 : 1 至 1 : 0.00000001 的次膦酸 - 催化剂摩尔比,特别优选在 1 : 0.01 至 1 : 0.000001 下进行。

[0141] 优选地,反应以 1 : 10,000 至 1 : 0 的次膦酸 - 溶剂摩尔比,特别优选在 1 : 50 至 1 : 1 下进行。

[0142] 一种根据本发明的用于制备式 (II) 化合物的方法的特征在于,将次膦酸源与烯烃在催化剂存在下反应并从催化剂、过渡金属或过渡金属化合物、配体、络合剂、盐和副产物中释放出产物 (II) (烷基亚膦酸或烷基亚膦酸盐、烷基亚膦酸酯)。

[0143] 根据本发明,催化剂、催化剂体系、过渡金属和 / 或过渡金属化合物通过加入助剂 1 分离,并通过萃取和 / 或过滤除去催化剂、催化剂体系、过渡金属和 / 或过渡金属化合物通过萃取和 / 或过滤去除。

[0144] 根据本发明,配体和 / 或络合剂通过用助剂 2 萃取和 / 或用助剂 2 蒸馏而分离。

[0145] 助剂 1 优选是水和 / 或至少一个金属捕捉剂 (金属清除剂) 家族的成员。优选的金属捕捉剂是金属氧化物,诸如氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、二氧化锆、氧化锌、氧化镍、氧化钒、氧化铬、氧化镁、**Celite**[®]、硅藻土;金属碳酸盐,诸如碳酸钡、碳酸钙、碳酸锶;金属硫酸盐,诸如硫酸钡、硫酸钙、硫酸锶;金属磷酸盐,诸如磷酸铝、磷酸钒;金属碳化物,诸如碳化硅;金属铝酸盐,诸如铝酸钙;金属硅酸盐,诸如硅酸铝、白垩、沸石、膨润土、蒙脱石、锂蒙脱石;官能化的硅酸盐、官能化的硅胶,诸如**SiliaBond**[®]、**QuadraSil**[™];官能化的聚硅氧烷,诸如**Deloxan**[®];金属氮化物;炭;活性炭;莫来石;铝矾土;辉铋矿;白钨矿;钙钛矿;水滑石;官能化和未官能化的纤维素、壳聚糖、角蛋白、杂多阴离子;离子交换剂,诸如 **Amberlite**[™]、**Amberjet**[™]、**Ambersep**[™]、**Dowex**[®]、**Lewatit**[®]、**ScavNet**[®];官能化的聚合物,诸如**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。

[0146] 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。

[0147] 优选助剂 1 在温度 20-90°C 下使用。

[0148] 优选助剂 1 的停留时间为 0.5-360 分钟。

[0149] 助剂 2 优选为上述的根据本发明的溶剂。

[0150] 在步骤 b) 中,具有 C = X 双键的化合物与烷基亚膦酸 (II) 的摩尔比为 0.5 比 1 至 10 比 1,尤其是 1 比 1 至 5 比 1。

[0151] 优选地,在根据本发明方法的步骤 b) 中的反应优选在 100 比 1 至 1 比 10 的溶剂比烷基亚膦酸 (II) 的比例下进行。

[0152] 将单官能化的二烷基次膦酸 (III) 或者烷基亚膦酸衍生物 (II) 以及次膦酸源 (I) 酯化生成相应的酯,可以例如通过与较高沸点醇的反应,通过共沸蒸馏除去生成的水,或者通过与环氧化物 (氧化烯烃) 的反应来实现。

[0153] 优选地,M-OH 是具有 C₁-C₁₈ 的碳链长度的伯、仲或叔醇。特别优选是甲醇、乙醇、丙

醇、异丙醇、正丁醇、2-丁醇、叔丁醇、戊醇和 / 或己醇。

[0154] 优选地, $M'-OH$ 是乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、1,4-环己烷二甲醇、甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、季戊四醇、山梨醇、甘露醇、 α -萘酚、聚乙二醇、聚丙二醇和 / 或 EO-PO 嵌段聚合物。

[0155] 还适合作为 $M-OH$ 和 $M'-OH$ 的是一元或多元的、具有 C_1-C_{18} 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。

[0156] 作为 $M-OH$ 和 $M'-OH$, 一元醇与一个或多个氧化烯烃分子 (特别优选是氧化乙烯和 1,2-氧化丙烯) 的反应产物也是合适的。优选是 2-甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇、2-正丁氧基乙醇、2-(2'-乙基-己氧基)-乙醇、2-正十二烷氧基乙醇、甲基二乙二醇、乙基二乙二醇、异丙基二乙二醇、脂肪醇聚乙二醇醚和芳基聚乙二醇醚。

[0157] $M-OH$ 和 $M'-OH$ 还优选是多元醇与一个或多个氧化烯烃分子的反应产物, 尤其是二乙二醇和三乙二醇, 以及 1 至 6 分子环氧乙烷或环氧丙烷与甘油、三羟甲基丙烷或季戊四醇的加合物。

[0158] 作为 $M-OH$ 和 $M'-OH$, 还可以使用水与一个或多个氧化烯烃分子的反应产物。优选是不同分子大小的聚乙二醇和聚-1,2-丙二醇, 其具有 100-1,000g/mol, 特别优选 150-350g/mol 的平均摩尔质量。

[0159] 作为 $M-OH$ 和 $M'-OH$, 还优选是环氧乙烷与聚-1,2-丙二醇或脂肪醇丙二醇的反应产物; 同样地, 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。优选是那些具有 100-1,000g/mol, 特别优选 150-450g/mol 的平均分子量的反应产物。

[0160] 可用作 $M-OH$ 和 $M'-OH$ 的还可以是氧化烯烃与氨、伯胺或仲胺、硫化氢、硫醇、磷的含氧酸和 C_2-C_6 -二羧酸的反应产物。合适的环氧乙烷与含氮化合物的反应产物是三乙醇胺、甲基二乙醇胺、正丁基二乙醇胺、正十二烷基二乙醇胺、二甲基乙醇胺、正丁基甲基乙醇胺、二正丁基乙醇胺、正十二烷基甲基乙醇胺、四羟乙基乙二胺或五羟乙基二亚乙基三胺。

[0161] 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。

[0162] 合适的溶剂是方法步骤 a) 中所提到的溶剂, 并且还有所使用的醇 $M-OH$, $M'-OH$ 和氧化烯烃。这对于获得较高的空-时产率是有利的。

[0163] 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。

[0164] 优选地, 反应在 0.01-100 巴的所使用的醇 ($M-OH$, $M'-OH$) 和氧化烯烃的分压下进行, 特别优选在 0.1-10 巴的醇的分压下进行。

[0165] 优选地, 反应在 -20 至 340°C 的温度下进行, 特别优选在 20 至 180°C 的温度下进行。

[0166] 优选地, 反应在 1 至 100 巴的总压力下进行。

[0167] 优选地, 反应以 10,000 : 1 至 0.001 : 1 的醇或氧化烯烃组分与次磷酸源 (I) 或烷基亚磷酸 (II) 或单官能化的二烷基次磷酸 (III) 的摩尔比, 特别优选以 1,000 : 1 至 0.01 : 1 的比例进行。

[0168] 优选地, 反应以 1 : 10,000 至 1 : 0 的次磷酸源 (I) 或者烷基亚磷酸 (II) 或者单官能化二烷基次磷酸 (III) 与溶剂的摩尔比下进行, 特别优选以 1 : 50 至 1 : 1 的次磷

酸-溶剂摩尔比进行。

[0169] 式(III)的单官能化的二烷基次膦酸、其盐和酯的氨基官能团可以随后与无机酸、羧酸、路易斯酸、有机酸或这些酸的混合物反应成其它的铵盐。

[0170] 优选地,反应在0至150°C的温度下进行,特别优选在20至70°C的温度下进行。

[0171] 合适的溶剂是在上文的方法1至4的方法步骤a)中使用的那些。

[0172] 优选的无机酸例如是盐酸、硫酸、硝酸或者磷酸、膦酸、次膦酸。

[0173] 优选的羧酸例如是甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、乳酸、棕榈酸、硬脂酸、丙二酸、马来酸、富马酸、酒石酸、柠檬酸、抗坏血酸。

[0174] 优选的路易斯酸是硼烷,例如乙硼烷、三烷基硼烷(例如三甲基硼烷、三乙基硼烷、三丁基硼烷)、三芳基硼烷(例如三苯基硼烷)。

[0175] 特别优选地,铵盐是上文提及的单氨基官能化二烷基次膦酸、其盐和酯与盐酸、磷酸、膦酸、次膦酸、乙酸、柠檬酸、抗坏血酸、三苯基硼烷所成的盐。

[0176] 单官能化的二烷基次膦酸或其盐(III)可以随后在步骤c)中反应成另外的金属盐。

[0177] 优选地,方法步骤c)所使用的金属化合物是金属Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Fe、Zr、Zn、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na、K的化合物,特别优选Ca、Al、Ti、Zn、Sn、Ce、Fe的化合物。

[0178] 用于方法步骤c)的合适的溶剂是上述在方法步骤a)中使用的那些。

[0179] 优选地,方法步骤c)中的反应在水性介质中进行。

[0180] 优选地,在方法步骤c)中,将在方法步骤b)之后获得的单官能化的二烷基次膦酸、其酯和/或碱金属盐(III)与Mg、Ca、Al、Zn、Ti、Sn、Zr、Ce或Fe的金属化合物反应成这些金属的单官能化的二烷基次膦酸盐(III)。

[0181] 在此,反应以如下单官能化的二烷基次膦酸/二烷基次膦酸酯/二烷基次膦酸盐(III)与金属的摩尔比进行:8比1至1比3(对于四价金属离子或者具有稳定的四价氧化态的金属),6比1至1比3(对于三价金属离子或者具有稳定的三价氧化态的金属),4比1至1比3(对于二价金属离子或者具有稳定的二价氧化态的金属),以及3比1至1比4(对于一价金属离子或者具有稳定的一价氧化态的金属)。

[0182] 优选地,将在方法1至4的方法步骤b)中获得的单官能化的二烷基次膦酸酯/单官能化的二烷基次膦酸盐(III)转化为相应的二烷基次膦酸,并在方法步骤c)中将其与Mg、Ca、Al、Zn、Ti、Sn、Zr、Ce或Fe的金属化合物反应成这些金属的单官能化的二烷基次膦酸盐(III)。

[0183] 优选地,将在方法1至4的方法步骤b)中获得的单官能化的二烷基次膦酸/单官能化的二烷基次膦酸酯(III)转化为二烷基次膦酸碱金属盐,并在方法步骤c)中将其与Mg、Ca、Al、Zn、Ti、Sn、Zr、Ce或Fe的金属化合物反应成这些金属的单官能化的二烷基次膦酸盐(III)。

[0184] 优选地,用于方法步骤c)的Mg、Ca、Al、Zn、Ti、Sn、Zr、Ce或Fe的金属化合物是金属、金属氧化物、金属氢氧化物、氢氧化金属氧化物、金属硼酸盐、金属碳酸盐、金属碱式碳酸盐、金属碱式碳酸盐水合物、金属碱式碳酸混盐、金属碱式碳酸混盐水合物、金属磷酸盐、金属硫酸盐、金属硫酸盐水合物、金属碱式硫酸盐水合物、金属碱式硫酸混盐水合物、金属硫酸氧盐、乙酸金属盐、硝酸金属盐、金属氟化物、金属氟化物水合物、金属氯化物、金属

氯化物水合物、金属氯化物、金属溴化物、金属碘化物、金属碘化物水合物、金属羧酸衍生物和 / 或金属烷氧化物。

[0185] 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。

[0186] 合适的还有金属铝、氟化铝、羟铝基氯化物、溴化铝、碘化铝、硫化铝、硒化铝;磷化铝、次磷酸铝、铈化铝、氮化铝;碳化铝、六氟硅酸铝;氢化铝、氢化铝钙、硼氢化铝;氯酸铝;硫酸铝钠、硫酸铝钾、硫酸铝铵、硝酸铝、偏磷酸铝、磷酸铝、硅酸铝、硅酸镁铝、碳酸铝、铝水滑石、碳酸铝钠、硼酸铝;硫氰酸铝;氧化铝、铝酸,其相应的水合物和 / 或聚氢氧化铝化合物,其优选具有 9 至 40 重量%的铝含量。

[0187] 合适的还有单、二、寡聚、多聚羧酸的铝盐,例如二乙酸铝、乙酰酒石酸铝、甲酸铝、乳酸铝、草酸铝、酒石酸铝、油酸铝、棕榈酸铝、硬脂酸铝、三氟甲磺酸铝、苯甲酸铝、水杨酸铝、8-氧代喹啉铝。

[0188] 同样合适的是元素、金属锌以及锌盐,例如卤化锌(氟化锌、氯化锌、溴化锌、碘化锌)。

[0189] 合适的还有硼酸锌、碳酸锌、碱式碳酸锌、硅酸锌、六氟硅酸锌、锡酸锌、碱式锡酸锌、碱式碳酸铝镁锌;硝酸锌、亚硝酸锌、磷酸锌、焦磷酸锌;硫酸锌、磷化锌、硒化锌、碲化锌和第七主族的含氧酸的锌盐(次卤酸盐,亚卤酸盐,卤酸盐,例如碘酸锌,高卤酸盐,例如高氯酸锌);拟卤化物的锌盐(硫氰酸锌,氰酸锌,氰化锌);氧化锌、过氧化锌、氢氧化锌或混合的氢氧化锌氧化物。

[0190] 优选的是过渡金属含氧酸的锌盐(例如氢氧化铬酸(VI)锌,亚铬酸锌,钼酸锌,高锰酸锌,钼酸锌)。

[0191] 合适的还有单、二、寡聚、多聚羧酸的锌盐,例如甲酸锌、乙酸锌、三氟乙酸锌、丙酸锌、丁酸锌、戊酸锌、辛酸锌、油酸锌、硬脂酸锌、草酸锌、酒石酸锌、柠檬酸锌、苯甲酸锌、水杨酸锌、乳酸锌、丙烯酸锌、马来酸锌、丁二酸锌,氨基酸(甘氨酸)的盐、酸性的羟基官能化盐(苯酚锌等),对苯酚磺酸锌、乙酰丙酮酸锌、锡酸锌、二甲基氨基荒酸锌、三氟甲磺酸锌。

[0192] 合适的金属化合物是第一主族元素的盐,优选碱金属氢氧化物、碱金属氧化物氢氧化物、碱金属碱式碳酸盐、碱金属醇化物,特别优选氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、甲醇钠、乙醇钠、正丙醇钠、异丙醇钠、正丁醇钠、异丁醇钠、叔丁醇钠、戊醇钠和或乙醇酸钠。

[0193] 合适的金属化合物是第二主族和副族元素的盐,优选碱土金属氢氧化物、碱土金属氧化物氢氧化物、碱土金属碱式碳酸盐,特别优选氢氧化镁(Magnifin[®] H5, Albermarle)、水滑石($Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot nH_2O$)、二水滑石、碳酸镁或碳酸钙镁、氢氧化钙。

[0194] 在钛化合物方面是金属钛以及钛(III)和 / 或(IV)的氯化物、硝酸盐、硫酸盐、甲酸盐、乙酸盐、溴化物、氟化物、氯化物、硫酸氧化物、氧化物、正丙氧化物、正丁氧化物、异丙氧化物、乙氧化物、2-乙基己氧化物。

[0195] 合适的还有金属锡以及锡盐(氯化锡(II)和 / 或氯化锡(IV));氧化锡和烷氧化锡,例如叔丁氧锡(IV)。

[0196] 合适的还有氟化铈(III)、氯化铈(III)、硝酸铈(III)。

[0197] 对于锆化合物,优选是金属锆以及锆盐(诸如氯化锆、硫酸锆、乙酸氧锆、氯化氧锆)。进一步优选是氧化锆以及叔丁氧锆(IV)。

[0198] 在方法步骤 c) 中,反应优选在 0.1 至 70 重量%,更优选 5 至 40 重量%的单官能化二烷基次膦酸盐的固含量下进行。

[0199] 优选地,方法步骤 c) 中的反应在 20 至 250°C 的温度下,优选在 80 至 120°C 的温度下进行。

[0200] 优选地,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。

[0201] 在方法步骤 c) 中,反应优选在 1×10^{-7} 至 1,000h 的反应时间内进行。

[0202] 优选地,对在方法步骤 c) 之后通过过滤和 / 或离心从反应混合物中分离的单官能化二烷基次膦酸盐 (III) 进行干燥。

[0203] 优选地,使方法步骤 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。

[0204] 优选的溶剂是方法步骤 a) 中所提到的溶剂。

[0205] 优选地,方法步骤 b) 和 / 或 c) 中的反应在通过步骤 a) 提及的溶剂体系中进行。

[0206] 优选地,方法步骤 c) 中的反应在改进的溶剂体系中进行。为此添加酸性成分、增溶剂、抑泡剂等。

[0207] 在所述方法的另一实施方式中,对在方法步骤 a) 和 / 或 b) 之后得到的产物混合物进行后处理。

[0208] 在所述方法的另一实施方式中,对方法步骤 b) 之后得到的产物混合物进行后处理,并且之后使在方法步骤 b) 之后得到的单官能化的二烷基次膦酸和 / 或其盐或酯 (III) 在方法步骤 c) 中与金属化合物进行反应。

[0209] 优选地,在方法步骤 b) 之后对产物混合物进行后处理,其中,通过除去溶剂体系分离单官能化的二烷基次膦酸和 / 或其盐或酯 (III),例如通过蒸发。

[0210] 优选地,金属 Mg、Ca、Al、Zn、Ti、Sn、Zr、Ce 或 Fe 的单官能化二烷基次膦酸盐 (III) 可选地具有 0.01 至 10 重量%,优选 0.1 至 1 重量%的残余水分;0.1 至 2,000 μm ,优选 10 至 500 μm 的平均粒度;80 至 800g/L,优选 200 至 700g/L 的容积密度;根据 Pfrengle 的流动能力在 0.5 至 10,优选 1 至 5。

[0211] 特别优选地,成型体、膜、丝和纤维含有 5 至 30 重量%的根据权利要求 1 至 15 中一项或多项所制备的单官能化二烷基次膦酸 / 二烷基次膦酸酯 / 二烷基次膦酸盐,5 至 80 重量%的聚合物或它们的混合物,5 至 40 重量%的添加剂和 5 至 40 重量%的填料,其中,各成分之和始终为 100 重量%。

[0212] 优选地,添加剂是抗氧化剂、抗静电剂、发泡剂、另外的阻燃剂、热稳定剂、抗冲击改性剂、加工助剂、润滑剂、光稳定剂、抗滴落剂、增容剂、补强剂、晶核形成剂、成核剂、用于激光标记的添加剂、水解稳定剂、链增长剂、涂料颜料、增塑剂和 / 或塑化剂。

[0213] 优选的是阻燃剂,其包含 0.1 至 90 重量%低卤素的单官能化的二烷基次膦酸酯以及 0.1 至 50 重量%的另外的添加剂,特别优选二醇。

[0214] 优选的添加剂还有三水合铝,氧化铋,溴代芳香烃或溴代脂环烃,酚,醚,氯化石蜡,六氯环戊二烯加合物,红磷,三聚氰胺衍生物,氰尿酸三聚氰胺,多聚磷酸铵和氢氧化镁。优选的添加剂还有另外的阻燃剂,尤其是二烷基次膦酸的盐。

[0215] 本发明尤其涉及根据本发明的单官能化的二烷基次膦酸、二烷基次膦酸酯和二烷

基次膦酸盐 (III) 作为阻燃剂的用途或者作为制备用于热塑性聚合物 (如聚酯、聚苯乙烯或聚酰胺) 和用于热固性聚合物 (如不饱和聚酯树脂、环氧树脂、聚氨酯或丙烯酸酯) 的阻燃剂的中间体的用途。

[0216] 合适的聚酯衍生自二羧酸及其酯与二醇和 / 或羟基羧酸或相应的内酯。优选使用对苯二甲酸和乙二醇、1,3-丙二醇和 1,3-丁二醇。

[0217] 此外,合适的聚酯是聚对苯二甲酸乙二酯;聚对苯二甲酸丁二酯 (Celanese 公司的 **Celanex**[®] 2500、**Celanex**[®] 2002; BASF 公司的 **Ultradur**[®]); 聚-1,4-二羟甲基环己烷-对苯二甲酸酯;聚羟基苯甲酸酯;以及嵌段聚醚酯,其衍生自具有羟基端基的聚醚;此外还有用聚碳酸酯或 MBS 改性的聚酯。

[0218] 具有持久阻燃性的合成线性聚酯由二羧酸成分、根据本发明的单官能化的二烷基次膦酸和二烷基次膦酸酯的 C₂-C₆ 的二醇成分,以及由根据本发明的方法制备的单官能化的二烷基次膦酸和二烷基次膦酸酯作为含磷链节而组成。根据本发明的单官能化的二烷基次膦酸和二烷基次膦酸酯是聚合物链的部分。含磷链节占聚酯中二羧酸成分的 2-20 重量%。优选聚酯中最终磷含量为 0.1-5 重量%,特别优选 0.5-3 重量%。

[0219] 优选地,将单体的单官能化二烷基次膦酸、二烷基次膦酸酯加入二羧酸成分、C₂-C₆ 二醇成分中,并在之后进行酯化 / 酯交换并缩聚。

[0220] 优选地,为了从游离二羧酸和二醇出发制备阻燃模塑材料,首先直接进行酯化,然后缩聚到非阻燃的预聚物上。

[0221] 优选地,从二羧酸酯,尤其是从二甲酯出发,首先酯交换,并随后使用对此常规的催化剂缩聚到非阻燃的预聚物上。

[0222] 优选地,添加单体的单官能化的二烷基次膦酸、二烷基次膦酸酯 (III) 并完成聚合。随后优选将单体的单官能化的二烷基次膦酸、二烷基次膦酸酯随机地嵌入聚合物链的二羧酸-二醇单元之间。

[0223] 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)。

[0224] 优选地,用于酯化和 / 或酯交换的二羧酸酯与二醇成分的比例是 1 : 1 至 1 : 3 mol/mol。

[0225] 优选的二羧酸是芳族羧酸,诸如对苯二甲酸、间苯二甲酸、5-磺酸基间苯二甲酸、联苯对二甲酸和对苯二乙酸。

[0226] 优选地还有萘二甲酸,诸如 1,3-萘二甲酸、1,4-萘二甲酸、1,5-萘二甲酸、2,6-萘二甲酸、2,7-萘二甲酸;饱和脂族二羧酸,诸如草酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、癸烷二酸、十二烷二酸、十四烷二酸、十六烷二酸、1,3-环丁烷二羧酸、1,3-环戊烷二羧酸、1,2-环己烷二羧酸、1,3-环己烷二羧酸、1,4-环己烷二羧酸和 2,5-降冰片烷二羧酸;不饱和脂族二羧酸,诸如富马酸、马来酸、衣康酸。

[0227] 优选的二醇是乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇和高级同系物,二乙二醇、三乙二醇、新戊二醇、1,2-环己烷二醇、1,3-环己烷二醇、1,4-环己烷二醇、1,2-环己烷二甲醇、1,3-环己烷二甲醇、1,4-环己烷二甲醇、1,4-环己烷二乙醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇、聚乙二醇、聚三亚甲基二醇和聚四亚甲基二醇;芳族二醇,诸如氢醌 4,4'-二羟基双酚、1,4-双(羟基乙氧基)苯、1,4-双(羟基乙氧基苯基)砒、双(对羟基苯基)醚、双(对

羟基苯基) 砜、双(对羟基苯基) 甲烷、1,2-双(对羟基苯基) 乙烷、双酚 A、双酚 C、2,5-萘二醇。

[0228] 此外,优选的是基于羟基羧酸的聚酯,所述羟基羧酸诸如乳酸、柠檬酸、酒石酸、羟基乙酸、3-羟基丁酸、对羟基苯甲酸、对(2-羟基乙氧基) 苯甲酸和 4-羟基环己烷甲酸。

[0229] 优选地,在聚酯制备时,酯化和 / 或酯交换反应在 100-300°C 的温度下,特别优选在 180-240°C 下发生。

[0230] 优选地,在聚酯制备时,缩聚反应在 0.1 至 200 毫巴的压力下和 150-450°C,特别优选 200-300°C 的温度下发生。

[0231] 此外优选地,首先将单官能化的二烷基次膦酸、二烷基次膦酸酯(III) 缩合成具有式 $X-O-(P(=O)R-CH_2-O)_n-H$ 的低聚物,其中 $R = C_1-C_8-$ 烷基、 $C_6-C_{20}-$ 烷基芳基、 $C_6-C_{20}-$ 芳基、 $C_6-C_{20}-$ 芳基,且 $X =$ 烷基、羟基烷基、烷基芳基、H,以及 $n = 2.0$ 至 100。

[0232] 另一实施方式是含有 10-75mol% 的单体,10-75mol% 的二聚体和 0 至 35mol% 的三聚体。

[0233] 优选地,将低聚物加入二羧酸成分、 C_2-C_6 二醇成分中,并且之后进行酯化 / 酯交换和进行聚合。优选地,P 浓度为 0.1 至 5 重量%。

[0234] 优选地,之后将这样的低聚物与预聚物混合并完成缩聚。优选地,P 浓度为 0.1 至 5 重量%。

[0235] 此外优选地,在缩合条件(0.01 至 1,000 毫巴,140-350°C,0.5-3h) 下将单体的单官能化的二烷基次膦酸、二烷基次膦酸酯(III) 或低聚物混合至完全聚合的聚酯。优选地,P 浓度为 0.1 至 5 重量%。

[0236] 此外优选地,将单体的或低聚的单官能化的二烷基次膦酸、二烷基次膦酸酯(III) 与预聚物缩合成母炼胶 / 母料。优选地,P 浓度为 0.1 至 25 重量%,特别优选 1 至 10 重量%。

[0237] 优选地,在挤出条件下将母炼胶与非阻燃聚合物混合。优选的聚合物是聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丙二酯和聚对苯二甲酸丁二酯、聚酰胺。

[0238] 使用母炼胶的优势在于,在添加更高量的单官能化的二烷基次膦酸、二烷基次膦酸酯、二烷基次膦酸盐(III) 时不产生阻燃聚合物模塑材料熔体粘度的波动,就像在将其其它的阻燃剂添加至预聚物时可能发生的那样。由于熔体粘度中的波动,导致难以控制熔体粘度。

[0239] 优选将根据本发明制备的阻燃聚酯模塑材料用于阻燃聚酯成型体中。

[0240] 优选的阻燃聚酯成型体是丝、纤维、薄膜和成型体,其含有以对苯二甲酸为主的二羧酸成分和以乙二醇为主的二醇成分。

[0241] 优选地,在由阻燃性聚酯制备的丝和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%。

[0242] 优选的是阻燃型聚合物模塑材料,其中的缩聚产物含有至少一种烷基二羧酸,至少一种二胺和至少一种单官能化的二烷基次膦酸。这样的阻燃性聚酰胺含有 0.1 至 1% 的磷。优选将单官能化的二烷基次膦酸、二烷基次膦酸酯(III) 在缩合条件下添加至单体盐,并缩合成聚合物。然后随机地将它们嵌入烷基二羧酸二胺的单体序列中。

[0243] 合适的聚苯乙烯类是聚苯乙烯、聚(对甲苯乙烯)和 / 或聚(α -甲基苯乙烯)。

[0244] 合适的聚乙烯类优选是苯乙烯或 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-甲基丙烯酸烷基酯、苯乙烯-丁二烯-丙烯酸烷基酯和苯乙烯-丁二烯-甲基丙烯酸烷基酯、苯乙烯-马来酸酐、苯乙烯-丙烯腈-丙烯酸甲酯;由苯乙烯共聚物和另一种聚合物(例如聚丙烯酸酯、二烯聚合物或乙烯-丙烯-二烯三元共聚物)构成的高冲击韧性的混合物;以及苯乙烯类的嵌段共聚物,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。

[0245] 优选地,合适的聚乙烯类还有苯乙烯或 α -甲基苯乙烯的接枝共聚物,例如苯乙烯接枝到聚丁二烯上,苯乙烯接枝到聚丁二烯-苯乙烯共聚物或聚丁二烯-丙烯腈共聚物上,苯乙烯和丙烯腈(或甲基丙烯腈)接枝到聚丁二烯上;苯乙烯、丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯接枝到聚丁二烯上;苯乙烯和马来酸酐接枝到聚丁二烯上;苯乙烯、丙烯腈和马来酸酐或马来酰亚胺接枝到聚丁二烯上;苯乙烯和马来酰亚胺接枝到聚丁二烯上、苯乙烯和丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯接枝到聚丁二烯上;苯乙烯和丙烯腈接枝到乙烯-丙烯-二烯烃三元共聚物上,苯乙烯和丙烯腈接枝到聚丙烯酸烷基酯或聚甲基丙烯酸烷基酯上,苯乙烯和丙烯腈接枝到丙烯酸酯-丁二烯共聚物上,以及它们的混合物,例如作为所谓的 ABS-、MBS-、ASA- 或 AES- 聚合物已知的那些。

[0246] 聚合物优选是聚酰胺和共聚酰胺,其衍生自二胺与二羧酸和/或衍生自氨基酸或相应的内酰胺,诸如尼龙 2.12,尼龙 4,尼龙 4.6,尼龙 6,尼龙 6.6,尼龙 6.9,尼龙 6.10,尼龙 6.12,尼龙 6.66,尼龙 7.7,尼龙 8.8,尼龙 9.9,尼龙 10.9,尼龙 10.10,尼龙 11,尼龙 12,等等。这些聚酰胺例如以以下商品名是已知的:DuPont 公司的 **Nylon**[®]、BASF 公司的 **Ultramid**[®]、DSM 公司的 **Akulon**[®] K122、DuPont 公司的 **Zytel**[®] 7301、Bayer 公司的 **Durethan**[®] B29 和 Ems Chemie 公司的 **Grillamid**[®]。

[0247] 合适的还有从间二甲苯、二胺和己二酸出发制备的芳香聚酰胺;由六亚甲基二胺和间苯二甲酸和/或对苯二甲酸和任选的作为改性剂的一种弹性体制备的聚酰胺,例如聚-2,4,4-三甲基六亚甲基-对苯二甲酰胺或聚-间亚苯基间苯二甲酰胺,上文提到的聚酰胺与聚烯烃、烯烃共聚物、离子聚合物或化学键合或接枝的弹性体,或者与聚醚(例如与聚乙二醇、聚丙二醇或聚丁二醇)形成的嵌段共聚物。此外还有经 EPDM 或 ABS 改性的聚酰胺或共聚酰胺;以及在处理过程中缩合的聚酰胺(“RIM 聚酰胺体系”)。

[0248] 根据权利要求 1 至 15 中一项或多项制备的单官能化的二烷基次膦酸/二烷基次膦酸酯/二烷基次膦酸盐优选以模塑材料的形式使用,其进一步用于生产聚合物成型体。

[0249] 特别优选地,所述阻燃性成型体含有 5 至 30 重量%的如权利要求 1 至 15 中一项或多项所制备的单官能化的二烷基次膦酸、二烷基次膦酸盐或二烷基次膦酸酯,5 至 80 重量%的聚合物或它们的混合物,5 至 40 重量%的添加剂和 5 至 40 重量%的填料,其中,各组分之和始终为 100 重量%。

[0250] 本发明还涉及阻燃剂,其含有根据权利要求 1 至 15 中一项或多项制备的单官能化的二烷基次膦酸、二烷基次膦酸盐或二烷基次膦酸酯。

[0251] 此外,本发明涉及聚合物模塑材料及聚合物成型体、聚合物膜、聚合物丝和聚合物纤维,其含有根据本发明制备的金属 Mg、Ca、Al、Zn、Ti、Sn、Zr、Ce 或 Fe 的单官能化的二烷

基次膦酸盐。

[0252] 本发明尤其涉及根据本发明制备的单官能化的二烷基次膦酸盐作为阻燃剂用于热塑性聚合物的用途或者作为制备用于聚酯、聚苯乙烯或聚酰胺和用于热固性聚合物（如不饱和聚酯树脂、环氧树脂、聚氨酯或丙烯酸酯）的阻燃剂的中间体的用途。

[0253] 通过以下实施例阐释本发明。

[0254] 阻燃性聚合物模塑材料和阻燃性聚合物成型体的制备、加工和测试

[0255] 将阻燃成分与聚合物粒料及任选的添加剂混合，并在双螺杆挤出机上（型号 Leistritz **LSM**[®] 30/34）于 230 至 260°C（PBT-GV）或 260 至 280°C（PA66-GV）的温度加工。将均质化的聚合物条排出，在水浴中冷却并随后造粒。

[0256] 充分干燥后，将模塑材料在注塑机（型号 Aarburg Allrounder）上于 240 至 270°C（PBT-GV）或 260 至 290°C（PA66-GV）的物料温度（Massetemperaturen）加工成试验样品。该试验样品根据 UL94- 测试法（Underwriter Laboratories）针对抗火性（阻燃）进行测试并分级。

[0257] 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。

[0258] 根据 UL 94 得到以下消防等级：

[0259] 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，点火结束后大于 30 秒无试样残烬；

[0260] 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，点火结束后大于 60 秒无试样残烬，其余标准同 V-0 的情况；

[0261] V-2：通过燃烧滴落引燃棉花，其余标准同 V-1 的情况；

[0262] 不可分级的（nk1）：不满足消防等级 V-2。

[0263] 此外，对一些被测试样品进行 LOI 值测量。LOI 值（极限氧指数）根据 ISO4589 来确定。根据 ISO4589，LOI 对应于在氧气和氮气的混合物中恰能维持塑料燃烧的最低氧浓度的体积百分数。LOI 值越高，被测材料越难燃。

[0264]

LOI 23	可燃
LOI 24-28	有条件的可燃
LOI 29-35	阻燃
LOI >36	特别阻燃

[0265] 实施例 1

[0266] 在室温下，在装有搅拌器和强力搅拌器的三颈烧瓶中预置 295g 水，并在搅拌下通氮气 10 分钟“脱气”。然后加入 0.3mg 硫酸钡（II）和 3.6mg 三（3-磺酸基苯基）膦三钠盐并继续搅拌 15 分钟。在搅拌下将 103.4g 次膦酸加入 103.4g 水中。将反应溶液转移到 2L 的 Büchi 反应器中并在搅拌下充入 2.5 巴的乙烯，并将反应混合物加热至 80°C。吸收 44g 乙烯后冷却至室温并通过燃烧排除游离的乙烯。将反应混合物在旋转蒸发仪上于不高于 60°C 除去溶剂。向残余物中混入 160g 去离子水并与室温在氮气气氛下搅拌 1 小时。过滤获得的残余物并用 100ml 甲苯萃取滤液。在旋转蒸发仪上除去水相的溶剂。获得 147.2g

乙基亚膦酸 (96.3%)。将其与 147g 去离子水和 47.6g 多聚甲醛 (95%) 投入 Berghoff 公司的试验高压釜中。在 150°C 搅拌 6 小时后,将粗产物在旋转蒸发仪上蒸发并获得 189.5g 乙基-羟甲基次膦酸 (91.8% 31P-NMR)。这相应于 93% 的产量。

[0267] 实施例 2

[0268] 将 14.6g 乙基亚膦酸 (根据实施例 1 制备) 与 21.2g 水, 207.3g 乙醇和 35.0g 苯甲醛混合,并在装有 KPG 搅拌器、温度计和回流冷凝管的多颈圆底烧瓶中在 110°C 加热 6h。在该反应溶液中经 31P-NMR- 光谱检测到 65mol-% 的乙基-羟甲基苯基次膦酸。

[0269] 实施例 3

[0270] 向 48.8g 乙基亚膦酸 (根据实施例 1 制备) 中掺入 43g 水和 26.4g 三聚乙醛,并在 Berghoff 公司的试验高压釜中于 150°C 加热 12h。在该反应溶液中经 31P-NMR- 光谱检测到 77mol-% 的乙基-羟乙基苯基次膦酸。

[0271] 实施例 4

[0272] 如实施例 1,在 Berghoff 公司的试验高压釜中加入 100.1g 乙基亚膦酸 (96.3%) (根据实施例 1 制备)、100.1g 去离子水和 34.0g 多聚甲醛 (95%)。于 170°C 搅拌 6 小时后,将粗产物在旋转蒸发仪上蒸发,并随后在装有 KPG 搅拌器、回流冷凝管和气体通入管的三颈圆底烧瓶中与 88.7g 环氧乙烷反应。获得具有 14.9% 的 P 含量的 229.5g 乙二醇酯,且 31P-NMR 信号在大约 59ppm。游离乙二醇的含量为 4%。

[0273] 实施例 5

[0274] 在装有 KPG 搅拌器、回流冷凝管和滴液漏斗的三颈圆底烧瓶中预置 44.0g 多聚甲醛 (95%)、105.5g 去离子水和 233.4g 二乙胺盐酸盐,并于 110°C 在搅拌下于 6h 内添加 100.1g 乙基亚膦酸 (96.3%) (根据实施例 1 制备)。用 8g 37% 浓度的盐酸将反应溶液的 pH- 值调节至 1 以下。回流 1 小时后干燥并随后获得乙基二乙氨基甲基次膦酸的溶液。

[0275] 实施例 6

[0276] 在装有 KPG 搅拌器、回流冷凝管和滴液漏斗的 4L 三颈烧瓶中预置 1094g 去离子水、502.1g 乙基-二乙氨基甲基次膦酸 (根据实施例 5 制备) 并加热至 90°C。在 2h 内于搅拌下滴加 224g 硫酸铝水溶液 (4.3% Al)。过滤出沉淀出来的固体并用 1,000g 去离子水洗涤,随后在 130°C 干燥。获得 182g 三(双二乙氨基甲基次膦酸)铝,相应于 91% 的产量。

[0277] 实施例 7

[0278] 在装有回流冷凝管、KPG 冷却器和滴液漏斗的 1 升三颈烧瓶中,于氮气下添加 48.8g 乙基亚膦酸 (96.3%) (根据实施例 1 制备) 和在 125g 水中的 22.0g 三聚乙醛 (乙醛三聚体) 并加热至回流。然后滴加 109.9g 二苯基甲胺盐酸盐在 250g 去离子水中的溶液。继续搅拌 2h,冷却,过滤出固体,用丙酮洗涤并干燥。产量:132g 二苯基甲氨基次膦酸 (87%)。

[0279] 实施例 8

[0280] 将 132g 二苯基甲氨基次膦酸 (根据实施例 7 制备) 与 715g 20% 浓度的硫酸混合并在回流下煮沸 2h。然后蒸发至干,再次用 100g 二异丙基醚洗涤并再次蒸发。用乙醇溶解并与环氧丙烷混合。过滤出沉淀出来的固体,用乙醇洗涤并干燥。以 87% 的产率获得 56g (1-氨基-1-甲基)-甲基-乙基次膦酸。

[0281] 实施例 9

[0282] 在装有回流冷凝管、KPG 冷却器和滴液漏斗的 1 升三颈烧瓶中,于氮气下将 49.3g 乙基次膦酸 (96.3%) (根据实施例 1 制备) 溶于 125g 水中的溶液滴加至 91.6g 二苯基甲胺、22.0g 三聚乙醛 (乙醛三聚体) 和 25g 98% 浓度的硫酸在 250g 去离子水的回流煮沸中的溶液中。继续搅拌 2h, 冷却, 过滤出固体, 用丙酮洗涤并干燥。获得相应于 82% 产率的 125g 二苯基甲基氨基次膦酸。

[0283] 实施例 10

[0284] 将 405.5g 乙基羟甲基次膦酸 (根据实施例 1 制备) 与 1115g 丁醇混合并通过在常压下煮沸用分水器除去缩合的水。完成酯化之后, 在真空中分离丁醇, 并使残余物在真空中通过 Vigreux 柱蒸馏。以 79% 的产率获得 392g 乙基 - 羟甲基次膦酸正丁酯。

[0285] 实施例 11

[0286] 如实施例 1, 在第一步骤中制备乙基次膦酸。通过添加丁醇由类似实施例 10 制备乙基次膦酸正丁酯。在第二步骤中, 在搅拌和冷却至不超过 60°C 下, 预置 37.5g 乙基次膦酸正丁酯和 10.8g 乙酸乙酯, 并添加 0.6g 丁醇钠在 20g 丁醇中的溶液。在真空 (0.5mmHg) 中蒸馏反应溶液, 获得 23g 乙基 - (1- 羟乙基乙酸酯) - 次膦酸正丁酯 ($C_2H_5-P(O)(O-n-C_4H_9)-CH(O-COCH_3)-CH_3$)。在 100g 甲醇中将其与 9.9g 浓硫酸和 6.7g 去离子水反应并获得 17.2g 乙基 - (1- 羟乙基) 次膦酸正丁酯。

[0287] 实施例 12

[0288] 将 1,000g 对苯二甲酸二甲酯和 800g 乙二醇与 230mg 乙酸镁 (II) 四水合物一起 在高压釜中加热至 220°C, 并蒸馏出产生的甲醇。然后添加 72g 根据实施例 4 获得的乙二醇酯以及 400mg 三氧化二锑和 400mg 磷酸, 并首先在 1Torr 的压力下加热至 250°C, 然后在 0.2Torr 的压力下加热至 275°C。获得具有大约 1% 的 P 含量的阻燃聚酯模塑材料, 其达到 V-0 的等级。

[0289] 实施例 13

[0290] 在 1L 的双层搅拌反应器中将源自实施例 10 的酯与 3g 月桂酸二丁基锡 (催化剂) 混合并加热至 180°C。在 14h 内将压力降低至 1mmHg。所获得的产物 (231g) 是由消除丁醇所产生的乙基羟甲基次膦酸的内部均聚低聚物, 且具有 29.2% (th 29.2%) 的 P 含量。在 1L 的高压釜中, 将 200g 如此获得的均聚低聚物与 450g PET- 片 (KoSa 公司的 Polyclear 1101) 于 290°C 和 100mmHg 在搅拌下熔炼 0.5h。随后冷却。所获得的阻燃聚合物具有 9% 的 P 含量, 将其加工成 UL- 测试样品, 并且其达到 V-0 的等级。

[0291] 实施例 14

[0292] 在双螺杆混炼机中, 将 8,960g 非阻燃 PBT 粒料与 1,040g 根据实施例 13 的低聚物在 275°C 混炼成阻燃 PBT 粒料。该粒料具有 3.0% 的 P 含量, 并达到 V-0 的等级。

[0293]

实施例	R-P(=O) (O X)-H [g]	溶剂		C=X 双键		成分 2		产物
		类型	[g]	类型	[g]	类型	[g]	[g]
1	147.2	水	147.2	甲醛	47.6	-	-	189.5
2	14.6	水/ 乙醇	21.2/ 207.3	苯甲醛	35.0	-	-	-
3	48.8	水	43.0	三聚乙醛	26.4	-	-	-
4	100.1	水	100.1	甲醛	34.0	环氧乙烷	88.7	229.5
5	100.1	水	105.5	甲醛	44.0	二乙胺	233.4	-
7	48.8	水	375.0	三聚乙醛	22.0	二苯基甲胺	91.6	132.0
9	48.8	水	375.0	三聚乙醛	22.0	二苯基甲胺	91.6	125.0
11	37.5	丁醇	20.0	乙酸乙烯酯	10.8	-	-	23.0