

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
17. April 2008 (17.04.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/043499 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07F 9/30 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/008692

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. Oktober 2007 (06.10.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2006 048 698.6
14. Oktober 2006 (14.10.2006) DE

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BAUER, Harald**
[DE/DE]; Am Keuschenend 19, 50170 Kerpen (DE).
KRAUSE, Werner [DE/DE]; Henriette-Lott-Weg 8,
50354 Hürth (DE). **STANIEK, Peter** [DE/DE]; Mühlen-
strasse 30, 79589 Binzen (DE).

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

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

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,
TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(54) Title: ETHYLENE DIPHOSPHINIC ACIDS

(54) Bezeichnung: ETHYLENDIPHOSPHINSÄUREN

(57) **Abstract:** The invention relates to ethylene diphosphinic acids and salts thereof of general formula $A-P(O)(OX)-CR^1R^2-CR^3R^4-P(O)(OX)-A$, in which A, H and/or CR^5R^6-OH , $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$ are the same or different, and denote independently from each other H, C_1-C_{20} alkyl, C_6-C_{20} aryl and/or C_6-C_{20} aralkyl, and X denotes H, an alkali metal, an element of the second main and secondary group, an element of the third main and secondary group, an element of the fourth main and secondary group, an element of the fifth main and secondary group, an element of the sixth secondary group, an element of the seventh secondary group, an element of the eighth secondary group and/or a nitrogen base. Also disclosed are a method for producing same and the use thereof.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft Ethylendiphosphinsäuren und ihre Salze der allgemeinen Formel $A-P(O)(OX)-CR^1R^2-CR^3R^4-P(O)(OX)-A$ in der A H und/oder CR^5R^6-OH , $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander H, C_1-C_{20} -Alkyl, C_6-C_{20} -Aryl und/oder C_6-C_{20} -Aralkyl und X H, ein Alkalimetall, ein Element der zweiten Haupt- und Nebengruppe, ein Element der dritten Haupt- und Nebengruppe, ein Element der vierten Haupt- und Nebengruppe, ein Element der fünften Haupt- und Nebengruppe, ein Element der sechsten Nebengruppe, ein Element der siebten Nebengruppe, ein Element der achten Nebengruppe und/oder eine Stickstoffbase bedeuten sowie ein Verfahren zu Ihrer Herstellung und Ihre Verwendung.

WO 2008/043499 A1

Ethylendiphosphinsäuren

Die Erfindung betrifft Ethylendiphosphinsäuren, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

Ethylendiphosphinsäuren sind vom Stand der Technik her grundsätzlich bekannt. So beschreiben DE-A-199 12 920 und WO-A-0 157 050 Phosphinsäuren des Typs $\text{H-P(O)(OX)-[CH}_2\text{CH}_2\text{-P(O)(OX)]}_n\text{H}$ mit X gleich H, Metall oder eine Alkylgruppe und n größer als 1. Diese Phosphinsäuren sind oligomer oder polymer. Sie werden durch Verfahren hergestellt, die Telomere erzeugen, die jedoch keinen Zugang zu Phosphinsäuren mit spezifischer Kettenlänge zulassen.

Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Ethylendiphosphinsäuren zur Verfügung zu stellen, die jeweils eine spezifische Kettenlänge aufweisen und somit auf ihre jeweiligen Verwendungszwecke hin "maßgeschneidert" werden können.

Gegenstand der Erfindung sind somit Ethylendiphosphinsäuren und ihre Salze der allgemeinen Formel (I)



in der A H und/oder $\text{CR}^5\text{R}^6\text{-OH}$,

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6$ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander H, $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Alkyl}$, $\text{C}_6\text{-C}_{20}\text{-Aryl}$ und/oder $\text{C}_6\text{-C}_{20}\text{-Aralkyl}$ und

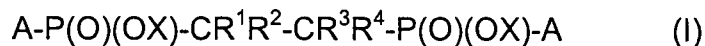
X H, ein Alkalimetall, ein Element der zweiten Haupt- und Nebengruppe, ein Element der dritten Haupt- und Nebengruppe, ein Element der vierten Haupt- und Nebengruppe, ein Element der fünften Haupt- und Nebengruppe, ein Element der sechsten Nebengruppe, ein Element der siebten Nebengruppe, ein Element der achten Nebengruppe und/oder eine Stickstoffbase bedeuten.

Bevorzugt sind R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 gleich oder verschieden und bedeuten, unabhängig voneinander, H, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl und/oder Phenyl.

- 5 Bevorzugt bedeutet A H und X Li, Na, K; Mg, Ca, Zn, Sr; Al, Ce, La; Ge, Sn, Pb, Ti, Zr; Sb, Bi; Cr, Mo, W; Mn; Fe, Co oder Ni.

Besonders bevorzugt bedeutet A H und X H, Na, Al, Zn, Ca, Mg, Ti oder Melamin.

- 10 Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren (1) zur Herstellung von Ethylendiphosphinsäuren und ihren Salzen der allgemeinen Formel (I)



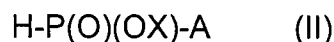
in der A H und/oder CR^5R^6-OH ,

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander

- 15 H, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_6 - C_{20} -Aryl und/oder C_6 - C_{20} -Aralkyl und

X H oder Alkalimetall, bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass man

- a) ein Monophosphinsäureaddukt der Formel (II)



mit Acetylen umgesetzt und

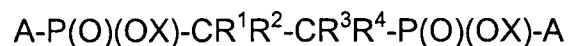
- 20 b) wahlweise die erhaltenen Ethylendiphosphinsäure des Typs $A-P(O)(OX)-CR^1R^2-CR^3R^4-P(O)(OX)-A$ von Nebenprodukten abtrennt.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren (2) zur Herstellung von Ethylen-Bis-(Hydroxyalkylphosphinsäure)-Salzen oder Ethylendiphosphinsäure-Salzen des Typs $A-P(O)(OX)-CR^1R^2-CR^3R^4-P(O)(OX)-A$, worin A, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 und R^6

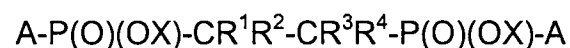
- 25 die gleiche Bedeutung wie in Anspruch 1 haben und X ein Alkalimetall, ein Element der zweiten Haupt- und Nebengruppe, ein Element der dritten Haupt- und Nebengruppe, ein Element der vierten Haupt- und Nebengruppe, ein Element der fünften Haupt- und Nebengruppe, ein Element der sechsten Nebengruppe, ein Element der siebten Nebengruppe, ein Element der achten Nebengruppe
30 und/oder eine Stickstoffbase bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass eine Ethylen-Bis-(Hydroxyalkylphosphinsäure) oder Ethylendiphosphinsäure des Typs $A-P(O)(OX)-CR^1R^2-CR^3R^4-P(O)(OX)-A$ worin A, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 und R^6 die gleiche Bedeutung wie in Anspruch 1 haben und X H bedeutet, in einem

Lösungsmittelsystem mit einem Reaktionspartner I, bei dem es sich um eine Verbindung eines Alkalimetalls, eines Elements der zweiten Haupt- und Nebengruppe, eines Elements der dritten Haupt- und Nebengruppe, eines Elements der vierten Haupt- und Nebengruppe, eines Elements der fünften Haupt- und Nebengruppe, eines Elements der sechsten Nebengruppe, eines Elements der siebten Nebengruppe, eines Elements der achten Nebengruppe und/oder eine Stickstoffbase handelt, umgesetzt wird.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren (3) zur Herstellung von Ethylen-Bis-(Hydroxyalkylphosphinsäure)-Salzen oder Ethylendiphosphinsäure-Salzen des Typs



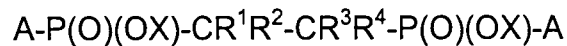
worin A, R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶ die gleiche Bedeutung wie in Anspruch 1 haben und X ein Element der zweiten Haupt- und Nebengruppe, ein Element der dritten Haupt- und Nebengruppe, ein Element der vierten Haupt- und Nebengruppe, ein Element der fünften Haupt- und Nebengruppe, ein Element der sechsten Nebengruppe, ein Element der siebten Nebengruppe, ein Element der achten Nebengruppe und/oder eine Stickstoffbase bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass eine Ethylen-Bis-(Hydroxyalkylphosphinsäure) oder Ethylendiphosphinsäure des Typs



worin A, R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶ die gleiche Bedeutung wie in Anspruch 1 haben und X ein Alkalimetall bedeutet, in einem Lösungsmittelsystem mit einem Reaktionspartner II zu einem anderen Metallsalz (Nicht-Alkalimetallsalz) umgesetzt wird.

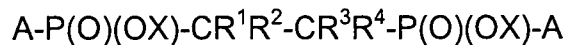
Bevorzugt handelt es sich bei dem Reaktionspartner II um Borate, Carbonate, Hydroxocarbonate, Hydroxocarbonathydrate, gemischte Hydroxocarbonate, gemischte Hydroxocarbonathydrate, Phosphate, Sulfate, Sulfathydrate, Hydroxosulfathydrate, gemischte Hydroxosulfathydrate, Oxysulfate, Acetate, Nitrate, Fluoride, Fluoridhydrate, Chlorid, Chlorid-hydrate, Oxychloride, Bromide, Iodide, Iodidhydrate Carbonsäurederivate und/oder Alkoxide.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren (4) zur Herstellung von Ethylendiphosphinsäure-Salzen des Typs



worin R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 und R^6 die gleiche Bedeutung wie in Anspruch 1 haben

5 und A H sowie X H, ein Alkalimetall, ein Element der zweiten Haupt- und Nebengruppe, ein Element der dritten Haupt- und Nebengruppe, ein Element der vierten Haupt- und Nebengruppe, ein Element der fünften Haupt- und Nebengruppe, ein Element der sechsten Nebengruppe, ein Element der siebten Nebengruppe, ein Element der achten Nebengruppe und/oder eine Stickstoffbase
10 bedeutet, dadurch gekennzeichnet, dass eine Ethylen-Bis-(Hydroxyalkylphosphinsäure) des Typs



worin R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 und R^6 die gleiche Bedeutung wie in Anspruch 1 haben und A $\text{CR}^5\text{R}^6\text{-OH}$ sowie X H, ein Alkalimetall, ein Element der zweiten Haupt- und

15 Nebengruppe, ein Element der dritten Haupt- und Nebengruppe, ein Element der vierten Haupt- und Nebengruppe, ein Element der fünften Haupt- und Nebengruppe, ein Element der sechsten Nebengruppe, ein Element der siebten Nebengruppe, ein Element der achten Nebengruppe und/oder eine Stickstoffbase bedeutet, erhitzt wird.

20

Bevorzugt wird beim vorgenannten Verfahren auf 20 bis 300 °C, besonders bevorzugt auf 50 bis 200°C erhitzt.

Bevorzugt wird dabei in Gegenwart einer Protonensäure erhitzt, wobei es sich bei
25 der Protonensäure um Mineralsäuren (Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure), Carbonsäuren (Ameisensäure, Essigsäure, polymere Carbonsäure), Sulfonsäuren, Phosphonsäuren, organisch vernetzten Carbon-, Sulfon-, Phosphonsäuren oder Gemischen davon handelt.

30 Die Erfindung betrifft auch die Verwendung von Ethylendiphosphinsäuren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5 als Flammenschutzmittel, insbesondere Flammenschutzmittel für Klarlacken und Intumeszenzbeschichtungen, Flammenschutzmittel für Holz und andere cellulosehaltige Produkte, als reaktives

und/oder nicht reaktives Flammschutzmittel für Polymere, zur Herstellung von flammgeschützten Polymerformmassen, zur Herstellung von flammgeschützten Polymerformkörpern und/oder zum flammhemmend Ausrüsten von Polyester und Cellulose-Rein- und Mischgeweben durch Imprägnierung.

5

Bevorzugt ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Ethylendiphosphinsäure und/oder deren Salz als Binder z.B. für Gießereimassen, Formsande.

10

Bevorzugt ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Ethylendiphosphinsäure und/oder deren Salz als Vernetzer bzw. Beschleuniger beim Aushärten von Epoxyharzen, Polyurethanen, ungesättigten Polyesterharzen.

15

Bevorzugt ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Ethylendiphosphinsäure und/oder deren Salz als Polymerstabilisatoren, z.B. als Lichtschutzstabilisator, Radikalfänger und/oder Thermostabilisatoren für Baumwollgewebe, Polymerfasern, Kunststoffe.

20

Bevorzugt ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Ethylendiphosphinsäure und/oder deren Salz als Pflanzenschutzmittel, z.B. als Pflanzenwachstumsregulator, als Herbizid, Pestizid oder Fungizid.

25

Bevorzugt ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Ethylendiphosphinsäure und/oder deren Salz als Therapeutikum oder Additiv in Therapeutika für Menschen und Tiere, z.B. als Enzymmodulator oder zur Stimulierung von Gewebewachstum.

Bevorzugt ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Ethylendiphosphinsäure und/oder deren Salz als Sequestrierungsmittel, z.B. zur Kontrolle von Ablagerungen in industriellen Wasserleitungssystemen, bei der Mineralölgewinnung und in Metallbehandlungsmitteln.

30

Bevorzugt ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Ethylendiphosphinsäure und/oder deren Salz als Mineralöl-Additiv z.B. als Antioxidans und zur Erhöhung der Octanzahl.

Bevorzugt ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Ethylendiphosphinsäure und/oder deren Salz als Korrosionsschutzmittel

5 Bevorzugt ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Ethylendiphosphinsäure und/oder deren Salz in Wasch- und Reinigungsmittelanwendungen, z.B. als Entfärbungsmittel.

10 Bevorzugt ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Ethylendiphosphinsäure und/oder deren Salz in Elektronikanwendungen z.B. in Polyelektrolyten für Kondensatoren, Batterien und Akkumulatoren, sowie als Radikalfänger in photosensitiven Schichten.

15 Bevorzugt ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Ethylendiphosphinsäure und/oder deren Salz als Aldehydfänger. Überraschend wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Ethylendiphosphinsäuren zur Verringerung der Freisetzung von Aldehyd verwendet werden können. Bevorzugte Aldehyde sind Formaldehyd und Acetaldehyd.

20 Bevorzugte Verwendung finden Formaldehydfänger in Klebmassen, Formkörpern z.B. in Bauanwendungen, Automobil-, Schiff-, Luft und Raumfahrtindustrie und für die Elektrotechnik etc.

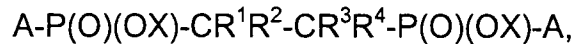
25 Die Erfindung betrifft auch eine flammgeschützte thermoplastische Polymerformmasse enthaltend 0,5 bis 45 Gew.-% Ethylendiphosphinsäure nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5 und 0,5 bis 99,5 Gew.-% thermoplastisches Polymer oder Mischungen derselben, wobei die Summe der Komponenten 100 Gew.-% beträgt.

30 Die Erfindung betrifft auch eine flammgeschützte duroplastische Masse, enthaltend 0,1 bis 45 Gew.-% Ethylendiphosphinsäure nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, 40 bis 89,9 Gew.-% ungesättigte Polyester und 10 bis 60 Gew.-% Vinylmonomer, wobei die Summe der Komponenten 100 Gew.-% beträgt.

Die Erfindung betrifft auch ein flammwidrig ausgerüstetes Epoxidharz, enthaltend 0,5 bis 50 Gew.-% Ethylendiphosphinsäure nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, 5 bis 99,5 Gew.-% eines Epoxidharzes und 0 bis 20 Gew.-% eines Härters, wobei die Summe der Komponenten 100 Gew.-% beträgt.

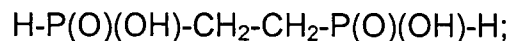
5

Bevorzugte Ethylendiphosphinsäuren entsprechen der Formel

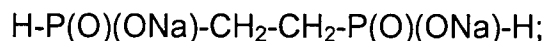


wobei R^1 , R^2 , R^3 , R^4 gleich H und A gleich H ist, und, wenn X gleich H ist, resultierend in eine Ethylendiphosphinsäure der Formel

10



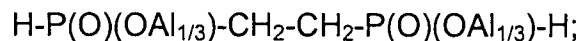
und, wenn X gleich Alkalimetall, bevorzugt Na ist, resultierend in ein Ethylendiphosphinsäuresalz der Formel



und, wenn X gleich Aluminium, d.h. $Al_{1/3}$ ist, resultierend in ein

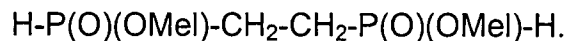
15

Ethylendiphosphinsäuresalz der Formel



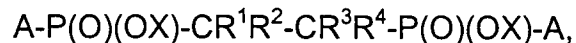
und, wenn X gleich Melamin d.h. Mel ist, resultierend in ein

Ethylendiphosphinsäure-melaminsalz der Formel



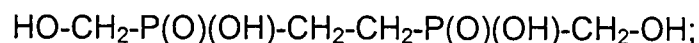
20

Bevorzugte Ethylendiphosphinsäuren entsprechen auch der Formel



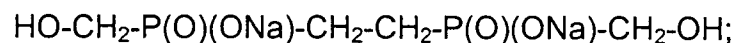
wobei R^1 , R^2 , R^3 , R^4 gleich H und A gleich CR^5R^6-OH mit R^5 , R^6 gleich H ist, und, wenn X gleich H ist, resultierend in eine Ethylendiphosphinsäure der Formel

25



und, wenn X gleich Alkalimetall, bevorzugt Na ist, resultierend in ein

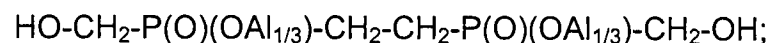
Ethylendiphosphinsäuresalz der Formel



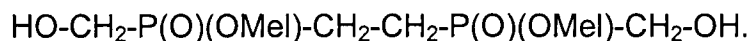
und, wenn X gleich Al, d.h. $Al_{1/3}$ ist, resultierend in ein Ethylendiphosphinsäuresalz

30

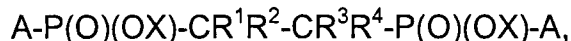
der Formel



und, wenn X gleich Melamin d.h. Mel ist, resultierend in ein Ethylendiphosphinsäuremelaminsalz der Formel



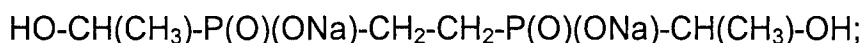
- 5 Bevorzugte Ethylendiphosphinsäuren entsprechen auch der Formel



wobei $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ gleich H und A gleich $\text{CR}^5\text{R}^6\text{-OH}$ mit R^5 gleich CH_3 und R^6 gleich H ist, und, wenn X gleich H ist, resultierend in eine Ethylendiphosphinsäure der Formel

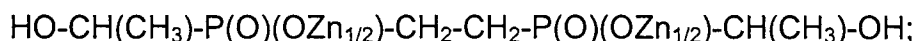
- 10 $\text{HO-CH(CH}_3\text{)-P(O)(OH)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P(O)(OH)-CH(CH}_3\text{)-OH;}$

und, wenn X gleich Alkalimetall, bevorzugt Na ist, resultierend in ein Ethylendiphosphinsäuresalz der Formel

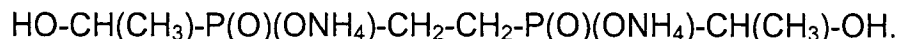


und, wenn X gleich Zink, d.h. $\text{Zn}_{1/2}$ ist, resultierend in ein

- 15 Ethylendiphosphinsäuresalz der Formel

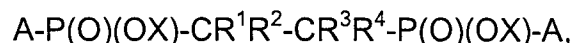


und, wenn X gleich Ammonium d.h. NH_4 ist, resultierend in ein Ethylendiphosphinsäureammoniumsalz der Formel



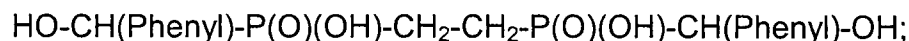
20

Bevorzugte Ethylendiphosphinsäuren entsprechen auch der Formel

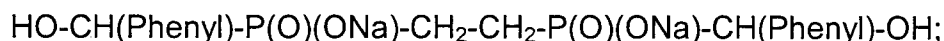


wobei $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ gleich H und A gleich $\text{CR}^5\text{R}^6\text{-OH}$ mit R^5 gleich Phenyl und R^6 gleich H ist, und, wenn X gleich H ist, resultierend in eine Ethylendiphosphinsäure

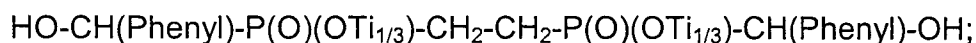
- 25 der Formel



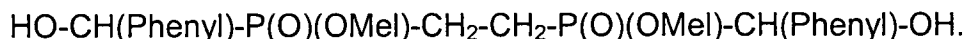
und, wenn X gleich Alkalimetall, bevorzugt Na ist, resultierend in ein Ethylendiphosphinsäuresalz der Formel



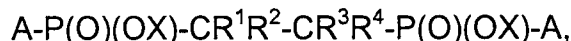
- 30 und, wenn X gleich Titan, d.h. $\text{Ti}_{1/3}$ ist, resultierend in ein Ethylendiphosphinsäuresalz der Formel



und, wenn X gleich Melamin d.h. Mel ist, resultierend in ein Ethylendiphosphinsäuremelaminsalz der Formel

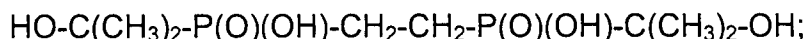


- 5 Bevorzugte Ethylendiphosphinsäuren entsprechen auch der Formel

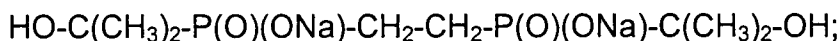


wobei R^1 , R^2 , R^3 , R^4 gleich H und A gleich $\text{CR}^5\text{R}^6\text{-OH}$ mit R^5 , R^6 gleich CH_3 ist,

und, wenn X gleich H ist, resultierend in eine Ethylendiphosphinsäure der Formel



- 10 und, wenn X gleich Alkalimetall, bevorzugt Na ist, resultierend in ein Ethylendiphosphinsäuresalz der Formel

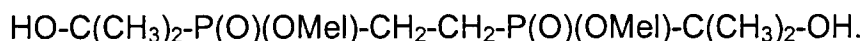


und, wenn X gleich Magnesium, d.h. $\text{Mg}_{1/2}$ ist, resultierend in ein

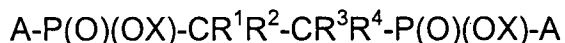
Ethylendiphosphinsäuresalz der Formel

- 15 $\text{HO-C(CH}_3)_2\text{-P(O)(OMg}_{1/2}\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P(O)(OMg}_{1/2}\text{)-C(CH}_3)_2\text{-OH;}$

und, wenn X gleich Melamin d.h. Mel ist, resultierend in ein Ethylendiphosphinsäuremelaminsalz der Formel



- 20 Bevorzugte Ethylendiphosphinsäuren entsprechen auch der Formel

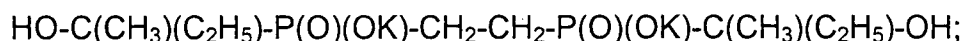


wobei R^1 , R^2 , R^3 , R^4 gleich H und A gleich $\text{CR}^5\text{R}^6\text{-OH}$ mit R^5 gleich CH_3 , R^6 gleich C_2H_5 ist, und, wenn X gleich H ist, resultierend in eine Ethylendiphosphinsäure der Formel

- 25 $\text{HO-C(CH}_3\text{)(C}_2\text{H}_5\text{)-P(O)(OH)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P(O)(OH)-C(CH}_3\text{)(C}_2\text{H}_5\text{)-OH;}$

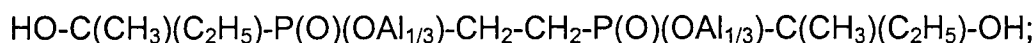
und, wenn X gleich Alkalimetall, bevorzugt Na ist, resultierend in ein

Ethylendiphosphinsäuresalz der Formel

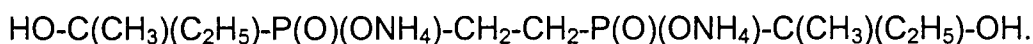


und, wenn X gleich Aluminium, d.h. $\text{Al}_{1/3}$ ist, resultierend in ein

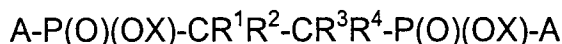
- 30 Ethylendiphosphinsäuresalz der Formel



und, wenn X gleich Ammonium d.h. NH_4 ist, resultierend in ein Ethylendiphosphinsäureammoniumsalz der Formel



- 5 Bevorzugte Ethylendiphosphinsäuren entsprechen auch der Formel

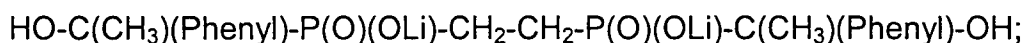


wobei R^1 , R^2 , R^3 , R^4 gleich H und A gleich $\text{CR}^5\text{R}^6-\text{OH}$ mit R^5 gleich CH_3 , R^6 gleich Phenyl ist, und, wenn X gleich H ist, resultierend in eine Ethylendiphosphinsäure der Formel

- 10 $\text{HO}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{Phenyl})-\text{P}(\text{O})(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}(\text{O})(\text{OH})-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{Phenyl})-\text{OH};$

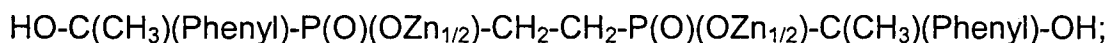
und, wenn X gleich Alkalimetall, bevorzugt Li ist, resultierend in ein

Ethylendiphosphinsäuresalz der Formel



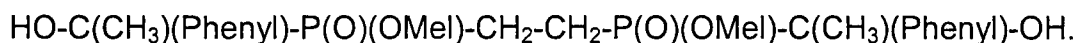
und, wenn X gleich Zink, d.h. $\text{Zn}_{1/2}$ ist, resultierend in ein

- 15 Ethylendiphosphinsäuresalz der Formel



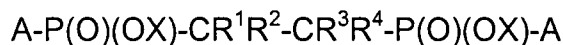
und, wenn X gleich Melamin d.h. Mel ist, resultierend in ein

Ethylendiphosphinsäuremelaminsalz der Formel



20

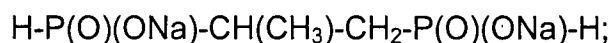
Bevorzugte Ethylendiphosphinsäuren entsprechen auch der Formel



wobei R^1 gleich Methyl, R^2 , R^3 , R^4 gleich H und A gleich H ist, und, wenn X gleich H ist, resultierend in eine Ethylendiphosphinsäure der Formel

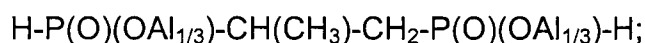
- 25 $\text{H}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{P}(\text{O})(\text{OH})-\text{H};$

und wenn X gleich Alkalimetall, bevorzugt Na ist, resultierend in ein Ethylendiphosphinsäuresalz der Formel

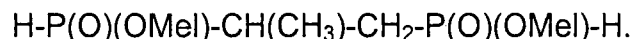


und, wenn X gleich Al, d.h. $\text{Al}_{1/3}$ ist, resultierend in ein Ethylendiphosphinsäuresalz

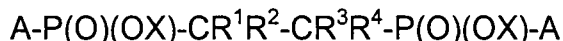
- 30 der Formel



und wenn X gleich Melamin d.h. Mel ist, resultierend in ein Ethylendiphosphinsäuremelaminsalz der Formel



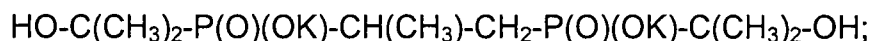
- 5 Bevorzugte Ethylendiphosphinsäuren entsprechen auch der Formel



wobei R^1 gleich Methyl, R^2 , R^3 , R^4 gleich H und A gleich $\text{CR}^5\text{R}^6\text{-OH}$ mit R^5 , R^6 gleich CH_3 , und, wenn X gleich H ist, resultierend in eine Ethylendiphosphinsäure der Formel

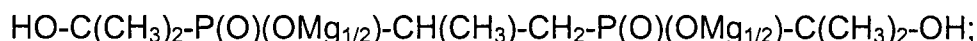
- 10 $\text{HO-C(CH}_3\text{)}_2\text{-P(O)(OH)-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-P(O)(OH)-C(CH}_3\text{)}_2\text{-OH;}$

und, wenn X gleich Alkalimetall, bevorzugt K ist, resultierend in ein Ethylendiphosphinsäuresalz der Formel



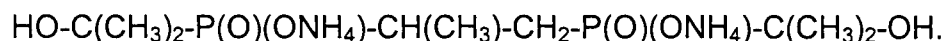
und, wenn X gleich Magnesium, d.h. $\text{Mg}_{1/2}$ ist, resultierend in ein

- 15 Ethylendiphosphin-säuresalz der Formel



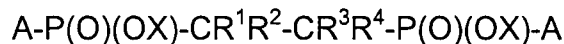
und, wenn X gleich Ammonium d.h. NH_4 ist, resultierend in ein

Ethylendiphosphinsäureammoniumsalz der Formel



20

Bevorzugte Ethylendiphosphinsäuren entsprechen auch der Formel



wobei R^1 gleich Phenyl, R^2 , R^3 , R^4 gleich H und A gleich H ist, und,

wenn X gleich H ist, resultierend in eine Ethylendiphosphinsäure der Formel

- 25 $\text{H-P(O)(OH)-CH(Phenyl)-CH}_2\text{-P(O)(OH)-H;}$

und wenn X gleich Alkalimetall, bevorzugt Na ist, resultierend in ein

Ethylendiphosphinsäuresalz der Formel



und wenn X gleich Al, d.h. $\text{Al}_{1/3}$ ist, resultierend in ein Ethylendiphosphinsäuresalz

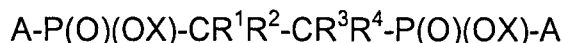
- 30 der Formel



und wenn X gleich Melamin d.h. Mel ist, resultierend in ein Ethylendiphosphinsäure-melaminsalz der Formel



- 5 Bevorzugte Ethylendiphosphinsäuren entsprechen auch der Formel



wobei R^1 gleich Phenyl, R^2 , R^3 , R^4 gleich H und A gleich $\text{CR}^5\text{R}^6\text{-OH}$ mit R^5 , R^6 gleich CH_3 ist, und, wenn X gleich H ist, resultierend in eine Ethylendiphosphinsäure der Formel

- 10 $\text{HO-C(CH}_3)_2\text{-P(O)(OH)-CH(Phenyl)-CH}_2\text{-P(O)(OH)-C(CH}_3)_2\text{-OH;}$

und wenn X gleich Alkalimetall, bevorzugt K ist, resultierend in ein Ethylendiphosphinsäuresalz der Formel



und wenn X gleich Titan, d.h. $\text{Ti}_{1/3}$ ist, resultierend in ein

- 15 Ethylendiphosphinsäuresalz der Formel



und, wenn X gleich Ammonium d.h. NH_4 ist, resultierend in ein Ethylendiphosphinsäureammoniumsalz der Formel



20

Bevorzugte Stickstoffbasen sind Ammonium, substituiertes Ammonium, Ethylendiamin, Hydroxylamin, Harnstoff, N-alicyclische Verbindungen wie Pyrrolidin, Piperidin, Imidazolidin, Piperazin, N-aromatische Verbindungen wie hetero-aromatische Ringverbindungen wie Pyrrol, Pyridin, Imidazol, Pyrazin,

- 25 substituierten Harnstoffderivaten, substituierten Harnstoffderivaten (z.B. Dimethylharnstoff, N,N'-Diphenylharnstoff, Benzylharnstoff, Acetylenharnstoff, Tetramethylharnstoff), Thioharnstoff, Acetylenharnstoff, Guanidin, substituierten Guanidinderivaten, (z.B. Alkylguanidin, Arylguanidin, Diphenylguanidin), Biguanid, Melamin, substituierten Melaminderivaten, (z.B. Ethylendimelamin),

- 30 Kondensationsprodukte des Melamins und höher kondensierte Verbindungen davon, wie z. B. Melem, Melam oder Melon, Melamin-Phenol-Systeme, Benzoguanamin, Acetoguanamin, Urethanen, Cyanamid, Dicyandiamid, Anilin, Sulfonamid, Biuret, Allantoin, Tolyltriazol, Benzotriazol,

2-Amino-4-methylpyrimidin, Hydantoin, substituierten Hydantoinderivaten (z.B. 5,5-Diphenylhydantoin), Malonsäureamidamidin, Ethylen-bis-5-triazon, Glycinanhydrid und beliebige Mischungen davon.

5 Bevorzugte Alkalimetalle sind Natrium, Kalium.

Bevorzugt findet die Umsetzung des Monophosphinsäureaddukt nach Verfahren (1) mit Acetylen statt

- a) in Gegenwart eines Lösungsmittels und eines Radikalinitiators,
- 10 b) indem Monophosphinsäureaddukt und Lösungsmittels vorgelegt werden und Acetylen und Initiator (wahlweise in einem Lösungsmittels) getrennt zudosiert werden,
- c) indem Monophosphinsäureaddukt, Acetylen und Lösungsmittels vorgelegt werden und Initiator (wahlweise in einem Lösungsmittels) zudosiert wird,
- 15 d) indem Monophosphinsäureaddukt, Lösungsmittels und Initiator vorgelegt werden und Acetylen (wahlweise in einem Lösungsmittels) zudosiert wird,
- e) indem Monophosphinsäureaddukt, Acetylen, Lösungsmittels und Initiator vorgelegt werden.

20 Bevorzugt ist die Abtrennung des Produktes nach Verfahren (1) durch

- a) eine Fest-Flüssig-Trennung (z.B. durch Filtrieren, Zentrifugieren, Absitzen lassen)
- b) eine Flüssig-Flüssig-Trennung (z.B. Extraktion etc)

25 Bevorzugte Addukte nach Verfahren (1) sind solche mit Aldehyden und/oder Ketonen.

Bevorzugte Aldehyde nach Verfahren (1) sind aliphatische Aldehyde (Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd, Valeraldehyd, Capronaldehyd, Acrolein, Crotonaldehyd, Propargylaldehyd) und/oder
30 aromatische Aldehyde (Benzaldehyd, p-Tolylaldehyd, Anisaldehyd oder Salicylaldehyd, Vanilin).

Bevorzugte Ketone nach Verfahren (1) sind aliphatische Ketone (Aceton, Methylethylketon, Chloraceton, Methylvinylketon, Mesityloxid, Phoron oder aromatische Ketone (Acetophenon, Benzophenon).

- 5 Bevorzugte Aldehyde sind aliphatische Aldehydcarbonsäuren (Glyoxylsäure).

Bevorzugte Ketone sind aliphatische Ketocarbonsäuren (Brenztraubensäure, Acetessigsäure, Lävulinsäure).

- 10 Bevorzugte Aldehyde sind aliphatische Hydroxyaldehyde (Glycolaldehyd, Glycerinaldehyd).

Bevorzugte Aldehyde sind aliphatische Hydroxyketone (Acetol, Acetoin, Dihydroxyaceton).

15

Bevorzugte Aldehyde sind aliphatische Dialdehyde (Glyoxal, Malondialdehyd, Succindialdehyd).

Bevorzugte Aldehyde sind Ketoaldehyde (Methylglyoxal).

20

Bevorzugte Ketone sind Diketone (Diacetyl, Acetylaceton, Acetonylaceton).

Grundsätzlich sind als Radikalinitiatoren nach Verfahren (1) alle Systeme geeignet, die freie Radikale generieren. Die Addition des Olefins kann durch einen anionischen Initiator, radikalischen Initiator oder photochemisch initiiert werden.

25

Besonders bevorzugte Radikalinitiatoren sind Peroxo-Verbindungen wie Peroxomonoschwefelsäure, Kaliumpersulfat (Kaliumperoxomonosulfat), Caroat^(TM), Oxo-ne^(TM), Peroxodischwefelsäure, Kaliumpersulfat (Kaliumperoxodisulfat), Natrium-persulfat (Natriumperoxodisulfat), Ammoniumpersulfat (Ammoniumperoxodisulfat).

30

Besonders bevorzugt sind Verbindungen, die im Lösemittelsystem Peroxide bilden können wie Natriumperoxid, Natriumperoxidediperoxohydrat, Natriumperoxiddiperoxohydrathydrat, Natriumperoxidedihydrat, Natriumperoxidooctahydrat, Lithiumperoxid,

- 5 Lithiumperoxidmonoperoxohydrattri-hydrat, Calciumperoxid, Strontiumperoxid, Bariumperoxid, Magnesiumperoxid, Zinkperoxid, Kaliumhyperoxid, Kaliumperoxiddiperoxohydrat, Natriumperoxoboratettrahydrat, Natriumperoxoborattri-hydrat, Natriumperoxoboratmonohydrat, Wasserfreies Natrium peroxoborat, Kaliumperoxoboratperoxohydrat, Magnesiumperoxoborat,
- 10 Calciumperoxoborat, Bariumperoxoborat, Strontiumperoxoborat, Kaliumperoxoborat, Peroxomonophosphorsäure, Peroxodiphosphorsäure, Kaliumperoxodiphosphat, Ammoniumperoxodiphosphat, Kaliumammoniumperoxodiphosphate (Doppelsalz), Natriumcarbonatperoxohydrat, Harnstoffperoxohydrat, Ammoniumoxalatperoxid, Bariumperoxidperoxohydrat,
- 15 Bariumperoxidperoxohydrat, Calciumhydrogenperoxide, Calciumperoxidperoxohydrat, Ammoniumtriphosphatediperoxophosphathydrat, Kaliumfluoridperoxohydrat, Kaliumfluoridtriperoxohydrat, Kaliumfluoriddiperoxohydrat, Natriumpyrophosphatdiperoxohydrat, Natriumpyrophosphatdiperoxohydratoctahydrat, Kaliumacetatperoxohydrat,
- 20 Natriumphosphatperoxohydrat, Natriumsilicatperoxohydrat.

Besonders bevorzugt sind Wasserstoffperoxid, Perameisensäure, Peressigsäure, Benzoylperoxid, Di-t-butylperoxid, Dicumylperoxid, 2,4-Dichlorobenzoylperoxid, Decanoylperoxid, Laurylperoxid, Cumolhydroperoxid, Pinenhydroperoxid,

- 25 p-Menthanhydroperoxid, t-Butylhydroperoxid, Acetylacetonperoxid, Methylethylketonperoxid, Bernsteinsäureperoxid, Dicetylperoxydicarbonat, t-Butylperoxyacetat, t-Butylperoxymaleinsäure, t-Butylperoxybenzoat, Acetylcyclohexylsulfonylperoxid.

- 30 Bevorzugt werden als Radikalstarter wasserlösliche Azo-Verbindungen eingesetzt.

Weiterhin bevorzugt sind Azoinitiatoren wie 2-t-Butylazo-2-cyanopropan, Dimethylazodiisobutyrat, Azodiisobutyronitril, 2-t-Butylazo-1-cyanocyclohexan,

1-t-Amylazo-1-cyanocyclohexan. Weiterhin sind bevorzugt Alkylperketale wie 2,2-Bis-(t-butylper-oxy)butan, Ethyl-3,3-bis(t-butylperoxy)butyrat, 1,1-Di-(t-butylperoxy)-cyclohexan.

- 5 Besonders bevorzugt sind Azoinitiatoren wie ®VAZO 52, ®VAZO 64 (AIBN), ®VAZO 67, ®VAZO 88, ®VAZO 44, ®VAZO 56, ®VAZO 68 der Fa. Dupont-Biesteritz, V-70 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethyl valeronitril), V-65 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril)V-601 Dimethyl 2,2'-azobis(2-methylpropionat),V-59 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril), V-40,
- 10 VF-096 1,1'-Azobis(cyclohexane-1-carbonitril), V-30 1-[(cyano-1-methylethyl)azo]formamid, VAm-110 2,2'-Azobis(N-butyl-2-methylpropionamid), Am-111 2,2'-Azobis(N-cyclohexyl-2-methylpropionamid) VA-041 2,2'-Azobis[2-(5-methyl-2-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid, VA-044 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan] dihydrochlorid,VA-046B 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-
- 15 2-yl)propandisulfatedihydrate, V-50 2,2' - azobis(2-amidinopropan) hydrochlorid,VA-057 2,2'-Azobis[N-(2-carboxyethyl)-2-methylpropionamidin]tetrahydrat, VA-058 2,2'-Azobis[2-(3,4,5,6-tetrahydropyrimidin-2-yl)propan] dihydrochlorid, VA-060 2,2'-Azobis[2-[1-(2-hydroxyethyl)-2-imidazolin-2-yl]propan]dihydrochlorid, VA-061 2,2'-Azobis[2-(2-
- 20 imidazolin-2-yl)propan], VA-080 2,2'-Azobis{2-methyl-N-[1,1-bis(hydroxymethyl)-2-hydroxyethyl] propionamid, VA-085 2,2'-Azobis{2-methyl-N-[2-(1-hydroxybutyl)]propionamid, VA-086 2,2'-Azobis[2-methyl-N-(2-hydroxyethyl)propionamid] von Wako Chemicals.
- 25 Für die Herstellung nach Verfahren (1) kann ein Lösungsmittel eingesetzt werden. Erfindungsgemäße Lösungsmittel sind bevorzugt Wasser, Alkohole, wie z.B. Methanol, Ethanol, Iso-Propanol, n-Propanol, n-Butanol, Iso-Butanol, t-Butanol, n-Amylalkohol, Iso-Amylalkohol, t-Amylalkohol, n-Hexanol, n-Octanol, Iso-Octanol, n-Tridecanol, Benzylalkohol etc. Bevorzugt sind weiterhin Glycole wie
- 30 z.B. Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,3- Butandiol, 1,4-Butandiol, Diethylenglycol etc.; aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Octan, und Petrolether, Petroleumbenzin, Kerosin, Petroleum, Paraffinöl etc.; Aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xylol, Mesitylen, Ethylbenzol,

- Diethylbenzol etc.; Halogenkohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform, 1,2-Dichloroethan, Chlorobenzol, Tetrachlorkohlenstoff, Tetrabromoethylen etc.; Alicyclische Kohlenwasserstoffe wie Cyclopentan, Cyclohexan, und Methylcyclohexan etc.; Ether wie Anisol (Methyl phenyl ether), t-Butylmethylether, 5 Dibenzylether, Diethylether, Dioxan, Diphenylether, Methylvinylether, Tetrahydrofuran, Triisopropylether etc.; Glycolether wie Diethylenglycoldiethylether, Diethylenglycoldimethylether (Diglyme), Diethylenglycolmonobutylether, Diethylenglycolmonomethylether, 1,2-Dimethoxyethan (DME Monoglyme), Ethylenglycolmonobutylether, 10 Triethylenglycoldimethylether (Triglyme), Triethylenglycolmonomethylether etc.; Ketone wie Aceton, Diisobutylketon, Methyl-n-propylketon; Methylethylketon, Methyl-iso-butylketon etc; Ester wie Methylformat, Methylacetat, Ethylacetat, n-Propylacetat und n-Butylacetat etc.; Carbonsäuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure etc. Eine oder mehrere dieser 15 Verbindungen können allein oder in Kombination eingesetzt werden.

Erfindungsgemäß bevorzugt ist nach Verfahren (1) ein Verhältnis von Lösungsmittel zu Monophosphinsäureaddukt von 100 zu 1 bis 1 zu 100, besonders bevorzugt 10 zu 1 bis 1 zu 10 Gew.-Teilen.

20

Erfindungsgemäß bevorzugt ist nach Verfahren (1) ein Verhältnis von Initiator zu Monophosphinsäureaddukt von 1 zu 1 bis 1 zu 1000, besonders bevorzugt 1 zu 2 bis 1 zu 100 mol/mol.

- 25 Erfindungsgemäß bevorzugt ist nach Verfahren (1) ein Verhältnis von Acetylen zu Monophosphinsäureaddukt von 100 zu 1 bis 1 zu 100, besonders bevorzugt 5 zu 1 bis 1 zu 5 mol/mol.

- 30 Erfindungsgemäß bevorzugt ist nach Verfahren (1) eine Reaktionszeit von 0,1 bis 100 h, besonders bevorzugt 1 bis 10 h.

Erfindungsgemäß bevorzugt ist die Phosphinsäure des Typs $\text{HO-CR}^5\text{R}^6\text{-P(O)(OX)-CR}^1\text{R}^2\text{-CR}^3\text{R}^4\text{-P(O)(OX)-CR}^5\text{R}^6\text{OH}$ zu reinigen.

Bevorzugtes Reinigungsverfahren nach Verfahren (1) ist

- a) Umkristallisierung aus einem erfindungsgemäßen Lösungsmittel und Abtrennung
- 5 b) Digerieren mit einem erfindungsgemäßen Lösungsmittel und Abtrennung.

Bevorzugtes Verhältnis von Lösungsmittel zu Phosphinsäure des Typs $\text{HO}-\text{CR}^5\text{R}^6-\text{P}(\text{O})(\text{OX})-\text{CR}^1\text{R}^2-\text{CR}^3\text{R}^4-\text{P}(\text{O})(\text{OX})-\text{CR}^5\text{R}^6\text{OH}$ für das bevorzugte Reinigungsverfahren nach Verfahren (1) ist 1.000 zu 1 bis 4 zu 1, besonders

10 bevorzugt 100 zu 1 bis 1 zu 1

Bevorzugte Temperatur für den Reinigungsprozess nach Verfahren (1) ist 20 bis 200 °C, besonders bevorzugt 50 bis 150 °C.

15 Bevorzugter Druck für den Reinigungsprozess nach Verfahren (1) ist 10 bis 100.000.000 Pa.

Bevorzugt ist eine Reinheit nach Verfahren (1) von größer als 90 %, besonders bevorzugt größer als 95 %.

20

Die Erfindung betrifft auch Verfahren zur Herstellung der Ethylen-Bis-(Hydroxyalkyl-phosphinsäure)-Salze und der Ethylendiphosphinsäuresalze, bei dem die Säuren zu Aluminium-Salzen bzw. die Alkalisalze zu Aluminiumsalzen umgewandelt werden.

25

Erfindungsgemäß bevorzugt ist ein Verfahren (2) bei dem eine erfindungsgemäße Ethylen-Bis-(Hydroxyalkylphosphinsäure) oder Ethylendiphosphinsäure mit X gleich H in einem geeigneten Lösungsmittelsystem mit einem Reaktionspartner A umgesetzt wird.

30

Bevorzugt kann in einem Verfahren (3) das erfindungsgemäße Salz der erfindungsgemäßen Ethylen-Bis-(Hydroxyalkylphosphinsäure) oder Ethylendiphosphinsäure mit X gleich Alkalimetall in geeigneten Lösungsmittel

durch Zugabe einer anderen Komponente B in eine anderes Metallsalz umgewandelt werden.

- 5 Bevorzugt erfolgt die Umsetzung der erfindungsgemäßen Phosphinsäure mit Komponente A nach Verfahren (2) bei einem Feststoffgehalt der Salze von erfindungsgemäßen Phosphinsäuren von 0,1 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 40 Gew.-%.

- 10 Die Reaktion nach Verfahren (2) erfolgt bevorzugt bei einer Temperatur von -20 bis +500 °C, besonders bevorzugt 70 bis 160 °C.

- 15 Bevorzugt beträgt das Verhältnis von Komponente A zu Phosphor (der erfindungsgemäßen Phosphinsäure) nach Verfahren (2) 0,8 bis 3 Ionenequivalent (mol pro Ladung des Kations) besonders bevorzugt 1 bis 2.

Bevorzugt beträgt das Verhältnis von Lösungsmittel zu Phosphor (der erfindungsgemäßen Phosphinsäure) nach Verfahren (2) 2 bis 1.000 mol/mol, besonders bevorzugt 4 bis 100 mol/mol.

- 20 Erfindungsgemäß bevorzugtes Lösungsmittelsystem nach Verfahren (2) besitzt eine Dissoziationskonstante pKa von 10 bis 30.

- 25 Erfindungsgemäß bevorzugte Komponente A nach Verfahren (2) ist ein Salz eines Elementes der ersten Hauptgruppe, bevorzugt ein Alkalimetallhydroxid, Alkalimetalloxidhydroxid, Alkalimetallhydroxidcarbonat, Alkalimetallalkoholat, besonders bevorzugt Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriummethylat, Natriumethylat, Natrium-n-propylat, Natrium-i-propylat, Natrium-n-butylat, Natrium-i-butylat, Natrium-tert-butylat, Natriumamylat, Natriumglycolat.

- 30 Erfindungsgemäß bevorzugte Komponente A nach Verfahren (2) ist ein Salz eines Elementes der ersten Hauptgruppe, bevorzugt ein Element der zweiten Haupt- und Nebengruppe, bevorzugt Erdalkalimetallhydroxid, Erdalkalimetalloxidhydroxid, Erdalkalimetallmetallhydroxidcarbonat, besonders bevorzugt Magnesiumhydroxid

(®Magnifin H5, Albermarle), Hydrotalcite ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), Dihydrotalcit, Magnesium-Carbonate oder Magnesium-Calcium-Carbonate, Calciumhydroxid, basisches Zinkcarbonat, Zinkhydroxidcarbonat, basisches Zinkcarbonathydrat, Zinkhydroxide oder gemischte Zinkoxidhydroxide (Standard-Zinkoxid, z.B. von Grillo, aktiviertes Zinkoxid z.B. von Rheinchemie, Zincit, Calamin),
5 -hydroxystannat,

Erfindungsgemäß bevorzugte Komponente A nach Verfahren (2) ist ein Salz eines Element der dritten Haupt- und Nebengruppe, bevorzugt Aluminiumhydroxid,
10 Cerhydroxid, Lanthan-hydroxid, Aluminiumalkoholat, Ceralkoholat, Lanthanalkoholat, Aluminiumhydroxid oder gemischtes Aluminiumoxidhydroxid, Dihydroxyaluminium-natriumcarbonat, $\text{NaAl}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ und/oder Polyaluminiumhydroxy-Verbindungen, die vorzugsweise einen Aluminiumgehalt von 9 bis 40 Gew.-% besitzen.

15 Erfindungsgemäß bevorzugte Komponente A nach Verfahren (2) ist ein Salz eines Element der vierten Haupt- und Nebengruppe, bevorzugt Zinnhydroxide, Bleihydroxide, Titanoxid-hydroxide Zirkonoxidhydroxide, Zinnalkoholate, Titanalkoholate, Zirkonalkoholate.

20 Erfindungsgemäß bevorzugte Titanalkoholate d.h. Titan-Alkoxide sind Titan-(IV)-n-propoxid (®Tilcom NPT, ®Vertec NPT), Titan-(IV)-n-butoxid, Titanchloridtriisoprop-oxid, Titan-(IV)-ethoxid, Titan-(IV)-2-ethylhexyloxid (®Tilcom EHT, ®Vertetec EHT).

25 Erfindungsgemäß bevorzugte Zinnalkoholate (Zinn-Alkoxid) ist Zinn-(IV)-tert-butoxid.

Erfindungsgemäß bevorzugte Zirkonalkoholate d.h. Zirkonium-Alkoxid sind
30 Zirkon-(IV)-tert-butoxid.

Erfindungsgemäß bevorzugte Komponente B nach Verfahren (3) sind Borate, Carbonate, Hydroxocar-bonate, Hydroxocarbonathydrate, gemischte

Hydroxocarbonate, gemischte Hydroxo-carbonathydrate, Phosphate, Sulfate, Sulfat hydrate, Hydroxosulfathydrate, gemischte Hydroxosulfathydrate, Oxysulfate, Acetate, Nitrate, Fluoride, Fluoridhydrate, Chlorid, Chloridhydrate, Oxychloride, Bromide, Iodide, Iodidhydrate, Carbonsäurederivate und/oder Alkoxide eines
5 Elementes der ersten Hauptgruppe, der zweiten Haupt- und Nebengruppe - bevorzugt Mg, Ca, Zn - der dritten Haupt- und Nebengruppe - bevorzugt Al, Ce, La.

Erfindungsgemäß bevorzugte Komponenten B nach Verfahren (3) sind
10 Aluminiumchlorid, Aluminiumnitrat, Aluminiumsulfat, Titanylsulfat, Zinknitrat, Zinksulfat und/oder Zinkchlorid.

Bevorzugt erfolgt die Umsetzung nach Verfahren (3) in einem Rührkessel, Mischer und/oder Knetter.

15 Bevorzugt erfolgt die Umsetzung nach Verfahren (3) mit einem Energieeintrag von 0,083 bis 1,65 kW/m³, besonders bevorzugt 0,33 - 1,65 kW/m³.

Bevorzugt werden die Salze von erfindungsgemäßen Phosphinsäuren nach
20 Verfahren (3) durch Filtrieren und/oder Zentrifugieren aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt.

Bevorzugt werden die Salze von erfindungsgemäßen Phosphinsäuren nach Verfahren (3) mit Druck-Filternutschen, Vakuum-Filternutschen,
25 Rührwerksfilternutschen, Druck-Kerzenfilter, Axial-Blattfilter, Kreis-Blattfilter, Zentrifugal-Scheibenfilter, Kammer-/ Rahmenfilterpressen, Automatische Kammerfilterpressen, Vakuum-Trommelzellenfilter, Vakuum-Scheibenzellenfilter, Vakuum-Innenzellenfilter, Vakuum-Planzellenfilter, Rotations-Druckfilter, Vakuum-Bandfilter abgetrennt.

30 Bevorzugt beträgt der Filtrationsdruck nach Verfahren (3) 0,5 Pa bis 6 MPa.

Bevorzugt beträgt die Filtrationstemperatur nach Verfahren (3) 0 bis 400 °C.

Bevorzugt beträgt die spezifische Filterleistung nach Verfahren (3) 10 bis $200 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$.

5 Bevorzugt beträgt die Restfeuchte des Filterkuchens nach Verfahren (3) 5 bis 60 %.

Bevorzugt werden die Salze nach Verfahren (3) von erfindungsgemäßen Ethylen-Bis-(Hydroxyalkylphosphinsäure) oder Ethylendiphosphinsäure mit Vollmantelzentrifugen wie Überlauf-Zentrifugen, Schäl-Zentrifugen, 10 Kammer-Zentrifugen, Schneckenaustrags-Zentrifugen, Teller-Zentrifugen, Rohr-Zentrifugen, Siebzentrifugen wie Hänge- und Pendel-Zentrifugen, Siebschnecken-Zentrifugen, Siebschäl-Zentrifugen oder Schub-Zentrifugen abgetrennt.

15 Bevorzugt beträgt das Beschleunigungsverhältnis nach Verfahren (3) 300 bis 15.000.

Bevorzugt beträgt die Suspensionsdurchsatzleistung nach Verfahren (3) 2 bis $400 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

20

Bevorzugt beträgt die Feststoffdurchsatzleistung nach Verfahren (3) 5 bis $80 \text{ t} \cdot \text{h}^{-1}$.

Bevorzugt beträgt die Restfeuchte des Kuchens nach Verfahren (3) 5 bis 60 %.

25 Bevorzugt werden nach Verfahren (3) die Salze von erfindungsgemäßen Phosphinsäuren getrocknet.

Erfindungsgemäße Aggregate für die Trocknung nach Verfahren (3) sind Kammertrockner, Kanaltrockner, Bandtrockner (Luftgeschwindigkeit 2 - 3 m/s), 30 Tellerrockner (Temperatur 20 bis 400°C), Trommelrockner ($100 - 250^\circ\text{C}$ Heißgastemperatur), Schaufeltrockner ($50 - 300^\circ\text{C}$ Temperatur), Stromtrockner ($10 - 60 \text{ m/s}$ Luftgeschwindigkeit, $50 - 300^\circ\text{C}$ Abluft-Temperatur), Fließbettrockner ($0,2 - 0,5 \text{ m/s}$ Luftgeschwindigkeit, $50 - 300^\circ\text{C}$

Abluft-Temperatur, Walzentrockner, Röhrentrockner 20 bis 200 °C Temperatur, Schaufeltrockner, Vakuumtrockenschränke (20 bis 300 °C Temperatur, 0,001 - 0,016 MPa Druck), Vakuumwalzentrockner (20 bis 300 °C Temperatur, 0,004 - 0,014 MPa Druck, Vakuumschaufeltrockner (20 bis 300 °C Temperatur, 0,003 - 0,02 MPa Druck), Vakuumkonustrockner (20 bis 300 °C Temperatur, 0,003 - 0,02 MPa Druck).

Erfindungsgemäß ist ein Verfahren (4) zur Bildung von erfindungsgemäßer Ethylendiphosphinsäure des Typs $\text{H-P(O)(OH)-CR}^1\text{R}^2\text{-CR}^3\text{R}^4\text{-P(O)(OH)-H}$ aus erfindungsgemäßer Ethylen-Bis-(Hydroxyalkylphosphinsäure) des Typs $\text{HO-CR}^5\text{R}^6\text{-P(O)(OX)-CR}^1\text{R}^2\text{-CR}^3\text{R}^4\text{-P(O)(OX)-CR}^5\text{R}^6\text{OH}$.

Eine erfindungsgemäße Ausgestaltung des Verfahrens (4) ist die erfindungsgemäßer Ethylen-Bis-(Hydroxyalkylphosphinsäure) des Typs $\text{HO-CR}^5\text{R}^6\text{-P(O)(OX)-CR}^1\text{R}^2\text{-CR}^3\text{R}^4\text{-P(O)(OX)-CR}^5\text{R}^6\text{OH}$ zu erhitzen.

Bevorzugte Temperatur für den Bildungsprozess nach Verfahren (4) ist 20 bis 300 °C, besonders bevorzugt 50 bis 200 °C.

Bevorzugter Druck für den Bildungsprozess nach Verfahren (4) ist 10 bis 100.000.000 Pa.

Bevorzugt nach Verfahren (4) ist ein Verhältnis von Protonensäure zu erfindungsgemäßer Ethylen-Bis-(Hydroxyalkylphosphinsäure) des Typs $\text{HO-CR}^5\text{R}^6\text{-P(O)(OX)-CR}^1\text{R}^2\text{-CR}^3\text{R}^4\text{-P(O)(OX)-CR}^5\text{R}^6\text{OH}$ von 100 zu 1 bis 1 zu 100, besonders bevorzugt 10 zu 1 bis 1 zu 10 mol/mol.

Bevorzugt wird nach Verfahren (4) die Protonensäure entfernt. Die Entfernung erfolgt bevorzugt durch Abdestillieren, Extrahieren und/oder auskristallisieren.

30

Bevorzugte Temperatur für die Abtrennung der Protonensäure nach Verfahren (4) ist 20 bis 300 °C, besonders bevorzugt 50 bis 200 °C.

Bevorzugter Druck für die Abtrennung der Protonensäure nach Verfahren (4) ist 10 bis 10^8 Pa.

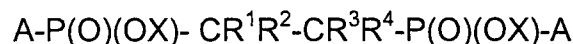
Erfindungsgemäß bevorzugt ist nach Verfahren (4) die Erwärmung in Gegenwart
5 eines Lösungsmittels durchzuführen.

Bevorzugte Temperatur für die Abtrennung des Lösungsmittels nach Verfahren (4) ist 20 bis 300°C, besonders bevorzugt 50 bis 200 °C.

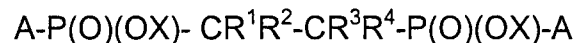
10 Bevorzugter Druck für die Abtrennung der Lösungsmittels nach Verfahren (4) ist 10 bis 10^8 Pa.

Bevorzugt wird die erfindungsgemäße Ethylen-Bis-(Hydroxyalkylphosphinsäure) zur Herstellung der Ethlyendiphosphonsäure unter Abspaltung der Endgruppen
15 (dies ist möglich als Säuren/Alkalisalze/Al-Salze etc.) eingesetzt.

Dabei ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Phosphinsäure und/oder deren Salz des Typs



20 und ihren Derivaten mit R^1, R^2, R^3, R^4 gleich H, C_1 - C_{20} -Alkyl, Aryl (bevorzugt Phenyl), und/oder Aralkyl A gleich CR^1R^2OH X gleich H, Alkalimetall, Al, Zn, Ca, Mg, Ti, Stickstoffbase (bevorzugt NH_4 , Ethylendiamin, Melamin etc) zur Herstellung der erfindungsgemäßen Phosphinsäure und/oder deren Salz des Typs



25 und ihren Derivaten mit R^1, R^2, R^3, R^4 gleich H, C_1 - C_{20} -Alkyl, Aryl (bevorzugt Phenyl), und/oder Aralkyl A gleich H, X gleich H, Alkalimetall, Al, Zn, Ca, Mg, Ti, Stickstoffbase (bevorzugt NH_4 , Ethylendiamin, Melamin etc) bevorzugt.

Bevorzugt ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Phosphinsäure und/oder
30 deren Salz zur Herstellung von flammgeschützten Polymerformmassen.

Bevorzugt enthält die flammgeschützte Polymerformmasse 0,5 bis 45 Gew.-% erfindungsgemäße Phosphinsäure und/oder deren Salz, 0,5 bis 95 Gew.-% Polymer oder Mischungen derselben 0,5 bis 55 Gew.-% Additive 0,5 bis 55 Gew.-% Füllstoff bzw. Verstärkungsmaterialien, wobei die Summe der

5 Komponenten 100 Gew.-% beträgt.

Bevorzugt enthält die flammgeschützte Polymerformmasse 10 bis 40 Gew.-% erfindungsgemäße Phosphinsäure und/oder deren Salz, 10 bis 80 Gew.-% Polymer oder Mischungen derselben 2 bis 40 Gew.-% Additive 2 bis 40 Gew.-%

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

Ein Verfahren zur Herstellung von flammgeschützten Polymerformmassen, ist dadurch gekennzeichnet, dass die erfindungsgemäße Phosphinsäure und/oder

15 deren Salz mit dem Polymergranulat und evtl. Additiven vermischt und auf einem Doppelschnecken-Extruder (ZSK 25 WLE, 14,5 kg/h, 200 U/min, L/D: 4) bei Temperaturen von 170 °C (Polystyrol), ca. 270 °C (PET, Polyethylenterephthalat), 230 bis 260 °C (Polybutylenterephthalat, PBT), von 260 °C (PA6) bzw. von 260 bis 280 °C (PA 66) eingearbeitet wird. Der homogenisierte Polymerstrang wird

20 abgezogen, im Wasserbad gekühlt, anschließend granuliert und auf einen Restfeuchtegehalt von 0,05 bis 5 %, bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-%, getrocknet.

Ein Verfahren zur Herstellung einer flammgeschützten Polymerformmasse, ist dadurch gekennzeichnet, dass 1000 Gewichtsteile Dimethylterephthalat und

25 720 Gewichtsteile Ethylenglykol und 35 bis 700 Gewichtsteile erfindungsgemäßer Phosphinsäure polymerisiert werden. Wahlweise kann die Polymerisation in Gegenwart von Zinkacetat erfolgen. Wahlweise kann die flammgeschützte Polymerformmasse zu Fasern gesponnen werden.

30 Bevorzugt handelt es sich bei dem Polymer um ein thermoplastisches oder duroplastisches Polymer.

Bevorzugt handelt es sich bei den thermoplastischen Polymeren um Polymere von Mono- und Diolefinen, beispielsweise Polypropylen, Polyisobutylen, Polybuten-1, Poly-4-methylpenten-1, Polyisopren oder Polybutadien sowie Polymerisate von Cycloolefinen wie z.B. von Cyclopenten oder Norbornen; ferner Polyethylen (das ggf. vernetzt sein kann), z.B. Polyethylen hoher Dichte (HDPE), Polyethylen hoher Dichte und hoher Molmasse (HDPE-HMW), Polyethylen hoher Dichte und ultrahoher Molmasse (HDPE-UHMW), Polyethylen mittlerer Dichte (MDPE), Polyethylen niederer Dichte (LDPE), lineares Polyethylen niederer Dichte (LLDPE), verzweigtes Polyethylen niederer Dichte (VLDPE), sowie Mischungen davon.

Bevorzugt handelt es sich bei den thermoplastischen Polymeren um Copolymere von Mono- und Diolefinen untereinander oder mit anderen Vinylmonomeren, wie z.B. Ethylen-Propylen-Copolymere, lineares Polyethylen niederer Dichte (LLDPE) und Mischungen desselben mit Polyethylen niederer Dichte (LDPE), Propylen-Buten-1-Copolymere, Propylen-Isobutylen-Copolymere, Ethylen-Buten-1-Copolymere, Ethylen-Hexen-Copolymere, Ethylen-Methylpenten-Copolymere, Ethylen-Hepten-Copolymere, Ethylen-Octen-Copolymere, Propylen-Butadien-Copolymere, Isobutylen-Isopren-Copolymere, Ethylen-Alkylacrylat-Copolymere, Ethylen-Alkylmethacrylat-Copolymere, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere und deren Copolymere mit Kohlenstoffmonoxid, oder Ethylen-Acrylsäure-Copolymere und deren Salze (Ionomere), sowie Terpolymere von Ethylen mit Propylen und einem Dien, wie Hexadien, Dicyclopentadien oder Ethylidennorbornen; ferner Mischungen solcher Copolymere untereinander, z.B. Polypropylen/Ethylen-Propylen-Copolymere, LDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, LDPE/Ethylen-Acrylsäure-Copolymere, LLDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, LLDPE/Ethylen-Acrylsäure-Copolymere und alternierend oder statistisch aufgebaute Polyalkylen/Kohlenstoffmonoxid-Copolymere und deren Mischungen mit anderen Polymeren wie z.B. Polyamiden.

30

Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um Kohlenwasserstoffharze (z.B. C₅-C₉) inklusive hydrierte Modifikationen davon (z.B. Klebrigmacherharze) und Mischungen von Polyalkylenen und Stärke.

Bevorzugt handelt es sich bei den thermoplastischen Polymeren um Polystyrol, Poly-(p-methylstyrol) und/oder Poly-(alpha-methylstyrol).

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

Bevorzugt handelt es sich bei den thermoplastischen Polymeren um
15 Pfropfcopolymere von Styrol oder alpha-Methylstyrol, wie z.B. Styrol auf Polybutadien, Styrol auf Polybutadien-Styrol- oder Polybutadien-Acrylnitril-Copolymere, Styrol und Acrylnitril (bzw. Methacrylnitril) auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Methylmethacrylat auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureanhydrid auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid
20 oder Maleinsäureimid auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureimid auf Polybutadien, Styrol und Alkylacrylate bzw. Alkylmethacrylate auf Polybutadien, Styrol und Acrylnitril auf Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren, Styrol und Acrylnitril auf Polyalkylacrylaten oder Polyalkylmethacrylaten, Styrol und Acrylnitril auf Acrylat-Butadien-Copolymeren, sowie deren Mischungen, wie sie z.B. als so
25 genannte ABS-, MBS-, ASA- oder AES-Polymere bekannt sind.

Bevorzugt handelt es sich bei den thermoplastischen Polymeren um halogenhaltige Polymere, wie z.B. Polychloropren, Chlorkautschuk, chloriertes und bromiertes Copolymer aus Isobutylen-Isopren (Halobutylkautschuk), chloriertes
30 oder chlorsulfoniertes Polyethylen, Copolymere von Ethylen und chloriertem Ethylen, Epichlorhydrinhomo- und -copolymere, insbesondere Polymere aus halogenhaltigen Vinylverbindungen, wie z.B. Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid,

Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid; sowie deren Copolymere, wie Vinylchlorid-Vinylidenchlorid, Vinylchlorid-Vinylacetat oder Vinylidenchlorid-Vinylacetat.

- Bevorzugt handelt es sich bei den thermoplastischen Polymeren um Polymere, die
- 5 sich von alpha, beta-ungesättigten Säuren und deren Derivaten ableiten, wie Polyacrylate und Polymethacrylate, mit Butylacrylat schlagzäh modifizierte Polymethylmethacrylate, Polyacrylamide und Polyacrylnitrile und Copolymere der genannten Monomeren untereinander oder mit anderen ungesättigten Monomeren, wie z.B. Acrylnitril-Butadien-Copolymere, Acrylnitril-Alkylacrylat-
- 10 Copolymere, Acrylnitril-Alkoxyalkylacrylat-Copolymere, Acrylnitril-Vinylhalogenid-Copolymere oder Acrylnitril-Alkylmethacrylat-Butadien-Terpolymere.

- Bevorzugt handelt es sich bei den thermoplastischen Polymeren um Polymere, die sich von ungesättigten Alkoholen und Aminen bzw. deren Acylderivaten oder
- 15 Acetalen ableiten, wie Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, -stearat, -benzoat, -maleat, Polyvinylbutyral, Polyallylphthalat, Polyallylmelamin; sowie deren Copolymere mit Olefinen.

- Bevorzugt handelt es sich bei den thermoplastischen Polymeren um Homo- und
- 20 Copolymere von cyclischen Ethern, wie Polyalkylenglykole, Polyethylenoxyd, Polypropylenoxyd oder deren Copolymere mit Bisglycidylethern.

- Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um thermoplastischen Polyacetale, wie Polyoxymethylen, sowie solche Polyoxymethylene, die Comonomere, wie z.B.
- 25 Ethylenoxid, enthalten; Polyacetale, die mit thermoplastischen Polyurethanen, Acrylaten oder MBS modifiziert sind.

- Bevorzugt handelt es sich bei den thermoplastischen Polymeren um Polyphenylenoxide und -sulfide und deren Mischungen mit Styrolpolymeren oder
- 30 Polyamiden.

Bevorzugt handelt es sich bei den thermoplastischen Polymeren um Polyurethane, die sich von Polyethern, Polyestern und Polybutadienen mit endständigen Hydroxylgruppen einerseits und aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten andererseits ableiten, sowie deren Vorprodukte.

5

Bevorzugt handelt es sich bei den thermoplastischen Polymeren um Polyamide und Copolyamide, die sich von Diaminen und Dicarbonsäuren und/oder von Aminocarbonsäuren oder den entsprechenden Lactamen ableiten, wie Polyamid 4, Polyamid 6 (®Akulon K122, DSM; ®Zytel 7301, Fa. DuPont; ®Durethan B 29, Fa. Bayer), Polyamid 6/6 (®Zytel 101, Fa. DuPont; ®Durethan A30, ®Durethan AKV, ®Durethan AM, Fa. Bayer; ®Ultramid A3, Fa. BASF) 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, Polyamid 11, Polyamid 12 (®Grillamid L20, Fa. Ems Chemie), aromatische Polyamide ausgehend von m-Xylol, Diamin und Adipinsäure; Polyamide, hergestellt aus Hexamethyldiamin und Iso- und / oder Terephthalsäure und gegebenenfalls einem Elastomer als Modifikator, z.B.

15

Poly-2,4,4-trimethylhexamethylen-terephthalamid oder Poly-m-phenylenisophthalamid. Blockcopolymeren der vorstehend genannten Polyamide mit Polyolefinen, Olefin-Copolymeren, Ionomeren oder chemisch gebundenen oder gepfropften Elastomeren; oder mit Polyethern, wie z.B. mit Polyethylenglykol, Polypropylenglykol oder Polytetramethylenglykol. Ferner mit EPDM oder ABS modifizierte Polyamide oder Copolyamide; sowie während der Verarbeitung kondensierte Polyamide ("RIM-Polyamidsysteme").

20

Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um Polyharnstoffe, Polyimide, Polyamidimide, Polyetherimide, Polyesterimide, Polyhydantoine und Polybenzimidazole.

25

Bevorzugt handelt es sich bei den thermoplastischen Polymeren um Polyester, die sich von Dicarbonsäuren und Dialkoholen und/oder von Hydroxycarbonsäuren oder den entsprechenden Lactonen ableiten, wie Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat (®Celanex 2500, ®Celanex 2002, Fa. Celanese; ®Ultradur, Fa. BASF), Poly-1,4-dimethylolcyclohexanterephthalat, Polyhydroxybenzoate, sowie Block-Polyetherester, die sich von Polyethern mit

30

Hydroxylendgruppen ableiten; ferner mit Polycarbonaten oder MBS modifizierte Polyester.

Bevorzugt handelt es sich bei den thermoplastischen Polymeren um

- 5 Polycarbonate und Polyester-carbonate, um Polysulfone, Polyethersulfone und Polyetherketone.

Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um Mischungen (Polyblends) der vorgenannten Polymeren, wie z.B. PP/EPDM, Polyamid/EPDM oder ABS,

- 10 PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/Acrylate, POM/thermoplastisches PUR, PC/thermoplastisches PUR, POM/Acrylat, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6.6 und Copolymere, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO, PBT/PC/ABS oder PBT/PET/PC.

- 15 Bevorzugt ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Phosphinsäure und/oder deren Salz zur Herstellung von flammgeschützten Polymer-Formkörpern, -Filmen, -Fäden und -Fasern.

Bevorzugt enthalten die flammgeschützten Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden

- 20 und -Fasern 0,5 bis 45 Gew.-% erfindungsgemäße Phosphinsäure und/oder deren Salz, 0,5 bis 95 Gew.-% thermoplastisches Polymer oder Mischungen derselben.

Bevorzugt enthalten die flammgeschützten Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden

und -Fasern 0,5 bis 45 Gew.-% erfindungsgemäße Phosphinsäure und/oder deren

- 25 Salz, 0,5 bis 95 Gew.-% thermoplastisches Polymer oder Mischungen derselben 0,5 bis 55 Gew.-% Additive 0,5 bis 55 Gew.-% Füllstoff bzw.

Verstärkungsmaterialien.

Die Erfindung betrifft schließlich auch ein Verfahren zur Herstellung von flamm-

- 30 geschützten Polymer-Formkörpern, dadurch gekennzeichnet, dass erfindungsgemäße flammgeschützte Polymer-Formmassen durch Spritzgießen (z.B. Spritzgießmaschine (Typ Aarburg Allrounder) und Pressen, Schaumspritzgießen, Gasinnendruck-Spritzgießen, Blasformen, Foliengießen,

Kalandern, Laminieren oder Beschichten bei höheren Temperaturen zum flammgeschützten Polymer-Formkörper verarbeitet wird.

Das Verfahren zur Herstellung von flammgeschützten Polymer-Formkörpern, ist
5 dadurch gekennzeichnet, dass die erfindungsgemäße flammgeschützte Formmasse auf einer bei erfindungsgemäßen Masstemperaturen zu Polymer-Formkörpern verarbeitet wird.

Erfindungsgemäß bevorzugte Masstemperaturen sind bei Polystyrol 200 bis
10 250 °C, bei Polypropylen 200 bis 300°C, bei Polyethylenterephthalat (PET) 250 bis 290 °C, bei Polybutylenterephthalat (PBT) 230 bis 270 °C, bei Polyamid 6 (PA 6) 260 bis 290 °C, bei Polyamid 6.6 (PA 6.6) 260 bis 290 °C und bei Polycarbonat 280 bis 320 °C.

15 Eine erfindungsgemäße flammwidrige duroplastische Masse besteht aus 0,1 bis 45 Gew. -% erfindungsgemäße Phosphinsäure 40 bis 90 Gew. -% ungesättigtem Polyester 10 bis 60 Gew. -% Vinylmonomer

Bevorzugt handelt es sich bei den duroplastischen Polymeren um ungesättigte
20 Polyesterharze, die sich von Copolyestern gesättigter und ungesättigter Dicarbonsäuren oder deren Anhydriden mit mehrwertigen Alkoholen, sowie Vinylverbindungen als Vernetzungsmittel ableiten. UP-Harze werden gehärtet durch radikalische Polymerisation mit Initiatoren (z.B. Peroxiden) und Beschleunigern.

25 Bevorzugte ungesättigte Dicarbonsäuren und -derivate zur Herstellung der Polyester sind Maleinsäureanhydrid und Fumarsäure.

Bevorzugte gesättigte Dicarbonsäuren sind Phthalsäure Isophthalsäure,
30 Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Adipinsäure.

Bevorzugte Diole sind 1,2-Propandiol, Ethylenglycol, Diethylenglycol und Neopentylglycol, Neopentylglycol, ethoxyliertes oder propoxyliertes Bisphenol A.

Bevorzugte Vinylverbindung zur Vernetzung ist Styrol.

Bevorzugte Härtersysteme sind Peroxide und Metallcointiatoren z.B.

Hydroperoxide und Cobaltoctanoat und/oder Benzoylperoxid und Aromatische

5 Amine und/oder UV-Licht und Photosensibilisatoren z.B. Benzoinether.

Bevorzugte Hydroperoxide sind Di-tert.-butylperoxid, tert.-Butylperoctoat,

tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, tert.-Butylpermaleinat,

tert.-Butylperisobutytrat, Benzoylperoxid, Diacetylperoxid, Succinylperoxid,

10 p-Chlorbenzoylperoxid oder Dicyclohexylperoxiddicarbonat.

Bevorzugt werden Initiatoren in Mengen von 0,1 bis 20 Gew. -%, vorzugsweise 0,2 bis 15 Gew.-%, berechnet auf die Masse aller Comonomeren, eingesetzt.

15 Bevorzugte Metallcointiatoren sind Kobalt-, Mangan-, Eisen-, Vanadium -, Nickel- oder Bleiverbindungen. Bevorzugt werden Metallcointiatoren in Mengen von 0,05 bis 1 Gew.-% berechnet auf die Masse aller Comonomeren, eingesetzt.

Bevorzugte aromatische Amine sind Dimethylanilin, Dimethyl-p-toluol,

20 Diethylanilin, Phenyldiethanolamine.

Ein Verfahren zur Herstellung von flammgeschützten Copolymerisaten wird so ausgeführt, dass man (A) mindestens ein ethylenisch ungesättigtes

Dicarbonsäureanhydrid, abgeleitet von mindestens einer C₄-C₈-Dicarbonsäure,

25 (B) mindestens eine vinylaromatische Verbindung und (C) Polyol copolymerisiert, und dann (D) mit erfindungsgemäßer Phosphinsäure umsetzt.

Ein Verfahren zur Herstellung von flammwidrigen duroplastischen Massen wird so ausgeführt, dass man ein duroplastisches Harz mit einer

30 Flamschutzkomponente aus erfindungsgemäßer Phosphinsäure vermischt und die resultierende Mischung bei Drücken von 3 bis 10 bar und Temperaturen von 20 bis 60 °C nass presst (Kaltpressung).

Ein anderes Verfahren zur Herstellung von flammwidrigen duroplastischen Massen wird so ausgeführt, dass man ein duroplastisches Harz mit erfindungsgemäßer Phosphinsäure vermischt und die resultierende Mischung bei Drücken von 3 bis 10 bar und Temperaturen von 80 bis 150 °C nass presst (Warm- oder Heißpressung).

Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um vernetzte Epoxidharze, die sich von aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen oder aromatischen Glycidylverbindungen ableiten, z.B. Produkte von Bisphenol-A-diglycidylethern, Bisphenol-F-di-glycidylethern, die mittels üblichen Härtern und/ oder Beschleunigern vernetzt werden.

Erfindungsgemäß einsetzbare Glycidylverbindungen sind Bisphenol-A-diglycidylester, Bisphenol-F-diglycidylester, Polyglycidylester von Phenol-Formaldehydharzen und Kresol-Formaldehydharzen, Polyglycidylester von Pththal-, Isophthal- und Terephthalsäure sowie von Trimellithsäure, N-Glycidylverbindungen von aromatischen Aminen und heterocyclischen Stickstoffbasen sowie Di- und Polyglycidylverbindungen von mehrwertigen aliphatischen Alkoholen verwendet.

Geeignete Härter sind Polyamine wie Diethylenetriamin Triethylentetramin, Aminoethylpiperazin, Isophorondiamin, Polyamidoamin, Diaminodiphenylmethan, Diaminodiphenolsulfone, Dicyandiamid.

Geeignete Härter sind mehrbasige Säuren oder deren Anhydride wie z.B. Phthalsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Methyltetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Methylhexahydrophthalsäureanhydrid.

Geeignete Härter sind Phenole wie z.B. Phenol-Novolak-Harz, Cresol-Novolak-Harz, Dicyclopentadien-Phenol-Addukt-Harz, Phenolaralkyl-Harz, Cresolaralkyl-Harz, Naphtholaralkyl Harz, Biphenol-modifiziertes Phenolaralkyl-Harz, Phenoltrimethylolmethan-Harz, Tetraphenylolathan-Harz, Naphthol-Novolak-Harz,

Naphthol-Phenol-Kocondensat-Harz, Naphthol-Cresol-Kocondensat-Harz, Biphenol- modifiziertes Phenol-Harz und Aminotriazinmodifiziertes Phenol-Harz

Diese Härter können alleine oder in Kombination miteinander eingesetzt werden.

5

Erfindungsgemäße Katalysatoren bzw. Beschleuniger für die Vernetzung bei der Polymerisation sind tertiäre Amine, Benzyldimethylamin, N-Alkylpyridine, Imidazol, 1-Methylimidazol, 2-Methylimidazol, 2-Ethyl-4-methylimidazol, 2-Ethyl-4-methylimidazol, 2-Phenylimidazol, 2-Heptadecylimidazol, Metallsalz organischer Säuren, Lewis Säuren und Amin-Komplex-Salze.

10

Epoxidharze sind geeignet zum Verguss von elektrischen bzw. elektronischen Bauteilen und für Tränk- und Imprägnierprozesse. In der Elektrotechnik werden die verwendeten Epoxidharze überwiegend flammwidrig ausgerüstet und für Leiterplatten und Isolatoren eingesetzt.

15

Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um vernetzte Polymere, die sich von Aldehyden einerseits und Phenolen, Harnstoff oder Melamin andererseits ableiten, wie Phenol-Formaldehyd-, Harnstoff-Formaldehyd- und Melamin-Formaldehydharze.

20

Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um vernetzbare Acrylharze, die sich von substituierten Acrylsäureestern ableiten, wie z.B. von Epoxyacrylaten, Urethanacrylaten oder Polyesteracrylaten.

25

Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um Alkydharze, Polyesterharze und Acrylatharze, die mit Melaminharzen, Harnstoffharzen, Isocyanaten, Isocyanuraten, Polyisocyanaten oder Epoxidharzen vernetzt sind.

30

Eine flammgeschützte Polyurethan-Formmasse lässt sich durch Reaktion von 0,1 bis 50 Gew.-Teilen erfindungsgemäßer Phosphinsäure mit 30 bis 65 Gew.-Teilen Polyisocyanat und 30 bis 65 Gew.-Teilen Polyol herstellen.

Ein Verfahren zur Herstellung einer flammgeschützten Polyurethan-Formmasse ist dadurch gekennzeichnet, dass 170 bis 70 Gewichtsteile, bevorzugt 130 bis 80 Gewichtsteile, erfindungsgemäße Polyisocyanate mit 100 Gewichtsteilen erfindungsgemäßigem Polyol, 0,1 bis 50 Gewichtsteilen erfindungsgemäßer

5 Phosphinsäure und 0,1 bis 4 Gewichtsteilen, besonders bevorzugt 1 bis 2 Gewichtsteile, erfindungsgemäßigem Katalysator zur Reaktion gebracht werden und wahlweise mit 0,1 bis 1,8 Gewichtsteilen, vorzugsweise 0,3 bis 1,6 Gewichtsteilen, Treibmittel aufgeschäumt werden.

- 10 Bevorzugte Polyole sind Alkenoxidaddukte von Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, Bisphenol A, Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrol, Sorbit, Zucker, abgebaute Stärke, Ethylendiamin, Diaminotoluol und/oder Anilin, die als ein Initiator dienen. Die erfindungsgemäß bevorzugten Oxyalkylierungsmittel, enthalten bevorzugt von 2 bis 4 Kohlenstoffatome, besonders bevorzugt sind es
- 15 Ethylenoxid und Propylenoxid.

- Bevorzugte Polyester-Polyole werden durch Polykondensation eines Polyalkoholes wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, 1,4-Butanediol, 1,5-Pentandiol, Methylpentandiol, 1,6-Hexanediol, Trimethylolpropan, Glycerin,
- 20 Pentaerythritol, Diglycerol, Traubenzucker und/oder Sorbit, mit einer dibasischen Säure wie Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure erhalten. Diese Polyester-Polyole können alleine oder in Kombination benutzt werden.

- 25 Geeignete Polyisocyanate sind aromatische, alicyclische or aliphatische Polyisocyanate, mit nicht weniger als zwei Isocyanat-Gruppen und Mischungen davon. Bevorzugt sind aromatische Polyisocyanate wie Tolyldiisocyanat, Methyldiphenyldiisocyanat, Naphthylendiisocyanate, Xylylendiisocyanat, Tris(4-isocyanatophenyl)methan und Polymethylenepolyphenyldiisocyanate;
- 30 alicyclische Polyisocyanate sind Methyldiphenyldiisocyanat, Tolyldiisocyanat und; aliphatische Polyisocyanate sind Hexamethyldiisocyanat, Isophorendiisocyanat, Demeryldiisocyanat, 1,1-Methylenbis(4-isocyanatocyclohexan-4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan-Isomerengemisch,

1,4-Cyclohexyldiisocyanat, (R)Desmodur-Typen (Bayer) und Lysindiisocyanat und Mischungen davon.

- 5 Geeignete Polyisocyanate sind modifizierte Produkte, die durch Reaktion von Polyisocyanat mit Polyol, Harnstoff, Carbodiimid und/oder Biuret erhalten werden.

- Geeignete Katalysatoren sind starke Basen, Alkalimetalsalze von Carbonsäuren oder aliphatische tertiäre Amine. Bevorzugt sind quaternäres Ammoniumhydroxide, Alkalimetalhydroxid oder Alkoxid, Natrium oder Kaliumacetat, Kaliumoctoat, Natriumbenzoat, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan, N,N,N',N'-Tetramethylhexa-methylenediamin, N,N,N',N'-Tetramethylpropylenediamin, N,N,N',N',N''-Pentamethyl-diethylenetriamin, N,N'-Di-(C1-C2)-alkylpiperazin, Trimethylaminoethylpiperazin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, N,N-Dimethylbenzylamin, N-Methylmorpholin, N-Ethylmorpholin, Trimethylamin, 15 Triethylamin, Tributylamin, Triethylenediamin, Bis(dimethylaminoalkyl)piperazine, N,N,N',N'-tetramethylethylenediamin, N,N-Diethylbenzylamin, Bis(N,N-diethylaminoethyl)adipat, N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-butanediamin, N,N-Diethyl-[beta]-phenylethylamin, 1,2-Dimethylimidazol, 2-Methylimidazol usw.

- 20 Bevorzugt ist das Gewichtverhältnis des Polyisocyanate zu Polyol vorzugsweise 170 zu 70, vorzugsweise 130 zu 80 bezogen auf 100 Gewichtsteile des Polyols.

- Bevorzugt ist das Gewichtverhältnis des Katalysators 0,1 bis 4 Gewichtsteile, besonders bevorzugt 1 bis 2 Gewichts-Teile bezogen auf 100 Gewichtsteile des 25 Polyols.

Bevorzugte Treibmittel sind Wasser, Kohlenwasserstoff, Fluorchlorkohlenwasserstoff, Fluorkohlenwasserstoff etc.

- 30 Die Menge eines evtl. eingesetzten Blähmittels ist 0,1 bis 1,8 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,3 bis 1,6 Gewichtsteile vorzugsweise 0,8 bis 1,6 Gewichtsteile bezogen auf 100 Gewichtsteile des Polyols.

Die Zersetzungstemperatur wird nach Standard-Thermogravimetrischen Verfahren bestimmt. Dabei ist die Zersetzungstemperatur als die Temperatur definiert bei der ein Gewichtsverlust von 2 % auftritt.

5

Verwendete Chemikalien

	HMEPPS:	1-Hydroxy-1-methylethylphosphinsäure, $\text{H-P(O)(OH)C(CH}_3)_2\text{OH}$
10	Wako V 65 B:	2,2'-Azobis-2,4-dimethylvaleronitril
	Waco V50:	2,2'-Azobis-2-amidinopropan Hydrochlorid
	VAZO 52:	2,2'-Azobisisopropylbutyronitril
	VAZO 67:	2,2'-Azobismethylbutyronitril
	VAZO 64:	AIBN 2,2'-Azobisisobutyronitril
15	EBHS:	Ethylen-Bis-(1-Hydroxy-1-methylethyl)-phosphinsäure, $\text{HO-C(CH}_3)_2\text{-P(O)(OH)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P(O)(OH)-C(CH}_3)_2\text{-OH}$
	EBHNa:	Di-Natrium-Ethylen-Bis-(1-Hydroxy-1-methylethyl)-phosphinat, $\text{HO-C(CH}_3)_2\text{-P(O)(ONa)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P(O)(ONa)-C(CH}_3)_2\text{-OH}$
	EBHA1:	Aluminium-Ethylen-Bis-(1-Hydroxy-1-methylethyl)-phosphinat, $\text{HO-C(CH}_3)_2\text{-P(O)(OAl}_{1/3}\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P(O)(OAl}_{1/3}\text{)-C(CH}_3)_2\text{-OH}$
20	EBHZn:	Zink-Ethylen-Bis-(1-Hydroxy-1-methylethyl)-phosphinat, $\text{HO-C(CH}_3)_2\text{-P(O)(OZn}_{1/2}\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P(O)(OZn}_{1/2}\text{)-C(CH}_3)_2\text{-OH}$
	EBHCa:	Calcium-Ethylen-Bis-(1-Hydroxy-1-methylethyl)-phosphinat, $\text{HO-C(CH}_3)_2\text{-P(O)(OCa}_{1/2}\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P(O)(OCa}_{1/2}\text{)-C(CH}_3)_2\text{-OH}$
25	EBHMg:	Magnesium-Ethylen-Bis-(1-Hydroxy-1-methylethyl)-phosphinat, $\text{HO-C(CH}_3)_2\text{-P(O)(OMg}_{1/2}\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P(O)(OMg}_{1/2}\text{)-C(CH}_3)_2\text{-OH}$
	EBHFe:	Eisen-Ethylen-Bis-(1-Hydroxy-1-methylethyl)-phosphinat, $\text{HO-C(CH}_3)_2\text{-P(O)(OFe}_{1/3}\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P(O)(OFe}_{1/3}\text{)-C(CH}_3)_2\text{-OH}$
	EBPS:	Ethylen-Bisphosphinsäure, $\text{H-P(O)(OH)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P(O)(OH)-H}$
30	EBPNa:	Dinatrium-Ethylen-Bisphosphinat, $\text{H-P(O)(ONa)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P(O)(ONa)-H}$
	EBPA1:	Aluminium-Ethylen-Bisphosphinat, $\text{H-P(O)(OAl}_{1/3}\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P(O)(OAl}_{1/3}\text{)-H}$

- EBPZn: Zink-Ethylen-Bisphosphinat,
 $\text{H-P(O)(OZn}_{1/2}\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P(O)(OZn}_{1/2}\text{)-H}$
- EBPCa: Calcium-Ethylen-Bisphosphinat,
 $\text{H-P(O)(OCa}_{1/2}\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P(O)(OCa}_{1/2}\text{)-H}$
- 5 EBPFe: Eisen-Ethylen-Bisphosphinat,
 $\text{H-P(O)(OFe}_{1/3}\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P(O)(OFe}_{1/3}\text{)-H}$
- EBPMel: Melamin-Ethylen-Bisphosphinat,
 $\text{H-P(O)(OC}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P(O)(OC}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{)-H}$
- Polystyrol: Polystyrol 143 E, Fa. BASF
- 10 PA 6.6: ®Ultramid A3, Fa. BASF
- MPP: ®Melapur 200/70, Fa. Ciba SC
- Glasfasern 1: VPPG 3540, Fa. PPG Industries, Inc
- Glasfasern 2: ®Vetrotex EC 10983, Fa. Saint-Gobain

15

Beispiele

Herstellung von konzentrierter Hypophosphoriger Säure (HPS, H_3PO_2)

Konzentrierte HPS kann nach dem Stand der Technik hergestellt werden.

- 20 Kommerziell käufliche 50 % wässrige Hypophosphorige Säure wird dabei konzentriert durch Eindampfung auf Gewichtskonstanz auf einem Rotationsverdampfer bei Wasserstrahlvakuum und einer Temperatur, die 40 °C nicht überschreitet.

1-Hydroxy-1-methylethyl-phosphinsäure (HMEPPS)

- 25 1-Hydroxy-1-methylethyl-phosphinsäure wird nach dem Stand der Technik aus konzentrierter HPS hergestellt und als blassgelbes Öl bis weißes Harz in 96 % Ausbeute isoliert

Herstellvorschrift für Ethylen-Bis-(1-Hydroxy-1-methylethyl-phosphinsäure)

- 30 In einem Zweiliter-Fünfhalskolben mit Rührer, Thermometer, Intensivkühler, Initiator dosierung, Fritte zur Acetyleneinleitung und Stickstoffüberlagerung wurden HMEPPS und Amylalkohol vorgelegt und homogenisiert. Dabei wurde die Reaktionsmischung aufgeheizt. Die Rührgeschwindigkeit betrug 460 U/min. Nach

dem Erreichen der Reaktionstemperatur wurde der Initiator als 10 %ige Lösung im entsprechenden Lösungsmittel mittels einer Pumpe zudosiert. Acetylen wurde mit 5 - 6 l/h eingeleitet. Das Produkt fällt im Laufe der Reaktion aus und wird nach Beendigung der Reaktion über eine Nutsche abgesaugt und zweimal mit Aceton gewaschen. Das Pulver wurde im Trockenschrank bei 120 °C getrocknet. Typische Reinheit: 93,6 % (^{31}P -NMR). Das Produkt ist röntgenkristallin. Folgende Reflexe ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung 1,54056 Å) werden beobachtet: Rel. Intensität / d-Wert; 20,2, 7,78620; 62,9, 5,63264; 100,0, 5,33438; 27,5, 4,91046; 47,2 %, 4,49822 Å. Die Hydroxylgruppenzahl beträgt 290 mg KOH/g.

10

Das Produkt kann wahlweise zur weiteren Reinigung mit Ethanol digeriert werden (25 %ige Dispersion). Die Ausbeuten bei diesem Schritt sind 80-90 % und führen zu Reinheiten um 99,2 % (^{31}P -NMR).

15 Beispiel 1

Aus 345 g 1-Hydroxy-1-methylethylphosphinsäure werden mit 29,8 g Wako V65 B Initiator in insgesamt 803 g Amylalkohol bei 80°C während 11 h 210 g Produkt erhalten.

20 Beispiel 2

Aus 345 g 1-Hydroxy-1-methylethylphosphinsäure werden mit 18,3 g VAZO 52 Initiator in insgesamt 803 g Amylalkohol bei 50°C während 11h 141g Produkt erhalten.

25 Beispiel 3

Aus 345 g 1-Hydroxy-1-methylethylphosphinsäure werden mit 19,7 g AIBN Initiator in insgesamt 803 g Amylalkohol bei 120°C während 8h 240g Produkt erhalten.

Beispiel 4

30 Aus 345 g 1-Hydroxy-1-methylethylphosphinsäure werden mit 6,9 g Wako V65 B Initiator in insgesamt 803 g Amylalkohol bei 80°C während 32h 187 g Produkt erhalten.

Beispiel 5

Aus 345 g 1-Hydroxy-1-methylethylphosphinsäure werden mit 29,8 g Wako V65 B Initiator in insgesamt 350 g Amylalkohol bei 80°C während 11 h 259 g Produkt erhalten.

5

Beispiel 6

(Di-Natrium-Ethylen-(Bis-1-Hydroxy-1-methylethyl-phosphinat))

In einem 1L-Becherglas werden 141 g demin Wasser vorgelegt und unter Rühren vorsichtig zunächst 40 g NaOH-Plätzchen, dann 137,1g EBHS zugegeben. Es

10 werden 318 g einer 50 gew.-%igen Lösung von EBHNa erhalten.

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Ethylen-Bis-(1-Hydroxy-1-methylethyl)-phosphinat-Salze und Ethylen-Bisphosphinat-Salze

15 In einem Zweiliter- bzw. Vierliter-Sechshalskolben (mit Rührer, Thermometer, Stopfen, Einleitungsrohr und Rückflusskühler) werden entweder das demineralisierte Wasser vorgelegt und das Metallsalz unter Erwärmen auf die Fällungstemperatur gelöst oder die fertige Metallsalzlösung vorgelegt und auf Fällungstemperatur erhitzt. Über ein Einleitungsrohr wird mit Hilfe einer Pumpe
20 innerhalb vorgegebener Zeit die berechnete Menge EBHNa-Lsg. zugepumpt. Die vorgewählte Fällungstemperatur wird dabei gehalten und bei vorgewählter Rührgeschwindigkeit gerührt. Das feste Produkt wird über eine Nutsche heiß abfiltriert, danach mit demineralisiertem Wasser bei 90 °C dispergiert (in der fünffachen Menge der theoretischen Ausbeute) und wiederum über eine Nutsche
25 heiß abfiltriert. Der Feststoff wird 15h im Trockenschrank bei 100 °C und 30 mbar getrocknet.

Beispiel 7

(Aluminium-Ethylen-(Bis-1-Hydroxy-1-methylethyl)-phosphinat)

30 Nach der allgemeinen Vorschrift zur Herstellung der Metall-Ethylen-Bis-(1-Hydroxy-1-methylethyl)-phosphinaten werden 318 g EBHNa-Lösung mit 209 g Aluminiumsulfatlösung während 2 h bei 90 °C und 750 U/min Rührgeschwindigkeit umgesetzt. Es werden 132 g festes Produkt erhalten. Das Produkt ist

röntgenkristallin. Folgende Reflexe ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung 1,54056 Å) werden beobachtet: Rel. Intensität / d-Wert; 65,6, 11,03554; 100,0, 10,55511; 30,2, 8,91804; 33,4 %, 8,74638 Å. Die Analysendaten sind in Tabelle 2 aufgeführt.

5

Beispiel 8

(Zink-Ethylen-Bis-(1-Hydroxy-1-methylethyl)-phosphinat)

Nach der allgemeinen Vorschrift zur Herstellung der Metall-Ethylen-Bis-(1-Hydroxy-1-methylethyl)-phosphinaten werden 318 g EBHNa-Lösung mit 144 g Zinksulfatheptahydrat, das in 1.240 g demin Wasser gelöst ist, während 2 h bei 90 °C und 250 U/min Rührgeschwindigkeit umgesetzt. Es werden 135 g festes Produkt erhalten. Das Produkt ist röntgenkristallin. Folgende Reflexe ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung 1,54056 Å) werden beobachtet: Rel. Intensität / d-Wert; 100,0, 11,09087; 35,7, 10,67607; 29,4, 5,26978; 40,3 %, 4,91046 Å. Die Analysendaten sind in Tabelle 2 aufgeführt.

15

Beispiel 9

(Magnesium-Ethylen-Bis-(1-Hydroxy-1-methylethyl)-phosphinat)

Nach der allgemeinen Vorschrift zur Herstellung der Metall-Ethylen-Bis-(1-Hydroxy-1-methylethyl)-phosphinaten werden 318 g EBHNa-Lösung mit 102 g Magnesiumchloridhexahydrat, das in 568 g demin Wasser gelöst ist, während 2 h bei 50 °C und 750 U/min Rührgeschwindigkeit umgesetzt. Es werden 111 g festes Produkt erhalten. Das Produkt ist röntgenkristallin. Folgende Reflexe ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung 1,54056 Å) werden beobachtet: Rel. Intensität / d-Wert; 100,0 %, 11,23166 Å. Die Analysendaten sind in Tabelle 2 aufgeführt.

25

Beispiel 10

(Eisen-Ethylen-Bis-(1-Hydroxy-1-methylethyl)-phosphinat)

Nach der allgemeinen Vorschrift zur Herstellung der Metall-Ethylen-Bis-(1-Hydroxy-1-methylethyl)-phosphinaten werden 318 g EBHNa-Lösung mit 67 g Eisensulfat, das in 2.710 g demin Wasser gelöst ist, während 8 h bei 90 °C und 750 U/min Rührgeschwindigkeit umgesetzt. Es werden 139 g festes Produkt erhalten. Die Analysendaten sind in Tabelle 2 aufgeführt.

30

Beispiel 11

Herstellvorschrift für Ethylen-Bisphosphinsäure durch Acetonabspaltung aus Ethylen-Bis-(1-Hydroxy-1-methylethyl-phosphinsäure)

In einen Vierhalskolben, Destillationsviereck, Tropftrichter und Thermometer wird

- 5 274 g mol EBHS eingewogen und mit 4 mol Salzsäure (37 %ig) versetzt. Die Apparatur wird mit Stickstoff inertisiert. Mit einem Ölbad wird bis zur Siedetemperatur der Salzsäure erhitzt und die Lösung am Rückfluss gekocht (Kopftemperatur 105-108 °C). Durch die Abspaltung des Acetons sinkt die Kopftemperatur mit der Zeit ab. Es wird immer wieder Destillat abgelassen bis die
- 10 Kopftemperatur konstant bei 108°C bleibt (zwischendurch mittels Tropftrichter erneut mit 37 %iger Salzsäure auffüllen). Ist Siedekonstanz erreicht wird die restliche Salzsäure mit einem Rotationsverdampfer bei 1 mbar und max. 110 °C abdestilliert.

15 Beispiel 12

(Dinatrium-Ethylen-Bisphosphinat)

In einem 1L-Becherglas werden 83 g demin Wasser unter Rühren vorgelegt und vorsichtig zunächst 40 g NaOH-Plätzchen, dann 79 EBPS zugegeben. Es werden 202 g einer 50 gew.-%igen Lösung von EBPNa erhalten.

20

Beispiel 13

(Aluminium-Ethylen-Bisphosphinat)

Nach der allgemeinen Vorschrift zur Herstellung der Metall-Ethylen-

Bisphosphinate werden 202 g EBPNa-Lösung mit 209 g Aluminiumsulfatlösung

- 25 während 2 h bei 90 °C und 750 U/min Rührgeschwindigkeit umgesetzt. Es werden 71 g festes Produkt erhalten. Die Analysendaten sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Beispiel 14

(Zink-Ethylen-Bisphosphinat)

- 30 Nach der allgemeinen Vorschrift zur Herstellung der Metall-Ethylen-Bisphosphinate werden 202 g EBPNa-Lösung mit 144 g Zinksulfatheptahydrat, das in 770 g demin Wasser gelöst ist, während 1 h bei 100 °C und 1.500 U/min Rührgeschwindigkeit umgesetzt. Es werden 95 g festes Produkt erhalten. Das

Produkt ist röntgenkristallin. Folgende Reflexe ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung 1,54056 Å) werden beobachtet: Rel. Intensität / d-Wert; 39,2, 7,82398; 37,2, 6,52943; 100,0, 3,90381; 63,3 %, 3,22809 Å. Die Analysendaten sind in Tabelle 3 aufgeführt.

5

Beispiel 15

(Calcium-Ethylen-Bisphosphinat)

Nach der allgemeinen Vorschrift zur Herstellung der Metall-Ethylen-Bisphosphate werden 202 g EBPNa-Lösung mit 74 g Calciumchloriddihydrat, das in 380 g demin Wasser gelöst ist, während 2 h bei 90 °C und 750 U/min Rührgeschwindigkeit umgesetzt. Es werden 58 g festes Produkt erhalten. Die Analysendaten sind in Tabelle 3 aufgeführt.

10

Beispiel 16

(Eisen-Ethylen-Bisphosphinat)

Nach der allgemeinen Vorschrift zur Herstellung der Metall-Ethylen-Bisphosphate werden 202 g EBPNa-Lösung mit 67 g Eisensulfat, das in 2.720 g demin Wasser gelöst ist, während 2 h bei 90 °C und 750 U/min Rührgeschwindigkeit umgesetzt. Es werden 90 g festes Produkt erhalten. Die Analysendaten sind in Tabelle 3 aufgeführt.

15

20

Beispiel 17

(Dimelamin-Ethylen-Bisphosphinat)

In der Hitze werden 79 g EBPS und 126 g Melamin in Ethylenglycol gelöst. Beim Abkühlen fallen 148 g festes Produkt aus. Das Produkt ist röntgenkristallin. Folgende Reflexe ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung 1,54056 Å) werden beobachtet: Rel. Intensität / d-Wert; 39,0, 5,71392; 40,2, 3,95093; 100,0 %, 3,43265 Å. Die Analysendaten sind in Tabelle 3 aufgeführt.

25

30 Beispiel 18

(Vergleich)

Gemäß der allgemeinen Vorschrift wird eine Mischung von 70 Gew.-% Polystyrol, und 30 Gew.-% Calciumhypophosphit auf einem Doppelschneckenextruder bei

170 °C zu einer Polymerformmasse compoundiert. Es tritt Entzündung durch Zersetzung des Flammenschutzmittels bei der Verarbeitung ein.

Beispiel 19

5 Gemäß der allgemeinen Vorschrift wird eine Mischung von 70 Gew.-% Polystyrol, und 30 Gew.-% Produkt aus Beispiel 12 auf einem Doppelschnecken-Extruder bei 170 °C zu einer Polymerformmasse compoundiert. Nach Trocknung werden die Formmassen auf einer Spritzgießmaschine bei 200 bis 250 °C zu Polymerformkörper verarbeitet und eine UL-94 Klassifizierung von V-0 bestimmt.

10

Beispiel 20

Gemäß der allgemeinen Vorschrift wird eine Mischung von 70 Gew.-% Polystyrol, und 30 Gew.-% Produkt aus Beispiel 13 auf einem Doppelschnecken-Extruder bei 170 °C zu einer Polymerformmasse compoundiert. Nach Trocknung werden die Formmassen auf einer Spritzgießmaschine bei 200 bis 250 °C zu Polymerformkörper verarbeitet und eine UL-94 Klassifizierung von V-0 bestimmt.

15

Beispiel 21

Gemäß der allgemeinen Vorschrift wird eine Mischung von 70 Gew.-% Polystyrol, und 30 Gew.-% Produkt aus Beispiel 14 auf einem Doppelschneckenextruder bei 170 °C zu einer flammgeschützten Polymerformmasse compoundiert. Nach Trocknung wird die flammgeschützte Formmasse auf einer Spritzgießmaschine bei 200 bis 250 °C zu flammgeschützten Polymerformkörpern verarbeitet und eine UL-94 Klassifizierung von V-0 bestimmt.

20

Beispiel 22

Gemäß der allgemeinen Vorschrift wird eine Mischung von 70 Gew.-% Polystyrol, und 30 Gew.-% Produkt aus Beispiel 15 auf einem Doppelschneckenextruder bei 170 °C zu einer flammgeschützten Polymerformmasse compoundiert. Nach Trocknung wird die flammgeschützte Formmasse auf einer Spritzgießmaschine bei 200 bis 250 °C zu flammgeschützten Polymerformkörpern verarbeitet und eine UL-94 Klassifizierung von V-0 bestimmt.

25

30

Beispiel 23

- Gemäß der allgemeinen Vorschrift wird eine Mischung von 50 Gew.-% PA 6.6, 12,5 Gew.-% Produkt aus Beispiel 12, 12,5 Gew.-% MPP und 25 Gew.-% Glasfasern auf einem Doppelschneckenextruder bei 260 bis 280 °C zu einer flammgeschützten Polymerformmasse compoundiert. Nach Trocknung wird die flammgeschützte Formmasse auf einer Spritzgießmaschine bei 260 bis 290 °C zu flammgeschützten Polymerformkörpern verarbeitet und eine UL-94 Klassifizierung von V-1 bestimmt.

10 Beispiel 24

- Gemäß der allgemeinen Vorschrift wird eine Mischung von 50 Gew.-% PBT, 12,5 Gew.-% Produkt aus Beispiel 13, 12,5 Gew.-% MPP und 25 Gew.-% Glasfasern auf einem Doppelschneckenextruder bei 230 bis 260 °C zu einer flammgeschützten Polymerformmasse compoundiert. Nach Trocknung wird die flammgeschützte Formmasse auf einer Spritzgießmaschine bei 230 bis 270 °C zu flammgeschützten Polymerformkörpern verarbeitet und eine UL-94 Klassifizierung von V-1 bestimmt.

Beispiel 25 (Vergleich)

- 20 Eine Klebmasse wird aus 82 % Airflex 920 (Air Products and Chemicals Inc), 1 % Tego-Entschäumer (East Falls Corp.), 15 % AP 422 (Clariant GmbH) und 2 % Alcogum 296W (ALCO Chemical) hergestellt. 100g dieser Masse werden in eine 250ml Weithalsschraubflasche eingewogen und 8 h bei 60 °C gelagert. Mit Formaldehyd-Teststäbchen der Fa. Dräger Sicherheitstechnik GmbH (Typ 0.2/a) wird der Gasraum nach der Lagerung untersucht. Nach Zehnmalem Pumpen wird eine Formaldehydkonzentration von größer als 50 ppm abgelesen.

Beispiel 26

Eine Klebmasse wird aus 80 % Airflex 920 (Air Products and Chemicals Inc), 1 % Tego-Entschäumer (East Falls Corp.), 15% AP 422 (Clariant GmbH), 2% Alcogum 296W (ALCO Chemical) und 2 % des Produktes aus Beispiel 11
5 hergestellt. Das Produkt wird wie in Beispiel 25 beschrieben getestet. Es wird eine Formaldehydkonzentration von ca. 10 ppm abgelesen. Der Kleber ist vor allem für Bauanwendungen geeignet.

Tabelle 1: Herstellung von Ethylen-Bis-(1-Hydroxy-2-methylethyl-phosphinsäure)

Bei- spiel	HPS- Addukt g	Initiator		LM		Acetylen	T	t	Produkt		ZT	31P-NMR
		Typ	g	Typ	g	g	°C	h	g	%	°C, 2% GV	ppm
1	345	Wako V65 B	29,8	AmOH	803	64	80	11	210	55	167	54,8
2	345	VAZO 52	18,3	AmOH	803	64	50	11	141	37		
3	345	AIBN	19,7	OctOH	803	64	120	8	240	63		
4	345	Wako V65 B	6,9	AmOH	803	64	80	32	187	49		
5	345	Wako V65 B	29,8	AmOH	350	64	80	11	259	68		

GV = Gewichtsverlust ZT = Zersetzungstemperatur

Tabelle 2: Herstellung von Ethylen-(Bis-1-Hydroxy-1-methylethyl-phosphinat)-Salzen

Bei- spiel	Edukt A		Edukt B		LM		t	T	Rührge- schwindig- keit	Produkt	ZT	31P- NMR	P-Gehalt	
	g					g	h	°C	U/min	g	°C 2% GV	ppm	exp %	th %
6	EBHS	137	NaOH	40	H ₂ O	141	0,5	30	300	318	-	46	-	-
7	EBHNa	318	Al ₂ (SO ₄) ₃ -Lsg 4,3% Al	209	H ₂ O	0	2	90	750	132	248	46	20,6	21,4
8	EBHNa	318	ZnSO ₄ ·7aq	144	H ₂ O	1240	2	90	250	135	283	46	17,9	18,4
9	EBHNa	318	MgCl ₂ ·6aq	102	H ₂ O	568	2	50	750	111	260	46	19,8	20,9
10	EBHNa	318	Fe ₂ (SO ₄) ₃	67	H ₂ O	2710	8	90	750	139	262	46	19,5	20

Tabelle 3: Herstellung von Ethylen-Bisphosphinat-Salzen

Bei- spiel	Edukt A	Edukt B	LM	t	T	Rührge- schwindig- keit	Produkt	ZT	31P- NMR	P-Gehalt
	g		g	h	°C	U/min	g	°C 2% GV	ppm	exp % th %
12	EBPS 79	NaOH	H ₂ O 83	0,5	30	300	202	-	31	-
13	EBPNa 202	Al ₂ (SO ₄) ₃ -Lsg 4,3% Al	H ₂ O 0	2	90	750	71	> 600	31	33,2 35,6
14	EBPNa 202	ZnSO ₄ ·7aq	H ₂ O 770	1	100	1500	95	> 1000	31	27,7 28,0
15	EBPNa 202	CaCl ₂ ·2aq	H ₂ O 380	2	90	750	58	> 600	31	30,0 31,6
16	EBPNa 202	Fe ₂ (SO ₄) ₃	H ₂ O 2720	2	90	750	90	> 600	31	29,9 32,1
17	EBPS 79	Melamin	Ethylen- glykol 3900	2	100	750	148	279	31	14,9 15,1

Tabelle 4: Flammgeschützte Polymerformmassen und Flammschutztests an flammgeschützten Polymerformkörpern

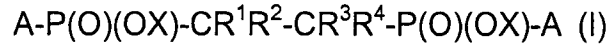
Beispiele			18	19	20	21	22
Polystyrol		[Gew.-%]	70	70	70	70	70
Calciumhypophosphit		[Gew.-%]	30				
Produkt aus Beispiel 13		[Gew.-%]		30			
Produkt aus Beispiel 14		[Gew.-%]			30		
Produkt aus Beispiel 15		[Gew.-%]				30	
Produkt aus Beispiel 16		[Gew.-%]					30
UL-94 Classification (1,5 mm)			Entzündung bei Verarbeitung	V-0	V-0	V-0	V-0

Tabelle 5: Flammgeschützte Polymerformmassen und Flammschutztests an flammgeschützten Polymerformkörpern

Beispiele	23	24
	[Gew.-%]	[Gew.-%]
PA 6.6	50	
PBT		50
Glasfasern 1	25	
Glasfasern 2		25
Produkt aus Beispiel 13	12,5	
Produkt aus Beispiel 14		12,5
MPP	12,5	-
MC	-	12,5
UL-94 class	V-1	V-1

Patentansprüche

1. Ethylendiphosphinsäuren und ihre Salze der allgemeinen Formel (I)



5 in der A H und/oder $\text{CR}^5\text{R}^6\text{-OH}$,

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6$ gleich oder verschieden sind und unabhängig

voneinander H, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Aryl und/oder $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Aralkyl und

X H, ein Alkalimetall, ein Element der zweiten Haupt- und Nebengruppe,

ein Element der dritten Haupt- und Nebengruppe, ein Element der vierten

10 Haupt- und Nebengruppe, ein Element der fünften Haupt- und

Nebengruppe, ein Element der sechsten Nebengruppe, ein Element der

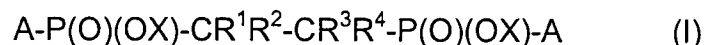
siebten Nebengruppe, ein Element der achten Nebengruppe und/oder eine Stickstoffbase bedeuten.

- 15 2. Ethylendiphosphinsäuren und ihre Salze nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6$ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander H, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl und/oder Phenyl bedeuten.

- 20 3. Ethylendiphosphinsäuren und ihre Salze nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass A H und X Li, Na, K; Mg, Ca, Zn, Sr; Al, Ce, La; Ge, Sn, Pb, Ti, Zr; Sb, Bi; Cr, Mo, W; Mn; Fe, Co oder Ni bedeutet.

- 25 4. Ethylendiphosphinsäuren und ihre Salze nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass A H und X H, Na, Al, Zn, Ca, Mg, Ti oder Melamin bedeutet.

- 30 5. Verfahren (1) zur Herstellung von Ethylendiphosphinsäuren und ihren Salzen der allgemeinen Formel (I)



in der A H und/oder $\text{CR}^5\text{R}^6\text{-OH}$,

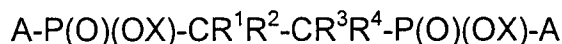
$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander H, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_6 - C_{20} -Aryl und/oder C_6 - C_{20} -Aralkyl und X H, Alkalimetall, bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass man

a) ein Monophosphinsäureaddukt der Formel (II)



mit Acetylen umgesetzt und

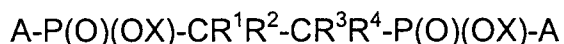
b) wahlweise die erhaltenen Ethylendiphosphinsäure des Typs



von Nebenprodukten abtrennt.

10

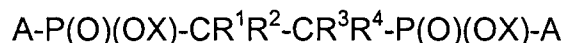
6. Verfahren (2) zur Herstellung von Ethylen-Bis-(Hydroxyalkylphosphinsäure)-Salzen oder Ethylendiphosphinsäure-Salzen des Typs



15

worin A, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 und R^6 die gleiche Bedeutung wie in Anspruch 1 haben und X ein Alkalimetall, ein Element der zweiten Haupt- und Nebengruppe, ein Element der dritten Haupt- und Nebengruppe, ein Element der vierten Haupt- und Nebengruppe, ein Element der fünften Haupt- und Nebengruppe, ein Element der sechsten Nebengruppe, ein Element der siebten Nebengruppe, ein Element der achten Nebengruppe und/oder eine Stickstoffbase bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass eine Ethylen-Bis-(Hydroxyalkylphosphinsäure) oder Ethylendiphosphinsäure des Typs

20

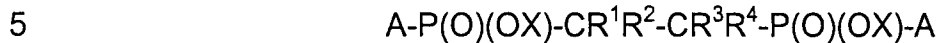


25

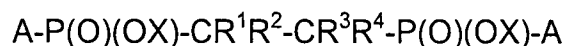
worin A, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 und R^6 die gleiche Bedeutung wie in Anspruch 1 haben und X H bedeutet, in einem Lösungsmittelsystem mit einem Reaktionspartner I, bei dem es sich um eine Verbindung eines Alkalimetalls, eines Elements der zweiten Haupt- und Nebengruppe, eines Elements der dritten Haupt- und Nebengruppe, eines Elements der vierten Haupt- und Nebengruppe, eines Elements der fünften Haupt- und Nebengruppe, eines Elements der sechsten Nebengruppe, eines Elements der siebten Nebengruppe, eines Elements der achten Nebengruppe und/oder eine Stickstoffbase handelt, umgesetzt wird.

30

7. Verfahren (3) zur Herstellung von Ethylen-Bis-(Hydroxyalkylphosphinsäure)-Salzen oder Ethylendiphosphinsäure-Salzen des Typs



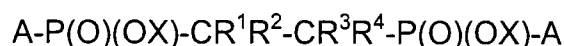
- 5 worin A, R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶ die gleiche Bedeutung wie in Anspruch 1 haben und X ein Element der zweiten Haupt- und Nebengruppe, ein Element der dritten Haupt- und Nebengruppe, ein Element der vierten Haupt- und Nebengruppe, ein Element der fünften Haupt- und Nebengruppe, ein Element der sechsten Nebengruppe, ein Element der siebten Nebengruppe, ein Element der achten Nebengruppe und/oder eine Stickstoffbase bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass eine Ethylen-Bis-(Hydroxyalkylphosphinsäure) oder Ethylendiphosphinsäure des Typs



- 10 15 worin A, R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶ die gleiche Bedeutung wie in Anspruch 1 haben und X ein Alkalimetall bedeutet, in einem Lösungsmittelsystem mit einem Reaktionspartner II zu einem anderen Metallsalz (Nicht-Alkalimetallsalz) umgesetzt wird.

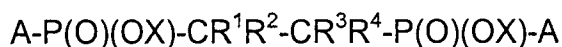
- 20 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Reaktionspartner II um Borate, Carbonate, Hydroxocarbonate, Hydroxocarbonat-hydrate, gemischte Hydroxocarbonate, gemischte Hydroxocarbonathydrate, Phosphate, Sulfate, Sulfathydrate, Hydroxosulfathydrate, gemischte Hydroxosulfathydrate, Oxysulfate, 25 Acetate, Nitrate, Fluoride, Fluoridhydrate, Chlorid, Chloridhydrate, Oxychloride, Bromide, Iodide, Iodidhydrate Carbonsäurederivate und/oder Alkoxide handelt.

9. Verfahren (4) zur Herstellung von oder Ethylendiphosphinsäuresalzen des Typs



- 30 worin R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶ die gleiche Bedeutung wie in Anspruch 1 haben und A H sowie X H, ein Alkalimetall, ein Element der zweiten Haupt-

und Nebengruppe, ein Element der dritten Haupt- und Nebengruppe, ein Element der vierten Haupt- und Nebengruppe, ein Element der fünften Haupt- und Nebengruppe, ein Element der sechsten Nebengruppe, ein Element der siebten Nebengruppe, ein Element der achten Nebengruppe und/oder eine Stickstoffbase bedeutet, dadurch gekennzeichnet, dass eine



worin R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 und R^6 die gleiche Bedeutung wie in Anspruch 1 haben und A CR^5R^6-OH sowie X H , ein Alkalimetall, ein Element der zweiten Haupt- und Nebengruppe, ein Element der dritten Haupt- und Nebengruppe, ein Element der vierten Haupt- und Nebengruppe, ein Element der fünften Haupt- und Nebengruppe, ein Element der sechsten Nebengruppe, ein Element der siebten Nebengruppe, ein Element der achten Nebengruppe und/oder eine Stickstoffbase bedeutet, erhitzt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass auf 20 bis 300 °C, bevorzugt 50 bis 200°C erhitzt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass in Gegenwart einer Protonensäure erhitzt wird, wobei es sich bei der Protonensäure um Mineralsäuren (Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure), Carbonsäuren (Ameisensäure, Essigsäure, polymere Carbonsäure), Sulfonsäuren, Phosphonsäuren, organisch vernetzten Carbon-, Sulfon-, Phosphonsäuren oder Gemische davon handelt.

12. Verwendung von Ethylendiphosphinsäuren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5 als Flammenschutzmittel, insbesondere Flammenschutzmittel für Klarlacken und Intumeszenzbeschichtungen, Flammenschutzmittel für Holz und andere cellulosehaltige Produkte, als reaktives und/oder nicht reaktives Flammenschutzmittel für Polymere, zur Herstellung von flammgeschützten Polymerformmassen, zur Herstellung von flammgeschützten Polymerformkörpern und/oder zum flammhemmend Ausrüsten von Polyester und Cellulose-Rein- und Mischgeweben durch Imprägnierung.

13. Verwendung von Ethylendiphosphinsäuren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5 als Binder für Giesereimassen, Formsande; als Vernetzer bzw. Beschleuniger beim Aushärten von Epoxyharzen, Polyurethanen und ungesättigten Polyesterharzen; als Polymerstabilisatoren, wie als Lichtschutzstabilisator, Radikalfänger und/oder Thermostabilisatoren für Baumwollgewebe, Polymerfasern, Kunststoffe; als Pflanzenschutzmittel, wie als Pflanzenwachstumsregulator, als Herbizid, Pestizid oder Fungizid; als Therapeutikum oder Additiv in Therapeutika für Menschen und Tiere, z.B. als Enzymmodulator, zur Stimulierung von Gewebewachstum. Sequestrierungsmittel z.B. zur Kontrolle von Ablagerungen in industriellen Wasserleitungssystemen, bei der Mineralölgewinnung und in Metallbehandlungsmitteln. Mineralöl-Additiv z.B. als Antioxidans und zur Erhöhung der Octanzahl. Korrosionsschutzmittel in Wasch- und Reinigungsmittelanwendungen, z.B. als Entfärbungsmittel in Elektronikanwendungen z.B. in Polyelektrolyten für Kondensatoren, Batterien und Akkumulatoren, sowie als Radikalfänger in photosensitiven Schichten als Aldehydfänger. Formaldehydfänger in Klebmassen, Formkörpern z.B. in Bauanwendungen, Automobil-, Schiff-, Luft und Raumfahrtindustrie und für die Elektrotechnik. Überraschend wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Phosphinsäuren zur Verringerung der Freisetzung von Aldehyd verwendet werden können und als Acetaldehydfänger in Kunststoffgetränkeflaschen
14. Flammgeschützte thermoplastische Polymerformmasse enthaltend 0,5 bis 45 Gew.-% Ethylendiphosphinsäure nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5 und 0,5 bis 99,5 Gew.-% thermoplastisches Polymer oder Mischungen derselben, wobei die Summe der Komponenten 100 Gew.-% beträgt.
15. Flammgeschützte duroplastische Masse, enthaltend 0,1 bis 45 Gew.-% Ethylendiphosphinsäure nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5,

40 bis 89,9 Gew.-% ungesättigte Polyester und 10 bis 60 Gew.-% Vinylmonomer, wobei die Summe der Komponenten 100 Gew.-% beträgt.

- 5 16. Flammwidrig ausgerüstetes Epoxidharz, enthaltend 0,5 bis 50 Gew.-% Ethylendiphosphinsäure nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, 5 bis 99,5 Gew.-% eines Epoxidharzes und 0 bis 20 Gew.-% eines Härters , wobei die Summe der Komponenten 100 Gew.-% beträgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/008692

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07F9/30

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07F

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

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

EPO-Internal, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; GOTO, TEIJI ET AL: "Flame-retardant polyamide compositions" XP002466103 retrieved from STN Database accession no. 2004:873872 abstract	1-4, 12, 14
X	-& JP 2004 292532 A (ASAHI KASEI CHEMICAL CORPORATION, JAPAN) 21 October 2004 (2004-10-21) paragraph [0035]	1-4, 6
X	paragraph [0031] ----- -/--	12, 14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 Februar 2008

Date of mailing of the international search report

29/02/2008

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Richter, Herbert

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/008692

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; BRUCKMANN, JOACHIM ET AL: "Ethylenebis(phosphonic acid)" XP002466104 retrieved from STN Database accession no. 1999:369169 abstract & ACTA CRYSTALLOGRAPHICA, SECTION C: CRYSTAL STRUCTURE COMMUNICATIONS , C55(4), 695-696 CODEN: ACSCEE; ISSN: 0108-2701, 1999,</p>	1-4
X	<p>DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; BELLITTO, C. ET AL: "Synthesis and characterization of a new weak ferromagnet: Fe(II) ethylene-bis(phosphonates)" XP002466105 retrieved from STN Database accession no. 1999:364982 abstract & MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM PROCEEDINGS , 547(SOLID-STATE CHEMISTRY OF INORGANIC MATERIALS II), 487-492 CODEN: MRSPDH; ISSN: 0272-9172, 1999,</p>	1-4
X	<p>DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; PODLAHOVA, JANA ET AL: "Compounds structurally related to complexons. XX. Hydrolysis of ethylenediphosphinetetraacetate anions" XP002466106 retrieved from STN Database accession no. 1984:51700 abstract & COLLECTION OF CZECHOSLOVAK CHEMICAL COMMUNICATIONS , 48(6), 1552-7 CODEN: CCCCAK; ISSN: 0366-547X, 1983, -& DATABASE BEILSTEIN [Online] BEILSTEIN INSTITUTE FOR ORGANIC CHEMISTRY, FRANKFURT-MAIN, DE; XP002466107 retrieved from XFIRE Database accession no. BRN 2433132 abstract</p>	1-4

-/--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/008692

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE BEILSTEIN [Online] Beilstein Institut zur Förderung der chemischen Wissenschaft, Frankfurt am Main, DE; XP002466108 retrieved from XFIRE Database accession no. BRN 6860188 abstract & NIFANT'EV ET AL.: J. GEN. CHEM. USSR, vol. 56, 1986, pages 680-688, -----</p>	1,3-5
A	<p>EP 0 061 106 A (HENKEL KGAA [DE]) 29 September 1982 (1982-09-29) page 20, paragraph 1; example 10 -----</p>	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2007/008692

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See additional sheet.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

The International Searching Authority has found that the international application contains multiple (groups of) inventions, as follows:

1. Claims 1-16 (in part)

Compounds of formula (I) wherein all A = H, method of production and use, use products.

2. Claims 1-16 (in part)

Compounds of formula (I) wherein not all A = H, method of production and use, use products.

-

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2007/008692

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2004292532	A	21-10-2004	NONE	
EP 0061106	A	29-09-1982	CA 1185255 A1	09-04-1985
			DE 3111152 A1	30-09-1982
			JP 57169498 A	19-10-1982
			US 4572807 A	25-02-1986

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/008692

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C07F9/30

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C07F

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

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

EPO-Internal, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; GOTO, TEIJI ET AL: "Flame-retardant polyamide compositions" XP002466103 gefunden im STN Database accession no. 2004:873872 Zusammenfassung	1-4, 12, 14
X	-& JP 2004 292532 A (ASAHI KASEI CHEMICAL CORPORATION, JAPAN) 21. Oktober 2004 (2004-10-21)	1-4, 6
X	Absatz [0035] Absatz [0031] ----- -/--	12, 14

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

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

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

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

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

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

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

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

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

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. Februar 2008

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

29/02/2008

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Richter, Herbert

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; BRUCKMANN, JOACHIM ET AL: "Ethylenebis(phosphonic acid)" XP002466104 gefunden im STN Database accession no. 1999:369169 Zusammenfassung & ACTA CRYSTALLOGRAPHICA, SECTION C: CRYSTAL STRUCTURE COMMUNICATIONS , C55(4), 695-696 CODEN: ACSCEE; ISSN: 0108-2701, 1999,</p>	1-4
X	<p>----- DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; BELLITTO, C. ET AL: "Synthesis and characterization of a new weak ferromagnet: Fe(II) ethylene-bis(phosphonates)" XP002466105 gefunden im STN Database accession no. 1999:364982 Zusammenfassung & MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM PROCEEDINGS , 547(SOLID-STATE CHEMISTRY OF INORGANIC MATERIALS II), 487-492 CODEN: MRSPDH; ISSN: 0272-9172, 1999,</p>	1-4
X	<p>----- DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; PODLAHOVA, JANA ET AL: "Compounds structurally related to complexons. XX. Hydrolysis of ethylenediphosphinetetraacetate anions" XP002466106 gefunden im STN Database accession no. 1984:51700 Zusammenfassung & COLLECTION OF CZECHOSLOVAK CHEMICAL COMMUNICATIONS , 48(6), 1552-7 CODEN: CCCCAK; ISSN: 0366-547X, 1983, -& DATABASE BEILSTEIN [Online] BEILSTEIN INSTITUTE FOR ORGANIC CHEMISTRY, FRANKFURT-MAIN, DE; XP002466107 gefunden im Xfire Database accession no. BRN 2433132 Zusammenfassung</p> <p>----- -/--</p>	1-4

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/008692

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>DATABASE BEILSTEIN [Online] Beilstein Institut zur Förderung der chemischen Wissenschaft, Frankfurt am Main, DE; XP002466108 gefunden im XFIRE Database accession no. BRN 6860188 Zusammenfassung & NIFANT'EV ET AL.: J. GEN. CHEM. USSR, Bd. 56, 1986, Seiten 680-688,</p>	1,3-5
A	<p>EP 0 061 106 A (HENKEL KGAA [DE]) 29. September 1982 (1982-09-29) Seite 20, Absatz 1; Beispiel 10</p>	1

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

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

1. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche diese Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich _____
2. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, dass eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich _____
3. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefasst sind.

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

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

siehe Zusatzblatt

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☒ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung solcher Gebühren aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr. _____
4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Dieser internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfasst: _____

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

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

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

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

1. Ansprüche: teilweise 1-16

Verbindungen der Formel (I) wobei alle A = H sind,
Herstellungsverfahren und Verwendung, Verwendungsprodukte

2. Ansprüche: teilweise 1-16

Verbindungen der Formel (I) wobei nicht alle A = H sind,
Herstellungsverfahren und Verwendung, Verwendungsprodukte

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/008692

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2004292532 A	21-10-2004	KEINE	
EP 0061106 A	29-09-1982	CA 1185255 A1	09-04-1985
		DE 3111152 A1	30-09-1982
		JP 57169498 A	19-10-1982
		US 4572807 A	25-02-1986