

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 78100104.5

(22) Anmeldetag: 06.06.78

(57) Int. Cl.²: **C 07 F 9/38, C 07 F 9/30,**
C 08 K 5/49, C 04 B 13/24,
D 06 M 13/26, C 02 B 1/54

(30) Priorität: 14.06.77 CH 7299/77

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 20.12.78 Patentblatt 78/1

(84) Benannte Vertragsstaaten:
 BE CH DE FR GB NL

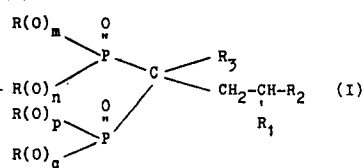
(71) Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT,**
Postfach 80 03 20,
D-6230 Frankfurt/Main 80 (DE)

(72) Erfinder: **Thamm, Horst Dieter, Dr.,**
Parkstrasse 25,
D-6233 Kelkheim (Taunus) (DE)

(72) Erfinder: **Linke, Fritz, Dr.,**
Im Flemetz 8,
D-6240 Königstein/Taunus (DE)

(54) **Phosphorhaltige Carbonsäure-Derivate, Verfahren zu deren Herstellung, sowie ihre Verwendung.**

(57) **Neue Phosphorhaltige Carbonsäurederivate der allgemeinen Formel I**

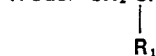


in der R = H, organische Reste, Alkali- oder Ammoniumkationen, wobei jedoch R ≠ H und ≠ Kation, wenn das zugehörige m, n, p oder q = O,

R₁ = H oder Alkyl

R₂ = CN, COOR₄, CONR₅, R₆, CONH₂·x (CH₂OH)_x (X = 1 oder 2),

R₃ = H oder -CH₂-CH-R₂ (Bedeutungen für R₁ und R₂ wie



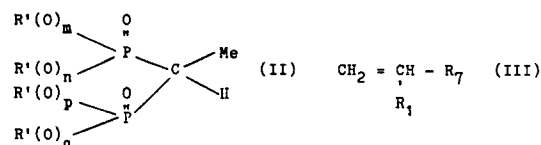
für R₁ und R₂)

R₄ = Bedeutungen wie R

R₅, R₆ = H, Alkyl oder Phenyl (gegebenenfalls substituiert)

m, n, p, q = unabhängig voneinander 0 oder 1, mit der Einschränkung, daß für R₂ = CN oder COOR₄ nicht alle m, n, p, q = 1 sein dürfen,

weder hergestellt ausgehend von Verbindungen der allgemeinen Formeln II und III:



worin R' = R, aber ≠ H,

m, n, p, q = unabhängig voneinander 0 oder 1

Me = H oder Alkalimetall

R₁ = Bedeutung aus Formel I

R₇ = CN, COOR₄, CONR₅, R₆ (R₄, R₅, R₆ s. Formel I).

Die Verbindungen wurden teils als Weichmacher für Kunststoffe, teils als Gispabbindeverzögerer oder Komplexbildner für Metallionen und teils zur FlammSchutzausrüstung für cellulosehaltige und andere Materialien verwendet.

- 1 -

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

HOE 77/F 122

Dr. ME

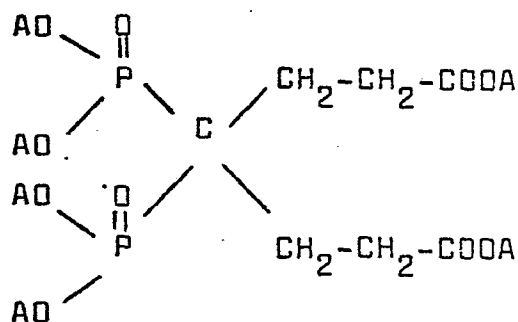
Phosphorhaltige Carbonsäure-Derivate, Verfahren zu deren
Herstellung, sowie ihre Verwendung

In russischen Autoren ist die Addition von Methandiphosphonsäure-tetraäthylester an verschiedene olefinisch ungesättigte Verbindungen in Gegenwart alkalischer Katalysatoren - insbesondere von Natriumäthylat - beschrieben worden (A.N. Pudovik, G.E. Yastrebova, J. Obsch. Khim. 40, 499, 1970). Im Falle der Verwendung beispielsweise des Acrylnitrils als olefinisch ungesättigter Verbindung soll ein Addukt aus 1 Mol Methandiphosphonsäuretetraäthylester und 2 Mol Acrylnitril erhalten worden sein; mit anderen olefinisch ungesättigten Verbindungen wie etwa dem Vinylphosphonsäurediäthylester und dem Acrylsäuremethylester soll nur das Monoadditionsprodukt, also das Produkt aus 1 Mol Methandiphosphonsäuretetraäthylester und 1 Mol der ungesättigten Verbindung, entstanden sein. Wozu die erhaltenen Verbindungen verwendet werden, ist aus der russischen Arbeit nicht ersichtlich.

In dem Bestreben, die von den russischen Autoren beschriebene, interessant erscheinende Reaktion für synthetische Zwecke weiter auszubauen und auch sinnvolle Einsatzgebiete für die nach der Reaktion erhältlichen Verbindungen zu erschließen, wurde auch bereits vorgeschlagen (Patentanmeldung P 2647042.8 - HOE 76/F 248), unter dem Einfluß alkalischer Katalysatoren ganz allgemein 1 Mol Methandiphosphonsäuretetraalkylester mit 2 Mol Acrylsäureester zur Reaktion zu bringen. Die erhaltenen Di-Addukte sind neue Phosphoncarbonsäurederivate, welche unter anderem ausgezeichnete Weich-

0000061
macher für Polyvinylchlorid darstellen. Die entsprechenden freien Phosphoncarbonsäuren und ihre Salze, insbesondere die Alkali- und Ammoniumsalze, sind unter anderem wertvolle Gipsabbinde-Verzögerer und Komplexbildner für verschiedene Metallionen.

Die Formel der genannten Di-Addukte ist:



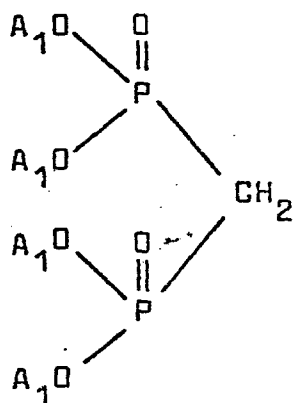
worin die Reste A, welche gleich oder verschieden sein können, die folgende Bedeutung haben: Alkylreste, vorzugsweise solche mit 1-18, insbesondere solche mit 1-8

C-Atomen, welche noch durch Halogen (vorz. Cl und/oder Br) substituiert, vorzugsweise 1-3 x substituiert sein können,

Wasserstoff,

Alkali-(vorz. Na- und K-) und NH_4 -Ionen.

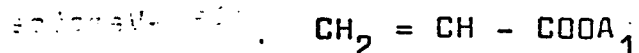
Diese Verbindungen, welche als Derivate der 3,3-Diphosphonopimelinsäure aufzufassen sind, bzw. - wenn $\text{R} = \text{H}$ - die 3,3-Diphosphonopimelinsäure selbst ist, werden nach dem in der genannten Patentanmeldung vorgeschlagenen Verfahren hergestellt durch Umsetzung von Methandiphosphonsäuretetraalkylestern der Formel



0000061

mit Acrylsäureestern der Formel

1. - Acrylsäureester



wobei in beiden Formeln

die Reste A_1 , welche gleich oder verschieden sein können, die

gleichen - gegebenenfalls halogensubstituierten - Alkylreste wie

in der Formel der Di-Addukte für A angegeben, bedeuten,

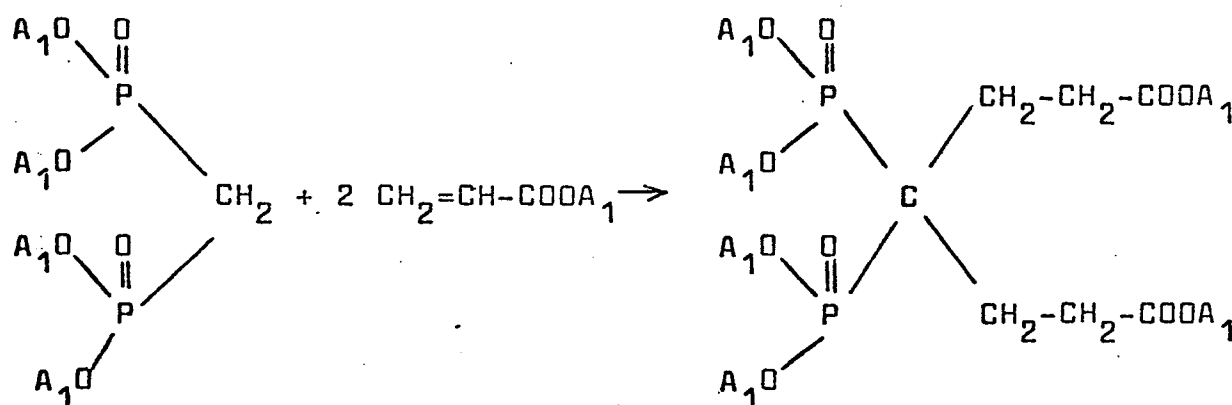
im Molverhältnis etwa 1:2

in Gegenwart stark basischer Katalysatoren

bei Temperaturen von etwa $0^\circ - 140^\circ$, vorzugsweise etwa $20^\circ - 100^\circ$

und insbesondere etwa $40^\circ - 80^\circ \text{ C}$.

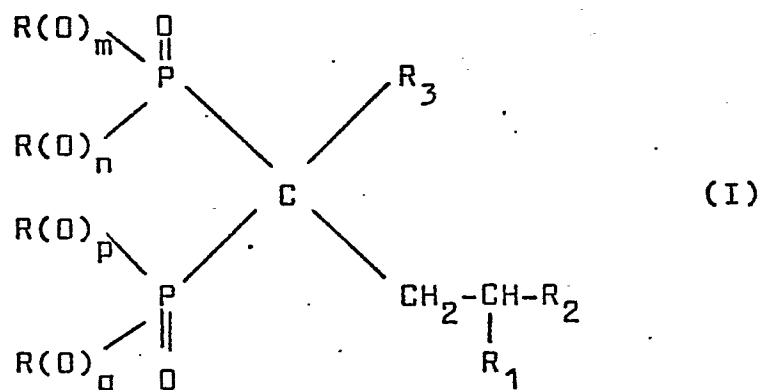
Die Umsetzung läuft nach folgender Summengleichung ab:



Man erhält so zunächst die Ester der 3,3-Diphosphono-pimelinsäure, d.i. diejenigen Di-Addukte der hierfür angegebenen Formel, bei denen A nur die - gegebenenfalls halogensubstituierten-Alkylreste, nicht aber H und die Alkali- oder Ammoniumionen bedeutet. Die Ester können gewünschtenfalls in bekannter Weise zu anderen Estern umgeestert werden. Die freie Säure sowie die Alkali- und Ammoniumsalze werden aus den Estern in ebenfalls bekannter Weise durch saure oder alkalische Verseifung erhalten.

Die saure Verseifung wird besonders vorteilhaft nach dem in der Patentanmeldung P 2719415.6 = HOE 77/F 089 vorgeschlagenen Verfahren durch Erhitzen mit der mindestens etwa 6-fachen molaren Menge einer niederen aliphatischen Carbonsäure oder mit Benzoesäure, ggf. in Gegenw. katalytischer Mengen starker Säuren oder Basen, durchgeführt.

n. Fortführung der Arbeiten gemäß Patentanmeldung P0260006.1 wurde nun durch eine weitere Variante der von den eingangs erwähnten russischen Arbeiten sowie der in der Patentanmeldung 2647042.8 beschriebenen Reaktionen eine Anzahl neuer wertvoller phosphorhaltiger Verbindungen gefunden. Dies sind phosphorhaltige Carbonsäure-Derivate der allgemeinen Formel



in der

R = gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe

H,

(C₁-C₂₀)-Alkyl, (C₂-C₈)-Alkenyl, beide gegebenenfalls substituiert, vorzugsweise bis zu dreimal, insbesondere einmal durch Halogen, insbesondere Cl, Br,

(C₅-C₆)-Cycloalkyl,

Phenyl oder Phen-(C₁-C₄)-alkyl, beide gegebenenfalls im Ring substituiert, vorzugsweise bis zu dreimal substituiert durch Halogen (vorzugsweise Cl, Br) oder (C₁-C₄)-Alkyl;

ein Alkali- oder Ammonium-Kation, vorzugsweise Na, K,

wobei jedoch R nicht H oder ein Kation ist, wenn das zugehörige

m, n, p oder q = 0 ist,

R₁ = H, (C₁-C₄)-Alkyl,

R₂ = CN, COOR₄, CONR₅R₆, CONH_{2-x}(CH₂OH)_x (x = 1 oder 2)

R₃ = H oder eine Gruppe -CH₂CH-R'₂, in der R'₁ und R'₂

Bedeutungen wie für R₁ und R₂ beschrieben besitzen,

R₄ = Bedeutungen, wie für R beschrieben, hat und

$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6 = H, (C_1-C_{20})$ -Alkyl oder Phenyl, beide gegebenenfalls durch Halogen (vorzugsweise Cl, Br) und/oder (C_1-C_4) -Alkyl substituiert, vorzugsweise bis zu dreimal substituiert, und

$m, n, p, q =$ unabhängig voneinander die Zahlen 0 oder 1 mit der Einschränkung, daß für $R_2 = CN$ oder $COOR_4$ nicht alle $m, n, p, q = 1$ sein dürfen.

Bevorzugt sind $R, R_4, R_5, R_6 = H$ oder Alkylgruppen.

Bevorzugt sind unter den für die Reste R bis R_6 genannten Alkylgruppen solche mit 1-4 C-Atomen, insbesondere Methyl und Äthyl sowie Cl-Äthyl.

Bevorzugt als Reste R_2 bzw. R'_2 sind $CN, CONH_2$ und $CONH_{2-x}(CH_2OH)_x$.

Von den unter die Formel I fallenden Verbindungen werden in beispielhafter Weise folgende genannt:

3,3-Di-(methylphosphinsäureäthylester)-pimelinsäuredimethylester

3,3-Di-(2-chloräthylphosphinsäureäthylester)-pimelinsäuredi-isopropylester.

3,3-Di-(phenylphosphinsäureäthylester)-pimelinsäuredi-n-oktylester

3,3-Di-(methylphosphinsäure-2-chloräthylester)-pimelinsäurediäthylester

3,3-Di-(methylphosphinsäure-isobutylester)-pimelinsäuredi-decylester

3,3-Di-(phenylphosphinsäure-n-oktylester)-pimelinsäuredi-n-oktylester

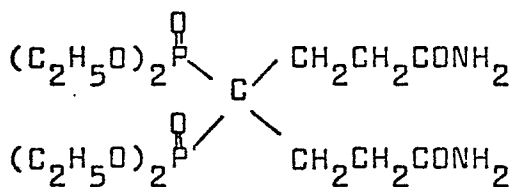
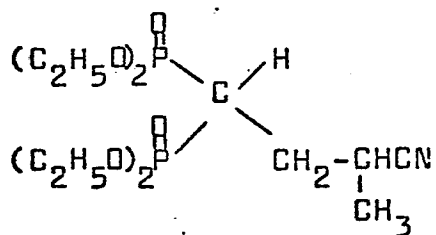
3-Dimethylphosphinoxido-3-diäthylphosphono-pimelinsäuredimethylester

3-Diphenylphosphinoxido-3-diäthylphosphono-pimelinsäuredi-laurylester

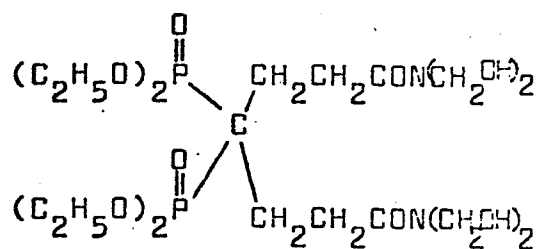
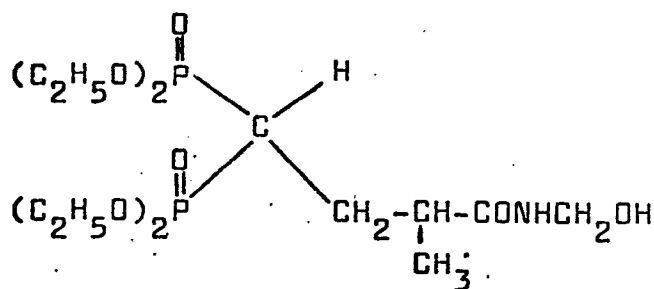
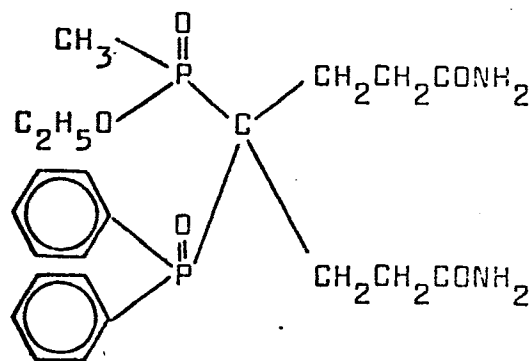
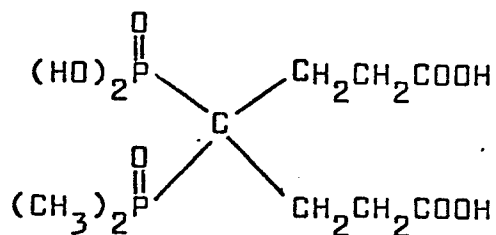
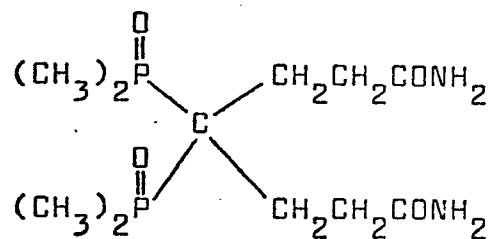
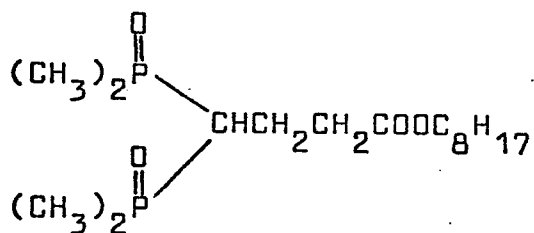
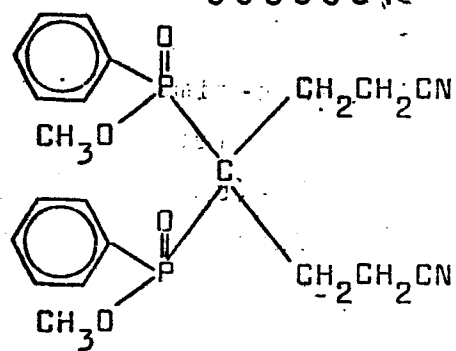
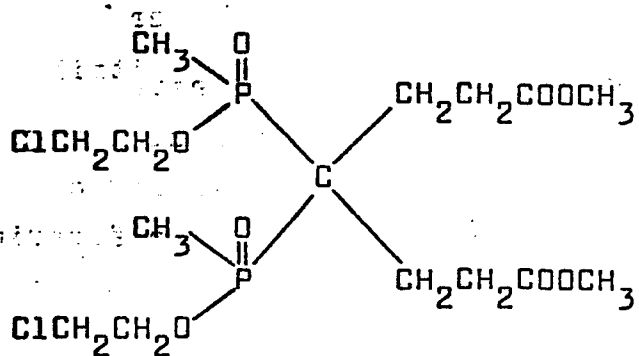
3-Diphenylphosphinoxido-3-methylphosphinsäuremethyl-pimelinsäuredi-n-butylester

3-Dimethylphosphinoxido-3-phenylphosphinsäuremethyl-pimelinsäuredi-cetylester

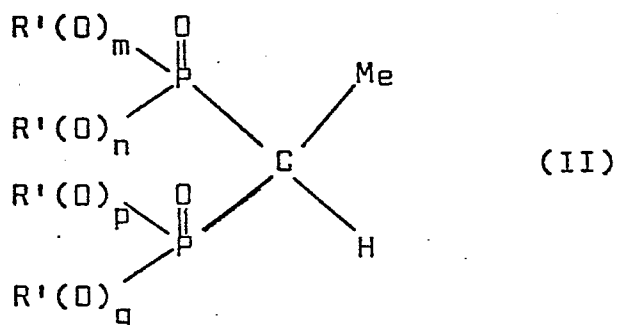
Formelmäßig seien in beispielhafter Weise noch die folgenden weiteren Verbindungen aufgeführt:



00000612



Die neuen phosphorhaltigen Carbonsäurederivate werden erfindungs-
gemäß dadurch hergestellt, daß man Verbindungen der allgemeinen
Formel



In der $\text{R}' = \text{R}$ aber $\neq \text{H}$; m, n, p, q unabhängig voneinander 0 oder
sind und Me Wasserstoff oder ein Alkaliatom (vorzugsweise Li,
Na) bedeutet,
gegebenenfalls in einem inerten Lösungsmittel mit Verbindungen
der Formel



In der R_1 die Bedeutung aus Formel I hat und R_7 CN, COOR_4 ,
 CONR_5R_6 , vorzugsweise CN oder COOR_4 bedeutet,
gegebenenfalls (für $\text{Me} = \text{H}$) in Gegenwart stark basischer Kata-
lysatoren, bei Temperaturen von ca. 0° bis 140°C umgesetzt, eine da-
bei erhaltene Verbindung mit einer C-Me-Gruppierung ($\text{Me} = \text{Alkali}$)
zu einer Verbindung mit einer C-H-Gruppierung verseift und ge-
gebenenfalls, aber jedenfalls für $m = n = p = q = 1$, eine Nitril-
oder Carbonestergruppe in an sich bekannter Weise in eine andere
Gruppe R_2 , vorzugsweise eine, gegebenenfalls N-substituierte,
Carbonamid-Gruppe überführt und ggf. die so erhaltene Carbonamid-
gruppe mit Formaldehyd methyloxyliert.

Die als Ausgangsstoffe der Reaktion zu verwendenden Methylenver-
bindungen der allgemeinen Formel II ($\text{Me} = \text{H}$) können nach unter-
schiedlichen literaturbekannten Verfahren synthetisiert werden, z.B.

- i) durch Umsetzung von Trialkylphosphiten oder Alkyl-(Aryl)-phosphonigsäuredialkylestern mit Halogenmethanphosphinsäure-alkyl-(aryl-)estern oder Halogenmethanphosphonsäureestern oder tertiären Halogenmethylphosphinoxiden unter Abspaltung der entsprechenden Alkylhalogenide, oder
- ii) durch Reaktion von Alkalidialkyl-(aryl-)phosphiten bzw. Alkalidialkyl-(aryl-)phosphinoxiden mit Halogenmethanphosphonsäurediestern, Halogenmethanphosphinsäureestern und tertiären Halogenmethylphosphinoxiden unter Eliminierung der Alkalihalogenide.

Die auf diese Weise erhaltenen Produkte fallen in geeigneter Reinheit an oder lassen sich nach Entfernung von Nebenprodukten destillativ leicht reinigen.

Als Beispiele für Methylenphosphorverbindungen der Formel II seien im einzelnen genannt:

Methandiphosphonsäuretetramethylester, -tetraäthylester, -tetra-2-chloräthylester, -tetrahexylester,

Methan-bis-methylphosphinsäuremethylester, -bis-methylphosphinsäure-2-chloräthylester, -bis-phenylphosphinsäure-isobutylester,

Methanphosphonsäure-diäthyl-methylphosphinsäureester, -dihexyl-phenylphosphinsäure-2-chloräthylester,

Methan-dimethylphosphinoxido-phosphonsäuredimethylester, -diphenylphosphinoxido-phosphonsäure-di-2-chloräthylester,

Methan-dimethylphosphinoxido-methylphosphinsäureäthylester, -diphenylphosphinoxidophenylphosphinsäure-isobutylester,

Methan-bis-dimethylphosphinoxid,

Methan-bis-diphenylphosphinoxid etc.

zur Herstellung von Verbindungen der Formel II mit Me = Alkali werden die so erhaltenen Verbindungen in an sich bekannter Weise an der Methangruppierung metalliert. Geeignete Metallierungsmittel sind die Alkali-Metalle und ihre Hydride, insbesondere Li, Na, LiH, NaH.

Die bei der Durchführung der Reaktion einzusetzenden olefinisch ungesättigten Verbindungen der allgemeinen Formel III sind bekannt und werden z.T. großtechnisch hergestellt. Als Beispiele seien im einzelnen genannt:

Acrylsäuremethylester, -äthylester, -isopropylester, -nitril, Methacrylsäurenitril, Acrylsäureamid, Methacrylsäureamid etc.

Als Reaktionskatalysatoren werden starke Basen wie z.B. Alkali-alkoholate, -hydride, -amide, quartäre Ammoniumhydroxyde eingesetzt. Bevorzugt sind vor allem Alkali-alkoholate, ferner Alkalihydride und -amide. Insbesondere bevorzugt sind die Na- und die K-Verbindungen. Bei Verwendung von Verbindungen der Formel II mit Me = Alkali erübrigt sich die Verwendung weiterer basischer Katalysatoren.

Die erfindungsgemäße Umsetzung kann sowohl in Abwesenheit als auch in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels durchgeführt werden; geeignet als Lösungsmittel sind alle unter den Reaktionsbedingungen inerten organischen Lösungsmittel wie aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. n-Pentan, n-Hexan, Decan, Toluol, Xylol, Aether wie z.B. Tetrahydrofuran, Diäthyläther, Diisopropyläther, Dioxan, und für Me = H auch Alkohole wie z.B. Methanol, Aethanol, Isopropanol.

Die Reaktionstemperaturen können in einem größeren Bereich variiert werden; im allgemeinen arbeitet man zwischen etwa $+20^{\circ}$ und $+100^{\circ}\text{C}$, speziell zwischen etwa $+40^{\circ}$ und $+80^{\circ}\text{C}$. Da die Additionsreaktion exotherm verläuft, ist unter Umständen eine gute Kühlung erforderlich.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Reaktionspartner (II) und (III) vorzugsweise im Verhältnis von ca. 1 : 2 (Me = H) oder 1 : 1 (Me = Alkali) gemischt. Ein Überschuß der Komponente III bis ca. 10 % ist möglich; größere Mengen sind möglich, aber ohne Vorteil. Anschließend wird (für Me = H) der basische Katalysator (z.B. Natriummethylat in methanolischer Lösung), im allgemeinen ca. 0,01 bis 0,25 Mol pro Mol Verbindung II, zugegeben.

Die Reaktionstemperatur bzw. die Reaktionsgeschwindigkeit kann sowohl durch Außenkühlung als auch durch die Dosiergeschwindigkeit des Katalysators reguliert werden.

Die Addukte I werden gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren in genügender Reinheit gebildet, so daß sie - nach Abdestillieren flüchtiger Anteile im Vakuum - direkt weiterverarbeitet werden können.

Die Entfernung der Katalysatoranteile, insbesondere bei den langkettigen Carbonsäureestern erfolgt zweckmäßigerweise durch Behandeln mit Wasser/Aktivkohle und ist erforderlich bei der Verwendung dieser Addukte als Weichmacher für PVC. Die Verseifung der erhaltenen Verbindungen mit Me = Alkali zu den entsprechenden H-Verbindungen erfolgt in an sich bekannter Weise durch Behandeln mit Wasser oder wäßriger Säure. Diese Addukte mit Me=4 lassen sich mit einem weiteren Mol III in weitere Verbindungen I* überführen. Die Überführung der Addukte ($R_2 = CN, COOR_4$) in die substituierten Carbonsäuren erfolgt nach an sich bekannten Verfahren z.B. durch längere Einwirkung von wasserfreiem Chlorwasserstoff bei Temperaturen von etwa 130° bis 160°C, gegebenenfalls unter Druck; durch längeres Kochen mit wäßriger Salzsäure unter Rückflußbedingungen bei Temperaturen von etwa +70° bis +110°C, oder durch Umsetzung mit mindestens der stöchiometrisch erforderlichen Menge Wasser in Gegenwart der freien Säuren bei Temperaturen von etwa 160° bis 250°C unter Abdestillieren der gebildeten flüchtigen Anteile.

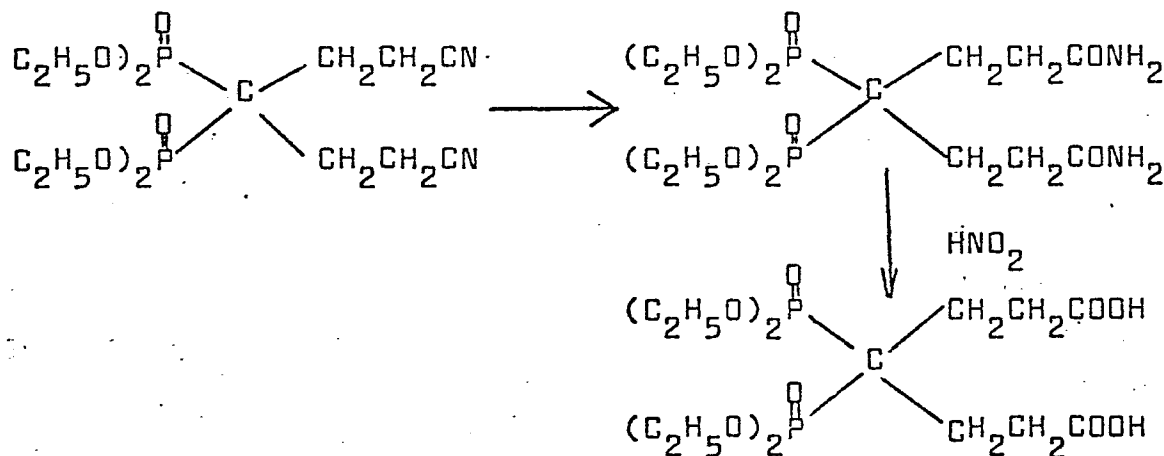
* überführen.

Nach beendeter Acidolyse liegen die erfindungsgemäßen substituierten Carbonsäuren, gegebenenfalls gelöst in Salzsäure oder Wasser, vor und können durch Abdestillieren von Wasser und/oder Salzsäure im Vakuum und bei Temperaturen bis zu etwa $+150^{\circ}\text{C}$ in wasserfreier Form erhalten werden.

Besonders vorteilhaft kann die Acidolyse auch analog dem in der Patentanmeldung P 2719415.6 vorgeschlagenen Verfahren durch Erhitzen mit niederen aliphatischen Carbonsäuren (HCOOH , CH_3COOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ etc.) oder mit Benzoesäure durchgeführt werden.

Die wäßrig-alkalische Verseifung der Ester der Formel I führt in an sich bekannter Weise zu den Salzen der Formel I (R , R_4 = Alkali, Ammonium), wobei auch eine stufenweise Verseifung möglich ist. Die unter die Formel I fallenden Verbindungen sind durch bekannte Operationen ineinander überführbar.

Die im Formelbild I dargestellten substituierten Carbonsäuren d.h. $\text{R}_2 = \text{COOH}$ lassen sich z.B. durch saure Hydrolyse der Nitrile ($\text{R}_2 = \text{CN}$) darstellen. Es ist jedoch schwierig, selektiv eine Hydrolyse der Nitrilgruppe durchzuführen, ohne daß gleichzeitig eine Hydrolyse der Phosphondiester- bzw. Phosphinester-Gruppe erfolgt. Vorteilhaft wählt man deshalb ein Verfahren, das den Weg über das entsprechende Carbonsäureamid und die nachfolgende Behandlung mit salpetriger Säure nach dem folgenden Schema erforderlich macht:



Die (substituierten) Carbonsäureamide der Formel I lassen sich in technisch einfacher Weise unter schonenden Bedingungen nach an sich bekannten Verfahren aus den analogen Carbonsäurenitrilen durch Umsetzung mit Wasserstoffperoxid/Natronlauge erhalten. Gleichfalls führt auch die Umsetzung der substituierten Carbonsäureester mit Ammoniak bzw. substituierten Aminen bei $20^{\circ} - 100^{\circ}\text{C}$, gegebenenfalls unter Druck, zu den unsubstituierten bzw. substituierten Carbonsäureamiden.

Diese Produkte fallen durch diese Operation in hoher Reinheit an und können direkt weiterverwendet werden.

Die Verbindungen der Formel I sind vielseitig verwendbare wertvolle Produkte. Die Ester der Formel I (wobei R und R_4 = die in der Legende zur Formel angegebenen organischen Reste sind), insbesondere die langkettigen, lassen sich als Weichmacher für Kunststoffe, insbesondere für Polyvinylchlorid, verwenden. Sie verleihen den so dotierten Massen zudem ausgezeichnete flammhemmende bzw. selbstverlöschende Eigenschaften.

Die Säuren und Salze der Formel I (R und R_4 = H, Alkali- und/oder Ammoniumionen) sind verwendbar als Gipsabbindemittel oder Komplexmierungsmittel, insbesondere für Metallionen wie Eisen- oder Erdalkali-ionen. Sie können daher für die Wasserenthärtung eingesetzt werden. Bevorzugt sind hierfür Verbindungen mit $m+n+p+q \geq 2$.

Auch als flammhemmende Mittel, insbesondere im Vorstrich von Florteppichen, besitzen die Verbindungen der Formel I günstige Eigenschaften.

Insbesondere sind jedoch die am Phosphor veresterten oder alkylierten Carbonsäureamide, bevorzugt in mono- oder di-methylolysierter Form, wenn in Formel I R = ggf. halogensubst. (C_1-C_{20}) -, vorzugsweise $(C_1 - C_4)$ - Alkylreste und

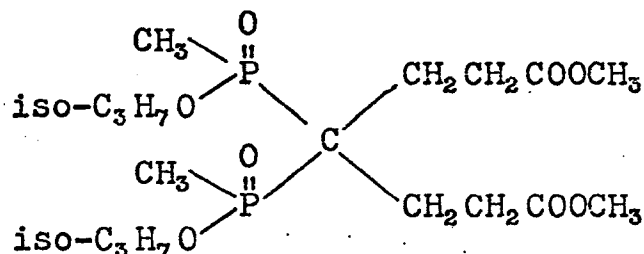
0000061

R_2 sowie ggf. auch $R_2' = \text{CONH}_{2-x}(\text{CH}_2\text{OH})_x$ ($x = 1$ oder 2),
verwendbar für flammhemmende Ausrüstungen von cellulosehaltigem
Material, insbesondere Textilien.

Die folgenden Beispiele sollen der weiteren Erläuterung der Er-
findung dienen, ohne diese jedoch in irgendeiner Weise zu be-
schränken.

Beispiel 1:

3,3-Di-(methylphosphinsäure-isopropylester)-pimelinsäure-
dimethylester



Zu einer Mischung aus 128 g (0,5 Mol) Methan-di-(methylphosphinsäure-isopropylester) und 86 g (1,0 Mol) Acrylsäuremethylester werden bei Raumtemperatur unter Rühren langsam 5 g einer 33 %igen Natriummethylatlösung in Methanol eingetropft. Die Reaktion verläuft exotherm. Durch Kühlung wird die Innentemperatur auf maximal +60°C begrenzt. Nach beendetem Zutropfen wird das Gemisch noch 5 Stunden auf +60°C gehalten und dann im Vakuum von flüchtigen Anteilen befreit.

Ausbeute: 205 g (96 % d. Th.)

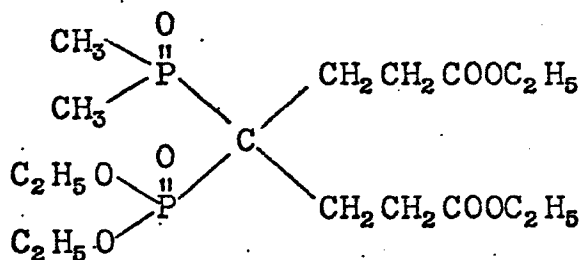
Analyse: $\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_8\text{P}_2$ MG 428

ber.: C 47,6 %; H 7,9 %; P 14,4 %

gef.: C 47,2 %; H 8,0 %; P 14,3 %

Beispiel 2:

3-Dimethylphosphinoxido-3-diäthylphosphono-pimelinsäure-
diäthylester



Entsprechend dem Beispiel (1) werden zu einer Mischung aus 114 g (0,5 Mol) Methan-dimethylphosphinoxido-phosphonsäure-diäthylester, 200 ml absolutem Dioxan und 100 g (1,0 Mol) Acrylsäureäthylester bei 40°C langsam 10 g einer 33 %igen Natriummethylatlösung in Methanol eingetropft. Nach entsprechender Aufarbeitung verbleiben

197 g einer farblosen Flüssigkeit (92 % d. Th.).

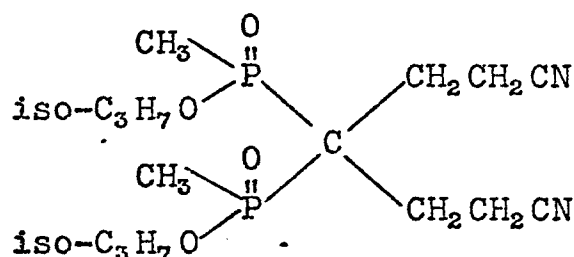
Analyse: $C_{17}H_{34}O_8P_2$ MG 428

ber.: C 47,6 %; H 7,9 %; P 14,4 %

gef.: C 46,6 %; H 7,9 %; P 14,8 %

Beispiel 3:

3,3-Di-(methylphosphinsäure-isopropylester)-nimelinsäure-dinitril



Zu einer Mischung aus 128 g (0,5 Mol) Methan-di-(methylphosphinsäure-isopropylester), 100 ml absolutem Toluol und 53 g (1,0 Mol) Acrylnitril werden bei Raumtemperatur unter Rühren langsam 5 g einer 33 %igen Natriummethylatlösung in Methanol getropft. Die Reaktion verläuft stark exotherm. Die Innentemperatur wird durch Kühlung auf maximal +60°C gehalten. Anschließend wird noch 1 Stunde bei +50°C nachgerührt und im Vakuum andestilliert. Der verbleibende Rückstand wird nach Aufnehmen in 200 ml Chloroform mit etwas Aktivkohle behandelt, die Lösung filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es verbleiben 172 g eines farblosen Oeles (95 % d. Th.), welches langsam kristallisiert.

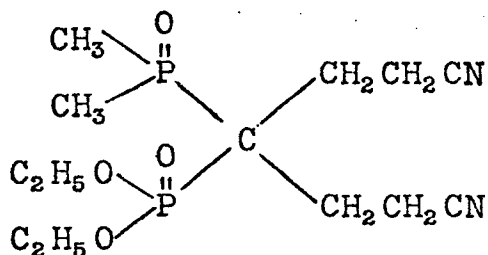
Analyse: $C_{15}H_{28}N_2O_4P_2$ MG 362

ber.: C 49,7 %; H 7,7 %; N 7,7 %; P 17,1 %

gef.: C 50,0 %; H 7,5 %; N 7,5 %; P 17,0 %

Beispiel 4:

3-Dimethylphosphinoxido-3-diäthylphosphono-pimelinsäuredinitril



Analog dem Beispiel (3) werden 114 g (0,5 Mol) Methan-dimethylphosphinoxido-phosphonsäurediäthylester in 200 ml absolutem Dioxan mit 53 g (1,0 Mol) Acrylnitril und 10 g einer 33 %igen Natriummethylatlösung in Methanol bei maximal 60°C umgesetzt. Nach Aufarbeitung verbleiben 160 g (96 % d. Th.) eines gelblich gefärbten Oeles.

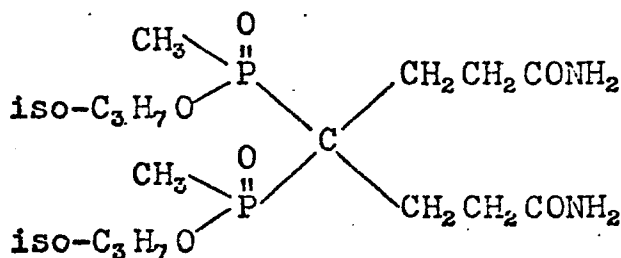
Analyse: $C_{13}H_{24}N_2O_4P_2$ MG 334

ber.: C 46,7 %; H 7,1 %; N 8,3 %; P 18,5 %

gef.: C 46,2 %; H 6,9 %; N 8,5 %; P 18,3 %

Beispiel 5:

3,3-Di-(methylphosphinsäureisopropylester)-pimelinsäuredicarbonamid



In eine Mischung aus 181 g (0,5 Mol) 3,3-Di-(methylphosphinsäureisopropylester)-pimelinsäure-dinitril, 500 ml 95%igem Aethanol und 40 ml 6n Natronlauge werden innerhalb von 60 Minuten 400 ml 30 %ige H_2O_2 -Lösung eingetropft. Die Reaktion verläuft exotherm, durch Außenkühlung wird die Temperatur unter $+35^\circ C$ gehalten. Anschließend wird noch 3 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt. Nach dem Neutralisieren mit Eisessig wird die Lösung filtriert und das Filtrat im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der verbleibende Rückstand wird mit 200 ml Aceton heiß ausgerührt. Der verbleibende Festkörper wird abgetrennt und getrocknet.

Ausbeute: 170 g Festkörper (85 % d. Th.); Fp. $117^\circ - 120^\circ C$

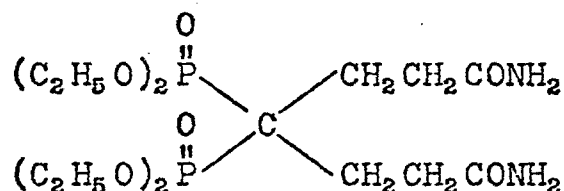
Analyse: $C_{15}H_{32}N_2O_6P_2$ MG 398

ber.: C 45,2 %; H 8,0 %; N 7,0 %; P 15,5 %

gef.: C 45,0 %; H 8,3 %; N 6,8 %; P 15,2 %

Beispiel 6:

3,3-Di-(phosphonodiäthyl)-pimelinsäuredicarbonamid



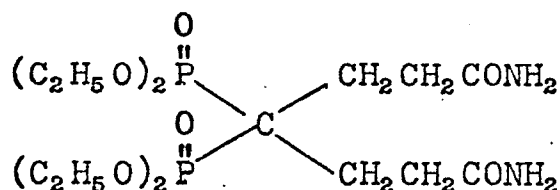
In eine Mischung aus 197 g (0,5 Mol) 3,3-Di-(phosphonodiäthyl)-pimelinsäuredinitril, 550 ml 95 %igem Aethanol und 40 ml 6n Natronlauge werden innerhalb von 60 Minuten 400 ml 30 %ige H_2O_2 -Lösung eingetropft. Die Reaktion verläuft exotherm, durch Außenkühlung wird die Temperatur unter $+35^\circ C$ gehalten. Anschließend wird noch 3 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt. Nach dem Neutralisieren mit Eisessig wird die Lösung filtriert und das Filtrat im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der verbleibende Rückstand wird mit 200 ml Aceton heiß ausgerührt.

Der verbleibende Festkörper wird abgetrennt und getrocknet.

Ausbeute: 168 g (78 % d. Th.); Fp. 202° - 204°C

Beispiel 7:

3,3-Di-(phosphonodiäthyl)-pimelinsäurecarbonamid



In eine auf 0°C gehaltene gekühlte Lösung von 230 g (0,5 Mol) 3,3-Di-(phosphonodiäthyl)-pimelinsäuredimethylester werden langsam 25,5 g (1,5 Mol) Ammoniak eingeleitet. Das Reaktionsgemisch wird nach dem Ueberführen in einen Stahlautoklaven 20 Stunden auf 55° - 60°C erwärmt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der verbleibende Rückstand mit 200 ml Aceton ausgekocht. Der ausfallende Festkörper wird abgetrennt und getrocknet.

Ausbeute: 183 g (85 % d. Th.); Fp. 204° - 205°C

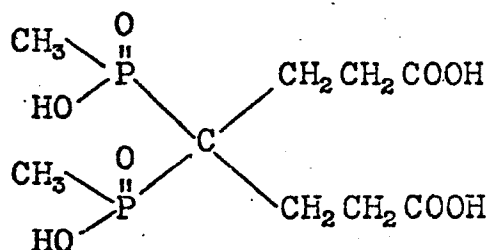
Analyse: $\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_8\text{P}_2$ MG 430

ber.: C 41,8 %; H 7,4 %; N 6,5 %; P 14,4 %

gef.: C 42,2 %; H 7,2 %; N 6,4 %; P 14,4 %

Beispiel 8:

3,3-Di-(methyolphosphino)-pimelinsäure



428 g (1,0 Mol) 3,3-Di-(methylphosphinsäure-isopropylester)-pimelinsäuredimethylester werden mit 2000 ml konzentrierter Salzsäure 15 Stunden unter Rückflußbedingungen gekocht.

Flüchtige Anteile werden anschließend im Vakuum abgezogen, der Rückstand mit 500 ml Eisessig versetzt und auf Raumtemperatur gekühlt. Nach ca. 10-stündigem Stehen wird das kristalline Material abgetrennt und getrocknet.

Ausbeute: 281 g (89 % d. Th.); Fp. 187° - 190°C

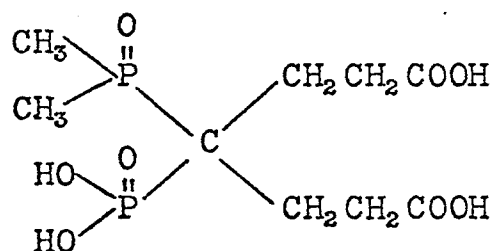
Analyse: $C_9H_{18}O_8P_2$ MG 316

ber.: C 34,1 %; H 5,7 %; P 19,6 %

gef.: C 34,0 %; H 5,4 %; P 20,1 %

Beispiel 9:

3-Dimethylphosphinoxido-3-phosphono-pimelinsäure



214 g (0,5 Mol) 3-Dimethylphosphinoxido-3-diäthylphosphono-pimelinsäurediäthylester werden mit 1000 ml konzentrierter Salzsäure 20 Stunden unter Rückflußbedingungen gekocht. Anschließend werden flüchtige Anteile am Rotationsverdampfer im Vakuum bei 120°C entfernt. Als Rückstand verbleibt eine glasig erstarrende Masse, die nach mehrfachem Auskochen mit Isopropanol kristallisiert. Der Festkörper wird abgetrennt und getrocknet.

Ausbeute: 140 g (88,6 % d. Th.); Fp. 128° - 130°C

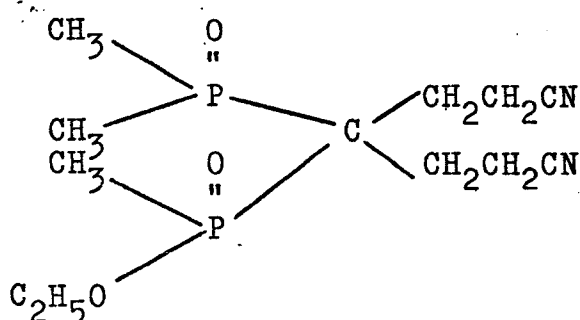
Analyse: $C_9H_{18}O_8P_2$ MG 316

ber.: C 34,1 %; H 5,7 %; P 19,6 %

gef.: C 33,8 %; H 5,5 %; P 20,0 %

Beispiel 10:

3-Dimethylphosphinoxido-3-methylphosphinoäthyl-pimelinsäuredi-
nitril



Zu einer Mischung aus 99 g (0.5 Mol) Methandimethylphosphinoxi-
domethylphosphinsäureäthylester, 100 m abs. Toluol und 53 g
(1.0 Mol) Acrylnitril werden bei Raumtemperatur unter Rühren
langsam 5 g einer 33 %igen NaOCH₃/CH₃OH-Lösung getropft. Durch
Außenkühlung wird die stark exotherme Addition auf maximal
+60°C gehalten. Anschließend wird noch 1 Stunde bei 50°C
nachgerührt, durch Zugabe von Aktivkohle geklärt und filtriert.
Das Filtrat wird im Vakuum vom Lösungsmittel und flüchtigen An-
teilen befreit. Es verbleiben 140 g (92 % d.Th.) eines leicht
gelblichen Öles.

Analyse

C₁₂H₂₂N₂O₃P₂

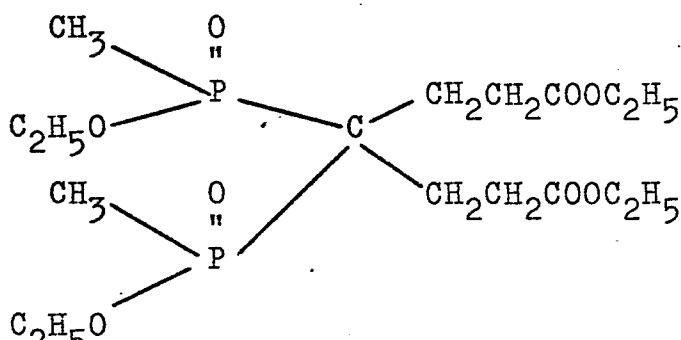
MG: 304

ber.	C 47.3 %	H 7.2 %	P 20.4 %
gef.	C 46.6 %	H 7.0 %	P 19.8 %

Beispiel 11:

0000061

3-Dimethylphosphinoxido-3-methylphosphinoäthyl-pimelinsäuredi-
äthylester



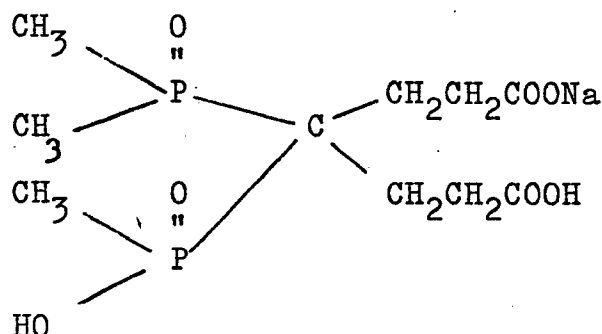
Zu einer Mischung aus 99 g (0.5 Mol) Methandimethylphosphinoxidomethylphosphinsäureäthylester und 100 g (1.0 Mol) Acrylsäureäthylester werden bei Raumtemperatur langsam unter Rühren 5 g einer 33 %igen Natriumethylatlösung in Methanol eingetropft. Die Reaktion verläuft stark exotherm und wird durch Außenkühlung auf maximal +50°C begrenzt. Nach dem Zutropfen wird das Gemisch noch 5 Stunden bei 80-90°C gerührt und dann im Vakuum von flüchtigen Anteilen befreit.

Ausbeute 190 g (95,4 % d.Th.)

Analyse $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_7\text{P}_2$ MG: 398

ber.	C 48.2 %	H 8.0 %	P 15.5 %
gef.	C 47.4 %	H 7.8 %	P 15.0 %

3-Dimethylphosphinoxido-3-methylphosphinopimelin-mono-Na-Salz



199 g (0.5 Mol) 3-Dimethylphosphinoxido-3-methylphosphinoäthylpimelinsäurediäthylester werden mit 1000 ml konz. Salzsäure 20 Stunden unter Rückfluß gekocht. Anschließend werden flüchtige Anteile am Rotationsverdampfer im Vakuum bei maximal +120°C entfernt. Der verbleibende glasartige Rückstand wird in 500 ml Methanol aufgenommen und durch Zugabe von 82 g 33 %iger NaOCH₃/CH₃OH-Lösung in das Natriumsalz überführt. Nach Einengen der Lösung wird das ausgefallene Produkt abgesaugt und getrocknet.

Ausbeute 150 g (89 % d.Th.)

Analyse $C_{10}H_{19}O_7P_2Na$ MG: 336

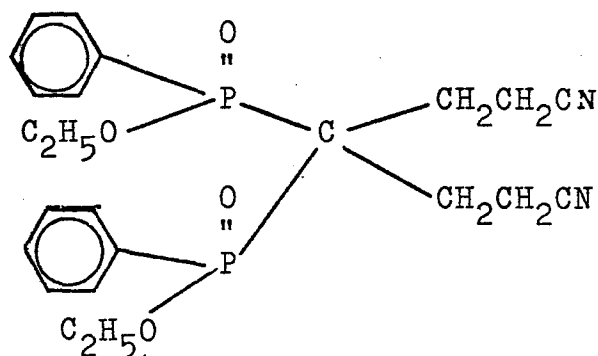
ber. C 35.7 % H 5.6 % P 18.4 %

gef. C 34.9 % H 5.8 % P 18.0 %

00000611

Beispiel 13:

3,3-Di-phenylphosphinoäthyl-pimelinsäuredinitril



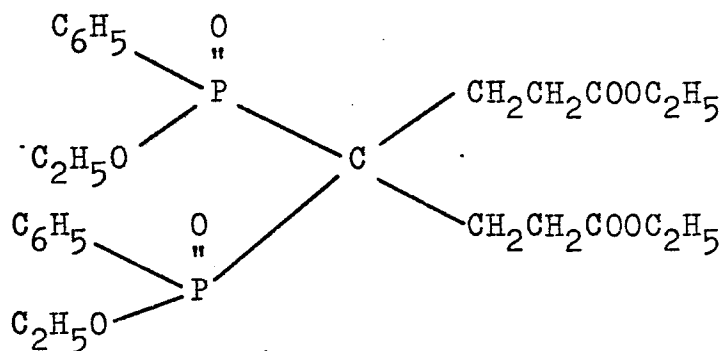
Analog Beispiel 10 wurden wurden 88 g (0.25 Mol) Methan-di-(phenylphosphinsäureäthylester) mit 26,5 g (0.5 Mo) Acrylnitril in 100 ml abs. Toluol und 2 g 33 %iger $\text{NaOCH}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ -Lösung umgesetzt.

Ausbeute 105 g (91.7 % d.Th.)

Analyse	$\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2$	MG: 336
ber.	C 60.2 % H 6.1 % P 13.5 % N 6.1 %	
gef.	C 61.0 % H 6.4 % P 12.9 % N 5.8 %	

Beispiel 14:

3,3-Di-phenylphosphinoäthyl-pimelinsäurediäthylester

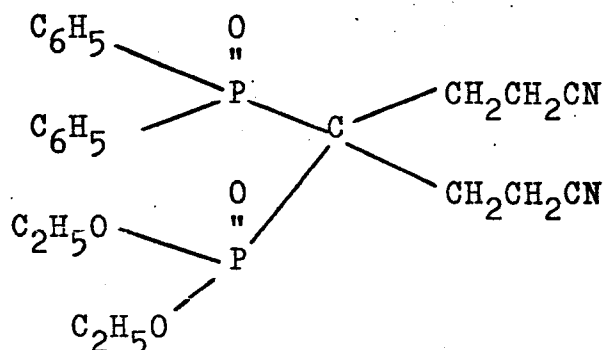


Wie in Beispiel Nr. 11 werden 88 g (0.25 Mol) Methan-di-(phenylphosphinsäureäthylester), 50 g (0.5 Mol) Acrylsäureäthylester und 2 g 33 %iger $\text{NaOCH}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ -Lösung zur Reaktion gebracht. Nach Aufarbeitung erhält man 125 g eines gelben Öls (90.5 % d.Th.).

Analyse:	$\text{C}_{27}\text{H}_{38}\text{O}_8\text{P}_2$	MG: 552
ber.	C 58.7 % H 6.9 % P 11.2 %	
gef.	C 58.0 % H 6.5 % P 11.9 %	

Beispiel 15:

3-Diphenylphosphinoxido-3-phosphonodiäthyl-pimelinsäuredinitril

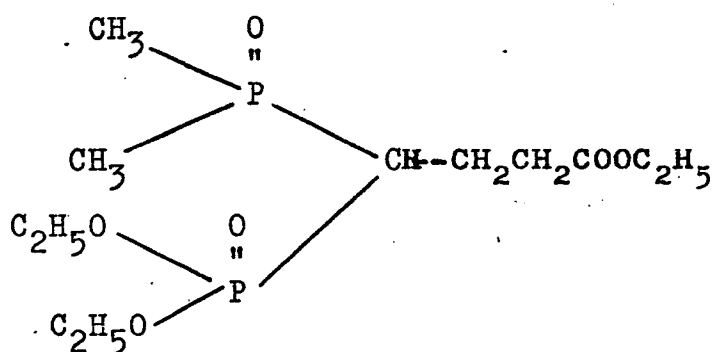


Wie vorstehend mehrfach beschrieben wurden 88 g (0.25 Mol) Methan-diphenylphosphinoxido-phosphonsäurediäthylester, 26,5 g (0.5 Mol) Acrylnitril mit 2 g 33 %iger $\text{NaOCH}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ -Lösung in 100 ml abs. Toluol umgesetzt. Nach Aufarbeitung erhält man 100 g (87,3 % d.Th.) eines farblosen Öles, das nach längerem Stehen erstarrt.

Analyse $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2$ MG: 458
 ber. C 60.2 % H 6.1 % N 6.1 %
 gef. C 59.2 % H 5.7 % N 6.5 %

Beispiel 16:

1-Carbäthoxypropan-2-dimethylphosphinoxido-3-phosphonsäure-diäthylester



Zu einem Gemisch aus 12 g (0.5 Mol) NaH in 200 ml abs. Toluol werden in einer Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur langsam 114 g (0.5 Mol) Methan-dimethylphosphinoxido-phosphonsäurediäthylester getropft. Das Gemisch wird anschließend solange bei Raumtemperatur gerührt, bis das NaH umgesetzt ist. Anschließend werden langsam 50 g (0.5 Mol) Acrylsäureäthylester unter Außenkühlung bei 40-50°C eingetropft. Nach 2-stündigem Rühren bei 50°C wird

das Gemisch durch vorsichtiges Eintropfen von konz. Salzsäure neutral gestellt und filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum von flüchtigen Anteilen befreit und liefert 130 g (97 % d.Th.) eines farblosen Öles.

Analyse

$C_{12}H_{26}O_6P_2$

MG: 328

ber. C 43.9 % H 7.9 % P 18.9 %

gef. C 42.9 % H 7.5 % P 19.4 %

Anwendungsbeispiele

A_I Gipsabbindeverzögerung

Prüfmethode: Vicat-Methode nach DIN 1168

Wasserwert des Gipses: 0,60

Testprodukt	Zusatzmenge in Gew.-%	Abbindezeit des Studegips Kelle	
		Beginn	Ende
3-Dimethylphosphin- oxido-3-phosphono- pimelinsäure (erfindungsgemäß)	0.05	330 Min.	360 Min.
	0.10	nach ca. 30 Stdn. noch kein Abbindebeginn	
Zitronensäure (Vergleich)	0.075	140 Min.	155 Min.
	0.10	170 Min.	187 Min.

B_I Flammschutz

Beispiel B1:

Ein Baumwollgewebe, körperbindig, mit einem Quadratmetergewicht von 240 g, wird auf einem Zweiwalzenfoulard mit folgender Imprägnierlösung behandelt:

- 450 g/l eines Umsetzungsproduktes von 2 Molen Formaldehyd mit
3,3-Di-(phosphonidiäthyl)-pimelinsäuredicarbonamid
(das Produkt enthält 9,8 % Phosphor)
- 60 g/l Trimethylolmelamintrimethyläther (80 %ig)
- 5 g/l Ammoniumchlorid.

Der Abquetscheffekt beträgt ca. 75 %. Nach einer Vortrocknung bei 100° - 110°C wird 4 Minuten bei 170°C kondensiert. Anschließend wird mit 2,3 g/l Soda 5 Minuten bei 90°C nachgewaschen und sehr gut warm und kalt bis zur Alkalifreiheit gespült und wieder bei 100°C getrocknet.

Das so behandelte Baumwollgewebe zeigt sehr gute flammhemmende Eigenschaften, die auch nach drei weiteren Maschinenkochwäschen mit 3 g/l eines handelsüblichen Waschmittels erhalten bleiben.

Nach DIN 53 906 brennt das unbehandelte Baumwollgewebe nach Wegnahme der Flamme weiter. Das behandelte Gewebe zeigt eine Einbrennlänge von 6 cm nach der Nachwäsche und 8 cm nach einer dreifachen Maschinenkochwäsche.

Der Warengriff ist nach der Nachwäsche weich und fließend.

Beispiel B2

Das im Beispiel 1 beschriebene Baumwollgewebe wird mit nachstehender Impränierlösung behandelt:

380 g/l eines Ammoniumsalzes der 3,3-Di-(methylphosphino)-pimelinsäure (P = 11 %)
40 g/l Hexamethylolmelaminpentamethyläther (50 %ig)
3 g/l Ammoniumchlorid.

Der Abquetscheffekt auf einem Zweiwalzenfoulard beträgt ca. 70 %. Nach der Vortrocknung bei 100°C wird 5 Minuten bei 150°C kondensiert.

Das behandelte Baumwollgewebe zeigt nach DIN 53 906 einen sehr guten flammhemmenden Effekt. Die Einbrennlänge beträgt 5 cm. Der Flammhemmende Effekt überdauert 5 chemische Reinigungen. Zu gleich guten Effekten kommt man, wenn man

450 g/l 3-Dimethylphosphinoxido-3-diäthylphosphono-pimelinsäure dinitril einsetzt.

Beispiel B3

Eine Nadelvliesauslegeware, die aus einem Polyesterfaserkern und aus einer Polyamidlauffläche im Mischungsverhältnis 65:35

besteht, wird auf einem Zweiwalzenfoulard (Abquetscheffekt ca. 105 %) mit einer wäßrigen Lösung folgender Zusammensetzung behandelt:

- 400 g/l eines Umsetzungsproduktes von 2,0 Molen Formaldehyd mit 3,3-Di-(phosphonodiäthyl)-pimelinsäure dicarbonamid (das Produkt enthält 9,8 % Phosphor),
- 50 g/l Trimethylolmelamintrimethyläther (80 %ig).
- 5 g/l Ammoniumchlorid
- 300 g/l einer 40 %igen Kunststoffdispersion aus Äthylacrylat/Acrylnitril/N-Methylolacrylamid im Verhältnis 6:3:1.

Die so behandelte Nadelvliesauslegeware wird anschließend 30 Minuten bei 145°C getrocknet.

Die Nadelvliesauslegeware zeigt eine gute Formstabilität und ein gutes Abrollvermögen.

Der Nadelvlies zeigt nach DIN 54 333 sehr gute flammhemmende Eigenschaften.

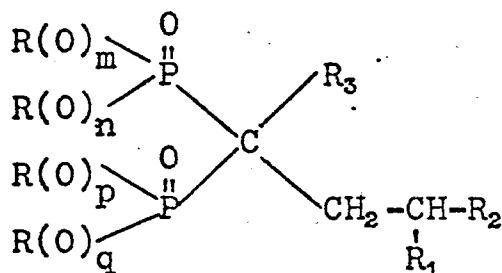
Wird ein Prüfling des oben beschriebenen Nadelvlieses mit einem Quadratmetergewicht von 750 g nur mit 300 g/l der 40 %igen Kunststoffdispersion behandelt, so brennt er nach Wegnahme der Flamme in breiter Front weiter. Die Flammfront durchläuft in einer Zeit von 2 Minuten und 55 Sekunden die Prüfstrecke von 10 cm.

Die erfindungsgemäß ausgerüstete Nadelvliesauslegeware brennt dagegen nach Wegnahme der Prüf Flamme nicht weiter. Außerhalb der Prüfstrecke konnte lediglich ein Nachflammen von 8 - 10 Sekunden festgestellt werden. Nach 3 Shampoonierungen bleiben die flammhemmenden Eigenschaften des Nadelvlieses voll erhalten. Die Nachflammzeit hat sich lediglich auf 1 Minute und 15 Sekunden erhöht.

Patentansprüche:

HOE 0000061

1. Phosphorhaltige Carbonsäure-Derivate der allgemeinen Formel



in der

R = gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe H, (C₁-C₂₀)-Alkyl, (C₂-C₈)-Alkenyl, beide gegebenenfalls substituiert, vorzugsweise bis zu dreimal, insbesondere einmal durch Halogen, insbesondere Cl, Br, (C₅-C₆)-Cycloalkyl, Phenyl oder Phen-(C₁-C₄)-alkyl, beide gegebenenfalls im Ring substituiert, vorzugsweise bis zu dreimal substituiert, durch Halogen (vorzugsweise Cl, Br) oder (C₁-C₄)-Alkyl, ein Alkali- oder Ammonium-Kation, vorzugsweise Na, K, wobei jedoch R nicht H oder ein Kation ist, wenn das zugehörige m, n, p oder q = 0 ist,

R₁ = H, (C₁-C₄)-Alkyl,

R₂ = CN, COOR₄, CONR₅R₆, CONH₂-x(CH₂OH)_x (x = 1 oder 2),

R₃ = H oder eine Gruppe -CH₂-CH-R'₂, in der R'₁ und R'₂

Bedeutungen, wie für R₁ und R₂ beschrieben besitzen,

R₄ = Bedeutungen, wie für R beschrieben, hat und

R₅, R₆ = H, (C₁-C₂₀)-Alkyl oder Phenyl, beide gegebenenfalls durch Halogen, vorzugsweise Cl, Br, und/oder (C₁-C₄)-Alkyl substituiert, vorzugsweise bis zu dreimal substituiert, und

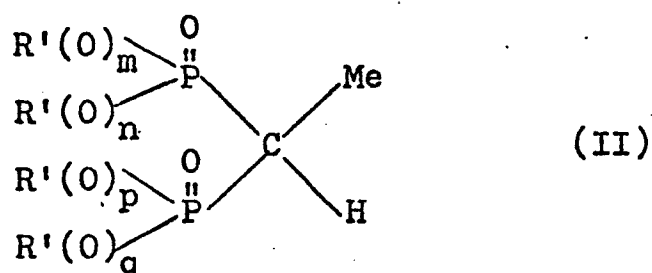
m, n, p, q = unabhängig voneinander die Zahlen 0 oder 1

bedeuten, mit der Einschränkung, daß für R₂ = CN oder COOR₄ nicht alle m, n, p, q = 1 sein dürfen.

2. Verbindungen nach Anspruch 1, bei denen die Reste R, R₄, R₅ und R₆ nur = H oder Alkylgruppen sind.

0000061

3. Verbindungen nach Anspruch 1 - 2, bei denen die Reste R, R₁, R₄, R₅ und R₆ Alkylgruppen mit 1 - 4 C-Atomen, insbesondere Methyl- oder Äthylgruppen, sowie die Chloräthylgruppe sind.
4. Verbindungen nach Anspruch 1 - 3, bei denen die Reste R₂ und gegebenenfalls auch R'₂ = CN, CONH₂ oder CONH₂-x(CH₂OH)_x (x = 1 oder 2) sind.
5. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der allgemeinen Formel



in der

R' = R aber ≠ H;

m, n, p, q unabhängig voneinander 0 oder 1 und

Me Wasserstoff oder ein Alkaliatom (vorzugsweise Li, Na) bedeutet,

gegebenenfalls in einem inerten Lösungsmittel mit Verbindungen der Formel



in der R₁ die Bedeutung aus Formel I hat und R₇ CN, COOR₄, CONR₅R₆, vorzugsweise CN oder COOR₄ bedeutet,

gegebenenfalls (für Me = H) in Gegenwart stark basischer Katalysatoren, bei Temperaturen von ca. 0° bis 140°C um-

setzt, eine dabei erhaltene Verbindung mit einer C-Me-

Gruppierung (Me = Alkali) zu einer Verbindung mit einer

C-H-Gruppierung verseift und gegebenenfalls, aber jedenfalls

für m = n = p = q = 1, eine Nitril- oder Carbonestergruppe

in an sich bekannter Weise in eine andere Gruppe R'₂, vor-

zugsweise eine, gegebenenfalls N-substituierte, Carbonamid-

Gruppe überführt und gegebenenfalls die so erhaltene

Carbonamid-Gruppe mit Formaldehyd methylolisiert.

6. Verwendung der in den Ansprüchen 1-4 spezifizierten Verbindungen, bei denen die Reste R und R_4 nur die in diesen Ansprüchen angegebenen organischen Gruppen bedeuten, als Weichmacher für Kunststoffe, insbesondere für Polyvinylchlorid.
7. Verwendung der Verbindungen nach Anspruch 1, bei denen die Reste R und $R_4 = H$, Alkali- und/oder Ammoniumionen sind, als Gipsabbindeverzögerer oder Komplexbildner für Metallionen.
3. Verwendung der Verbindungen nach Anspruch 1, bei denen die Reste R = gegebenenfalls halogensubstituierte (C_1-C_{20})-Alkylreste und R_2 sowie gegebenenfalls auch $R'_2 = CONH_2-x(CH_2OH)_x$ ($x = 1$ oder 2), zur Flammfestausrüstung für cellulosehaltige Materialien, insbesondere Textilien.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 2)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	RUSSIAN CHEMICAL REVIEWS 44(6), 1975 Seiten 468-480 * Seite 472, Spalte 1 *	1-8	C 07 F 9/38 C 07 F 9/30 C 08 K 5/49 C 04 B 13/24 D 06 M 13/26 C 02 B 1/54
	DE - A - 1 768 759 (PROCTER & GAMBLE) * Seite 2 *	1-4	
P	FR - A - 2 338 948 (HENKEL) * Seiten 1,2 *	1-8	
P	FR - A - 2 368 496 (HOECHST) * Ansprüche *	1-8	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 2)
			C 07 F 9/40 C 07 F 9/38 C 07 F 9/32 C 07 F 9/30 C 07 F 9/53
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
☒	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort Den Haag	Abschlußdatum der Recherche 19-09-1978	Prüfer MARANDON	