



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 362 538**

51 Int. Cl.:
C07F 9/30 (2006.01)
C08K 5/5313 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07004222 .1**
96 Fecha de presentación : **01.03.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **1832594**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.09.2007**

54 Título: **Mezclas de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxilo, un procedimiento para su preparación y su utilización.**

30 Prioridad: **07.03.2006 DE 10 2006 010 362**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.07.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.07.2011

73 Titular/es: **CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED**
Citco Building Wickhams Cay
P.O. Box 662
Road Town, Tortola, VG

72 Inventor/es: **Maas, Wiebke;**
Krause, Werner y
Bauer, Harald

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 362 538 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Mezclas de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxilo, un procedimiento para su preparación y su utilización

5 El invento se refiere a un procedimiento para la preparación de unas mezclas de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxilo.

10 Se conocen una serie de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxilo y sus derivados, y éstos se emplean predominantemente como agentes ignífugantes. Ellos se pueden preparar según diferentes procedimientos.

15 En el estado de la técnica se han descrito múltiples veces unos procedimientos, en los que se obtiene un ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con carboxilo o respectivamente su anhídrido, haciendo reaccionar dihalogenuros de ácidos fosfonosos (dihalógeno-fosfinas) con compuestos olefínicos activados, tales como p.ej. derivados de ácido acrílico o metacrílico (Houben-Weyl, tomo 12/1, pág. 230; V.K. Khajrullin, F. M. Kondrat'eva y A. N. Pudovik, Z. obsc. Chim. 38, 291-294 (1968); el documento de solicitud de patente alemana DE-A-2 528 420, y el documento de solicitud de patente japonesa JP-A-05/194 562).

20 En el estado de la técnica precedentemente mencionado resulta desventajosa la formación, condicionada por la síntesis, de productos secundarios halogenados. Por el concepto de compuestos halogenados se entienden en este caso aquellos compuestos químicos, en los que unos átomos del 7° grupo principal (del sistema periódico de los elementos químicos), en particular flúor, cloro, bromo y yodo, se presentan unidos por enlaces químicos con carbono o fósforo. Además, por el concepto de compuestos halogenados se entienden también aquellas sales, que contienen aniones de halogenuros. Los compuestos halogenados, en particular los compuestos clorados, son frecuentemente muchas veces más corrosivos que los compuestos exentos de halógenos.

25 En lo que se refiere a la utilización como agentes ignífugantes, los compuestos halogenados poseen la desventaja de que en el caso de un incendio se pueden formar gases corrosivos y tóxicos, que hacen aparecer por lo menos como cuestionable el empleo de tales compuestos como agentes ignífugantes, o incluso que tal empleo no sea posible en absoluto. A los dihalogenuros de ácidos fosfonosos que se emplean más frecuentemente pertenece la metil-dicloro-fosfina, la cual propiamente se prepara hasta ahora en una síntesis muy complicada y costosa a partir de tricloruro de fósforo y cloruro de metilo en presencia de cloruro de aluminio (Houben-Weyl, tomo 12/1, página 306). La reacción es fuertemente exotérmica y técnicamente se puede controlar solamente con dificultades. Además, se forman diversos productos secundarios, sobre todo halogenados, que, al igual en parte también que los productos de partida propiamente dichos, que antes se han mencionado, son tóxicos y/o corrosivos, y por lo tanto indeseados en sumo grado. A la vista del efecto corrosivo y de la incompatibilidad con el medio ambiente, en lo posible se ha de evitar siempre el empleo de tales eductos (productos de partida) y de los productos secundarios obtenidos a partir de ellos.

30 Otro método adicional para la síntesis de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxilo se basa en la reacción del éster bis(trimetil-silílico) del ácido fosfonoso $\text{HP}(\text{OSiMe}_3)_2$ con componentes de ácidos carboxílicos insaturados en α, β , en una subsiguiente alquilación con halogenuros de alquilo de acuerdo con la reacción de Arbuzov, y en una alcoholisis para formar el correspondiente ácido dialquil-fosfínico (Kurdyumova, N. R.; Rozhko, L. F.; Ragulin, V. V.; Tsvetkov, E. N.; Russian Journal of General Chemistry (traducción al inglés de Zhurnal Obschei Khimii) (1997), 67(12), 1852-1856).

También esta vía de síntesis tiene la desventaja de que se deben de emplear compuestos halogenados.

35 El éster bis(trimetil-silílico) del ácido fosfonoso, empleado como educto, se obtiene en este caso a partir del hipofosfito de potasio o de amonio por reacción con hexametil-disilazano.

40 El hexametil-disilazano ni está a disposición en unas cantidades a gran escala técnica ni vale la pena su empleo, ya que su preparación es asimismo complicada y costosa. Una preparación económica y rentable de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxilo no es posible por esta vía.

45 El documento de solicitud de patente europea EP-A-1 544 205 describe un procedimiento para la preparación de sales de ácidos dialquil-fosfínicos, en el que en el seno de un sistema seleccionado de disolventes se preparan las correspondientes sales a partir de una olefina y del ácido hipofosforoso o respectivamente de sus sales como eductos. No obstante, con este procedimiento no son accesibles los deseados compuestos de la fórmula (I).

50 En el documento EP-0 516 346 A1 se describe la preparación de telómeros de ácidos fosfínicos mediante reacción del hipofosfito de sodio con ciertos componentes de ácido acrílico en presencia de un agente iniciador por radicales. El componente de ácido acrílico se emplea en un exceso, para que se puedan formar los telómeros. Los telómeros se pueden utilizar como agentes inhibidores de la formación de incrustaciones.

55 Por lo tanto, subsiste una necesidad de unos ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxilo, que sean

pobres en halógenos o respectivamente que incluso estén exentos de halógenos.

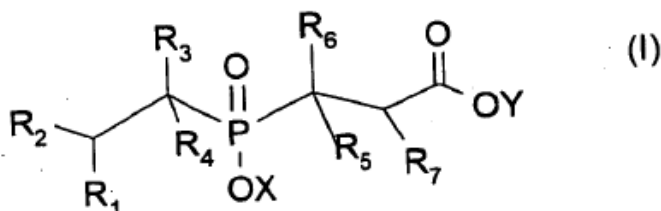
5 Subsiste también una necesidad de un procedimiento para la preparación de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxilo, que sea realizable de un modo pobre en halógenos o respectivamente incluso exento de halógenos, que se pueda llevar a cabo de una manera sencilla y rentable, y en el que se obtengan unos productos uniformes en un alto rendimiento y una alta pureza. También, uno de tales procedimientos debería ser desde el punto de vista de la técnica medioambiental manifiestamente superior a los conocidos hasta ahora.

10 Por lo tanto, otra misión adicional del invento consiste en poner a disposición un procedimiento para la preparación de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxilo, que evite las desventajas antes mencionadas del estado de la técnica y que parta del ácido hipofosforoso o de sus sales.

15 Sin embargo, una misión del presente invento consiste en primer lugar en poner a disposición unos ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxilo, que sean extremadamente pobres en halógenos o que estén exentos de halógenos.

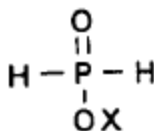
El problema planteado por esta misión se resuelve mediante un procedimiento para la preparación de unas mezclas de ácidos dialquil-fosfínicos y de otros componentes, que contienen

A) de 98 a 100 % en peso de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxilo de la fórmula (I)



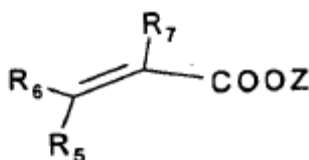
20 en la que $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$ son iguales o diferentes y significan, independientemente unos de otros, H, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo y/o fenilo
 X e Y son iguales o diferentes y significan, independientemente uno de otro, H, Li, Na, K o NH_4 ,

25 y
 B) de 0 a 2 % en peso de unos halógenos, siendo siempre de 100 % en peso la suma de los componentes, caracterizado porque el ácido hipofosforoso o una de sus sales (componente C) de la fórmula II



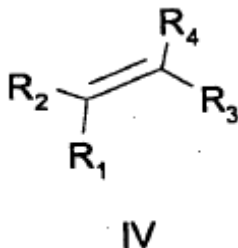
II

30 en la que X significa H, Na, K ó NH_4 se hace reaccionar, en presencia de un agente iniciador por radicales, con un derivado de un ácido carboxílico insaturado en α, β (componente D) de la fórmula III,



III

en la que R_5, R_6, R_7 tienen los mismos significados que en la fórmula I y Z significa H, alquilo de C_{1-18} o arilo de C_{6-18} o representa Y ; y con una olefina (componente E) de la fórmula IV



en la que R_1 , R_2 , R_3 , R_4 tienen los mismos significados que en la fórmula I, realizándose que los componentes **D** y **E** no se añaden dosificadamente al mismo tiempo sino en cada caso por separado (uno tras de otro o consecutivamente).

5 De manera preferida, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 son iguales o diferentes y significan, independientemente unos de otros, H, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo y/o fenilo.

10 De manera preferida, **X** significa H y **Z** significa H, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo, hidroxietilo o hidroxipropilo.

15 El problema planteado por esta misión se resuelve también mediante un procedimiento, en el que, en una etapa 1, el componente C se hace reaccionar, en presencia de un agente iniciador por radicales, con el componente E para formar un ácido alquil-fosfonoso, y en una etapa 2, la solución de reacción resultante se esterifica con un alcohol, y el éster de ácido fosfonoso, que resulta en este caso, se separa por destilación, y luego en una etapa 3, en presencia de un agente iniciador por radicales o de carácter básico, se hace reaccionar con el componente D, hidrolizándose a continuación la solución de reacción resultante en una etapa 4 mediando una catálisis en condiciones ácidas, con el fin de obtener así el componente A (el ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con carboxilo).

20 De manera preferida, en la etapa 2, el ácido alquil-fosfonoso se esterifica directamente con un alcohol lineal o ramificado de la fórmula general M-OH, representando **M** un radical alquilo lineal o ramificado con 1 hasta 10 átomos de carbono.

25 De manera preferida, en el caso del alcohol se trata de n-butanol, iso-butanol o etil-hexanol.

De manera preferida, en el caso del componente C se trata de la sal de amonio o de sodio del ácido hipofosforoso.

30 De manera preferida, en el caso del agente iniciador se trata de un agente iniciador por radicales, aniónico, catiónico o fotoquímico.

35 De manera preferida, en el caso del agente iniciador se trata de unos compuestos que forman peróxidos y/o de unos compuestos peroxidicos tales como peróxido de hidrógeno, peróxido de sodio, peróxido de litio, persulfato de potasio, persulfato de sodio, persulfato de amonio, peroxodisulfato de sodio, peroxoborato de potasio, ácido peracético, peróxido de benzoílo, peróxido de di-t-butilo y/o ácido peroxodisulfúrico, y/o se trata de unos compuestos azoicos tales como azodiisobutironitrilo, dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-amidino-propano) y/o dihidrocloruro de 2,2'-azobis(N,N'-dimetilen-isobutiramidina).

40 De manera preferida, en el caso de los ácidos carboxílicos insaturados en α,β se trata de ácido acrílico, éster metílico de ácido acrílico, éster etílico de ácido acrílico, ácido metacrílico, éster hidroxi-etílico de ácido acrílico, ácido crotónico, éster etílico de ácido crotónico y/o ácido tíglico (ácido trans 2,3-dimetil-acrílico).

45 De manera preferida, en el caso de la olefina se trata de etileno, propileno, n-buteno y/o i-buteno, o de unas mezclas arbitrarias de éstos, de 1-hexeno, 1-hepteno y/o 1-octeno; alcohol alílico, alil-amina, alil-benceno, alil-anisol, estireno, α -metil-estireno, 4-metil-estireno y/o acetato de vinilo.

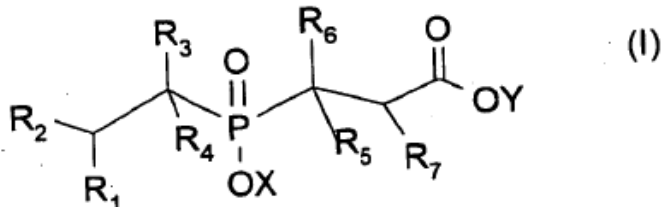
De manera preferida, la reacción del componente C con los componentes D y/o E se efectúa a una temperatura de 50 a 150°C.

50 De manera preferida, en el caso del ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con carboxilo se trata del ácido 3-(etil-hidroxi-fosfinil)-propiónico, del ácido 3-(propil-hidroxi-fosfinil)-propiónico, del ácido 3-(etil-hidroxi-fosfinil)-butírico, del ácido 3-(etil-hidroxi-fosfinil)-2-metil-propiónico, del ácido 3-(butil-hidroxi-fosfinil)-propiónico, del ácido 3-(propil-hidroxi-fosfinil)-butírico, del ácido 3-(butil-hidroxi-fosfinil)-butírico, del ácido 3-(etil-hidroxi-fosfinil)-pentanoico, del ácido 3-(propil-hidroxi-fosfinil)-pentanoico, del ácido 3-(butil-hidroxi-fosfinil)-pentanoico, del ácido 3-(propil-hidroxi-fosfinil)-2-metil-propiónico, del ácido 3-(butil-hidroxi-fosfinil)-2-metil-propiónico, del ácido 3-(etil-hidroxi-fosfinil)-2-

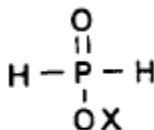
metil-butírico, del ácido 3-(propil-hidroxi-fosfinil)-2-metil-butírico y/o del ácido 3-(butil-hidroxi-fosfinil)-2-metil-butírico.

De manera preferida, las mezclas contienen de 99,9995 a 100 % en peso de los ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxilo de la fórmula (I) y de 0 a 0,0005 % en peso de los halógenos.

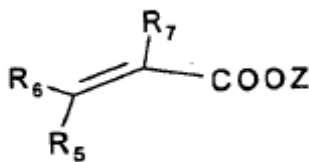
- 5 El invento se refiere también a un procedimiento para la preparación de unas mezclas de ácidos dialquil-fosfínicos y de otros componentes, que contienen
- A) de 98 a 100 % en peso de los ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxilo de la fórmula (I)



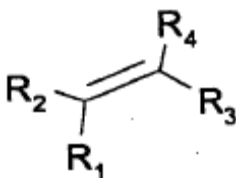
- 10 en la que $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$ son iguales o diferentes y significan, independientemente unos de otros, H, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo y/o fenilo
- X, Y son iguales o diferentes y significan, independientemente uno de otro, H, Li, Na, K o NH_4
- y
- B) de 0 a 2 % en peso de los halógenos,
- 15 siendo siempre de 100 % en peso la suma de los componentes, caracterizado porque el ácido hipofosforoso o una de sus sales (componente C) de la fórmula II



- 20 en la que X significa H, Na, K ó NH_4 , en una etapa 1 se hace reaccionar con acetona para formar un 1-hidroxi-1-dialquil-fosfinato, en una etapa 2 este 1-hidroxi-1-dialquil-fosfinato se hace reaccionar en presencia de un agente iniciador por radicales, con un derivado de un ácido carboxílico insaturado en α, β (componente D) de la fórmula III,



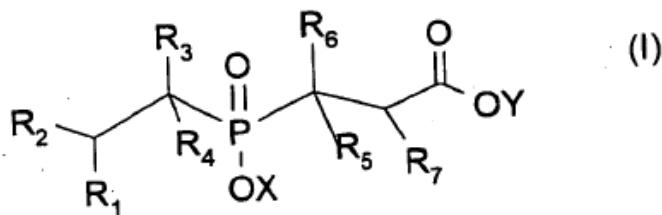
en la que R_5, R_6, R_7 tienen los mismos significados que en la fórmula I y Z significa H, alquilo de C_{1-18} o arilo de C_{6-18} o representa Y ; luego en una etapa 3 se separa la acetona y en una etapa 4 la mezcla de reacción resultante se hace reaccionar en presencia de un agente iniciador por radicales con una olefina (componente E) de la fórmula IV



- 25 en la que R_1, R_2, R_3, R_4 tienen los mismos significados que en la fórmula I.

El invento se refiere finalmente también a un procedimiento para la preparación de unas mezclas de ácidos dialquil-fosfínicos y de otros componentes, que contienen

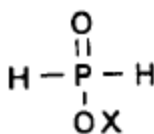
- 30 A) de 98 a 100 % en peso de los ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxilo de la fórmula (I)



en la que $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$ son iguales o diferentes y significan, independientemente unos de otros, H, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo y/o fenilo

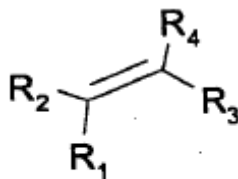
X, Y son iguales o diferentes y significan independientemente uno de otro H, Li, Na, K o NH_4 ,

- 5 y
 B) de 0 a 2 % en peso de los halógenos,
 siendo siempre de 100 % en peso la suma de los componentes, caracterizado porque el ácido hipofosforoso o una de sus sales (componente C) de la fórmula II



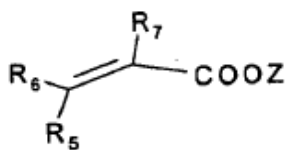
II

- 10 en la que X significa H, Na, K ó NH_4 se hace reaccionar, en una etapa 1, con acetona para dar un 1-hidroxi-1-metil-etil-fosfinato, en una etapa 2 este 1-hidroxi-metil-etil-fosfinato se hace reaccionar en presencia de un agente iniciador por radicales con una olefina (componente E) de la fórmula IV



IV

- 15 en la que R_1, R_2, R_3, R_4 tienen los mismos significados que en la fórmula I, y luego en una etapa 3 se separa la acetona y en una etapa 4 la mezcla de reacción resultante se hace reaccionar en presencia de un agente iniciador por radicales con un derivado de un ácido carboxílico insaturado en α, β (componente D) de la fórmula III,



III

en la que R_5, R_6, R_7 tienen los mismos significados que en la fórmula I y Z significa H, alquilo de C_{1-18} o arilo de C_{6-18} o representa Y.

- 20 De manera preferida, en el caso del empleo del componente D con $Z =$ alquilo de C_{1-18} o arilo de C_{6-18} , se lleva a cabo una hidrólisis del éster de un ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con carboxilo que se ha formado.

- 25 El invento se refiere también a la utilización de las mezclas preparadas de acuerdo con el procedimiento conforme al invento como un agente ignifugante o para la producción de agentes ignifugantes.

De manera preferida las mezclas se utilizan como agentes ignifugantes o para la producción de agentes ignifugantes, de masas de moldeo ignifugadas y/o de cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras poliméricos/as ignifugados/as.

- 30 De manera preferida, la masa de moldeo ignifugada o respectivamente los cuerpos moldeados, las películas, los

hilos y las fibras poliméricos/as contiene(n) de 1 a 50 % en peso de las mezclas de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, de 1 a 99 % en peso de un polímero o de mezclas del mismo, de 0 a 60 % en peso de unos aditivos y de 0 a 60 % en peso de un material de carga, siendo siempre de 100 % en peso la suma de los componentes.

5 Fundamentalmente, en la fórmula I los grupos $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$ son iguales o diferentes y significan, independientemente unos de otros, alquilo de C_1-C_{18} , arilo de C_6-C_{18} , aralquilo de C_6-C_{18} , alquil-arilo de C_6-C_{18} , CN, CHO, OC(O)CH₂CN, CH(OH)C₂H₅, CH₂CH(OH)CH₃, 9-antraceno, 2-pirrolidona, (CH₂)_mOH, (CH₂)_mNH₂, (CH₂)_mNCS, (CH₂)_mNC(S)NH₂, (CH₂)_mSH, (CH₂)_mS-2-tiazolina, (CH₂)_mSiMe₃, C(O)R₈, (CH₂)_mC(O)R₈, CH=CH-R₈, CH=CH-C(O)R₈, representando R_8 alquilo de C_1-C_8 o arilo de C_6-C_{18} , y significando m un número entero de 0 a 10, de manera preferida de 1 a 10.

De manera preferida, estas mezclas contienen de 99 a 100 % en peso de los ácidos dialquil-fosfínicos de la fórmula (I) y de 0 a 1 % en peso de los halógenos.

De manera especialmente preferida, estas mezclas contienen de 99,99 a 100 % en peso de los ácidos dialquil-fosfínicos de la fórmula (I) y de 0 a 0,01 % en peso de los halógenos.

En particular, las mezclas contienen de 99,9995 a 100 % en peso de los ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxilo de la fórmula (I) y de 0 a 0,0005 % en peso de los halógenos.

De manera preferida, los grupos arilo de C_6-C_{18} , aralquilo de C_6-C_{18} , alquil-arilo de C_6-C_{18} están sustituidos con SO₃X₂, -C(O)CH₃, OH, CH₂OH, CH₃SO₃X₂, PO₃X₂, NH₂, NO₂, OCH₃, SH y/o OC(O)CH₃.

De manera preferida, las mezclas contienen
 A) de 99,9995 a 100 % en peso de ácido 3-(etil-hidroxi-fosfinil)-propiónico, ácido 3-(propil-hidroxi-fosfinil)-propiónico, ácido 3-(etil-hidroxi-fosfinil)-butírico, ácido 3-(etil-hidroxi-fosfinil)-2-metil-propiónico, ácido 3-(butil-hidroxi-fosfinil)-propiónico, ácido 3-(propil-hidroxi-fosfinil)-butírico, ácido 3-(butil-hidroxi-fosfinil)-butírico, ácido 3-(etil-hidroxi-fosfinil)-pentanoico, ácido 3-(propil-hidroxi-fosfinil)-pentanoico, ácido 3-(butil-hidroxi-fosfinil)-pentanoico, ácido 3-(propil-hidroxi-fosfinil)-2-metil-propiónico, ácido 3-(butil-hidroxi-fosfinil)-2-metil-propiónico, 3-(etil-hidroxi-fosfinil)-2-metil-butírico, ácido 3-(propil-hidroxi-fosfinil)-2-metil-butírico y/o ácido 3-(butil-hidroxi-fosfinil)-2-metil-butírico y
 B) de 0 a 0,0005 % en peso de cloro.

El procedimiento se realiza de manera preferida de tal manera que en una primera etapa de procedimiento el componente C se hace reaccionar, en presencia de un agente iniciador por radicales, con el componente D, y en una segunda etapa de procedimiento, la solución de reacción resultante se hace reaccionar, asimismo en presencia de un agente iniciador por radicales, con el componente E.

De acuerdo con otro modo de proceder, en una primera etapa de procedimiento, el componente C se hace reaccionar, en presencia de un agente iniciador por radicales, con el componente E, y en una segunda etapa de procedimiento, la solución de reacción resultante se hace reaccionar, asimismo en presencia de un agente iniciador por radicales, con el componente D.

El procedimiento conforme al invento está caracterizado además porque los componentes C, D y E se emplean en las siguientes relaciones molares:

$$p \text{ C} + \sum_{k=1}^{n-1} x_k \text{ D} + \sum_{k=1}^{n-1} y_k \text{ E} + (\alpha - x_n) \text{ D} + (\alpha - y_n) \text{ E} = \text{A}$$

realizándose que **C** representa el ácido hipofosforoso o sus sales de la fórmula II, **D** representa el derivado de un ácido carboxílico insaturado en α, β de la fórmula III, **E** representa la olefina de la fórmula IV y **A** representa el ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con carboxilo de la fórmula I, y además es válido que:

$$\sum_{k=1}^n x_k = \alpha \quad \text{y} \quad \sum_{k=1}^n y_k = \alpha$$

siendo $\alpha =$ de 1 a 3; $0,01 \leq x_k$ e $y_k \leq \alpha$; $p =$ de 0,5 a 3 y $n =$ de 1 a 100.

El procedimiento se puede realizar también de tal manera que, en una primera etapa 1, el componente C se hace reaccionar, en presencia de un agente iniciador por radicales, con una cantidad parcial x_k D del componente D, en

una etapa 2, la solución de reacción resultante se hace reaccionar, en presencia de un agente iniciador por radicales, con la cantidad total del componente E, y en una etapa 3, la solución de reacción resultante se hace reaccionar, en presencia de un agente iniciador por radicales, con la cantidad parcial restante ($\alpha-x_n$) D del componente D.

5 El procedimiento se puede realizar además también de tal manera que, en una primera etapa 1, el componente C se hace reaccionar, en presencia de un agente iniciador por radicales, con una cantidad parcial y_k E del componente E, en una etapa 2, la solución de reacción resultante se hace reaccionar, en presencia de un agente iniciador por radicales, con la cantidad total del componente D, y en una etapa 3, la solución de reacción resultante se hace reaccionar, en presencia de un agente iniciador por radicales, con la cantidad parcial restante ($\alpha-y_n$) E del componente E.

15 El procedimiento se puede realizar además también de tal manera que, en una etapa 1, el componente C se hace reaccionar, en presencia de un agente iniciador por radicales, con una cantidad parcial x_k D del componente D, y en una etapa 2, la solución de reacción resultante se hace reaccionar, en presencia de un agente iniciador por radicales, con una cantidad parcial y_k E del componente E, repitiéndose las etapas 1 y 2 de una manera alternante, con tanta frecuencia hasta que se hayan consumido las respectivas cantidades parciales.

20 El procedimiento se puede realizar también de tal manera que, en una etapa 1, el componente C se hace reaccionar, en presencia de un agente iniciador por radicales, con una cantidad parcial y_k E del componente E, y en una etapa 2, la solución de reacción resultante se hace reaccionar, en presencia de un agente iniciador por radicales, con una cantidad parcial x_k D del componente D, repitiéndose las etapas 1 y 2 de una manera alternante, con tanta frecuencia hasta que se hayan consumido las respectivas cantidades parciales.

25 El procedimiento se puede realizar, en una variación, también de tal manera que, en una etapa 1, el componente C se hace reaccionar, en presencia de un agente iniciador por radicales, con el componente E para formar un ácido alquil-fosfonoso, y en la etapa 2, la solución de reacción resultante se esterifica con un alcohol, y el éster de ácido fosfonoso que resulta en este caso, se separa por destilación, y luego, en una etapa 3, se hace reaccionar, en presencia de un agente iniciador por radicales o de carácter básico, con el componente D, siendo hidrolizada a continuación la solución de reacción resultante, en una etapa 4, mediando una catálisis en condiciones ácidas, para formar así el componente A (el ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con carboxilo).

35 De manera preferida, el agente iniciador por radicales se emplea en unas proporciones de 0,001 a 10 % en moles, referidas al compuesto fosforado.

De manera preferida, el agente iniciador por radicales se añade dosificadamente con una velocidad de 0,01 a 10 % en moles del agente iniciador por hora, referida al compuesto fosforado.

40 De manera preferida, la relación de la olefina al hipofosfito y/o al ácido hipofosforoso (sobre una base molar) es de 1 por 3 hasta 3 por 0,5, en particular de 1,5 por 3 hasta 2,5 por 1.

De manera preferida, la reacción con el componente olefínico E se efectúa a una presión de la olefina empleada de 1 a 100 bares, en particular de 1 a 50 bares.

45 De manera preferida, la reacción del componente C con los componentes D y/o E se efectúa a una temperatura de 0 a 250°C, en particular a una temperatura de 20 a 200°C.

50 De manera especialmente preferida, la reacción del componente C con los componentes D y/o E se efectúa a una temperatura de 50 a 150°C.

Otro procedimiento adicional para la preparación de las mezclas de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, está caracterizado porque el componente C, en una etapa 1, se hace reaccionar con una cetona para formar un 1-hidroxi-1-dialquil-fosfinato, en una etapa 2, este 1-hidroxi-1-dialquil-fosfinato se hace reaccionar, en presencia de un agente iniciador por radicales, con el componente D, luego, en una etapa 3, se separa la cetona y, en una etapa 4, la mezcla de reacción resultante se hace reaccionar, en presencia de un agente iniciador por radicales, con el componente E.

60 El procedimiento precedentemente mencionado se puede realizar también de tal manera que el componente C, en una etapa 1, se hace reaccionar con una cetona para formar un 1-hidroxi-1-dialquil-fosfinato, en una etapa 2, este 1-hidroxi-1-dialquil-fosfinato se hace reaccionar, en presencia de un agente iniciador por radicales, con el componente E, luego, en una etapa 3, se separa la cetona y, en una etapa 4, la mezcla de reacción resultante se hace reaccionar, en presencia de un agente iniciador por radicales, con el componente D.

65 De manera preferida, el agente ignífugo contiene de 0,1 a 90 % en peso de las mezclas de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 3, y de 0,1 a 50 % en peso de otros aditivos, siendo siempre de 100 % en peso la suma de los componentes.

De manera especialmente preferida, el agente ignifugante contiene de 10 a 80 % en peso de las mezclas de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 3, y de 10 a 40 % en peso de otros aditivos, siendo siempre de 100 % en peso la suma de los componentes.

5 De manera preferida, las mezclas de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 3 encuentran utilización en masas de moldeo ignifugadas.

10 De manera especialmente preferida, la masa de moldeo ignifugada contiene de 5 a 30 % en peso de las mezclas de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, de 5 a 90 % en peso de un polímero o de mezclas del mismo, de 5 a 40 % en peso de unos aditivos y de 5 a 40 % en peso de un material de carga, siendo siempre de 100 % en peso la suma de los componentes.

15 El invento se refiere finalmente también a la utilización de las mezclas de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3 como agentes ignifugantes en cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras poliméricos/as ignifugados/as

20 De manera especialmente preferida, los cuerpos moldeados, las películas, los hilos y las fibras poliméricos/as contienen de 5 a 30 % en peso de las mezclas de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, de 5 a 90 % en peso de un polímero o de mezclas del mismo, de 5 a 40 % en peso de unos aditivos y de 5 a 40 % en peso de un material de carga, siendo siempre de 100 % en peso la suma de los componentes.

25 De manera preferida, en el caso de los aditivos se trata de agentes antioxidantes, agentes antiestáticos, agentes de expansión, otros agentes ignifugantes adicionales, agentes estabilizadores frente al calor, agentes modificadores de la tenacidad a los golpes, agentes coadyuvantes de elaboración, agentes de deslizamiento, agentes fotoprotectores, agentes contra el goteo, agentes compatibilizadores, materiales de refuerzo, agentes de formación de núcleos, agentes de nucleación, aditivos para la marcación con rayos láser, agentes estabilizadores frente a la hidrólisis, agentes prolongadores de las cadenas, pigmentos cromáticos, plastificantes y/o agentes de plastificación.

30 Conforme a la definición, el concepto de "halógenos" abarca no sólo a los halógenos puros tales como flúor, cloro, bromo y yodo, sino que abarca también a unos compuestos halogenados, que pueden ser de naturaleza tanto inorgánica como también orgánica.

35 Las mezclas conformes al invento están en particular exentas de aquellos compuestos halogenados, como los que se presentan en los procesos actuales de síntesis según el estado conocido de la técnica y que se pueden eliminar de nuevo desde el producto deseado solamente en unas cantidades limitadas, es decir que estos productos tienen siempre un contenido indeseado - si bien en parte pequeño - de un halógeno o de compuestos halogenados.

40 Las mezclas conformes al invento tienen un grado no alcanzado hasta ahora de ausencia de halógenos, que puede ser tan pequeño, que esté situado junto al límite teórico de detección. En particular, se puede minimizar el contenido de cloro.

De manera preferida, las mezclas conformes al invento contienen

45 A) de 99,9995 hasta 100 % en peso de ácido 3-(etil-hidroxi-fosfinil)-propiónico, ácido 3-(propil-hidroxi-fosfinil)-propiónico, ácido 3-(butil-hidroxi-fosfinil)-propiónico, ácido 3-(isobutil-hidroxi-fosfinil)-propiónico, ácido 3-(pentil-hidroxi-fosfinil)-propiónico, ácido 3-(hexil-hidroxi-fosfinil)-propiónico, ácido 3-(hidroxi-etil-hidroxi-fosfinil)-propiónico, ácido 3-(etil-bencil-hidroxi-fosfinil)-propiónico, ácido 3-(etil-hidroxi-fosfinil)-butírico, ácido 3-(propil-hidroxi-fosfinil)-butírico, ácido 3-(butil-hidroxi-fosfinil)-butírico, ácido 3-(isobutil-hidroxi-fosfinil)-butírico, ácido 3-(pentil-hidroxi-fosfinil)-butírico, ácido 3-(hexil-hidroxi-fosfinil)-butírico, ácido 3-(hidroxi-etil-hidroxi-fosfinil)-butírico, ácido 3-(etil-bencil-hidroxi-fosfinil)-butírico, ácido 3-(etil-hidroxi-fosfinil)-pentanoico, ácido 3-(isobutil-hidroxi-fosfinil)-pentanoico, ácido 3-(pentil-hidroxi-fosfinil)-pentanoico, ácido 3-(hexil-hidroxi-fosfinil)-pentanoico, ácido 3-(hidroxi-etil-hidroxi-fosfinil)-pentanoico, ácido 3-(etil-bencil-hidroxi-fosfinil)-pentanoico, ácido 3-(etil-hidroxi-fosfinil)-2-metil-propiónico, ácido 3-(propil-hidroxi-fosfinil)-2-metil-propiónico, ácido 3-(butil-hidroxi-fosfinil)-2-metil-propiónico, ácido 3-(isobutil-hidroxi-fosfinil)-2-metil-propiónico, ácido 3-(pentil-hidroxi-fosfinil)-2-metil-propiónico, ácido 3-(hexil-hidroxi-fosfinil)-2-metil-propiónico, ácido 3-(hidroxi-etil-hidroxi-fosfinil)-2-metil-propiónico, ácido 3-(etil-bencil-hidroxi-fosfinil)-2-metil-propiónico, ácido 3-(etil-hidroxi-fosfinil)-2-metil-butírico, ácido 3-(propil-hidroxi-fosfinil)-2-metil-butírico, ácido 3-(butil-hidroxi-fosfinil)-2-metil-butírico, ácido 3-(isobutil-hidroxi-fosfinil)-2-metil-butírico, ácido 3-(pentil-hidroxi-fosfinil)-2-metil-butírico, ácido 3-(hexil-hidroxi-fosfinil)-2-metil-butírico, ácido 3-(hidroxi-etil-hidroxi-fosfinil)-2-metil-butírico y/o ácido 3-(etil-bencil-hidroxi-fosfinil)-2-metil-butírico y

60 B) de 0 hasta 0,0005 % en peso de cloro.

De manera preferida, estas mezclas precedentemente mencionadas se preparan según el procedimiento conforme al invento.

65 El procedimiento conforme al invento tiene unas considerables ventajas en comparación con el estado de la técnica, puesto que evita totalmente la presencia de dihalogenuros de ácido fosfonoso y de otros compuestos halogenados.

Por consiguiente, también los productos conformes al invento, es decir los ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxilo, son menos corrosivos que los ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxilo, que estaban accesibles hasta ahora. La corrosividad más baja es ventajosa no sólo para la manipulación al realizar la preparación sino también en el caso del empleo como un agente ignífugante.

5 El procedimiento conforme al invento se lleva a cabo de tal manera que el componente C se hace reaccionar, en presencia de un agente iniciador por radicales, con los componentes D y E en el seno de un disolvente, no añadiéndose dosificadamente al mismo tiempo los componentes D y E sino en cada caso por separado (uno tras otro o consecutivamente).

10 Si en el caso del componente D empleado no se trata de un ácido carboxílico libre, sino de un éster de ácido carboxílico, entonces antes o después de la reacción descrita se tiene que llevar a cabo una hidrólisis, con el fin de obtener el ácido carboxílico libre.

15 De manera sorprendente, mediante una reacción iterativa de ácidos carboxílicos insaturados en α,β o de sus ésteres y de olefinas con derivados del ácido hipofosforoso sin ningún aislamiento de los respectivos derivados de ácidos monoalquil-fosfínicos, se pueden obtener los ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxilo en unos buenos rendimientos. En el caso de la reacción con un éster de ácido carboxílico insaturado en α,β se lleva a cabo todavía una etapa de hidrólisis, a fin de obtener el ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con carboxilo, libre.

20 De manera preferida, el éster del ácido alquil-fosfonoso se elimina por destilación. La esterificación del ácido fosfonoso para dar el correspondiente monoéster se puede conseguir, por ejemplo, por reacción con unos alcoholes de más alto punto de ebullición mediando eliminación del agua formada, mediante una destilación azeotrópica.

25 De manera preferida, se hace reaccionar por adición en presencia de unos catalizadores.

De manera preferida, en este caso se trata de unos catalizadores de carácter básico. Alternativamente, también se pueden emplear unos agentes iniciadores por radicales o catiónicos.

30 De manera preferida, en el caso de los agentes iniciadores de carácter básico se trata de alcoholatos de metales alcalinos y de metales alcalino-térreos. De manera especialmente preferida, se utiliza metanolato de sodio o etanolato de sodio.

35 De manera preferida, la hidrólisis del éster se lleva a cabo en presencia de un ácido inorgánico fuerte. De manera preferida, en este caso se trata de ácido sulfúrico concentrado.

40 De manera preferida, la relación de los derivados de ácidos carboxílicos insaturados en α,β y de las olefinas al hipofosfito y/o al ácido hipofosforoso (sobre una base molar), correspondientemente a la fórmula antes mencionada es tal que: $0,01 \leq x_k$ e $y_k \leq \alpha$, $\alpha = 1-3$, $p = 0,5-3,0$, y $n = 1-100$, de manera preferida $0,05 \leq X_k$ e $y_k \leq \alpha$, $\alpha = 1-1,5$, $p = 0,8-1,2$, $n = 2-20$.

De manera preferida, se emplean disolventes inorgánicos, disolventes orgánicos o mezclas arbitrarias de los mismos, siendo agua el disolvente inorgánico preferido.

45 En el caso de un disolvente acuoso, el valor del pH se ajusta a 0 hasta 14, de manera preferida a 2 hasta 9.

De manera preferida, el valor del pH se ajusta con ácidos inorgánicos, sales ácidas, ácidos carboxílicos, álcalis y/o electrólitos tales como p.ej. bisulfato de sodio, bisulfito de sodio y/o bisulfito de potasio.

50 De manera preferida, en el caso de los ácidos carboxílicos se trata de ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico y/o ácidos carboxílicos de cadena más larga, y/o de sus dímeros, oligómeros y/o polímeros.

55 De manera preferida, en el caso de la sal del ácido hipofosforoso se trata de una sal, cuyo catión es un elemento del 1^{er} grupo principal y/o cuyo catión se basa en un elemento del 5^o grupo principal que está sustituido con radicales orgánicos. De manera especialmente preferida, se trata de una sal de amonio o de un metal alcalino, en particular de la sal de sodio.

60 De manera preferida, el ácido hipofosforoso se prepara in situ a partir de sales del ácido hipofosforoso y de por lo menos un ácido inorgánico, siendo de 0 por 1 hasta 2 por 1 la relación del ácido del aditivo al hipofosfito (sobre la base de los equivalentes).

65 De manera preferida, la reacción se lleva a cabo en presencia de un agente iniciador por radicales. Fundamentalmente, como agentes iniciadores por radicales se adecuan todos los sistemas, que generan radicales libres. La reacción por adición de la olefina se puede iniciar por medio de un agente iniciador aniónico, un agente iniciador por radicales o de un modo fotoquímico.

Unos agentes iniciadores por radicales especialmente preferidos son unos compuestos peroxídicos tales como ácido peroxomonosulfúrico, persulfato de potasio (peroxomonosulfato de potasio), Caroato, Oxone, ácido peroxidisulfúrico, persulfato de potasio (peroxidisulfato de potasio), persulfato de sodio (peroxidisulfato de sodio) y persulfato de amonio (peroxidisulfato de amonio).

Son especialmente preferidos los compuestos que, en el sistema de disolventes, pueden formar peróxidos, tales como peróxido de sodio, peróxido de sodio diperoxohidrato, peróxido de sodio diperoxohidrato-hidrato, peróxido de sodio dihidrato, peróxido de sodio octahidrato, peróxido de litio, peróxido de litio monoperoxohidrato-trihidrato, peróxido de calcio, peróxido de estroncio, peróxido de bario, peróxido de magnesio, peróxido de zinc, hiperóxido de potasio, peróxido de potasio diperoxohidrato, peroxoborato de sodio tetrahidrato, peroxoborato de sodio trihidrato, peroxoborato de sodio monohidrato, peroxoborato de sodio anhidro, peroxoborato de potasio peroxohidrato, peroxoborato de magnesio, peroxoborato de calcio, peroxoborato de bario, peroxoborato de estroncio, peroxoborato de potasio, ácido peroxomonofosfórico, ácido peroxodifosfórico, peroxodifosfato de potasio, peroxodifosfato de amonio, peroxodifosfatos de potasio y amonio (sal doble), carbonato de sodio peroxohidrato, urea peroxohidrato, peróxido de oxalato de amonio, peróxido de bario peroxohidrato, peróxidos de hidrógeno y calcio, peróxido de calcio peroxohidrato, diperoxofosfato de trifosfato de amonio hidrato, fluoruro de potasio peroxohidrato, fluoruro de potasio triperoxohidrato, fluoruro de potasio diperoxohidrato, pirofosfato de sodio diperoxohidrato, pirofosfato de sodio diperoxohidrato octahidrato, acetato de potasio peroxohidrato, fosfato de sodio peroxohidrato y silicato de sodio peroxohidrato.

Se prefieren especialmente peróxido de hidrógeno, ácido perfórmico, ácido peracético, peróxido de benzoílo, peróxido de di-t-butilo, peróxido de dicumilo, peróxido de 2,4-dicloro-benzoílo, peróxido de decanoílo, peróxido de lauroílo, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de pineno, hidroperóxido de p-mentano, hidroperóxido de t-butilo, peróxido de acetil-acetona, peróxido de metil-etil-cetona, peróxido de ácido succínico, peroxidicarbonato de dicetilo, peroxiacetato de t-butilo, ácido t-butil-peroximaleico, peroxibenzoato de t-butilo y peróxido de acetil-ciclohexil-sulfonilo.

De manera preferida, como agentes iniciadores por radicales se emplean compuestos azoicos solubles en agua. Se prefieren especialmente unos agentes iniciadores azoicos tales como ®VAZO 52, ®VAZO 64 (AIBN), ®VAZO 67, ®VAZO 88, ®VAZO 68 de la entidad Dupont-Biesteritz, V-70 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetil-valeronitrilo), V-65 2,2'-azobis(2,4-dimetil-valeronitrilo), V-601 2,2'-azobis(2-metil-propionato) de dimetilo, V-59 2,2'-azobis(2-metil-butironitrilo), V-40, VF-096 1,1'-azobis(ciclohexano-1-carbonitrilo), V-30 1-[(ciano-1-metil-etil)azo]formamida, VAm-110 2,2'-azobis(N-butil-2-metil-propionamida), VAm-111 2,2'-azobis(N-ciclohexil-2-metil-propionamida), VA-046B disulfato de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano] dihidrato, VA-057 2,2'-azobis[N-(2-carboxi-etil)-2-metil-propionamida] tetrahidrato, VA-061 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano], VA-080 2,2'-azobis[2-metil-N-[1,1-bis(hidroxi-metil)-2-hidroxi-etil]propionamida], VA-085 2,2'-azobis[2-metil-N-[2-(1-hidroxi-butil)]propionamida], VA-086 2,2'-azobis[2-metil-N-(2-hidroxi-etil)-propionamida] de Wako Chemicals.

Además, se prefieren unos agentes iniciadores azoicos tales como 2-t-butil-azo-2-ciano-propano, azodiisobutirato de dimetilo, azodiisobutironitrilo, 2-t-butil-azo-1-ciano-ciclohexano, 1-t-amil-azo-1-ciano-ciclohexano. Además se prefieren unos alquil-percetales tales como 2,2-bis-(t-butil-peroxi)butano, 3,3-bis(t-butil-peroxi)butirato de etilo y 1,1-di-(t-butil-peroxi)ciclohexano.

De manera preferida, el agente iniciador por radicales se emplea en el disolvente antes mencionado. También se prefieren unas olefinas cíclicas tales como ciclopenteno, ciclohexeno, ciclohexenoles, ciclohexenonas, ciclohepteno, ciclohexenoles, cicloocteno, ciclooctenoles y/o ciclooctenonas.

De manera preferida, se emplean unas olefinas funcionalizadas, tales como isotiocianato de alilo, metacrilato de alilo, 2-alil-fenol, N-alil-tiourea, 2-(aliltio)-2-tiazolina, alil-trimetil-silano, acetato de alilo, acetoacetato de alilo, alcohol alílico, alil-amina, alil-benceno, cianuro de alilo, cianoacetato de alilo, alil-anisol, trans-2-pentenol, cis-2-pentenol, 1-penten-3-ol, 4-penten-1-ol, 4-penten-2-ol, trans-2-hexenal, trans-2-hexen-1-ol, cis-3-hexen-1-ol, 5-hexen-1-ol, estireno, α -metil-estireno, 4-metil-estireno, acetato de vinilo, 9-vinil-antraceno, 2-vinil-piridina, 4-vinil-piridina y/o 1-vinil-2-pirrolidona.

De manera preferida, la atmósfera, en el caso de la reacción con el ácido carboxílico insaturado en α,β , se compone en 50 a 99,9 % en peso de los componentes del disolvente y del ácido carboxílico insaturado en α,β , de manera preferida en 70 a 95 % en peso.

De manera preferida, la atmósfera, en el caso de la reacción con la olefina, se compone en 50 a 99,9 % en peso de los componentes del disolvente y de la olefina, de manera preferida en 70 a 95 % en peso.

De manera preferida, la atmósfera contiene unos componentes gaseosos, que no participan en la reacción. De manera preferida, en el caso de los componentes gaseosos se trata de oxígeno, nitrógeno, dióxido de carbono, gases nobles, hidrógeno y/o alcanos.

De manera preferida, la reacción se efectúa durante la adición del derivado de ácido carboxílico insaturado en α,β a

una presión de 1 a 50 bares, de manera preferida de 1 a 20 bares.

De manera preferida la solución de reacción, en el caso de la reacción del componente C con los componentes D o E, es sometida a una intensidad de mezclado, que corresponde a un número de Reynolds en rotación de 1 a 1.000.000, de manera preferida de 100 a 100.000.

Preferiblemente, se efectúa una intensa mezclado a fondo de la olefina, de los ácidos carboxílicos insaturados en α,β , del agente iniciador por radicales, del disolvente y del ácido hipofosforoso y/o de sus sales mediando una aportación de energía de 0,083 a 10 kW/m³, de manera preferida de 0,33 – 1,65 kW/m³.

Unos aparatos preferidos son recipientes con mecanismo agitador, cascadas de recipientes con mecanismo agitador, tubos de circulación, columnas de burbujas y lavadores.

La introducción de componentes olefínicos gaseosos se efectúa preferiblemente a través de unas boquillas (p.ej. de boquillas de tipo Venturi), agitadores de gaseo, agitadores de turbinas y/o agitadores de discos.

El invento se refiere también a la utilización del ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con carboxilo, pobre en halógenos, en su forma de las mezclas antes mencionadas, como agente ignífugo o respectivamente como una etapa intermedia para la producción de agentes ignífugos. El invento se refiere también a unos agentes ignífugos, que contienen unos ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxilo, pobres en halógenos, en forma de las mezclas antes mencionadas.

Unos aditivos preferidos para los agentes ignífugos estabilizados, conformes al invento, son unos agentes antioxidantes tales como aminas aromáticas, fenoles impedidos estéricamente (hidroxotolueno butilado (BHT)), tiobisfenol, polifenoles de más alto peso molecular, tetraquis(metilen[2,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-hidrocinamato])-metano (Irganox 1010), 3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-hidrocinamato de octadecilo (Irganox 1076), organofosfitos (fosfito de tris(nonilfenilo) (TNPP)), tioésteres (3,3'-tiodipropionato de diestearilo, 3,3'-tiodipropionato de di-tridecilo, 3,3'-tiodipropionato de dilaurilo), agentes desactivadores de metales (Irganox 1024), vitamina E (alfa-tocoferol), lactona, hidroxilamina.

Unos aditivos preferidos para los agentes ignífugos estabilizados, conformes al invento, son unos agentes antiestáticos, tales como ésteres de ácidos grasos (glicerol, ésteres de poli(etilenglicoles), ésteres de sorbitol), compuestos cuaternarios de amonio, aminas etoxiladas y alquil-sulfonatos.

Unos aditivos preferidos para los agentes ignífugos estabilizados, conformes al invento, son unos agentes de expansión tales como azodicarbonamida, p,p-oxi-bis-(bencenosulfonil-hidrazida) (OBSh), 5-fenil-tetrazol (5PT), p-toluenosulfonil-semicarbazida (TSSC), trihidrazina-triazina (THT).

Unos aditivos preferidos para los agentes ignífugos estabilizados, conformes al invento, son unos agentes ignífugos tales como trihidrato de aluminio, monóxido de antimonio, hidrocarburos aromáticos o cicloalifáticos bromados, fenoles, éteres, una cloroparafina, aductos de hexacloro-ciclopentadieno (Dechloran Plus, de Occidental Chemical Co), fósforo rojo, derivados de melamina, cianuratos de melamina, polifosfatos de amonio e hidróxido de magnesio.

Unos aditivos preferidos para los agentes ignífugos estabilizados, conformes al invento, son unos agentes estabilizadores frente al calor, tales como agentes estabilizadores de plomo (ftalato de plomo dibásico, estearato de plomo dibásico, silicato de plomo, sulfato de plomo monobásico y tribásico, carbonato de plomo dibásico, fosfito de plomo dibásico), sales mixtas de metales (sales de bario y cadmio, sales de bario y zinc y sales de calcio y zinc de ácido 2-etil-hexil-carboxílico, ácido esteárico (¿seárico?), ácido ricinoleico y/o ácido láurico o respectivamente fenoles sustituidos, agentes estabilizadores orgánicos de estaño (mercapturos de mono- y dialquil-estaño), (tioglicolatos), carboxilatos de dialquil-estaño (maleatos, lauratos, ésteres de estaño), agentes estabilizadores frente al calor secundarios (alquil-/aril-organofosfitos), compuestos epoxídicos de ácidos grasos insaturados y ésteres de ácidos grasos.

Unos aditivos preferidos para los agentes ignífugos estabilizados, conformes al invento, son unos agentes modificadores de la tenacidad a los golpes / agentes coadyuvantes de la elaboración tales como acrilatos, un terpolímero de acrilonitrilo, butadieno y estireno (ABS), un polietileno clorado (CPE), un terpolímero de etileno y propileno (EPT), un copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA), un terpolímero de metacrilato, butadieno y estireno (MBS).

Unos aditivos preferidos para los agentes ignífugos estabilizados, conformes al invento, son unos agentes de deslizamiento, tales como amidas de ácidos grasos (monoamidas de ácidos grasos, bis-amidas de ácidos grasos, amidas de ácido oleico, amidas de ácido erúrico, etilen-bis-amida de ácido esteárico (EBSA), etilen-bis-amida de ácido oleico (EBSA)), mezclas de ácidos grasos y de ésteres de ácidos grasos de C₁₆-C₁₈ (ácido graso de palma, ácido esteárico, ácido oleico), alcoholes de ácidos grasos (alcohol cetílico, alcohol estearílico), ceras (ceras de parafinas, ceras de polietilenos), estearatos de metales (estearato de calcio, estearato de zinc, estearato de

- 5 magnésio, estearato de bario, estearato de aluminio, estearato de cadmio y estearato de plomo). Unos aditivos preferidos para los agentes ignifugantes estabilizados, conformes al invento, son agentes fotoprotectores tales como agentes absorbentes de rayos UV (hidroxibenzofenonas sustituidas con alquilo p.ej. 2-hidroxi-4-alcóxi-benzofenonas, hidroxibenzotiazoles sustituidos con alquilo p.ej. 2-hidroxi-3,5-dialquil-benzotriazoles), agentes extintores de UV (dietil-ditiocarbamato de níquel y zinc), 2,2'-tiobis-(4-t-octil-fenolato) de n-butil-amina y níquel, níquel - éster monoetilico de ácido bis(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil)-fosfónico, agentes inhibidores de radicales (sebacato de (bis-(2,2',6,6'-tetrametil-4-piperidilo) (HALS)) y agentes descomponedores de hidroperóxidos (ditioposfatos).
- 10 Además, se prefieren agentes contra el goteo, agentes compatibilizadores, materiales de carga, sustancias reforzadoras, agentes para la formación de núcleos, agentes de nucleación, aditivos para la marcación con rayos láser, agentes estabilizadores frente a la hidrólisis, agentes prolongadores de las cadenas, pigmentos cromáticos, plastificantes y agentes de plastificación.
- 15 En particular, el invento se refiere a la utilización de los ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxilo conformes al invento como agentes ignifugantes o respectivamente como una etapa intermedia para la producción de agentes ignifugantes, para polímeros termoplásticos, tales como los de poliéster, poliestireno o poliamida, y para polímeros termoestables, tales como resinas de poliésteres insaturados, resinas epoxídicas, poliuretanos o acrilatos. Unos poliésteres adecuados se derivan de ácidos dicarboxílicos y dioles y/o de ácidos hidroxicarboxílicos o de las correspondientes lactonas.
- 20 De manera preferida, como componentes de ácidos dicarboxílicos o de sus ésteres se emplean ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido 5-sulfo-isoftálico, ácido 5-sulfo-propoxi-isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido difenil-p,p'-dicarboxílico, ácidos difenoxi-alcano-dicarboxílicos, ácido trans-hexahidrotereftálico, ácido adípico, ácido sebácico o ácido 1,2-ciclobutano-dicarboxílico. De manera especialmente preferida, se emplea el ácido tereftálico.
- 25 De manera especialmente preferida, se emplea el ácido tereftálico como el componente principal.
- 30 De manera preferida, la suma de los componentes concomitantes de ácidos dicarboxílicos es como máximo de 10 % en moles del componente total de ácido dicarboxílico.
- De manera preferida, el componente diólico se emplea en estado puro o como un componente concomitante para otro diol.
- 35 De manera preferida, como componentes diólicos se emplean etilenglicol, propano-1,3-diol, butano-1,3-diol y los homólogos superiores del butano-1,3-diol, 2,2-dimetil-propano-1,3-diol o 1,4-ciclohexano-dimetanol, de manera especialmente preferida etilenglicol. De manera preferida, como componente principal se emplea etilenglicol. De manera preferida, la suma de los componentes concomitantes diólicos es como máximo de 10 % en moles del componente diólico total.
- 40 Poliésteres adecuados son un poli(tereftalato de etileno), un poli(tereftalato de butileno) (Celanex 2500, Celanex 2002, de la entidad Celanese; Ultradur, de la entidad BASF), un poli(tereftalato de 1,4-dimetilol-ciclohexano), polihidroxibenzoatos, así como poli(éter-ésteres) de bloques, que se derivan de poliésteres con grupos hidroxilo situados en los extremos; además poliésteres modificados con policarbonatos o con MBS.
- 45 Unos poliésteres lineales sintéticos, que proporcionan una ignifugación permanente, se componen de unos componentes de ácidos dicarboxílicos, de unos componentes diólicos del ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con carboxilo, pobre en halógenos, conforme al invento, o del ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con carboxilo, que se prepara según el procedimiento conforme al invento, como unos miembros de las cadenas, que contienen fósforo. Los miembros de las cadenas, que contienen fósforo, constituyen de 2-20 % del componente de ácido dicarboxílico del poliéster. De manera preferida, el contenido resultante de fósforo en el poliéster es de 0,1-5 %, de manera preferida de 0,5-3 %.
- 50 De manera preferida, partiendo de los ácidos dicarboxílicos libres y de los dioles se esterifica en primer lugar directamente y luego se policondensa. De manera preferida, partiendo de unos ésteres de ácidos dicarboxílicos, en particular de ésteres dimetilicos, primeramente se transesterifica y luego se policondensa mediando utilización de los catalizadores usuales para ello.
- 55 De manera preferida, en el caso de la preparación de los poliésteres, junto a los catalizadores habituales se pueden añadir también aditivos usuales (agentes de reticulación, agentes de deslustramiento y agentes estabilizantes, agentes de nucleación, colorantes y materiales de carga, etc.).
- 60 De manera preferida, el ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con carboxilo, pobre en halógenos, conforme al invento, o el ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con carboxilo, preparado de acuerdo con el procedimiento conforme al invento, se añade antes de, durante, o poco antes del final de la policondensación.
- 65

De manera preferida, la esterificación tiene lugar a unas temperaturas de 100 - 300°C, de manera especialmente preferida de 150 - 250°C.

5 De manera preferida, la policondensación tiene lugar a unas presiones comprendidas entre 0,1 y 1,5 mbar y a unas temperaturas de 150 - 450°C, de manera especialmente preferida a 200 - 300°C.

Las masas de moldeo de poliésteres ignifugadas, producidas conforme al invento, se emplean de manera preferida en cuerpos moldeados de poliésteres.

10 Unos preferidos cuerpos moldeados de poliésteres son unos hilos, unas fibras, unas láminas y unos cuerpos moldeados, que, como componente de ácido dicarboxílico, contienen predominantemente ácido tereftálico y, como componente diólico, contienen predominantemente etilenglicol.

15 Un procedimiento preferido para la producción de hilos y fibras es la hilatura, el estiramiento y un tratamiento posterior. Unos procedimientos preferidos para la producción de láminas, son la extrusión, la compresión, y el moldeo por inyección.

20 De manera preferida, el contenido resultante de fósforo en los hilos y las fibras producidos a partir de los poliésteres ignifugados es de 0,1 - 18 %, de manera preferida de 0,5 - 15 %.

De manera preferida, el contenido resultante de fósforo en las láminas producidas a partir de los poliésteres ignifugados es de 0,2 - 15 %, de manera preferida de 0,9 - 12 %.

25 De manera preferida, los hilos de poliésteres ignifugados conforme al invento se pueden utilizar en hilos de un solo componente o también como uno de los componentes en hilos de dos componentes, conjuntamente con otros polímeros.

Unos poliestirenos adecuados son un poliestireno, un poli(p-metil-estireno) y/o un poli(alfa-metil-estireno).

30 De manera preferida, en el caso de los poliestirenos apropiados se trata también de unos copolímeros de estireno o alfa-metil-estireno con dienos o derivados acrílicos, tales como p.ej. copolímeros de estireno y butadieno, de estireno y acrilonitrilo, de estireno y metacrilato de alquilo, de estireno, butadieno y un acrilato o metacrilato de alquilo, de estireno y anhídrido de ácido maleico, de estireno, acrilonitrilo y acrilato de metilo; mezclas con alta tenacidad a los golpes a base de copolímeros de estireno y de otro polímero distinto, tal como p.ej. de un poli(acrilato), de un polímero de un dieno o de un terpolímero de etileno, propileno y un dieno; así como copolímeros de bloques del estireno, tales como p.ej. los de estireno - butadieno - estireno, los de estireno - isopreno - estireno, los de estireno - etileno/butileno - estireno o los de estireno - etileno/propileno - estireno.

40 De manera preferida, en el caso de los polímeros apropiados se trata también de copolímeros de injerto de estireno o alfa-metil-estireno, tal como p.ej. los de estireno sobre un polibutadieno, los de estireno sobre copolímeros de un polibutadieno y estireno o de un polibutadieno y acrilonitrilo, los de estireno y acrilonitrilo (o respectivamente metacrilonitrilo) sobre un polibutadieno; los de estireno, acrilonitrilo y metacrilato de metilo sobre un polibutadieno; los de estireno y anhídrido de ácido maleico sobre un polibutadieno; los de estireno, acrilonitrilo y anhídrido de ácido maleico o imida de ácido maleico sobre un polibutadieno; los de estireno e imida de ácido maleico sobre un polibutadieno, los de estireno y acrilatos de alquilo o respectivamente metacrilatos de alquilo sobre un polibutadieno, los de estireno y acrilonitrilo sobre terpolímeros de etileno, propileno y un dieno, los de estireno y acrilonitrilo sobre poli(acrilatos de alquilo) o poli(metacrilatos de alquilo), los de estireno y acrilonitrilo sobre copolímeros de acrilato y butadieno, así como sus mezclas, tal como son conocidas p.ej. en forma de los denominados polímeros de ABS, MBS, ASA o AES.

50 De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de unas poliamidas y copoliamidas, que se derivan de diaminas y ácidos dicarboxílicos y/o de ácidos aminocarboxílicos o de las correspondientes lactamas, tales como una poliamida 2,12, una poliamida 4 (un poli(ácido 4-amino-butírico), ®Nylon 4, de la entidad DuPont), una poliamida 4,6 (una poli(tetrametilen-adipamida), una poli-(tetrametilen-diamida de ácido adípico), ®Nylon 4/6, de la entidad DuPont), una poliamida 6 (una poli(caprolactama), un poli(ácido 6-amino-hexanoico), ®Nylon 6, de la entidad DuPont, ®Akulon K122, de la entidad DSM; ®Zytel 7301, de la entidad DuPont; ®Durethan B 29, de la entidad Bayer), una poliamida 6,6 (una poli-(N,N'-hexametilen-diamida de ácido adípico), ®Nylon 6/6, de la entidad DuPont, ®Zytel 101, de la entidad DuPont; ®Durethan A30, ®Durethan AKV, ®Durethan AM, de la entidad Bayer; ®Ultramid A3, de la entidad BASF), una poliamida 6,9 (una poli(hexametilen-nonanodiamida)), ®Nylon 6/9, de la entidad DuPont), una poliamida 6,10 (una poli(hexametilen-sebacamida), ®Nylon 6/10, de la entidad DuPont), una poliamida 6,12 (una poli (hexametilen-dodecanodiamida), ®Nylon 6/12, de la entidad DuPont), una poliamida 6,66 (una poli (hexametilen-adipamida-co-caprolactama), ®Nylon 6/66, de la entidad DuPont), una poliamida 7 (un poli(ácido 7-amino-heptanoico), ®Nylon 7, de la entidad DuPont), una poliamida 7,7 (una poli(heptametilen-pimelamida), ®Nylon 7,7, de la entidad DuPont), una poliamida 8 (un poli(ácido 8-amino-octanoico), ®Nylon 8, de la entidad DuPont), una poliamida 8,8 (una poli(octametilen-suberamida), ®Nylon 8,8, de la entidad DuPont), una poliamida 9 (un poli(ácido 9-amino-nonanoico), ®Nylon 9, de la entidad DuPont), una poliamida 9,9 (una poli(nonametilen-azelamida), ®Nylon

9,9, de la entidad DuPont), una poliamida 10 (un poli(ácido 10-amino-decanoico), ®Nylon 10, de la entidad DuPont), una poliamida 10,9 (una poli(decametilen-azelamida), ®Nylon 10,9, de la entidad DuPont), una poliamida 10,10 (una poli(decametilen-sebacamida), ®Nylon 10,10, de la entidad DuPont), una poliamida 11 (un poli(ácido 11-amino-undecanoico), ®Nylon 11, de la entidad DuPont), una poliamida 12 (una poli(lauril-lactama), ®Nylon 12, de la entidad DuPont, ®Grillamid L20, de la entidad Ems Chemie), poliamidas aromáticas que parten de m-xileno, una diamina y ácido adípico); poliamidas, preparadas a partir de hexametilendiamina y ácido iso- y/o tereftálico (poli(hexametilen-isoftalamida), poli(hexametilen-tereftalamida) y eventualmente con un elastómero como agente modificador, p.ej. una poli(2,4,4-trimetil-hexametilen-tereftalamida) o poli-(m-fenilen-isoftalamida). Unos copolímeros de bloques de las poliamidas precedentemente mencionadas con poliolefinas, copolímeros de olefinas, ionómeros o elastómeros combinados químicamente o injertados; o con poliéteres, tales como p.ej. con un poli(etilenglicol), poli(propilenglicol) o poli(tetrametilenglicol). Además, unas poliamidas o copoliamidas modificadas con un EPDM o ABS; así como unas poliamidas condensadas durante la elaboración ("sistemas de poliamidas RIM").

Los ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxilo, conformes al invento, se usan de manera preferida en unas masas de moldeo, que son utilizadas ulteriormente para la producción de cuerpos moldeados poliméricos. El procedimiento preferido para la producción de cuerpos moldeados poliméricos es el moldeo por inyección.

El invento es ilustrado mediante los siguientes Ejemplos de un modo no restrictivo.

20 **Ejemplo 1 (Comparación con el estado de la técnica)**

Según el estado de la técnica (V.K. Chajrullin, R. R. Shagidullin, Z. Obschei. Khim. 36 (1966), páginas 289-296), a partir de 470 g de etil-dicloro-fosfano, en la primera etapa se sintetizó el anhídrido cíclico del ácido 3-(etil-hidroxi-fosfinil)-propiónico (contenido de cloro 327 ppm). Mediante una rectificación realizada múltiples veces con una columna de cuerpos de relleno (anillos Raschig), el contenido de cloro se redujo a 152 ppm. Luego, el material destilado se hidrolizó con una mezcla de hielo y agua. El agua en exceso se separó por destilación y el ácido 3-(etil-hidroxi-fosfinil)-propiónico resultante se recristalizó en acetona. Se obtuvieron 220 g (37 % del rendimiento teórico) del ácido 3-(etil-hidroxi-fosfinil)-propiónico con un contenido de cloro de 120 ppm.

30 **Ejemplo 2**

636 g (6 moles) de hipofosfito de sodio monohidrato, disueltos en 860 g de agua, se dispusieron previamente en un reactor a presión (un autoclave de vidrio). A la presión normal se añadieron gota a gota en el transcurso de 2 h, a 65-80°C, a partir de diversas cargas previas, 432 g (6 moles) de ácido acrílico y 73,4 g de una solución al 7 % de peróxido de hidrógeno (2,5 % en moles referido al ácido acrílico). A continuación, a 80-105°C, a través de una válvula reductora de la presión ajustada a 3 bares, se introdujo etileno en el reactor hasta la saturación. Durante un período de tiempo de 6 h, mediando agitación constante (con una entrada de energía de 0,8 kW/m³), a una presión de etileno de 2,5-2,9 bares y a una temperatura de 80-105°C, se añadieron dosificadamente de manera uniforme 73,4 g de una solución al 7 % de peróxido de hidrógeno (2,5 % en moles referido al etileno).

Después de haber descomprimido, la solución acuosa se ajustó a carácter ácido con aproximadamente 5 g de ácido sulfúrico concentrado, y el agua se separó por destilación en vacío. El residuo se recogió en tetrahidrofurano y se extrajo. Las sales insolubles se separaron por filtración. El disolvente del material filtrado se separó por destilación en vacío y el residuo se recristalizó en acetona. Se obtuvieron 732 g (74 % del rendimiento teórico) del ácido 3-(etil-hidroxi-fosfinil)-propiónico como un material sólido incoloro. Contenido de cloro: < 0,1 ppm.

45 **Ejemplo 3**

Correspondientemente al Ejemplo 2, 636 g (6 moles) de hipofosfito de sodio monohidrato, disueltos en 860 g de agua, se mezclaron primeramente con 516 g (6 moles) de ácido crotonico, a 75-90°C, en presencia de 73,4 g de una solución al 7 % de peróxido de hidrógeno. La mezcla de reacción resultante se hizo reaccionar a continuación con etileno en presencia de 73,4 g de una solución al 7 % de peróxido de hidrógeno. Después de un correspondiente tratamiento, se obtuvieron 623 g (58 % del rendimiento teórico) del ácido 3-(etil-hidroxi-fosfinil)-butírico como un material sólido incoloro; contenido de cloro: < 0,1 ppm.

55 **Ejemplo 4**

Correspondientemente al Ejemplo 2, 636 g (6 moles) de hipofosfito de sodio monohidrato, disueltos en 860 g de agua, se mezclaron primeramente con 432 g (6 moles) de ácido acrílico, a 65-80°C, en presencia de 428 g de una solución al 5 % de peroxodisulfato de sodio (1,5 % en moles, referido al ácido acrílico). La mezcla de reacción resultante se hizo reaccionar a continuación con propileno en presencia de 428 g de una solución al 5 % de peroxodisulfato de sodio (1,5 % en moles, referido al propileno). Después de un correspondiente tratamiento, se obtuvieron 655 g (61 % del rendimiento teórico) del ácido 3-(propil-hidroxi-fosfinil)-propiónico como un material sólido incoloro; contenido de cloro: < 0,1 ppm.

60 **Ejemplo 5**

Una mezcla de 792 g de una solución acuosa al 50 % de ácido hipofosforoso (6 moles) y 300 g de ácido acético se dispuso previamente en un reactor a presión (un autoclave de vidrio). Después de haber calentado la mezcla de reacción a 115°C, a través de una válvula reductora de la presión ajustada a 3 bares, se introdujo butileno en el

reactor hasta la saturación. Durante un período de tiempo de 6 h, mediando agitación constante a una presión de butileno de 2,5-2,9 bares y a una temperatura de 125-145°C se añadieron dosificadamente de manera uniforme 51,6 g de una solución al 5 %, acidificada con ácido acético, de azoisobutironitrilo AIBN (0,26 % en moles referido al butileno). Después de haber descomprimido, a la presión normal, en el transcurso de 3 h y a 90-100°C, a partir de
 5 diversas cargas previas, se añadieron gota a gota 432 g (6 moles) de ácido acrílico y 51,6 g de una solución al 5 %, acidificada con ácido acético, de AIBN (0,26 % en moles, referido al ácido acrílico). Luego, el disolvente, que se componía de agua y ácido acético, se separó por destilación en vacío y el residuo se recristalizó en una mezcla de acetona y dioxano (3:1). Se obtuvieron 695 g (60 % del rendimiento teórico) del ácido 3-(butil-hidroxi-fosfinil)-propiónico como un material sólido incoloro; contenido de cloro: < 0,1 ppm.

Ejemplo 6

636 g (6 moles) de hipofosfito de sodio monohidrato, disueltos en 860 g de agua, se dispusieron previamente en un reactor a presión (un autoclave de vidrio). Después de haber calentado la mezcla de reacción a 100°C, a través de una válvula reductora de la presión ajustada a 3 bares, se introdujo etileno en el reactor hasta la saturación. Durante
 15 un período de tiempo de 4 h, mediando agitación constante a una presión de etileno de 2,5-2,9 bares y a una temperatura de 100-130°C, se añadieron dosificadamente de manera uniforme 428,4 g de una solución al 5 % de peroxodisulfato de sodio (1,5 % en moles referido al etileno). Después de haber descomprimido, a la presión normal, en el transcurso de 1 h y a 90-100°C, a partir de diversas cargas previas, se añadieron gota a gota 602 g (7 moles) de ácido metacrílico y 500 g de una solución al 5 % de peroxodisulfato de sodio (1,5 % en moles referido al ácido metacrílico).

Luego la solución acuosa se ajustó a carácter ácido con aproximadamente 5 g de ácido sulfúrico concentrado y el agua se separó por destilación en vacío. El residuo se recogió en tetrahidrofurano y se extrajo. Las sales insolubles se separaron por filtración. El disolvente del material filtrado se separó en vacío y el residuo se recristalizó en acetona. Se obtuvieron 591 g (55 % del rendimiento teórico) del ácido 3-(etil-hidroxi-fosfinil)-2-metil-propiónico como
 25 un material sólido incoloro; contenido de cloro: < 0,1 ppm.

Ejemplo 7

Correspondientemente al Ejemplo 6, 636 g (6 moles) de hipofosfito de sodio monohidrato, disueltos en 860 g de agua, se etilaron primeramente en presencia de 428 g de una solución al 5 % de peroxodisulfato de sodio (1,5 % en moles, referido al etileno) y luego se mezclaron con 700,8 g (7 moles) de ácido tíglico en presencia de 500 g de una solución al 5 % de peroxodisulfato de sodio (1,5 % en moles, referido al ácido tíglico). Después de un correspondiente tratamiento, se obtuvieron 579 g (50 % del rendimiento teórico) del ácido 3-(etil-hidroxi-fosfinil)-2-metil-butírico como un material sólido incoloro; contenido de cloro: < 0,1 ppm.

Ejemplo 8

636 g (6 moles) de hipofosfito de sodio monohidrato, disueltos en 860 g de agua, se dispusieron previamente en un reactor a presión (un autoclave de vidrio). Después de haber calentado la mezcla de reacción a 120°C, a través de una válvula reductora de la presión ajustada a 3 bares, se introdujo 1-hexeno en el reactor hasta la saturación.
 40 Durante un período de tiempo de 1 h, mediando agitación constante (con una entrada de energía de 1,1 kW/m³), a una presión de hexeno de 2,5-2,9 bares y a una temperatura de 120-140°C, se añadieron dosificadamente de manera uniforme 142,8 g de una solución al 5 % de peroxodisulfato de sodio (1,5 % en moles referido al 1-hexeno). Después de haber descomprimido, a la presión normal, en el transcurso de 2 h y a 90-100°C, a partir de diversas cargas previas, se añadieron gota a gota 432 g (6 moles) de ácido acrílico y 428 g de una solución al 5 % de peroxodisulfato de sodio (1,5 % en moles referido al ácido acrílico). Después de haber calentado la mezcla de reacción a 120°C, a través de una válvula reductora de la presión ajustada a 3 bares, se introdujo de nuevo 1-hexeno en el reactor hasta la saturación. Durante un período de tiempo de 6 h, mediando agitación constante, a una presión de hexeno de 2,5-2,9 bares y a una temperatura de 120-140°C, se añadieron dosificadamente de manera
 50 uniforme 428 g de una solución al 5 % de peroxodisulfato de sodio (1,5 % en moles referido al 1-hexeno).

Luego, la solución acuosa se ajustó a carácter ácido con aproximadamente 5 g de ácido sulfúrico concentrado y el agua se separó por destilación en vacío. El residuo se recogió en tetrahidrofurano y se extrajo. Las sales insolubles se separaron por filtración. El disolvente del material filtrado se separó en vacío y el residuo se recristalizó en una mezcla de alcohol amílico y acetona (2:1). Se obtuvieron 769 g (60 % del rendimiento teórico) del ácido 3-(hexil-hidroxi-fosfinil)-propiónico como un material sólido incoloro; contenido de cloro: < 0,1 ppm.

Ejemplo 9

Análogamente al Ejemplo 8, 636 g (6 moles) de hipofosfito de sodio monohidrato y 15 g de ácido sulfúrico concentrado se disolvieron en 860 g de agua. La mezcla se hizo reaccionar con propileno primeramente en el transcurso de 2 h, en presencia de 214 g de una solución al 5 % de peroxodisulfato de sodio (1,5 % en moles referido al propileno). Luego, se mezcló con 516,5 g (6 moles) del éster metílico de ácido acrílico en presencia de 428 g de una solución al 5 % de peroxodisulfato de sodio (1,5 % en moles referido al éster metílico de ácido acrílico), antes de añadir de nuevo propileno en presencia de 214 g de una solución al 5 % de peroxodisulfato de sodio.

La solución acuosa resultante se ajustó a carácter ácido con aproximadamente 5 g de ácido sulfúrico concentrado y el agua se separó por destilación en vacío. El residuo se recogió en tetrahidrofurano y se extrajo. Las sales

insolubles se separaron por filtración y el disolvente del material filtrado se separó en vacío. Para realizar la hidrólisis del éster, el residuo se calentó a 150°C, antes de que en el transcurso de 3 h se añadiesen gota a gota 450 g (25 moles) de agua. A continuación, el agua y los componentes volátiles se separaron por destilación en vacío y el residuo se recristalizó en una mezcla de acetona y dioxano (4:1). Se obtuvieron 634 g (59 % del rendimiento teórico) del ácido 3-(propil-hidroxi-fosfinil)-propiónico como un material sólido incoloro; contenido de cloro: < 0,1 ppm.

Ejemplo 10

636 g (6 moles) de hipofosfito de sodio monohidrato, disueltos en 860 g de agua, se dispusieron previamente en un reactor a presión (un autoclave de vidrio). Después de haber calentado la mezcla de reacción a 100°C, a través de una válvula reductora de la presión ajustada a 3 bares, se introdujo etileno en el reactor hasta la saturación. Durante un período de tiempo de 4 h, mediando agitación constante a una presión de etileno de 2,5-2,9 bares y a una temperatura de 100-130°C, se añadieron dosificadamente de manera uniforme 428,4 g de una solución al 5 % de peroxodisulfato de sodio (1,5 % en moles referido al etileno). Después de haber descomprimido, a la presión normal, en el transcurso de 1 h y a 90-100°C, a partir de diversas cargas previas, se añadieron gota a gota 216 g (3 moles) de ácido acrílico y 214,2 g de una solución al 5 % de peroxodisulfato de sodio (1,5 % en moles referido al ácido acrílico).

Las dos etapas se repitieron a las correspondientes temperaturas, ajustando de nuevo una presión de etileno de 2,5-2,9 bares, y añadiendo dosificadamente durante 2 h a continuación 214,2 g de una solución al 5 % de peroxodisulfato de sodio. Después de esto, la mezcla de reacción se mezcló de nuevo con 216 g (3 moles) de ácido acrílico en presencia de 214,2 g de una solución al 5 % de peroxodisulfato de sodio.

Luego la solución acuosa se ajustó a carácter ácido con aproximadamente 5 g de ácido sulfúrico concentrado y el agua se separó por destilación en vacío. El residuo se recogió en tetrahidrofurano y se extrajo. Las sales insolubles se separaron por filtración. El disolvente del material filtrado se separó en vacío y el residuo se recristalizó en acetona. Se obtuvieron 752 g (76 % del rendimiento teórico) del ácido 3-(etil-hidroxi-fosfinil)-propiónico como un material sólido incoloro; contenido de cloro: < 0,1 ppm.

Ejemplo 11

636 g (6 moles) de hipofosfito de sodio monohidrato y 15 g de ácido sulfúrico concentrado, disueltos en 860 g de agua, se dispusieron previamente en un reactor a presión (un autoclave de vidrio). A la presión normal se añadieron gota a gota en el transcurso de 1 h, a 75-90°C, a partir de diversas cargas previas, 216 g (3 moles) de ácido acrílico y 36,5 g de una solución al 7 % de peróxido de hidrógeno (2,5 % en moles referido al ácido acrílico). A continuación, a 80-105°C, a través de una válvula reductora de la presión ajustada a 3 bares, se introdujo etileno en el reactor hasta la saturación. Durante un período de tiempo de 4 h, mediando agitación constante, a una presión de etileno de 2,5-2,9 bares y a una temperatura de 80-105°C, se añadieron dosificadamente de manera uniforme 73 g de una solución al 7 % de peróxido de hidrógeno (2,5 % en moles referido al etileno). Después de haber descomprimido, de nuevo en el transcurso de 1 h y a 75-90°C, desde diversas cargas previas, se añadieron gota a gota 216 g (3 moles) de ácido acrílico y 36,5 g de una solución al 7 % de peróxido de hidrógeno (2,5 % en moles, referido al ácido acrílico). Luego, el agua se separó por destilación en vacío. El residuo se recogió en tetrahidrofurano y se extrajo. Las sales insolubles se separaron por filtración. El disolvente del material filtrado se separó en vacío y el residuo se recristalizó en acetona. Se obtuvieron 772 g (78 % del rendimiento teórico) del ácido 3-(etil-hidroxi-fosfinil)-propiónico como un material sólido incoloro; contenido de cloro: < 0,1 ppm.

Ejemplo 12

Una mezcla de 792 g de una solución acuosa al 50 % de ácido hipofosforoso (6 moles) y 300 g de ácido acético se dispuso previamente en un reactor a presión (un autoclave de vidrio). Después de haber calentado la mezcla de reacción a 115°C, a través de una válvula reductora de la presión ajustada a 3 bares, se introdujo etileno en el reactor hasta la saturación. Durante un período de tiempo de 2 h, mediando agitación constante a una presión de etileno de 2,5-2,9 bares y a una temperatura de 120-140°C, se añadieron dosificadamente de manera uniforme 49,3 g de una solución al 5 %, acidificada con ácido acético, de azoisobutironitrilo AIBN (0,5 % en moles referido al etileno). Después de haber descomprimido, a la presión normal, en el transcurso de 1 h y a 90-110°C, a partir de diversas cargas previas, se añadieron gota a gota 258,3 g (3 moles) del éster metílico de ácido acrílico y 49,3 g de una solución al 5 %, acidificada con ácido acético, de AIBN (0,5 % en moles referido al éster metílico de ácido acrílico).

De una manera alternante, se añadieron dosificadamente de manera correspondiente las siguientes cantidades: en presencia de etileno 29,6 g de una solución al 5 %, acidificada con ácido acético, de AIBN, 155 g del éster metílico de ácido acrílico y 29,6 g de una solución al 5 %, acidificada con ácido acético, de AIBN, en presencia de etileno 19,7 g de una solución al 5 %, acidificada con ácido acético, de AIBN, 103,3 g del éster metílico de ácido acrílico y 19,7 g de una solución al 5 %, acidificada con ácido acético, de AIBN, en presencia de etileno 29,6 g de una solución al 5 %, acidificada con ácido acético, de AIBN.

Luego, el disolvente, que se componía de agua y ácido acético, se separó por destilación en vacío. Para realizar la hidrólisis del éster, el residuo se calentó a 150°C, antes de añadir gota a gota, en el transcurso de 3 h, 450 g (25 moles) de agua. A continuación, el agua se separó por destilación en vacío y el residuo se recristalizó en acetona.

Se obtuvieron 743 g (75 % del rendimiento teórico) de ácido 3-(etil-hidroxi-fosfinil)-propiónico como un material sólido incoloro; contenido de cloro: < 0,1 ppm.

Ejemplo 13

1. Etilación

636 g (6 moles) de hipofosfito de sodio monohidrato, disueltos en 860 g de agua, se dispusieron previamente en un reactor a presión (un autoclave de vidrio). Después de haber calentado la mezcla de reacción a 100°C, a través de una válvula reductora de la presión ajustada a 3 bares, se introdujo etileno en el reactor hasta la saturación. Durante un período de tiempo de 4 h, mediando agitación constante, a una presión de etileno de 2,5-2,9 bares y a una temperatura de 100-130°C, se añadieron dosificadamente de manera uniforme 428,4 g de una solución al 5 % de peroxodisulfato de sodio (1,5 % en moles referido al etileno).

2. Esterificación

La solución acuosa de reacción se ajustó a carácter ácido con aproximadamente 5 g de ácido sulfúrico concentrado, y el agua se separó por destilación en vacío. El residuo se recogió en 700 g de butanol y se extrajo. Las sales insolubles se separaron por filtración. El material filtrado se mezcló con otros 1.530 g de butanol y se calentó a la presión normal en las condiciones del aparato separador de agua. Después de haber terminado la esterificación, el butanol se separó en vacío y el residuo se destiló en vacío a través de una columna de Vigreux. Se obtuvieron 586 g (65 % del rendimiento teórico) del éster n-butílico de ácido etano-fosfonoso como un líquido incoloro.

3. Adición de ácido acrílico

En un matraz de cinco bocas con una capacidad de 1 l, equipado con un termómetro, un refrigerante de reflujo, un agitador intensivo y un embudo de goteo, se dispusieron previamente 450 g (3 moles) del éster n-butílico de ácido etano-fosfonoso, obtenido según los procedimientos antes descritos, y 385 g (3 moles) del éster n-butílico de ácido acrílico. Mediando agitación, se añadieron gota a gota 15 ml de butilato de sodio (al 30 %) a una velocidad tal que se ajustase una temperatura de reacción de como máximo 120°C. A continuación, se calentó todavía durante 20 min a 80°C mediando agitación. El producto bruto obtenido de esta manera se destiló en vacío. Se obtuvieron 751 g (90 % del rendimiento teórico) del éster butílico de ácido 3-(etil-n-butoxi-fosfinil)-propiónico como un líquido incoloro.

4. Hidrólisis:

556 g (2 moles) del éster butílico de ácido 3-(etil-n-butoxi-fosfinil)-propiónico obtenido se dispusieron previamente en un matraz de cinco bocas con una capacidad de 1 l, equipado con un termómetro, un refrigerante de reflujo, un agitador intensivo y un embudo de goteo. A 160°C se añadieron dosificadamente, en el transcurso de 4 h, 500 ml de agua, y se separó por destilación una mezcla de butanol y agua. (El butanol separado por destilación se utilizó de nuevo para la esterificación del ácido etil-fosfonoso). El residuo sólido se recristalizó en acetona. Se obtuvieron 305 g (92 % del rendimiento teórico) del ácido 3-(etil-hidroxi-fosfinil)-propiónico como un material sólido incoloro; contenido de cloro: < 0,1 ppm.

Ejemplo 14

792 g de una solución acuosa al 50 % de ácido hipofosfórico (6 moles) se mezclaron con 261 g (4,5 moles) de acetona y 588 g (3 moles) de ácido sulfúrico al 50 % y la mezcla de reacción se calentó bajo reflujo durante 8 h. Después de haberse enfriado, la mezcla de reacción se neutralizó con una solución de hidróxido de sodio mediando enfriamiento con hielo, y el disolvente se separó por destilación en vacío. El residuo se recogió con etanol y las sales insolubles se separaron por filtración. El disolvente del material filtrado se separó por destilación en vacío. Se obtuvieron 677 g (91 % del rendimiento teórico) de un 1-hidroxi-1-metil-etil-fosfinato.

Ejemplo 15

744 g (6 moles) de un 1-hidroxi-1-metil-etil-fosfinato, disueltos en 840 ml de agua, se dispusieron previamente, antes de que, en el transcurso de 2,5 h, a 95-100°C, a partir de diversas cargas previas, se añadiesen gota a gota 432 g (6 moles) de ácido acrílico y 428 g de una solución al 5 % de peroxodisulfato de sodio (1,5 % moles, referido al ácido acrílico). A continuación, el agua se separó por destilación en vacío. La acetona se separó termolíticamente en vacío a 120-160°C y se recogió en una trampa frigorífica. El producto que se encontraba en el colector de colas, se recogió en 800 ml de agua. En un reactor a presión la mezcla de reacción se calentó a 115°C y luego, a través de una válvula reductora de la presión ajustada a 3 bares, se introdujo etileno en el reactor hasta la saturación. Durante un período de tiempo de 5 h, mediando agitación constante a una presión de etileno de 2,5-2,9 bares y a una temperatura de 100-115°C, se añadieron dosificadamente de manera uniforme 428 g de una solución al 5 % de peroxodisulfato de sodio (1,5 % en moles referido al etileno).

Luego la solución acuosa se ajustó a carácter ácido con aproximadamente 5 g de ácido sulfúrico concentrado y el agua se separó por destilación en vacío. El residuo se recogió en tetrahidrofurano y se extrajo. Las sales insolubles se separaron por filtración. El disolvente del material filtrado se separó en vacío y el residuo se recristalizó en acetona. Se obtuvieron 717 g (72 % del rendimiento teórico) del ácido 3-(etil-hidroxi-fosfinil)-propiónico como un material sólido incoloro; contenido de cloro: < 0,1 ppm.

Ejemplo 16 (Ensayo de corrosión con el producto del Ejemplo 1)

5 El anhídrido cíclico del ácido 3-(etil-hidroxi-fosfinil)-propiónico, obtenido en el Ejemplo 1 antes de la destilación, se hidrolizó con una mezcla de hielo y agua. El agua se separó por destilación y el residuo se mezcló con glicol en la relación de 1:2 partes. El ensayo de inmersión total estableció con un acero 1,4571 a 230°C un desgaste por corrosión de 0,34 mm/a.

Ejemplo 17 (Ensayo de corrosión con el producto del Ejemplo 2)

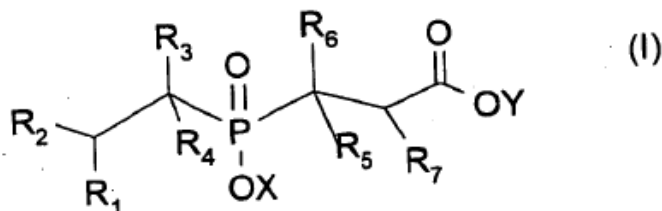
10 El ácido 3-(etil-hidroxi-fosfinil)-propiónico obtenido a partir del Ejemplo 2 se mezcló con glicol en la relación de 1:2 partes. El ensayo de inmersión total estableció con un acero 1,4571 a 230°C un desgaste por corrosión de < 0,01 mm/a.

Esta tasa de corrosión es considerablemente más ventajosa que en el Ejemplo 16. El ensayo de corrosión proporciona una declaración acerca de la compatibilidad del agente ignífugo al realizar la elaboración de agentes ignífugos, de masas de moldeo poliméricas ignífugas y/o de cuerpos moldeados poliméricos ignífugados.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de unas mezclas de ácidos dialquil-fosfínicos y de otros componentes, que contienen

5 A) de 98 a 100 % en peso de unos ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxilo de la fórmula (I)



en la que R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 son iguales o diferentes y significan, independientemente unos de otros, H, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo y/o fenilo

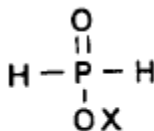
X , Y son iguales o diferentes y significan independientemente uno de otro H, Li, Na, K o NH_4 ,

10 y

B) de 0 a 2 % en peso de unos halógenos,

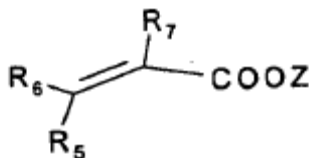
siendo siempre de 100 % en peso la suma de los componentes,

caracterizado porque el ácido hipofosforoso o una de sus sales (componente C) de la fórmula II



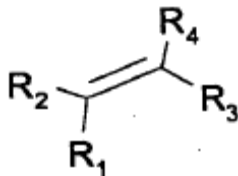
II

15 en la que X significa H, Na, K ó NH_4 se hace reaccionar, en presencia de un agente iniciador por radicales, con un derivado de un ácido carboxílico insaturado en α,β (componente D) de la fórmula III



III

20 en la que R_5 , R_6 , R_7 tienen los mismos significados que en la fórmula I y Z significa H, alquilo de C_{1-18} o arilo de C_{6-18} o representa Y ; y con una olefina (componente E) de la fórmula IV



IV

en la que R_1 , R_2 , R_3 , R_4 tienen los mismos significados que en la fórmula I, realizándose que los componentes D y E no se añaden dosificadamente al mismo tiempo sino en cada caso por separado (uno tras de otro o consecutivamente).

25 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 son iguales o diferentes y significan, independientemente unos de otros, H, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo y/o fenilo.

30 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque X significa H y Z significa H, metilo,

etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo, hidroxietilo o hidroxipropilo.

4. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado porque en una etapa 1, el componente C se hace reaccionar, en presencia de un agente iniciador por radicales, con el componente E para formar un ácido alquil-fosfonoso, y en una etapa 2, la solución de reacción resultante se esterifica con un alcohol, y el éster de ácido fosfonoso, que resulta en este caso, se separa por destilación, y luego en una etapa 3, en presencia de un agente iniciador por radicales o de un agente iniciador de carácter básico, se hace reaccionar con el componente D, siendo hidrolizada a continuación la solución de reacción resultante en una etapa 4 mediando una catálisis en condiciones ácidas, con el fin de obtener así el componente A (el ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con carboxilo).

5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado porque, en la etapa 2, el ácido alquil-fosfonoso se esterifica directamente con un alcohol lineal o ramificado de la fórmula general M-OH, realizándose que M representa un radical alquilo lineal o ramificado con 1 hasta 10 átomos de carbono.

6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque en el caso del alcohol se trata de n-butanol, iso-butanol o etil-hexanol.

7. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 4 hasta 6, caracterizado porque en el caso del componente C se trata de la sal de amonio o de sodio del ácido hipofosforoso.

8. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 7, caracterizado porque en el caso del agente iniciador se trata de unos compuestos que forman peróxidos y/o de unos compuestos peroxídicos tales como peróxido de hidrógeno, peróxido de sodio, peróxido de litio, persulfato de potasio, persulfato de sodio, persulfato de amonio, peroxodisulfato de sodio, peroxoborato de potasio, ácido peracético, peróxido de benzoilo, peróxido de di-butilo y/o ácido peroxodisulfúrico, y/o se trata de unos compuestos azoicos tales como azodiisobutironitrilo, dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-amidino-propano) y/o dihidrocloruro de 2,2'-azobis(N,N'-dimetilen-isobutiramidina).

9. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 8, caracterizado porque en el caso de los ácidos carboxílicos insaturados en α,β se trata de ácido acrílico, éster metílico de ácido acrílico, éster etílico de ácido acrílico, ácido metacrílico, éster hidroxietílico de ácido acrílico, ácido crotónico, éster etílico de ácido crotónico, ácido tíglico (ácido trans 2,3-dimetil-acrílico), ácido (trans)-2-pentenoico, ácido furano-2-carboxílico y/o ácido tiofeno-2-carboxílico.

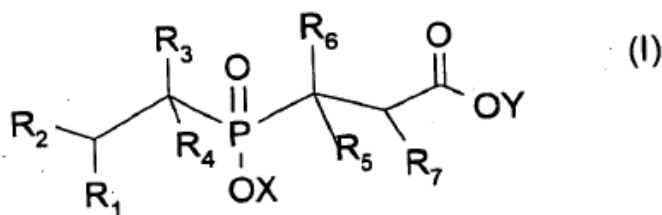
10. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 9, caracterizado porque en el caso de la olefina se trata de etileno, propileno, n-buteno y/o i-buteno o de unas mezclas arbitrarias de éstos, de 1-hexeno, 1-hepteno y/o 1-octeno; de alcohol alílico, alil-amina, alil-benceno, alil-anisol, estireno, α -metil-estireno, 4-metil-estireno y/o acetato de vinilo.

11. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 10, caracterizado porque la reacción del componente C con los componentes D y/o E se efectúa a una temperatura de 50 hasta 150°C.

12. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 11, caracterizado porque en el caso del ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con carboxilo se trata de ácido 3-(etil-hidroxi-fosfinil)-propiónico, ácido 3-(propil-hidroxi-fosfinil)-propiónico, ácido 3-(etil-hidroxi-fosfinil)-butírico, ácido 3-(etil-hidroxi-fosfinil)-2-metil-propiónico, ácido 3-(butil-hidroxi-fosfinil)-propiónico, ácido 3-(propil-hidroxi-fosfinil)-butírico, ácido 3-(butil-hidroxi-fosfinil)-butírico, ácido 3-(etil-hidroxi-fosfinil)-pentanoico, ácido 3-(propil-hidroxi-fosfinil)-pentanoico, ácido 3-(butil-hidroxi-fosfinil)-pentanoico, ácido 3-(propil-hidroxi-fosfinil)-2-metil-propiónico, ácido 3-(butil-hidroxi-fosfinil)-2-metil-propiónico, ácido 3-(etil-hidroxi-fosfinil)-2-metil-butírico, ácido 3-(propil-hidroxi-fosfinil)-2-metil-butírico y/o ácido 3-(butil-hidroxi-fosfinil)-2-metil-butírico.

13. Procedimiento para la preparación de las mezclas de ácidos dialquil-fosfínicos y de otros componentes, que contienen

A) de 98 a 100 % en peso de los ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxilo de la fórmula (I)



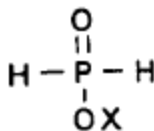
55 en la que R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 son iguales o diferentes y significan, independientemente unos de otros, H, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo y/o fenilo

X, Y son iguales o diferentes y significan, independientemente uno de otro, H, Li, Na, K o NH₄,

y B) de 0 a 2 % en peso de los halógenos,

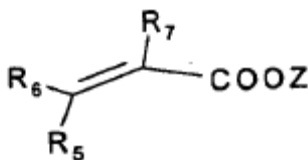
siendo siempre de 100 % en peso la suma de los componentes, caracterizado porque el ácido hipofosforoso o una de sus sales (componente C) de la fórmula II

5



II

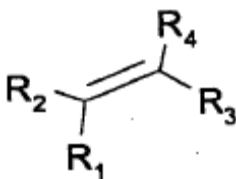
en la que X significa H, Na, K ó NH₄ se hace reaccionar, en una etapa 1, con acetona para formar un 1-hidroxi-1-dialquil-fosfinato, en una etapa 2, este 1-hidroxi-1-dialquil-fosfinato se hace reaccionar, en presencia de un agente iniciador por radicales, con un derivado de un ácido carboxílico insaturado en α,β (componente D) de la fórmula III



III

10

en la que R₅, R₆, R₇ tienen los mismos significados que en la fórmula I y Z significa H, alquilo de C₁₋₁₈ o arilo de C₆₋₁₈ o representa Y, luego en una etapa 3, se separa la acetona y en una etapa 4, la mezcla de reacción resultante se hace reaccionar, en presencia de un agente iniciador por radicales, con una olefina (componente E) de la fórmula IV

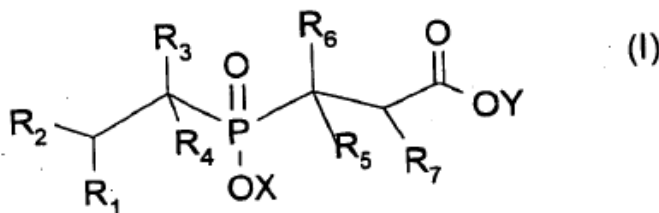


IV

15 en la que R₁, R₂, R₃, R₄ tienen los mismos significados que en la fórmula I.

14. Procedimiento para la preparación de las mezclas de ácidos dialquil-fosfínicos y de otros componentes, que contienen

A) de 98 a 100 % en peso de los ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxilo de la fórmula (I)



20

en la que R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ son iguales o diferentes y significan, independientemente unos de otros, H, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo y/o fenilo

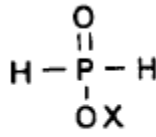
X, Y son iguales o diferentes y significan independientemente uno de otro H, Li, Na, K o NH₄,

y

25 B) de 0 a 2 % en peso de los halógenos,

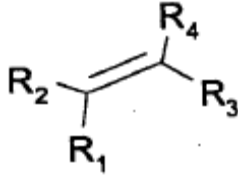
siendo siempre de 100 % en peso la suma de los componentes,

caracterizado porque el ácido hipofosforoso o una de sus sales (componente C) de la fórmula II



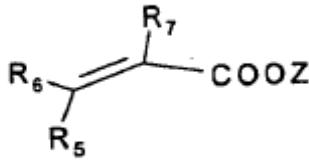
II

en la que **X** significa H, Na, K ó NH₄ se hace reaccionar, en una etapa 1, con acetona para formar un 1-hidroxi-1-metil-etil-fosfinato, en una etapa 2 este 1-hidroxi-1-metil-etil-fosfinato se hace reaccionar en presencia de un agente iniciador por radicales con una olefina (componente E) de la fórmula IV



IV

5 en la que **R₁**, **R₂**, **R₃**, **R₄** tienen los mismos significados que en la fórmula I, luego en una etapa 3, se separa la acetona, y en una etapa 4, la mezcla de reacción resultante se hace reaccionar en presencia de un agente iniciador por radicales con un derivado de un ácido carboxílico insaturado en α,β (componente D) de la fórmula III,



III

10 en la que **R₅**, **R₆**, **R₇** tienen los mismos significados que en la fórmula I y **Z** significa H, alquilo de C₁₋₁₈ o arilo de C₆₋₁₈ o representa **Y**.