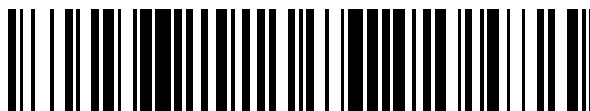


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 431 365**

51 Int. Cl.:

**C07F 9/30** (2006.01)

**C07F 9/48** (2006.01)

**C08K 5/53** (2006.01)

**C09K 21/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.10.2009 E 09778838 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2013 EP 2373669**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de ácidos, ésteres y sales dialquilfosfínicos mono-carboxi-funcionalizados por medio de vinil-éter y su uso**

30 Prioridad:

**04.12.2008 DE 102008060535**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**26.11.2013**

73 Titular/es:

**CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED (100.0%)  
Citco Building Wickhams Cay P.O. Box 662  
Road Town, Tortola , VG**

72 Inventor/es:

**HILL, MICHAEL;  
DIETZ, MATHIAS;  
KRAUSE, WERNER y  
SICKEN, MARTIN**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 431 365 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

Procedimiento para la preparación de ácidos, ésteres y sales dialquifosfínicos mono-carboxi-funcionalizados por medio de vinil-éter y su uso

5 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de ácidos, ésteres y sales dialquifosfínicos mono-carboxi-funcionalizados por medio de vinil-éter y a su uso.

10 Ácidos dialquifosfínicos son objeto de diferentes tratados, así J.L. Montchamp describe en Journal of Organometallic Chemistry, tomo 690, N° 10, 16.05.2005, páginas 2388 - 2406 la síntesis de derivados de ácido fosfínico partiendo de compuestos hipofosforosos. En este caso, olefinas con al menos 8 átomos de C se añaden – de forma catalizada por paladio – en un sistema líquido al compuesto hipofosforoso.

15 Similarmente, según S. Depréle et al., J. Am. Chem. Soc., tomo 124, N° 32, 01.01.2002, página 9387, se hace reaccionar ácido hipofosforoso en forma acuosa con olefinas que presentan al menos 8 átomos de C o con alquinos que asimismo presentan al menos 8 átomos de C para dar los correspondientes compuestos P que entonces contienen asimismo al menos 8 átomos de C.

20 En Tetrahedron Lett., tomo 48, N° 33, 19.07.2007, páginas 5755 - 5759 (Bravo-Altamirano et al.) se describe la preparación, catalizada por paladio, de ácidos fosfínicos con contenido en grupos alilo, en la que alquinos o bien alquenos con más de 7 átomos de C se hacen reaccionar con ácido fosforoso.

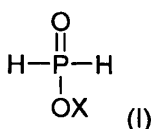
25 La reacción de exclusivamente ácido hipofosforoso en forma líquida con compuestos de carbono, que presentan al menos 8 átomos de C y contienen un enlace C=C o C≡C, es descrita por S. Depréle et al., en Org. Lett., tomo 6, N° 21, 01.01.2004, páginas 3805-3808. Se obtienen compuestos P que presentan un grupo alquilo con al menos 8 átomos de C.

30 P. Ribière et al., J. Org. Chem., tomo 70, N° 10, 01.01.2005, páginas 4064 – 4072, describen la hidrofosforilación, catalizada por níquel, de ácidos fosfínicos con diferentes olefinas, en particular con 1-octeno, así como la síntesis de alqueniil-H-fosfinatos que presentan un enlace C=C.

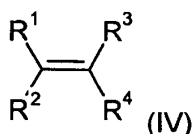
35 Pudovik et al. en Zhurnal Obshchei Khimii, tomo 33, N° 9 (1963), páginas 2824-2827 (accesible a través de la base de datos Beilstein) describen la reacción de vinil-n-butiléter con el éster etílico del ácido etilfosforoso para dar el correspondiente éster del ácido dialquifosfínico.

40 Hasta la fecha faltan procedimientos para la preparación de ácidos, ésteres y sales dialquifosfínicos mono-carboxi-funcionalizados, que sean rentables y accesibles a gran escala y que, en particular, posibiliten un elevado rendimiento espacio/tiempo. También faltan procedimientos que, sin compuestos halogenados perturbadores como eductos, sean lo suficientemente eficaces, y de aquellos en los que los productos finales se puedan obtener o bien aislar fácilmente o también puedan ser preparados de manera preestablecida y deseada, también bajo condiciones de reacción establecidas (tales como, por ejemplo, una transesterificación).

45 Este problema se resuelve mediante un procedimiento para la preparación de ácidos, ésteres y sales dialquifosfínicos mono-carboxi-funcionalizados, caracterizado por que a) se hace reaccionar una fuente de ácido fosfínico (I)

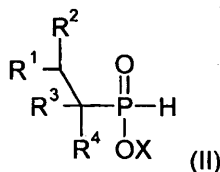


con olefinas (IV)

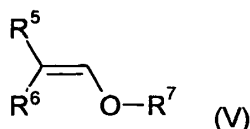


en presencia de un catalizador A para dar un ácido alquifosfonoso, su sal o éster (II)

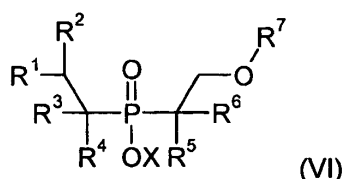
50



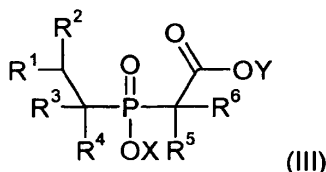
b) el ácido alquilfosfonoso, su sal o éster (II), así resultante, se hace reaccionar con un vinil-éter (V)



5 en presencia de un catalizador B y de una base, para dar el derivado de ácido dialquilfosfínico (VI) mono-funcionalizado y



c) el derivado del ácido dialquilfosfínico (VI) mono-funcionalizado se hace reaccionar con un agente oxidante o con un agente oxidante y agua o en presencia de un catalizador C con oxígeno y agua para dar el derivado del ácido dialquilfosfínico (III) mono-carboxi-funcionalizado



10 o el ácido alquilfosfonoso, su sal o éster (II), obtenido según la etapa a), y/o el ácido dialquilfosfínico mono-funcionalizado, su sal o éster (VI), obtenido según la etapa b) y/o el ácido dialquilfosfínico mono-carboxi-funcionalizado, su sal o éster (III), obtenido según la etapa c), y/o la disolución de reacción en cada caso resultante de los mismos se esterifica con un óxido de alquileo o un alcohol M-OH y/o M'-OH, y el éster del ácido alquilfosfonoso (II), éster del ácido dialquilfosfínico (VI) mono-funcionalizado y/o éster del ácido dialquilfosfínico (III) mono-carboxi-funcionalizado en cada caso resultante, se somete a las otras etapas b) o c) de reacción, en donde R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> son iguales o diferentes, e independientemente uno de otro significan H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, aralquilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, alquil C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-arilo, CN, CHO, OC(O)CH<sub>2</sub>CN, CH(OH)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>3</sub>, 9-antraceno, 2-pirrolidona, (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>OH, (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>NH<sub>2</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>NCS, (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>NC(S)NH<sub>2</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>SH, (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>S-2-tiazolina, (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>SiMe<sub>3</sub>, C(O)R<sup>8</sup>, CH=CHR<sup>8</sup> y/o CH=CH-C(O)R<sup>8</sup>, y en donde los grupos arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, aralquilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> y alquil C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-arilo pueden estar sustituidos con C(O)CH<sub>3</sub>, OH, CH<sub>2</sub>OH, NH<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, OCH<sub>3</sub>, SH y/u OC(O)CH<sub>3</sub>, y en donde R<sup>8</sup> representa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> o arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> y m significa un número entero de 0 a 10, y X e Y son iguales o diferentes e, independientemente uno de otro, representan H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, aralquilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, alquil C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-arilo, (CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>OH, CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>OH, (CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>H, (CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>-CH(OH)-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>H, (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O)<sub>k</sub>H, (CH<sub>2</sub>-C[CH<sub>3</sub>]HO)<sub>k</sub>H, (CH<sub>2</sub>-C[CH<sub>3</sub>]HO)<sub>k</sub>(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O)<sub>k</sub>H, (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O)<sub>k</sub>(CH<sub>2</sub>-C[CH<sub>3</sub>]HO)H, (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O)<sub>k</sub>-alquilo, (CH<sub>2</sub>-C[CH<sub>3</sub>]HO)<sub>k</sub>-alquilo, (CH<sub>2</sub>-C[CH<sub>3</sub>]HO)<sub>k</sub>(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O)<sub>k</sub>alquilo, (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O)<sub>k</sub>(CH<sub>2</sub>-C[CH<sub>3</sub>]HO)O-alquilo, (CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>-CH=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>H, (CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>NH<sub>2</sub> y/o (CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>N[(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>H]<sub>2</sub>, en donde k significa un número entero de 0 a 10 y/o representa Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Zn, Ce, Bi, Sr, Mn, Cu, Ni, Li, Na, K, H y/o una base nitrogenada protonada, y en el caso de los catalizadores A y C se trata de metales de transición y/o de compuestos de metales de transición y/o de sistemas de catalizadores que se componen de un metal de transición y/o de un compuesto de un metal de transición y de al menos un ligando, y en el caso del catalizador B se trata de compuestos formadores de peróxidos y/o de compuestos peroxo y/o de compuestos azo.

35 Preferiblemente, el ácido dialquilfosfínico mono-carboxi-funcionalizado, su sal o éster (III), obtenido según la etapa c), se hace reaccionar a continuación en una etapa d) con compuestos de metales de Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Zn, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K y/o con una base nitrogenada protonada para dar las correspondientes sales del ácido dialquilfosfínico (III) mono-carboxi-funcionalizadas de estos metales y/o de un compuesto nitrogenado.

Preferiblemente, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> son iguales o diferentes y significan, independientemente uno de otro, H,

metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo y/o fenilo.

Preferiblemente, X e Y son iguales o diferentes y en cada caso significan H, Ca, Mg, Al, Zn, Ti, Fe, Ce, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo, fenilo, etilenglicol, propilglicol, butilglicol, pentilglicol, hexilglicol, alilo y/o glicerol.

Preferiblemente, en el caso de los metales de transición y/o de los compuestos de metales de transición se trata de aquellos del primero, séptimo y octavo grupos secundarios.

Preferiblemente, en el caso de los metales de transición y/o de los compuestos de metales de transición se trata de rodio, níquel, paladio, platino, rutenio y/u oro.

Preferiblemente, en el caso del catalizador B se trata de 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-t-butilo y/o ácido peroxodisulfúrico y/o de azodiisobutironitrilo, dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) y/o de dihidrocloruro de 2,2'-azobis(N,N'-dimetilen-isobutiramidina).

Agentes oxidantes y/o formadores de oxígeno preferidos son permanganato de potasio, manganesa, trióxido de cromo, dicromato potásico, dicromato de piridina, clorocromato de piridina, reactivo de Collins, reactivo de Jones, reactivo de Corey-Gilman-Ganem, peryodinano (de Dess-Martin), ácido o-yodoxi-benzoico, tetróxido de rutenio, dióxido de rutenio, perrutenato de tetra-n-propilo, tricloruro de rutenio/peryodato de sodio, dióxido de rutenio/peryodato de sodio, cloro, hipoclorito y compuestos peroxo.

Preferiblemente, en el caso de los vinil-éteres (V) se trata de un etil-, propil-, butil-, i-butil-, t-butil-, ciclohexil-vinil-éter, -1-propenil-éter, -1-butenil-éter y/o 1,4-butanodiol-, etilenglicol-, dietilenglicol-, trietilenglicol-divinil-éter, -di-1-propenil-éter, -di-1-butenil-éter.

Preferiblemente, en el caso del alcohol de la fórmula general M-OH se trata de alcoholes con una longitud de la cadena de carbonos de C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> lineales o ramificados, saturados e insaturados, monovalentes, orgánicos, y en el caso del alcohol de la fórmula general M'-OH se trata de alcoholes con una longitud de la cadena de carbonos de C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> lineales o ramificados, saturados e insaturados, polivalentes, orgánicos.

La invención se refiere también a la preparación de ácidos, ésteres y sales dialquilfosfínicos mono-carboxi-funcionalizados (III) según una o varias de las reivindicaciones 1 a 11, y al subsiguiente uso de estos productos como aglutinantes, como reticulantes o bien aceleradores en el curado de resinas epoxídicas, poliuretanos, resinas de poliéster insaturadas, como estabilizadores poliméricos, como agentes fitoprotectores, como agentes secuestrantes, como aditivo de aceites minerales, como agentes anti-corrosión, en aplicaciones de detergentes y de productos de limpieza.

La invención se refiere asimismo a la preparación de ácidos, ésteres y sales dialquilfosfínicos mono-carboxi-funcionalizados según una o varias de las reivindicaciones 1 a 11 y al subsiguiente uso de estos productos como ignífugos, en particular como ignífugos para esmaltes transparentes y revestimientos de intumescencia, como ignífugos para la madera y otros productos con contenido en celulosa, como ignífugo reactivo y/o no reactivo para polímeros, para la preparación de masas de moldeo poliméricas ignifugadas, para la preparación de cuerpos moldeados poliméricos ignifugados y/o para la dotación anti-inflamable de poliésteres y tejidos puros y mixtos de celulosa mediante impregnación.

Preferiblemente, m = 1 a 10 y k = 2 a 10.

Preferiblemente, los sistemas de catalizador A y C son formado en cada caso por reacción de un metal de transición y/o de un compuesto de un metal de transición y de al menos un ligando.

La invención se refiere, además, a una masa de moldeo polimérica termoplástica o duroplástica ignifugada que contiene 0,5 a 45% en peso de ácidos, sales o ésteres dialquilfosfínicos mono-carboxi-funcionalizados, que se prepararon según una o varias de las reivindicaciones 1 a 11, 0,5 a 95% en peso de polímero termoplástico o duroplástico o mezclas de los mismos, 0 a 55% en peso de aditivos y 0 a 55% en peso de material de carga o bien de materiales de refuerzo, siendo la suma de los componentes 100% en peso.

Finalmente, la invención se refiere, además, a cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras de polímeros

5 termoplásticos o duroplásticos ignifugados que contienen 0,5 a 45% en peso de ácidos, sales o ésteres dialquifosfínicos (III) mono-carboxi-funcionalizados que se prepararon según una o varias de las reivindicaciones 1 a 11, 0,5 a 95% en peso de polímero termoplástico o duroplástico o mezclas de los mismos, 0 a 55% en peso de aditivos y 0 a 55% en peso de material de carga o bien de materiales de refuerzo, siendo la suma de los componentes 100% en peso.

Todas las reacciones antes mencionadas pueden realizarse también de manera escalonada; asimismo, en las distintas etapas del procedimiento pueden emplearse también las respectivas disoluciones de reacción resultantes.

10 Si en el caso del ácido dialquifosfínico (III) mono-carboxi-funcionalizado según la etapa d) se trata de un éster, entonces se puede llevar a cabo preferiblemente una hidrólisis en condiciones ácidas o básicas, con el fin de obtener el ácido dialquifosfínico mono-carboxi-funcionalizado libre o su sal.

15 Preferiblemente, en el caso del ácido dialquifosfínico mono-carboxi-funcionalizado se trata de ácido 2-(etilhidroxifosfinil)-acético, ácido 2-(propilhidroxifosfinil)-acético, ácido 2-(i-propilhidroxifosfinil)-acético, ácido 2-(butilhidroxifosfinil)-acético, ácido 2-(sec-butilhidroxifosfinil)-acético, 2-(i-butilhidroxifosfinil)-acético, ácido 2-(2-feniletildihroxifosfinil)-acético, ácido 2-(etilhidroxifosfinil)-1-metilacético, ácido 2-(propilhidroxifosfinil)-1-metilacético, ácido 2-(i-propilhidroxifosfinil)-1-metilacético, ácido 2-(butilhidroxifosfinil)-1-metilacético, ácido 2-(sec-butildihoxi-fosfinil)-1-metilacético, ácido 2-(i-butildihoxi-fosfinil)-1-metilacético, ácido 2-(2-feniletildihroxifosfinil)-1-metilacético.

20 Preferiblemente, en el caso del éster del ácido dialquifosfínico mono-carboxi-funcionalizado se trata de un éster del ácido propiónico, metílico, etílico; i-propílico; butílico, fenílico; 2-hidroxietílico, 2-hidroxipropílico, 3-hidroxipropílico, 4-hidroxibutílico y/o 2,3-dihidroxipropílico de los ácidos dialquifosfínicos mono-carboxi-funcionalizados antes mencionados o mezclas de los mismos.

25 En el caso del ácido monoalquifosfínico mono-carboxifuncionalizado se trata de una sal de aluminio(III), calcio(II), magnesio(II), cerio(III), Ti(IV) y/o zinc(II) de los ácidos monoalquifosfínicos mono-carboxi-funcionalizados arriba mencionados o de los ésteres antes mencionados de los ácidos monoalquifosfínicos mono-carboxi-funcionalizados.

30 En este caso, en calidad de compuesto diana sirven también aquellos ésteres y sales en los que la esterificación o bien la formación de sales tiene lugar en el grupo ácido fosfínico (en el caso de X en la fórmula (III)) o en el grupo ácido propiónico (en el caso de Y en la fórmula (III)).

35 Preferiblemente, en el caso de los metales de transición para el catalizador A se trata de elementos del séptimo y octavo grupo secundario (según la nomenclatura moderna un metal de los grupos 7, 8, 9 ó 10) tales como, por ejemplo, renio, rutenio, cobalto, iridio, níquel, paladio, platino.

40 Preferiblemente, como fuentes de los metales de transición y compuestos de los metales de transición se utilizan sus sales de metales. Sales adecuadas son las de ácidos minerales que contienen los aniones fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorato, clorato, bromato, yodato, fluorito, clorito, bromito, yodito, hipofluorito, hipoclorito, hipobromito, hipoyodito, perfluorato, perclorato, perbromato, peryodato, cianuro, cianato, nitrato, nitruro, nitrito, óxido, hidróxido, borato, sulfato, sulfito, sulfuro, persulfato, tiosulfato, sulfamato, fosfato, fosfito, hipofosfito, fosfuro, carbonato y sulfonato tal como, por ejemplo, metanosulfonato, clorosulfonato, fluorosulfonato, trifluorometanosulfonato, bencenosulfonato, naftilsulfonato, toluenosulfonato, t-butilsulfonato, 2-hidroxipropanosulfonato y resinas intercambiadoras de iones sulfonadas; y/o sales orgánicas tales como, por ejemplo, acetil-acetonatos y sales de un ácido carboxílico con hasta 20 átomos de carbono tales como, por ejemplo, formiato, acetato, propionato, butirato, oxalato, estearato y citrato, incluidos ácidos carboxílicos halogenados con hasta 20 átomos de carbono tales como, por ejemplo, trifluoroacetato, tricloroacetato.

50 Otra fuente de los metales de transición y compuestos de metales de transición lo representan sales de los metales de transición con iones tetrafenilborato y tetrafenilborato halogenados tal como, por ejemplo, borato de perfluorofenilo.

55 Sales adecuadas contienen asimismo sales dobles y sales complejas consistentes en uno o varios iones de metales de transición y, independientemente entre sí, uno o más iones de metales alcalinos, metales alcalinotérreos, amonio, amonio orgánicos, fosfonio y fosfonio orgánicos, independientemente uno de otro, uno o varios de los aniones arriba mencionados. Sales dobles adecuadas representan, p. ej. hexacloropaladato de amonio y tetracloropaladato de amonio.

60

Se prefiere una fuente de metales de transición, el metal de transición como elemento y/o un compuesto de metal de transición, en su estado de valencia cero.

5 Preferiblemente, el metal de transición se emplea de forma metálica o se utiliza como aleación con otros metales, siendo en este caso preferidos boro, zirconio, tántalo, wolframio, renio, cobalto, iridio, níquel, paladio, platino y/u oro. En este caso, el contenido en metales de transición en la aleación empleada es preferiblemente de 45-99,95% en peso.

10 Preferiblemente, el metal de transición se emplea en forma microdispersa (tamaño de partículas 0,1 mm – 100 µm).

15 Preferiblemente, el metal de transición se utiliza soportado sobre un óxido de metal tal como, por ejemplo, óxido de aluminio, dióxido de silicio, dióxido de titanio, dióxido de zirconio, óxido de zinc, óxido de níquel, óxido de vanadio, óxido de cromo, óxido de magnesio, Celite®, tierra de diatomeas, sobre un carbonato de metal tal como, por ejemplo, carbonato de bario, carbonato de calcio, carbonato de estroncio, sobre un sulfato de metal tal como, por ejemplo, sulfato de bario, sulfato de calcio, sulfato de estroncio, sobre un fosfato de metal tal como, por ejemplo, fosfato de aluminio, fosfato de vanadio, sobre un carburo de metal tal como, por ejemplo, carburo de silicio, sobre un aluminato de metal tal como, por ejemplo, aluminato de calcio, sobre un silicato de metal tal como, por ejemplo, silicato de aluminio, gredas, zeolitas, bentonita, montmorillonita, hectorita, sobre silicatos funcionalizados, geles de sílice funcionalizados tales como, por ejemplo, SiliaBond®, QuadraSil™, sobre polisiloxanos funcionalizados tales como, por ejemplo, Deloxan®, sobre un nitruro de metal, sobre carbón, carbón activo, mullita, bauxita, antimonita, scheelita, perovskita, hidrotalcita, heteropolianiones, sobre celulosa funcionalizada y no funcionalizada, quitosano, queratina, heteropolianiones, sobre intercambiadores de iones tales como, por ejemplo, Amberlite™, Amberjet™, Ambersep™, Dowex®, Lewatit®, ScavNet®, sobre polímeros funcionalizados tales como, por ejemplo, Chelex®, QuadraPure™, Smopex®, PolyOrgs®, sobre fosfanos, óxidos de fosfano, fosfinatos, fosfonatos, fosfatos, aminas, sales de amonio, amidas, tioamidas, ureas, tioureas, triazinas, imidazoles, pirazoles, piridinas, pirimidinas, pirazinas, tioles, tiol-éteres, ésteres tiólicos, alcoholes, alcóxidos, éteres, ésteres, ácidos carboxílicos, acetatos, acetales, péptidos, hetarenos, polietilenimina/dióxido de silicio y/o dendrímeros.

30 Fuentes adecuadas de las sales de metales y/o metales de transición las representan, preferiblemente asimismo sus compuestos complejos. Compuestos complejos de las sales de metales y/o metales de transición se componen de las sales de metales o bien metales de transición y de uno o varios formadores de complejos. Formadores de complejos adecuados son p. ej. olefinas, diolefinas, nitrilos, dinitrilos, monóxido de carbono, fosfinas, difosfinas, fosfitos, difosfitos, dibencilidenacetona, ciclopentadienilo, indenilo o estireno. Compuestos complejos adecuados de las sales de metales y/o metales de transición pueden estar soportados sobre los materiales de soporte arriba mencionados.

40 Preferiblemente, el contenido de los metales de transición soportados mencionados es de 0,01 a 20% en peso, preferiblemente de 0,1 a 10% en peso, en particular de 0,2 a 5% en peso, referido a la masa total del material de soporte.

45 Fuentes adecuadas de metales de transición y compuestos de metales de transición son, por ejemplo, paladio, platino, níquel, rodio; paladio, platino, níquel o rodio, sobre alúmina, sobre sílice, sobre carbonato de bario, sobre sulfato de bario, sobre carbonato de calcio, sobre carbonato de estroncio, sobre carbón, sobre carbón activo; aleación de platino-paladio-oro, aluminio-níquel, hierro-níquel, lantanoide-níquel, zirconio-níquel, platino-iridio, platino-rodio; níquel Raney®, níquel-zinc-óxido de hierro; cloruro, bromuro, yoduro, fluoruro, hidruro, óxido, peróxido, cianuro, sulfato, nitrato, fosfuro, boruro, cromóxido, cobaltóxido, carbonato hidróxido, ciclohexanobutirato, hidróxido, molibdato, octanoato, oxalato, perclorato, ftalocianina, 5,9,14,18,23,27,32,36-octabutoxi-2,3-naftalocianina, sulfamato, perclorato, tiocianato, bis(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato), propionato, acetato, estearato, 2-etilhexanoato, acetilacetato, hexafluoroacetil-acetonato, tetrafluoroborato, tiosulfato, trifluoroacetato, sal tetrasódica de ftalocianina tetrasulfónica ácida de paladio (II), níquel (II), platino (II), rodio, paladio (II)-, níquel (II)-, platino (II)-, rodio-

50 -metilo, -ciclopentadienilo, -metilciclopentadienilo, -etilciclo-pentadienilo, -pentametilciclopentadienilo, 2,3,7,8,12,13,17,18-octaetil-21H,23H-porfina, 5,10,15,20-tetrafenil-21H,23H-porfina, bis(5-[[4-(dimetil-amino)fenil]imino]-8(5H)-quinolinona), 2,11,20,29-tetra-terc.-butilo-2,3-naftalocianina, 2,9,16,23-tetrafenoxi-29H,31H-ftalocianina, 5,10,15,20-tetrakis(penta-fluorofenil)-21H,23H-porfina de paladio (II), níquel (II), platino (II), rodio, y sus complejos de 1,4-bis(difenilfosfino)butano, 1,3-bis(difenilfosfino)propano, 2-(2'-di-terc.-butilfosfin)bifenilo, acetonitrilo, benzonitrilo, etilendiamina, cloroformo, 1,2- bis(fenilsulfinil)etano, 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)(imidazoliden)(3-cloropiridilo), 2'- (dimetilamino)-2-bifenililo, dinorbornoilfosfina, 2-(dimetilamino-metil)ferroceno, alilo, bis(difenil-fosfino)butano, (N-succinimidil)bis-(trifenilfosfina), dimetilfenilfosfina,

metildifenilfosfina, 1,10-fenantrolina, 1,5-ciclooctadieno, N,N,N',N'- tetrametiletendiamina, trifenil-fosfina, tri-  
 toliilfosfina, triciclohexilfosfina, tributilfosfina, trietilfosfina, 2,2'-bis(difenil-fosfino)-1,1'-binaftilo, 1,3-bis(2,6-  
 diisopropilfenil)imidazol-2-ilideno, 1,3-bis(mesitil)imidazol-2-ilideno, 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno, 1,2-  
 bis(difenilfosfino)etano, N-metil-imidazol, 2,2'-bipiridina, (biciclo[2.2.1]-hepta-2,5-dieno), bis(di-terc.-butil(4-  
 5 dimetilaminofenil)fosfina), bis(terc.-butilisocianuro), 2-metoxietiléter, etilenglicoldimetiléter, 1,2-dimetoxietano,  
 bis(1,3-diamino-2-propanol), bis(N,N-dietiletendiamina), 1,2-diaminociclohexano, piridina, 2,2':6':2"-terpiridina,  
 sulfuro de dietilo, etileno, amina; hexacloro-paladato(IV) de potasio, sodio, amonio, tetracloropaladato(II) de  
 potasio, sodio, amonio, dímero de bromo(tri-terc.-butilfosfina)paladio(I), dímero de cloruro de (2-metil-  
 10 alil)paladio(II), bis(dibencilidenacetona)paladio(0), tris(di-bencilidenacetona)dipaladio(0),  
 tetraquis(trifenilfosfina)paladio(0), tetraquis-(triciclohexilfosfina)paladio(0), bis[1,2-bis(difenilfosfina)etano]-  
 paladio(0), bis(3,5,3',5'-dimetoxidibenciliden-acetona)paladio(0), bis(tri-terc.-butilfosfina)paladio(0), meso-  
 tetrafeniltetra-benzoporfina paladio, tetraquis(metildifenilfosfina)paladio(0), tris(3,3',3"-fosfinidin-  
 15 tris(bencenosulfonato)paladio(0) sal nonasódica, 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-imidazol-2- ilideno(1,4-  
 naftoquinona)paladio(0), 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)-imidazol-2-ilideno(1,4- naftoquinona)paladio(0), y sus  
 complejos de cloroformo;  
 dímero de cloruro de aliníquel(II), sulfato de amonio-níquel (II), bis(1,5-ciclooctadien)níquel(0),  
 bis(trifenilfosfina)dicarbonilníquel(0), tetraquis (trifenilfosfina)níquel(0), tetraquis(trifenilfosfina)níquel(0),  
 hexafluoroníquelato(IV) de potasio, tetracianoníquelato(II) de potasio, paraperyodato(IV) de potasio-níquel,  
 20 tetrabromoníquelato(II) de dilítio, tetracianoníquelato(II) de potasio;  
 cloruro, óxido, sulfuro de platino(IV), hexacloroplatinato(IV) de potasio, sodio, amonio, tetracloroplatinato(II) de  
 potasio, amonio, tetracianoplatinato(II) de potasio, trimetil(metilciclopentadienil)platino(IV), cis-  
 diamintetracloroplatino(IV), tricloro(etilen)platino(II) de potasio, hexahidroxiplatino(IV) de sodio,  
 tetracloroplatinato(II) de tetraamin-platino(II), hexacloroplatinato(IV) de tetrabutilamonio,  
 etilenbis(trifenilfosfina)platino(0), platino(0)-1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametil-disiloxano, platino(0)-2,4,6,8-tetrametil-  
 25 2,4,6,8-tetravinilciclotetrasiloxano, tetraquis-(trifenilfosfina)platino(0), octaetilporfirina de platino, ácido  
 cloroplatinico, carboplatino;  
 dímero de clorobis(etilen)rodio, hexarrodiohexadecacarbonilo, dímero de cloro(1,5-ciclooctadien)rodio, dímero de  
 cloro(norbomadien)-rodio, dímero de cloro(1,5- hexadien)rodio.

30 Preferiblemente, en el caso de los ligandos se trata de fosfinas de la fórmula (VII)



(VII)

35 en la que los radicales  $R^9$ , independientemente uno de otro, representan hidrógeno, alquilo  $C_1-C_{20}$  de cadena lineal,  
 ramificado o cíclico, alquil  $C_6-C_{20}$ -arilo, alquenilo  $C_2-C_{20}$ , alquinilo  $C_2-C_{20}$ , carboxilato  $C_1-C_{20}$ , alcoxi  $C_1-C_{20}$ ,  
 alquenilo  $C_2-C_{20}$ , alquiloxi  $C_2-C_{20}$ , alcoxi  $C_2-C_{20}$ -carbonilo, alquiltio  $C_1-C_{20}$ , alquil  $C_1-C_{20}$ -sulfonilo, alquil  $C_1-C_{20}$ -  
 sulfino, sililo y/o sus derivados, y/o fenilo sustituido con al menos un  $R^{10}$  o naftilo sustituido con al menos un  $R^{10}$ .  
 $R^{10}$  representa, independientemente uno de otro, hidrógeno, flúor, cloro, bromo, yodo,  $NH_2$ , nitro, hidroxilo, ciano,  
 40 formilo, alquilo  $C_1-C_{20}$  de cadena lineal, ramificado o cíclico, alcoxi  $C_1-C_{20}$ ,  $HN$ (alquilo  $C_1-C_{20}$ ),  $N$ (alquilo  $C_1-C_{20}$ )<sub>2</sub>, -  
 $CO_2$ -(alquilo  $C_1-C_{20}$ )<sub>2</sub>, - $CON$ (alquilo  $C_1-C_{20}$ )<sub>2</sub>, - $OCO$ (alquilo  $C_1-C_{20}$ ),  $NHCO$ (alquilo  $C_1-C_{20}$ ), acilo  $C_1-C_{20}$ , - $SO_3M$ , -  
 $SO_2N(R^{11})M$ , - $CO_2M$ , - $PO_3M_2$ , - $AsO_3M_2$ , - $SiO_2M$ , - $C(CF_3)_2OM$  ( $M = H, Li, Na$  o  $K$ ), en donde  $R^{11}$  significa hidrógeno,  
 flúor, cloro, bromo, yodo, alquilo  $C_1-C_{20}$  de cadena lineal, ramificado o cíclico, alquenilo  $C_2-C_{20}$ , alquinilo  $C_2-C_{20}$ ,  
 carboxilato  $C_1-C_{20}$ , alcoxi  $C_1-C_{20}$ , alquenilo  $C_2-C_{20}$ , alquiloxi  $C_2-C_{20}$ , alcoxi  $C_2-C_{20}$ -carbonilo, alquiltio  $C_1-C_{20}$ ,  
 alquil  $C_1-C_{20}$ -sulfonilo, alquil  $C_1-C_{20}$ -sulfino, sililo y/o sus derivados, arilo, aril  $C_6-C_{20}$ -alquilo, alquil  $C_6-C_{20}$ -arilo,  
 45 fenilo y/o bifenilo. Preferiblemente, todos los grupos  $R^9$  son idénticos.

Fosfinas (VII) adecuadas son, por ejemplo, trimetil-, trietil-, tripropil-, triisopropil, tributil-, triisobutil-, triisopentil-,  
 trihexil-, triciclohexil-, triocil-, tridecil-, trifenil-, difenilmetil-, fenildimetil-, tri(o-tolil)-, tri(p-tolil)-, etildifenil-,  
 50 diciclohexilfenil-, 2- piridildifenil-, bis(6-metil-2-piridil)-fenil-, tri-(p-clorofenil)-, tri-(p-metoxifenil)-, difenil(2-  
 sulfonatofenil)-fosfina; sales de potasio, sodio y amonio de difenil(3-sulfonatofenil)fosfina, bis(4,6-dimetil-3-  
 sulfonatofenil)(2,4-dimetilfenil)fosfina, bis(3- sulfonatofenil)fenilfosfinas, tris(4,6-dimetil-3-sulfonatofenil)fosfinas,  
 tris(2- sulfonatofenil)fosfinas, tris(3-sulfonatofenil)fosfinas;  
 yoduro de 2-bis(difenilfosfinoetil)trimetilamonio, sal sódica de 2'-diciclohexilfosfino-2,6-dimetoxi-3-sulfonato-1,1'-  
 55 bifenilo, fosfito de trimetilo y/o fosfito de trifenilo.

De manera particularmente preferida, en el caso de los ligandos se trata de ligandos bidentados de la fórmula  
 general



60

En esta fórmula, M<sup>n</sup>, independientemente uno de otro, representan N, P, As o Sb. Preferiblemente los M<sup>n</sup> son iguales y, de manera particularmente preferida, M<sup>n</sup> representa un átomo de fósforo.

5 Cada uno de los grupos R<sup>9</sup> representa, independientemente uno de otro, los radicales descritos bajo la fórmula (VII). Preferiblemente, todos los grupos R<sup>9</sup> son idénticos.

Z representa preferiblemente un grupo de puenteo bivalente que contiene al menos 1 átomo de puente, estando contenidos preferiblemente 2 a 6 átomos de puente.

10 Los átomos de puente pueden elegirse de átomos de C, N, O, Si y S. Preferiblemente, Z es un grupo de puenteo orgánico que contiene al menos un átomo de carbono. Preferiblemente, Z es un grupo de puenteo orgánico que contiene 1 a 6 átomos de puente, de los que al menos dos son átomos de carbono, que pueden estar no sustituidos o sustituidos.

15 Grupos Z preferidos son -CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-C(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(n-Pr)-CH- y -CH<sub>2</sub>-CH(n-Bu)-CH<sub>2</sub>-, radicales 1,2-fenilo, 1,2-ciclohexilo, 1,1'- ó 1,2-ferrocenilo no sustituidos o sustituidos, 2,2'-(1,1'- bifenilo), 4,5-xanteno y/u oxidi-2,1-fenileno.

20 Ligandos de fosfina (VIII) bidentados son, por ejemplo, 1,2-bis(dimetil-), 1,2-bis(dietil-), 1,2-bis(dipropil-), 1,2-bis(diisopropil-), 1,2-bis(dibutil-), 1,2-bis(di-terc.-butil-), 1,2-bis(diciclohexil-) y 1,2-bis(difenilfosfino)etano; 1,3-bis(diciclohexil-), 1,3-bis(diisopropil-), 1,3-bis(di-terc.-butil-) y 1,3-bis(difenil-fosfino)propano; 1,4-bis(diisopropil-) y 1,4-bis(difenil-fosfino)butano; 1,5-bis(diciclohexilfosfino)pentano; 1,2-bis(di-terc.-butil-), 1,2-bis(di-fenil-), 1,2-bis(diciclohexil-), 1,2-bis(diciclopentil-), 1,3-bis(di-terc.-butil-), 1,3-bis(difenil-), 1,3-bis(diciclohexil-) y 1,3-bis(diciclopentil-fosfino)benceno; 9,9-dimetil-4,5-bis(difenilfosfino)xanteno, 9,9-dimetil-4,5-bis(difenil-fosfino)-2,7-di-terc.-butilxanteno, 9,9-dimetil-4,5-bis(di-terc.-butilfosfino)-xanteno, 1,1'-bis(difenilfosfino)-ferroceno, 2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftilo, 2,2'-bis(di-p-tolilfosfino)-1,1'-binaftilo, (oxidi-2,1-fenileno)bis-(difenilfosfina), 2,5-(di-isopropilfosfolano)benceno, 2,3-O-isopropopiliden-2,3-dihidroxi-1,4-bis(difenilfosfino)butano, 2,2'-bis(di-terc.-butilfosfino)-1,1'-bifenilo, 2,2'-bis(diciclohexilfosfino)-1,1'-bifenilo, 2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-bifenilo, 2-(di-terc.-butilfosfino)-2'-(N,N-dimetilamino)bifenilo, 2-(diciclo-hexilfosfino)-2'-(N,N-dimetilamino)bifenilo, 2-(difenilfosfino)-2'-(N,N-dimetilamino)bifenilo, 2-(difenilfosfino)etil-amina, 2-[2-(difenilfosfino)etil]piridina; sales de potasio, sodio y amonio de 1,2-bis(di-4-sulfonatofenilfosfino)-benceno, (2,2'-bis[[bis(3-sulfonato-fenil)fosfino]-metil]-4,4',7,7'-tetrasulfonato-1,1'-binaftilo, (2,2'-bis[[bis(3-sulfonatofenil)fosfino]metil]-5,5'-tetrasulfonato-1,1'-bifenilo, (2,2'-bis[[bis(3-sulfonatofenil)fosfino]metil]-1,1'-binaftilo, (2,2'-bis[[bis(3-sulfonatofenil)fosfino]metil]-1,1'-bifenilo, 9,9-dimetil-4,5-bis(difenilfosfino)-2,7-sulfonatoxanteno, 9,9-dimetil-4,5-bis(di-terc.-butilfosfino)-2,7-sulfonatoxanteno, 1,2-bis(di-4-sulfonatofenil-fosfino)-benceno, meso-tetraquis(4-sulfonatofenil)porfina, meso-tetraquis(2,6-dicloro-3-sulfonatofenil)porfina, meso-tetraquis(3-sulfonatomesitil)porfina, tetraquis(4-carboxifenil)porfina y 5,11,17,23-sulfonato-25,26,27,28-tetrahidroxicalix[4]areno.

40 Además, los ligandos de las fórmulas (VII) y (VIII) pueden estar unidos a través de los radicales R<sup>9</sup> y/o del grupo de puenteo a un polímero o sustrato inorgánico adecuado.

Preferiblemente, el sistema de catalizador tiene una relación molar metal de transición-ligando de 1:0,01 a 1:100, de manera particularmente preferida de 1:0,05 a 1:10 y, en particular, de 1:1 a 1:4.

45 Preferiblemente, las reacciones en las etapas a), b), c) y d) del procedimiento tienen lugar, a elección, en una atmósfera que contiene otros componentes gaseosos tales como, por ejemplo, nitrógeno, oxígeno, argón, dióxido de carbono; la temperatura asciende a -20 hasta 340°C, en particular a 20 hasta 180°C y la presión total es de 1 a 100 bar.

50 El aislamiento de los productos y/o del metal de transición y/o del compuesto de metal de transición y/o del sistema de catalizador y/o del ligando y/o de los eductos según las etapas a), b), c) y d) del procedimiento tiene lugar, a elección, mediante destilación o rectificación, mediante cristalización o precipitación, mediante filtración o centrifugación, mediante adsorción o cromatografía u otros métodos conocidos.

55 De acuerdo con la invención, disolventes, coadyuvantes y, eventualmente, otros componentes volátiles se separan, p. ej. mediante destilación, filtración y/o extracción.

60 Preferiblemente, las reacciones en las etapas a), b), c) y d) del procedimiento tienen lugar, a elección, en columnas de absorción, torres de pulverización, columnas de burbujas, calderas con agitador, reactores de lecho por goteo,



tubos de flujo, reactores de bucle y/o amasadoras.

5 Órganos de mezcladura adecuados son, p. ej. agitadores de ancla, de palas, MIG, propulsores, impulsores, de turbinas, en cruz, discos dispersadores, agitadores (de gasificación) huecos, mezcladores de rotor-estator, mezcladores estáticos, turbinas Venturi y/u otras bombas mamut.

Preferiblemente, las disoluciones/mezclas de reacción experimentan en este caso una intensidad de mezcladura que corresponde a un número de Reynolds de rotación de 1 a 1.000.000, preferiblemente de 100 a 100.000.

10 Preferiblemente, tiene lugar una intensa mezcladura a fondo de los respectivos participantes en la reacción, etc. bajo una incorporación de energía de 0,080 a 10 kW/m<sup>3</sup>, preferiblemente 0,30-1,65 kW/m<sup>3</sup>.

15 Preferiblemente, el catalizador A o C respectivo actúa durante la reacción de forma homogénea y/o heterogénea. Por lo tanto, el catalizador que actúa en cada caso de forma heterogénea actúa durante la reacción en forma de suspensión o está ligado a una fase sólida.

Preferiblemente, el catalizador A o C respectivo es generado in situ antes de la reacción y/o al comienzo de la reacción y/o durante la reacción.

20 Preferiblemente, la reacción respectiva tiene lugar en un disolvente en forma de un sistema monofásico en mezcladura homogénea o heterogénea y/o en la fase gaseosa.

25 Si se utiliza un sistema de múltiples fases, puede emplearse adicionalmente un catalizador de transferencia de fases.

Las reacciones de acuerdo con la invención pueden llevarse a cabo en fase líquida, en la fase gaseosa o también en fase supra-crítica. En este caso, el catalizador A o C respectivo se emplea en líquidos preferiblemente de forma homogénea o como suspensión, mientras que en un modo de proceder en fase gaseosa o supra-crítico es ventajosa una disposición de lecho fijo.

30 Disolventes adecuados son agua, alcoholes tales como, p. ej., metanol, etanol, i-propanol, n-propanol, n-butanol, i-butanol, t-butanol, alcohol n-amílico, alcohol i-amílico, alcohol t-amílico, n-hexanol, n-octanol, i-octanol, n-tridecanol, alcohol bencílico, etc. Se prefieren, además, glicoles tales como, p. ej., etilenglicol, 1,2- propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, dietilenglicol, etc.; hidrocarburos alifáticos tales como pentano, hexano, heptano, octano y éter de petróleo, bencina de petróleo, queroseno, petróleo, aceite de parafina, etc.; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno, mesitileno, etilbenceno, dietilbenceno, etc.; hidrocarburos halogenados tales como cloruro de metileno, cloroformo, 1,2-dicloroetano, clorobenceno, tetracloruro de carbono, tetrabromoetileno, etc.; hidrocarburos alicíclicos tales como ciclopentano, ciclohexano y metilciclohexano, etc.; éteres tales como anisol (metilfeniléter), t-butilmetiléter, dibenciléter, dietiléter, dioxano, difeniléter, metilviniléter, tetrahidrofurano, triisopropiléter, etc.; glicoléteres tales como dietilenglicoldietiléter, dietilenglicol- dimetiléter (diglima), dietilenglicolmonobutiléter, dietilenglicolmonometiléter, 1,2- dimetoxietano (DME monoglima), etilenglicolmonobutiléter, trietilenglicoldimetiléter (triglima), trietilenglicolmonometiléter, etc.; cetonas tales como acetona, diisobutilcetona, metil-n-propilcetona; metiletilcetona, metil-i-butilcetona, etc.; ésteres tales como formiato de metilo, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de n-propilo y acetato de n-butilo, etc.; ácidos carboxílicos tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, etc.; individualmente o en combinación entre sí.

50 Disolventes adecuados son también las olefinas y fuentes de ácido fosfínico empleadas. Éstas ofrecen ventajas en forma de un mayor rendimiento espacio-tiempo.

Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo bajo la presión de vapor propia de la olefina y/o del disolvente.

55 Preferiblemente, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, de la olefina (IV) son iguales o diferentes y significan, independientemente uno de otro, H, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo y/o fenilo.

60 Se prefieren también olefinas funcionalizadas tales como isotiocianato de alilo, metacrilato de alilo, 2-alilfenol, N-aliltiourea, 2-(aliltio)-2-tiazolina, aliltrimetilsilano, acetato de alilo, acetoacetato de alilo, alcohol alílico, alilamina, alilbenceno, cianuro de alilo, (cianoacetato) de alilo, alilanol, trans-2-pentenal, cis-2-pentenitrilo, 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, 2-metilestireno, 4-metilestireno, acetato de vinilo, 9-vinilantraceno, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina y 1-vinil-2-pirrolidona.

Preferiblemente, la reacción tiene lugar a una presión parcial de la olefina de 0,01-100 bar, de manera particularmente preferida a una presión parcial de la olefina de 0,1-10 bar.

- 5 Preferiblemente, la reacción tiene lugar en una relación molar de ácido fosfínico-olefina de 1:10.000 a 1:0,001, de manera particularmente preferida en la relación de 1:30 a 1:0,01.

Preferiblemente, la reacción tiene lugar en una relación molar de ácido fosfínico-catalizador de 1:1 a 1:0,0000001, de manera particularmente preferida de 1:0,01 a 1:0,000001.

- 10 Preferiblemente, la reacción tiene lugar en una relación molar de ácido fosfínico-disolvente de 1:10.000 a 1:0, de manera particularmente preferida de 1:50 a 1:1.

- 15 Un procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de compuestos de la fórmula (II) se caracteriza por que se hace reaccionar una fuente de ácido fosfínico con olefinas en presencia de un catalizador, y el producto (II) (ácido o bien sales, ésteres alquifosfonosos) se libera de catalizador, metal de transición o bien compuesto de metal de transición, ligando, formador de complejos, sales y productos secundarios.

- 20 De acuerdo con la invención, el catalizador, el sistema de catalizador, el metal de transición y/o el compuesto de metal de transición se separa mediante la adición de un coadyuvante 1 y separación del catalizador, del sistema de catalizador, del metal de transición y/o del compuesto de metal de transición mediante extracción y/o filtración.

- 25 De acuerdo con la invención, el ligando y/o el formador de complejos se separa mediante extracción con coadyuvante 2 y/o destilación con coadyuvante 2.

- 30 El coadyuvante 1 es preferiblemente agua y/o al menos un representante de la familia de los captadores de metales (agentes depuradores de metales). Captadores de metales preferidos son óxidos de metales tales como, por ejemplo, óxido de aluminio, dióxido de silicio, dióxido de titanio, dióxido de zirconio, óxido de zinc, óxido de níquel, óxido de vanadio, óxido de cromo, óxido de magnesio, Celite®, tierra de diatomeas, carbonatos de metales tales como, por ejemplo, carbonato de bario, carbonato de calcio, carbonato de estroncio, sulfatos de metales tales como, por ejemplo, sulfato de bario, sulfato de calcio, sulfato de estroncio, fosfatos de metales tales como, por ejemplo, fosfato de aluminio, fosfato de vanadio, carburos de metales tales como, por ejemplo, carburo de silicio, aluminatos de metales tales como, por ejemplo, aluminato de calcio, silicatos de metales tales como, por ejemplo, silicato de aluminio, gredas, zeolitas, bentonita, montmorillonita, hectorita, silicatos funcionalizados, geles de sílice funcionalizados tales como, por ejemplo, SiliaBond®, QuadraSil™, polisiloxanos funcionalizados tal como, por ejemplo, Deloxan®, nitruros de metales, carbón, carbón activo, mullita, bauxita, antimonita, scheelita, perovskita, hidrotalcita, celulosa funcionalizada y no funcionalizada, quitosano, queratina, heteropolianiones, intercambiadores de iones tales como, por ejemplo, Amberlite™, Amberjet™, Ambersep™, Dowex®, Lewatit®, ScavNet®, polímeros funcionalizados tales como, por ejemplo, Chelex®, QuadraPure™, Smopex®, PolyOrgs®, fosfanos unidos a
- 35 polímeros, óxidos de fosfano, fosfinatos, fosfonatos, fosfatos, aminas, sales de amonio, amidas, tioamidas, ureas, tioureas, triazinas, imidazoles, pirazoles, piridinas, pirimidinas, pirazinas, tioles, tioléteres, ésteres tiólicos, alcoholes, alcóxidos, éteres, ésteres, ácidos carboxílicos, acetatos, acetales, péptidos, hetarenos, polietilenimina/dióxido de silicio y/o dendrímeros.

- 40 Preferiblemente, el coadyuvante 1 se emplea en cantidades que corresponden a una carga al 0,1-40% en peso del metal con respecto al coadyuvante 1.

Preferiblemente, el coadyuvante 1 se emplea a temperaturas de 20 - 90°C.

- 50 Preferiblemente, el tiempo de permanencia del coadyuvante 1 asciende a 0,5 - 360 minutos.

El coadyuvante 2 es preferiblemente el disolvente de acuerdo con la invención antes mencionado tal como se emplea en la etapa a) del procedimiento.

- 55 La esterificación del ácido dialquifosfínico (III) mono-carboxi-funcionalizado o bien del ácido dialquifosfínico (VI) mono-funcionalizado o bien de los derivados del ácido alquifosfonoso (II) así como de la fuente de ácido fosfínico (I) para dar los correspondientes ésteres puede alcanzarse, por ejemplo, mediante reacción de alcoholes de elevado punto de ebullición bajo separación del agua formada mediante destilación azeotrópica o mediante reacción con epóxidos (óxidos del alquileno).

60

Preferiblemente, en este caso según la etapa a), el ácido alquilfosfonoso (II) se esterifica directamente con un alcohol de la fórmula general M-OH y/o M'-OH o mediante reacción con óxidos de alquileo tal como se indica más adelante.

- 5 Se prefieren alcoholes M-OH primarios, secundarios o terciarios con una longitud de la cadena de carbonos de C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>. Son particularmente preferidos metanol, etanol, propanol, isopropanol, n-butanol, 2-butanol, terc.-butanol, alcohol amílico y/o hexanol.

10 Preferiblemente, M'-OH son etilenglicol, 1,2-propilen-glicol, 1,3-propilenglicol, 1,4-butanodiol, 2,2-dimetilpropan-1,3-diol, neopentil-glicol, 1,6-hexanodiol, 1,4-ciclohexano-dimetanol, glicerol, trishidroximetiletano, trishidroximetilpropano, pentaeritrita, sorbita, manita, α-naftol, polietilenglicoles, polipropilenglicoles y/o copolímeros de bloques de OE-OP (óxidos de etileno – óxidos de propileno). Adecuados como M-OH y M'-OH son también alcoholes monovalentes o polivalentes, insaturados, con una longitud de la cadena de carbonos de C<sub>1-18</sub>, por ejemplo n-buten-2-ol-1, 1,4-butenodiol y alcohol alílico.

15 Son adecuados como M-OH y M'-OH también productos de reacción de alcoholes monovalentes con una o varias moléculas de óxidos de alquileo, particularmente preferidos son óxido de etileno y óxido de 1,2-propileno. Se prefieren 2-metoxietanol, 2-etoxi-etanol, 2-n-butoxi-etanol, 2-(2'-etil-hexiloxi)-etanol, 2-n-dodecoxietanol, metildiglicol, etildiglicol, isopropildiglicol, alcohol graso-poliglicoléter y arilpoliglicoléter.

20 Preferiblemente, M-OH y M'-OH son también productos de reacción de alcoholes polivalentes con una o varias moléculas de óxido de alquileo, en particular diglicol y triglicol, así como aductos de 1 a 6 moléculas de óxido de etileno u óxido de propileno a glicerol, trishidroximetilpropano o pentaeritrita.

25 Como M-OH y M'-OH pueden emplearse también productos de reacción de agua con una o varias moléculas de óxido de alquileo. Se prefieren polietilenglicoles y poli-1,2-propilenglicoles de diferentes tamaños moleculares con un peso molecular medio de 100-1.000 g/mol, de manera particularmente preferida de 150-350 g/mol.

30 Se prefieren como M-OH y M'-OH también productos de reacción de óxido de etileno con poli-1,2-propilenglicoles o alcohol graso-propilenglicoles; asimismo productos de reacción de óxido de 1,2-propileno con polietilenglicoles o etoxilatos de alcoholes grasos. Se prefieren productos de reacción con un peso molecular medio de 100-1.000 g/mol, de manera particularmente preferida de 150-450 g/mol.

35 Empleables como M-OH y M'-OH son también productos de reacción de óxidos de alquileo con amoníaco, aminas primarias o secundarias, sulfuro de hidrógeno, mercaptanos, oxiácidos del fósforo y ácidos dicarboxílicos C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>. Productos de reacción adecuados de óxido de etileno con compuestos nitrogenados son trietanolamina, metildi-etanolamina, n-butil-dietanolamina, n-dodecil-dietanolamina, dimetiletanolamina, n-butil-metil-etanolamina, di-n-butil-etanolamina, n-dodecilmetil-etanolamina, tetrahidroxietil-etilendiamina o pentahidroxietil-dietilentriamina.

40 Óxidos de alquileo preferidos son óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, 1,2-epoxibutano, 1,2-epoxietilbenceno, (2,3-epoxipropil)benceno, 2,3-epoxi-1-propanol y 3,4-epoxi-1-buteno.

45 Disolventes adecuados son los disolventes mencionados en la etapa a) del procedimiento y también los alcoholes M-OH y M'-OH y óxidos de alquileo empleados. Estos ofrecen ventajas en forma de un mayor rendimiento espacio-tiempo.

Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo bajo la presión de vapor propia del alcohol M-OH y M'-OH y del óxido de alquileo y/o del disolvente empleado.

50 Preferiblemente, la reacción tiene lugar a una presión parcial de alcohol M-OH y M'-OH y del óxido de alquileo empleado de 0,01-100 bar, de manera particularmente preferida a una presión parcial de la olefina de 0,1-10 bar.

Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo a una temperatura de -20 a 340°C, de manera particularmente preferida a una temperatura de 20 a 180°C.

55 Preferiblemente, la reacción tiene lugar a una presión total de 1 a 100 bar.

60 Preferiblemente, la reacción tiene lugar en una relación molar del componente alcohol o bien óxido de alquileo a la fuente de ácido fosfínico (I) o bien ácido alquilfosfonoso (II) o bien ácido dialquilfosfónico (VI) mono-funcionalizado o bien ácido dialquilfosfínico (III) mono-carboxi-funcionalizado de 10.000:1 a 0,001:1, de manera

particularmente preferida en la relación de 1.000:1 a 0,01:1.

Preferiblemente, la reacción tiene lugar en una relación molar de la fuente de ácido fosfónico (I) o bien ácido alquilfosfonoso (II) o bien ácido dialquilfosfónico (VI) mono-funcionalizado o bien ácido dialquilfosfónico (III) mono-carboxi-funcionalizado a disolvente de 1:10.000 a 1:0, de manera particularmente preferida, en una relación molar de ácido fosfónico-disolvente de 1:50 a 1:1.

Catalizadores B preferidos, tal como se emplean para la etapa b) del procedimiento para la reacción del ácido alquilfosfonoso, sus sales o ésteres (II) con un éster vinílico de un ácido carboxílico (V) para dar ácido dialquilfosfónico mono-funcionalizado, sus sales y ésteres (VI) son compuestos peroxo tales como ácido peroxomonosulfúrico, monopersulfato de potasio (peroxomonosulfato de potasio), Caroot™, Oxone™, ácido peroxidisulfúrico, persulfato de potasio (peroxidisulfato de potasio), persulfato de sodio (peroxidisulfato de sodio), persulfato de amonio (peroxidisulfato de amonio).

Catalizadores B preferidos son, además, compuestos que en el sistema disolvente pueden formar peróxidos tales como peróxido, hidratos de sodio, peróxido-diperoxohidrato, hidratos de sodio, peróxido, hidratos de litio, peróxido de calcio, peróxido de estroncio, peróxido de bario, peróxido de magnesio, peróxido de zinc, peróxido, hidratos de potasio, peroxoborato, hidratos de sodio, peroxoborato-peroxohidrato de potasio, peroxoborato de magnesio, peroxoborato de calcio, peroxoborato de bario, peroxoborato de estroncio, peroxoborato de potasio, ácido peroxomonofosfórico, ácido peroxidifosfórico, peroxidifosfato de potasio, peroxidifosfato de amonio, peroxidifosfatos de potasio-amonio, carbonato de sodio peroxohidrato, peroxohidrato de urea, oxalato-peróxido de amonio, peróxido-peroxohidrato de bario, hidrógeno-peróxidos de calcio, peróxido-peroxohidrato de calcio, trifosfato-diperoxofosfato de amonio hidrato, fluoruro de potasio peroxohidrato, fluoruro de potasio diperoxohidrato, pirofosfato de sodio diperoxohidrato, pirofosfato de sodio diperoxohidrato-octahidrato, acetato de potasio peroxohidrato, fosfato de sodio peroxohidrato, silicato de sodio peroxohidrato.

Catalizadores B preferidos son también peróxido de hidrógeno, ácido perbórmico, ácido peracético, peróxido de benzoilo, peróxido de di-terc.-butilo, peróxido de dicumilo, peróxido de 2,4-diclorobenzoilo, peróxido de decanoilo, peróxido de laurilo, hidroperóxido de cumol, hidroperóxido de pineno, hidroperóxido de p-mentano, hidroperóxido de terc.-butilo, peróxido de acetilacetona, peróxido de metiletilcetona, peróxido de ácido succínico, peroxidicarbonato de dicetilo, peroxiacetato de terc.-butilo, ácido terc.-butilperoximaleico, peroxibenzoato de terc.-butilo, peróxido de acetilciclohexilsulfonilo.

Catalizadores B preferidos son, además, compuestos azo solubles en agua. Particularmente preferidos son iniciadores azo tales como VAZO® 52 2,2'-azobis(2,4-dimetil-valeronitrilo), VAZO® 64 (azo-bis-(isobutironitrilo), AIBN), VAZO® 67 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), VAZO® 88 1,1'-azobis(ciclohexano-1-carbonitrilo), VAZO® 68 de la razón social 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-metilpropionato) de dimetilo, V-59 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), V-40 1,1'-azobis(ciclohexano-1-carbonitrilo), VF-096 2,2'-azobis[N-(2-propenil)-2-metilpropionamida], V-30 1-[(ciano-1-metiletil)azo]formamida, VAm-110 2,2'-azobis(N-butil-2-metil-propionamida), VAm-111 2,2'-azobis(N-ciclohexil-2-metilpropionamida), VA-046B 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano-disulfatos dihidratos, VA-057 2,2'-azobis[N-(2-carboxietil)-2-metilpropionamida]tetrahidrato, VA-061 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano], VA-080 2,2'-azobis[2-metil-N-[1,1-bis(hidroximetil)-2-hidroxietil]propionamida, VA-085 2,2'-azobis[2-metil-N-[2-(1-hidroxibutil)]propionamida], VA-086 2,2'-azobis[2-metil-N-(2-hidroxietil)-propionamida] de Wako Chemicals.

Son también adecuados iniciadores azo tales como 2-terc.-butilazo-2-cianopropano, dimetilazodiisobutirato, azodiisobutironitrilo, 2-terc.-butilazo-1-cianociclohexano, 1-terc.-amilazo-1-cianociclohexano. Además, se prefieren percales de alquilo tales como 2,2-bis-(terc.-butilperoxi)butano, 3,3-bis(terc.-butilperoxi)butirato de etilo, 1,1-di-(terc.-butilperoxi)ciclohexano.

Preferiblemente, el catalizador B se emplea en cantidades de 0,05 a 5% en moles, en relación con el respectivo vinil-éter (V).

Preferiblemente, el catalizador B se emplea en cantidades de 0,001 a 10% en moles, referidos al compuesto con contenido en fósforo.

Preferiblemente, el iniciador B se aporta dosificadamente con una velocidad de 0,01 a 10% en moles de catalizador por hora, referido al compuesto con contenido en fósforo.

Preferiblemente, el catalizador B se aporta dosificadamente de forma continua durante la reacción.

Preferiblemente, el catalizador B se aporta dosificadamente de forma continua en la olefina (IV) durante la reacción en forma de una disolución.

- 5 Preferiblemente, el catalizador B se aporta dosificadamente de manera continua en el disolvente utilizado durante la reacción en forma de una disolución.

Disolventes adecuados son aquellos como se emplean más adelante en la etapa a) del procedimiento.

- 10 Preferiblemente, la reacción de los ácidos alquifosfonosos (II) con un vinil-éter (V) tiene lugar a una temperatura de 0 a 250°C, de manera particularmente preferida a 20 hasta 200°C y, en particular, a 50 hasta 150°C.

Preferiblemente, la atmósfera en la reacción con un vinil-éter (V) se compone en un 50 a 99,9% en peso de componentes del disolvente y éster vinílico de un ácido carboxílico (V), preferiblemente en un 70-95%.

- 15 Preferiblemente, la reacción tiene lugar durante la adición del vinil-éter (V) a una presión de 1-20 bar.

En otra forma de realización del procedimiento, se elabora la mezcla de productos obtenida según la etapa a) y/o b) del procedimiento.

- 20 En otra forma de realización del procedimiento, se trata la mezcla de productos obtenida según la etapa a) del procedimiento y después se hacen reaccionar, en la etapa c) del procedimiento, los ácidos dialquifosfínicos mono-funcionalizados y/o sus ésteres y sales de metales alcalinos, obtenidos según la etapa b) del procedimiento.

- 25 La reacción descrita en la etapa c) para dar el ácido dialquifosfínico mono-carboxi-funcionalizado, sus sales y ésteres (III) se alcanza mediante oxidación selectiva del ácido dialquifosfínico mono-funcionalizado, sus sales o ésteres (VI) mediante un agente oxidante, un agente oxidante y agua o mediante oxígeno y agua, en presencia de un catalizador C.

- 30 Agentes oxidantes adecuados son también perácidos tales como, p. ej., peróxido de hidrógeno, ácido perfórmico y ácido peracético, radicales nitroxilo tales como, p. ej., 2,2,6,6-tetrametilpiriperidin-N-óxido (TEMPO).

- 35 Adicionalmente a los agentes oxidantes y/o formadores de oxígeno arriba mencionados también son adecuados los compuestos mencionados bajo el catalizador B, con la excepción de los compuestos azo y de los iniciadores azo.

- 40 Preferiblemente, la reacción tiene lugar en una relación molar de ácido dialquifosfínico-agente oxidante de 1:10 a 1:0,1, de manera particularmente preferida en una relación molar de ácido dialquifosfínico-agente oxidante de 1:2 a 1:0,25.

El catalizador C, tal como se emplea para la etapa c) del procedimiento para la reacción del derivado de ácido dialquifosfínico (VI) mono-funcionalizado con oxígeno y agua para dar el producto final, el derivado de ácido dialquifosfínico (III) mono-carboxi-funcionalizado puede ser preferiblemente el catalizador A.

- 45 Adicionalmente, de preferencia en el caso de los metales de transición para el catalizador C se trata de elementos del primer grupo secundario tal como, por ejemplo, oro.

Adicionalmente a las fuentes recogidas bajo el catalizador A de metales de transición y compuestos de metales de transición pueden emplearse también los siguientes metales de transición y compuestos de metales de transición:

- 50 oro, oro coloidal, rutenio, rutenio sobre carbón activo, sobre carbón, sobre alúmina, aleación de platino-paladio-oro, oro-níquel, oro-germanio, oro-platino, oro-paladio, oro-berilio, platino-rutenio, paladio-rutenio, cloruro, bromuro, yoduro, óxido, cianuro, cianuro potásico, cianuro sódico, sulfuro, sulfato, hidruro, nitrosilcloruro, nitrosilnitrato, batofenantrolindisulfonato sal disódica, tiosulfato, perclorato, oro(I)- y/u oro(III)-, rutenio(II)- y/o rutenio(III)- y/o rutenio(IV)-ciclopentadienilo, -etilciclopentadienilo, -pentametilciclopentadienilo, -indenilo, -2-
- 55 metilalilo, propionato, acetato, acetilacetato, hexafluoroacetilacetato, tetrafluoroborato, tiocianato potásico, tiocianato sódico, trifluoroacetato, bis(trifluoro-metanosulfonil)imidato, hexafluoroantimonato, 2-piridincarboxilato de oro(I) y/u oro(III), rutenio(II) y/o rutenio(III) y/o rutenio(IV), y sus complejos de 1,4-bis(difenilfosfin)-butano, 1,3-bis(difenilfosfino)propano, 2-(2'-di-terc.-butilfosfin)bifenilo, acetonitrilo, benzonitrilo, dinorbomilfosfina, 1,4-bis(difenilfosfina)butano, dimetilfenilfosfina, metildifenilfosfina, trifenilfosfina, tri-*o*-tolilfosfina, triciclohexilfosfina,
- 60 tributilfosfina, tri-terc.-butilfosfina, trimetilfosfina, trietilfosfina, 2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftilo, 1,3-

- bis(mesitil)imidazol-2-ilideno, 1,1'-bis(difenil-fosfino)ferroceno, (1,1'-bifenil-2-il)di-terc.- butilfosfina, 1,3-bis(2,6-diisopropil-fenil)imidazol-2-ilideno, 2-diciclohexil(2',4',6'- trisopropilbifenil)-fosfina, dimetilsulfuro, tris(2,4-di-terc.-butilfenil)fosfito, tris(para- trifluorometilfenil)fosfina, bis(difenilfosfino)metano, 1,2-bis(difenilfosfino)etano, N-metilimidazol, 1,10-fenantrolina, 4,7-difenil-1,10-fenantrolina, 1,5-ciclo-octadieno, 1,3,5-ciclooctatrieno, naftaleno, p-cimeno, 3-metil-2-butenilideno, bencilideno, piridina, 2,3,7,8,12,13,17,18-octaetil-21H,23H-porfina, 5,10,15,20-tetrafenil-21H,23H-porfina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, tri-o-tolilfosfina, 2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftilo, 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno, 2,2'-bipiridina, (biciclo[2.2.1]hepta-2,5-dieno), bis(di-terc.-butil(4-dimetilaminofenil)fosfina), 2-(di-terc.-butilfosfino)etilamina, (2-(difenilfosfino)etilamina, 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidinilideno, 1,2-di-aminociclohexano, piridina, carbonilo, etilendiamina, amina; dicianoaurato de potasio (I), tetracloroaurato de sodio (III), cloruro de potasio-oro (III), aurotiomalato de sodio, tetrafluoroborato de tris(trifenilfosfina-oro)oxonio, tetrabromoaurato de hidrógeno (III); hexaclororrutenato de amonio(IV), aquapentaclororrutenato de potasio(III), (1,5-ciclooctadien)-(1,3,5-ciclooctatrien)rutenio, trirruteniododecacarbonilo, catalizador de Grubbs.
- 5
- Preferiblemente, la proporción de catalizador C, referida al ácido dialquifosfínico (V) mono-funcionalizado empleado asciende a 0,00001 hasta 20% en moles, de manera particularmente preferida a 0,0001 hasta 10% en moles.
- 15
- Preferiblemente, la reacción tiene lugar en una relación molar de ácido fosfínico-disolvente de 1:10.000 a 1:0, de manera particularmente preferida de 1:50 a 1:1.
- 20
- Preferiblemente, la oxidación tiene lugar a temperaturas de 30 a 120°C, y de manera particularmente preferida a 50 hasta 90°C.
- 25
- Preferiblemente, el tiempo de reacción asciende a 0,1 hasta 20 horas.
- Preferiblemente, la reacción tiene lugar a una presión total de 1 a 100 bar.
- 30
- Disolventes adecuados para la etapa c) del procedimiento son aquellos como se emplean más adelante en la etapa a) del procedimiento.
- Preferiblemente, la reacción tiene lugar a una presión parcial del oxígeno de 0,01 - 100 bar, de manera particularmente preferida a 0,1 - 10 bar.
- 35
- La oxidación puede llevarse a cabo en fase líquida, en la fase gaseosa o también en fase supra-crítica. En este caso, el catalizador se emplea, en el caso de líquidos, preferiblemente de forma homogénea o como suspensión, mientras que en el caso de un modo de proceder en fase gaseosa o supra-crítica, es ventajosa una disposición de lecho fijo.
- 40
- Preferiblemente, el pH de la disolución de reacción se mantiene en un intervalo de pH de 6 a 12 mediante la adición de compuestos alcalinos y/o alcalinotérreos, de manera particularmente preferida en un intervalo de pH 6 a 9.
- 45
- Metales alcalinos y/o alcalinotérreos preferidos son litio, sodio, potasio, magnesio, calcio, bario, en particular sodio, potasio, calcio, bario.
- Compuestos de metales alcalinos y/o alcalinotérreos preferidos son sus óxidos, hidróxidos, carbonatos y carboxilatos.
- 50
- Compuestos de metales alcalinos y/o alcalinotérreos preferidos son hidróxido de litio, hidruro de litio, hidróxido de sodio, hidruro de sodio, hidróxido de potasio.
- Preferiblemente, el oxígeno se utiliza en forma de oxígeno puro o, alternativamente, de una mezcla con contenido en oxígeno, por ejemplo aire o aire enriquecido con oxígeno.
- 55
- Preferiblemente, el oxígeno se utiliza en forma de formadores de oxígeno tal como, por ejemplo, peróxido de hidrógeno.
- 60
- Preferiblemente, la relación de oxígeno a compuesto con contenido en fósforo (VI) es de 1:1 a 1.500:1.

El ácido dialquifosfínico mono-carboxi-funcionalizado o su sal (III) puede hacerse reaccionar ulteriormente para formar otras sales de metales.

5 Preferiblemente, en el caso de los compuestos de metales empleados de la etapa d) del procedimiento de trata de compuestos de los metales Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Zn, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K, de manera particularmente preferida Mg, Ca, Al, Ti, Zn, Sn, Ce, Fe.

10 Disolventes adecuados para la etapa d) del procedimiento son aquellos tal como se emplean más adelante en la etapa a) del procedimiento.

Preferiblemente, la reacción en la etapa d) del procedimiento tiene lugar en medio acuoso.

15 Preferiblemente, en la etapa d) del procedimiento, los ácidos dialquifosfínicos mono-carboxi-funcionalizados, sus ésteres y/o sales alcalinas (III), obtenidos según la etapa c) del procedimiento, se hacen reaccionar con compuestos de metales de Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce o Fe para dar las sales del ácido dialquifosfínico mono-carboxi-funcionalizadas (III) de estos metales.

20 La reacción tiene lugar en este caso en una relación molar de ácido/éster/sal dialquifosfínico (III) mono-carboxi-funcionalizado a metal de 8 a 1 hasta 1 a 3 (para iones de metales tetravalentes o metales con una etapa de oxidación tetravalente estable), de 6 a 1 hasta 1 a 3 (para iones de metales trivalentes o metales con una etapa de oxidación trivalente estable), de 4 a 1 hasta 1 a 3 (para iones de metales divalentes o metales con una etapa de oxidación divalente estable) y de 3 a 1 hasta 1 a 4 (para iones de metales monovalentes o metales con una etapa de oxidación monovalente estable).

25 Preferiblemente, el éster/sal del ácido dialquifosfínico (III) mono-carboxi-funcionalizado, obtenido en la etapa c) del procedimiento, se transforma en el correspondiente ácido dialquifosfínico, y en la etapa d) del procedimiento éste se hace reaccionar con compuestos de metales de Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce o Fe para dar las sales del ácido dialquifosfínico (III) mono-carboxi-funcionalizadas de estos metales.

30 Preferiblemente, el ácido/éster del ácido dialquifosfínico (III) mono-carboxi-funcionalizado, obtenido en la etapa c) del procedimiento, se transforma en una correspondiente sal alcalina del ácido dialquifosfínico, y en la etapa d) del procedimiento ésta se hace reaccionar con compuestos de metales de Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce o Fe para dar las sales del ácido dialquifosfínico (III) mono-carboxi-funcionalizadas de estos metales.

35 Preferiblemente, en el caso de los compuestos de metales de Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce o Fe para la etapa d) del procedimiento se trata de metales, óxidos, hidróxidos, óxido-hidróxidos, boratos, carbonatos, hidroxocarbonatos, hidroxocarbonato-hidratos, hidroxocarbonatos mixtos, hidroxocarbonato-hidratos mixtos, fosfatos, sulfatos, sulfato-hidratos, hidroxosulfato-hidratos, hidroxosulfato-hidratos mixtos, oxisulfatos, acetatos, nitratos, fluoruros, fluoruro-hidratos, cloruros, cloruro-hidratos, oxiclорuros, bromuros, yoduros, yoduro-hidratos, derivados de ácido carboxílico y/o alcóxidos de metales.

40 Preferiblemente, en el caso de los compuestos de metales se trata de cloruro de aluminio, hidróxido de aluminio, nitrato de aluminio, sulfato de aluminio, sulfato de titanilo, nitrato de zinc, óxido de zinc, hidróxido de zinc y/o sulfato de zinc.

45 Son también adecuados aluminio metálico, fluoruro, hidroxiclорuro, bromuro, yoduro, sulfuro, seleniuro de aluminio; fosfuro, hipofosfito, antimoniuro, nitrato de aluminio; carburo, hexafluorosilicato de aluminio; hidruro, calciohidruro, borohidruro de aluminio; clorato de aluminio; sulfato de sodio y aluminio, sulfato de aluminio y potasio, sulfato amónico, nitrato, metafosfato, fosfato, silicato, silicato de magnesio, carbonato, hidrotalcita, carbonato sódico, borato de aluminio; tiocianato de aluminio; óxido, óxido-hidróxido de aluminio, sus correspondientes hidratos y/o compuestos de polialuminiohidroxi que preferiblemente poseen un contenido en aluminio de 9 a 40% en peso.

50 Son también adecuadas sales de aluminio de ácidos mono-, di-, oligo-, poli-carboxílicos tales como, p. ej., diacetato, acetotartrato, formiato, lactato, oxalato, tartrato, oleato, palmitato, estearato, trifluorometanosulfonato, benzoato, salicilato, 8-oxiquinolato de aluminio.

55 Son asimismo adecuados zinc metálico elemental, así como sales de zinc tales como, p. ej., haluros de zinc (fluoruro de zinc, cloruros de zinc, bromuro de zinc, yoduro de zinc).

60

5 Son también adecuados borato, carbonato, hidróxido-carbonato, silicato, hexafluorosilicato, estannato, hidróxido-estannato, magnesio-aluminio-hidróxido-carbonato de zinc; nitrato, nitrito, fosfato, pirofosfato de zinc; sulfato, fosfuro, seleniuro, telurio de zinc y sales de zinc de los oxoácidos del séptimo grupo principal (hipohalogenitos, halogenitos, halogenatos, p. ej. yodato de zinc, perhalogenatos, p. ej. perclorato de zinc); sales de zinc de los pseudohaluros (tiocianato, cianato, cianuro de zinc); óxidos, peróxidos, hidróxidos de zinc u óxido-hidróxidos mixtos de zinc.

10 Se prefieren sales de zinc de los oxoácidos de los metales de transición (por ejemplo cromato(VI)hidróxido, cromito, molibdato, permanganato, molibdato de zinc).

15 Son también adecuadas sales de zinc de ácidos mono-, di-, oligo-, poli-carboxílicos tales como, p. ej., formiato, acetato, trifluoroacetato, propionato, butirato, valerato, caprilato, oleato, estearato, oxalato, tartrato, citrato, benzoato, salicilato, lactato, acrilato, maleato, succinato de zinc, sales de aminoácidos (glicina) de funciones hidroxilo de carácter ácido (fenolato de zinc, etc.), p-fenolsulfonato, acetilacetato, estannato, dimetilditiocarbamato, trifluorometanosulfonato de zinc.

20 En el caso de los compuestos de titanio es adecuado titanio metálico, así como cloruro, nitrato, sulfato, formiato, acetato, bromuro, fluoruro, oxiclورو, oxisulfato, óxido, n-propóxido, n-butóxido, isopropóxido, etóxido, 2-etilhexilóxido de titanio(III) y/o (IV).

Es también adecuado estaño metálico, así como sales de estaño (cloruro de estaño(II) y/o (IV)); óxidos de estaño y alcóxido de estaño tal como, p. ej., terc.-butóxido de estaño-(IV).

25 Son también adecuados fluoruro, cloruro, nitrato de cerio(III).

En el caso de los compuestos de zirconio se prefieren zirconio metálico, así como sales de zirconio tales como cloruro, sulfato de zirconio, acetato de zirconio, cloruro de zirconio. Se prefieren, además, óxidos de zirconio así como terc.-butóxido de zirconio-(IV).

30 Preferiblemente, la reacción en la etapa d) del procedimiento tiene lugar a un contenido en sólidos de las sales del ácido dialquilsfosfínico mono-carboxi-funcionalizadas de 0,1 a 70% en peso, preferiblemente de 5 a 40% en peso.

35 Preferiblemente, la reacción en la etapa d) del procedimiento tiene lugar a una temperatura de 20 a 250°C, preferiblemente a una temperatura de 80 a 120°C.

Preferiblemente, la reacción en la etapa d) del procedimiento tiene lugar a una presión entre 0,01 y 1.000 bar, preferiblemente a 0,1 hasta 100 bar.

40 Preferiblemente, la reacción en la etapa d) del procedimiento tiene lugar durante un tiempo de reacción de  $1 \cdot 10^{-7}$  hasta 1.000 h.

Preferiblemente, se seca la sal del ácido dialquilsfosfínico (III) mono-carboxi-funcionalizada separada de la mezcla de reacción según la etapa d) del procedimiento mediante filtración y/o centrifugación.

45 Preferiblemente, la mezcla de productos obtenida según la etapa c) del procedimiento se hace reaccionar, sin purificación ulterior, con los compuestos de metales.

Disolventes preferidos son los disolventes mencionados en la etapa a) del procedimiento.

50 Preferiblemente, la reacción en la etapa c) y/o d) del procedimiento se realiza en el sistema de disolventes dado por la etapa a) y/o b).

55 Se prefiere la reacción en la etapa d) del procedimiento en un sistema de disolventes modificado. Para ello, se añaden componentes de carácter ácido, solubilizantes, inhibidores de la formación de espuma, etc.

En otra forma de realización del procedimiento, se elabora la mezcla de productos obtenida según la etapa a), b) y/o c) del procedimiento.

60 En otra forma de realización del procedimiento, se elabora la mezcla de productos obtenida según la etapa c) del procedimiento y después los ácidos dialquilsfosfínicos mono-carboxi-funcionalizados y/o sus sales o ésteres (III),



obtenidos según la etapa c) del procedimiento, se hacen reaccionar en la etapa d) con los compuestos de metales.

Preferiblemente, la mezcla de productos se trata según la etapa c) del procedimiento aislando, p. ej. mediante concentración por evaporación, los ácidos dialquifosfínicos mono-carboxi-funcionalizados y/o sus sales o ésteres (III) mediante separación del sistema de disolventes.

Preferiblemente, la sal del ácido dialquifosfínico (III) mono-carboxi-funcionalizada de los metales Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce o Fe presenta, a elección, una humedad residual de 0,01 a 10% en peso, preferiblemente de 0,1 a 1% en peso,

un tamaño medio de partículas de 0,1 a 2000  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 10 a 500  $\mu\text{m}$ , una densidad aparente de 80 a 800 g/l, preferiblemente de 200 a 700 g/l, una capacidad de flujo según Pfrengle de 0,5 a 10, preferiblemente de 1 a 5.

De manera particularmente preferida, los cuerpos, películas, hilos y fibras moldeados contienen 5 a 30% en peso de los ácidos/ésteres/sales dialquifosfínicos mono-carboxi-funcionalizados, preparados según una o varias de las reivindicaciones 1 a 12, 5 a 90% en peso de polímero o mezclas de los mismos, 5 a 40% en peso de aditivos y 5 a 40% en peso de materiales de carga, asciendo la suma de los componentes siempre a 100% en peso.

Preferiblemente, en el caso de los aditivos se trata de antioxidantes, antiestáticos, agentes propulsores, otros agentes ignífugos, estabilizadores del calor, modificadores de la resistencia al impacto, coadyuvantes del proceso, agentes deslizantes, agentes fotoprotectores, agentes anti-goteo, compatibilizantes, materiales de refuerzo, materiales de carga, agentes de germinación, agentes nucleantes, aditivos para el marcaje por láser, estabilizadores de la hidrólisis, prolongadores de la cadena, pigmentos de color, ablandadores y/o agentes plastificantes.

Se prefiere un agente ignífugo que contiene 0,1 a 90% en peso del ácido, ésteres y sales dialquifosfínico (III) mono-carboxi-funcionalizado y 0,1 a 50% en peso de otros aditivos, de manera particularmente preferida dioles.

Aditivos preferidos son también aluminio trihidrato, óxido de antimonio, hidrocarburos aromáticos o cicloalifáticos bromados, fenoles, éteres, cloroparafina, aductos de hexacloro-ciclopentadieno, fósforo rojo, derivados de melamina, cianuratos de melamina, polifosfatos de amonio e hidróxido de magnesio. Aditivos preferidos son otros agentes ignífugos, en particular sales de ácidos dialquifosfínicos.

En particular, la invención se refiere al uso del ácido, ésteres y sales dialquifosfínicos (III) mono-carboxi-funcionalizado de acuerdo con la invención en calidad de agentes ignífugos o bien como etapa intermedia para la preparación de agentes ignífugos para polímeros termoplásticos tales como poliéster, poliestireno o poliamida, y para polímeros duroplásticos tales como resinas de poliéster insaturadas, resinas epoxídicas, poliuretanos o acrilatos.

Poliésteres adecuados se derivan de ácidos dicarboxílicos y sus ésteres y dioles y/o de ácidos hidroxicarboxílicos o de las correspondientes lactonas. De manera particularmente preferida, se emplea ácido tereftálico y etilenglicol, propan-1,3-diol y butan-1,3-diol.

Poliésteres adecuados son, entre otros, poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno) (Celanex<sup>®</sup> 2500, Celanex<sup>®</sup> 2002, razón social Celanese; Ultradur<sup>®</sup>, razón social BASF), poli(tereftalato de 1,4-dimetilolciclohexano), polihidroxibenzoatos así como poliéter-ésteres de bloques que se derivan de poliéteres con grupos extremos hidroxilo; además, poliésteres modificados con policarbonatos o MBS.

Poliésteres lineales sintéticos con una ignifugancia permanente se componen de componentes de ácido dicarboxílico, componentes diol de los ácidos y ésteres dialquifosfínicos mono-carboxi-funcionalizados de acuerdo con la invención o de los ácidos y ésteres dialquifosfínicos mono-carboxi-funcionalizados preparados según el procedimiento de acuerdo con la invención en calidad de miembros de la cadena con contenido en fósforo. Los miembros de la cadena con contenido en fósforo constituyen el 2-20% en peso del componente ácido dicarboxílico del poliéster. Preferiblemente, el contenido en fósforo resultante en el poliéster es de 0,1-5% en peso, de manera particularmente preferida de 0,5-3% en peso.

Las siguientes etapas pueden realizarse con o bajo la adición de los compuestos preparados de acuerdo con la invención,

Preferiblemente, para la preparación de la masa de moldeo, partiendo del ácido dicarboxílico y dioles libres se

esterifica directamente en primer término y luego se policondensa.

Preferiblemente, partiendo de ésteres de ácidos dicarboxílicos, en particular ésteres dimetílicos, se transesterifica en primer lugar y luego se policondensa utilizando los catalizadores habituales para ello.

5 Preferiblemente, en la preparación de los poliésteres pueden añadirse junto a los catalizadores habituales, también aditivos usuales (agentes reticulantes, agentes de mateado y estabilizantes, agentes nucleantes, colorantes y materiales de carga, etc.).

10 Preferiblemente, la esterificación y/o transesterificación en la preparación de los poliésteres tiene lugar a temperaturas de 100 - 300°C, de manera particularmente preferida a 150 - 250°C.

Preferiblemente, la policondensación en la preparación de los poliésteres tiene lugar a presiones entre 0,1 y 1,5 mbar y temperaturas de 150 - 450°C, de manera particularmente preferida a 200 - 300°C.

15 Las masas de moldeo de poliéster ignifugadas, preparadas conforme a la invención, se emplean preferiblemente en cuerpos moldeados de poliéster.

20 Cuerpos moldeados de poliéster preferidos son hilos, fibras, láminas y cuerpos moldeados que en calidad del componente ácido dicarboxílico contienen principalmente ácido tereftálico y en calidad del componente diol contienen principalmente etilenglicol.

Preferiblemente, el contenido en fósforo resultante en hilos y fibras producidos a partir de poliéster ignifugado asciende a 0,1 - 18, preferiblemente a 0,5 - 15 y, en el caso de láminas a 0,2 - 15, preferiblemente a 0,9 - 12% en peso.

25 Poliestirenos adecuados son poliestireno, poli-(p-metilestireno) y/o poli-(alfa-metilestireno).

30 Preferiblemente, en el caso de los poliesterenos adecuados se trata de copolímeros de estireno o de alfa-metilestireno con dienos o derivados acrílicos tales como, p. ej., estireno-butadieno, estireno-acrilonitrilo, estireno-metacrilato de alquilo, estireno-butadieno-acrilato y metacrilato de alquilo, estireno-anhídrido del ácido maleico, estireno-acrilonitrilo-acrilato de metilo; mezclas de elevada resistencia al impacto a base de copolímeros de estireno y otro polímero tal como, p. ej., un poliácilato, un polímero de dieno o un terpolímero de etileno-propileno-dieno; así como copolímeros de bloques del estireno tales como, p. ej., estireno-butadieno-estireno, estireno-isopreno-estireno, estireno-etileno/butileno-estireno o estireno-etileno/propileno-estireno.

35 Preferiblemente, en el caso de los poliestirenos adecuados se trata también de copolímeros de injerto del estireno o alfa-metilestireno tales como, p. ej., estireno sobre polibutadieno, estireno sobre copolímeros de polibutadieno-estireno o polibutadieno-acrilonitrilo, estireno y acrilonitrilo (o bien metacrilonitrilo) sobre polibutadieno; estireno, acrilonitrilo y metacrilato de metilo sobre polibutadieno; estireno y anhídrido del ácido maleico sobre polibutadieno; estireno, acrilonitrilo y anhídrido del ácido maleico o imida del ácido maleico sobre polibutadieno; estireno e imida del ácido maleico sobre polibutadieno, estireno y acrilatos de alquilo o bien metacrilatos de alquilo sobre polibutadieno, estireno y acrilonitrilo sobre terpolímeros de etileno-propileno-dieno, estireno y acrilonitrilo sobre poliácilatos de alquilo o polimetacrilatos de alquilo, estireno y acrilonitrilo sobre copolímeros de acrilato-butadieno, así como sus mezclas tales como se conocen, p. ej., como los así denominados polímeros ABS, MBS, ASA o AES.

40 Preferiblemente, en el caso de los polímeros de trata de poliamidas y copoliamidas que se derivan de diaminas y ácidos dicarboxílicos y/o de ácidos aminocarboxílicos o de las correspondientes lactamas tales como poliamida 2,12, poliamida 4, poliamida 4,6, poliamida 6, poliamida 6,6, poliamida 6,9, poliamida 6,10, poliamida 6,12, poliamida 6,66, poliamida 7,7, poliamida 8,8, poliamida 9,9, poliamida 10,9, poliamida 10,10, poliamida 11, poliamida 12, etc. Poliamidas de este tipo se conocen, p. ej., bajo los nombres comerciales Nylon<sup>®</sup>, razón social DuPont, Ultramid<sup>®</sup>, razón social BASF, Akulon<sup>®</sup> K122, razón social DSM, Zytel<sup>®</sup> 7301, razón social DuPont; Durethan<sup>®</sup> B 29, razón social Bayer y Grillamid<sup>®</sup>, razón social Ems Chemie.

55 Son también adecuadas poliamidas aromáticas partiendo de m-xileno, diamina y ácido adípico; poliamidas preparadas a partir de hexametildiamina y ácido isoftálico y/o tereftálico y, eventualmente, un elastómero como modificador, p. ej. poli-2,4,4-trimetilhexametileno-tereftalamida o poli-m-fenilenoisoftalamida, copolímeros de bloques de las poliamidas precedentemente mencionadas con poliolefinas, copolímeros de olefina, ionómeros o elastómeros químicamente unidos o injertados, o con poliéteres tales como, p. ej., con polietilenglicol,

60

polipropilenglicol, o politetrametilenglicol. Además, poliamidas o copoliamidas modificadas con EPDM o ABS; así como poliamidas condensadas durante el tratamiento ("sistemas de poliamidas RIM").

5 El ácido/ésteres/sales dialquifosfínicos mono-carboxi-funcionalizados, preparados según una o varias de las reivindicaciones 1 a 12 se aplican preferiblemente en masas de moldeo que se emplean adicionalmente para la creación de cuerpos moldeados poliméricos.

10 De manera particularmente preferida, la masa de moldeo ignifugada contiene 5 a 30% en peso de ácidos, sales o ésteres dialquifosfínicos mono-carboxi-funcionalizados que se prepararon según una o varias de las reivindicaciones 1 a 12, 5 a 90% en peso de polímeros o mezclas de los mismos, 5 a 40% en peso de aditivos y 5 a 40% en peso de material de carga, ascendiendo siempre la suma de los componentes a 100% en peso.

15 La invención se refiere también a agentes ignífugos que contienen los ácidos, sales o ésteres dialquifosfínicos mono-carboxi-funcionalizados que se prepararon según una o varias de las reivindicaciones 1 a 12.

Además, la invención se refiere a masas de moldeo poliméricas, así como a cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras poliméricos que contienen a las sales del ácido dialquifosfínico (III) mono-carboxi-funcionalizadas de los metales Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce o Fe.

20 La invención se explica mediante los ejemplos que figuran a continuación.

Producción, tratamiento y examen de masas de moldeo poliméricas ignifugadas y cuerpos moldeados poliméricos ignifugados

25 Los componentes ignífugos se mezclan con el granulado polimérico y eventualmente aditivos y se incorporan en una extrusora de doble husillo (tipo Leistritz LSM<sup>®</sup> 30/34) a temperaturas de 230 a 260°C (PBT-GV) o bien de 260 a 280°C (PA 66-GV). El cordón polimérico homogeneizado se retiró, se enfrió en un baño de agua y, a continuación, se granuló.

30 Después de un secado suficiente, las masas de moldeo se elaboraron en una máquina de colada por inyección (tipo Aarburg Allrounder) a temperaturas máxicas de 240 a 270°C (PBT-GV) o bien de 260 a 290°C (PA 66-GV) para dar probetas. Las probetas se examinaron y clasificaron con ayuda del ensayo UL 94 (Underwriter Laboratories) en cuanto a la anti-inflamabilidad (ignifugancia).

35 En probetas de cada una de las mezclas se determinó la clase de inflamabilidad UL 94 (Underwriter Laboratories) en probetas de un grosor de 1,5 mm.

Según UL 94 resultan las siguientes clases de inflamabilidad:

40 V-0 ninguna combustión posterior durante más tiempo que 10 s, suma de los tiempos de combustión posterior en el caso de 10 llamaradas no mayor que 50 s, ningún goteo de llamas, ninguna combustión completa de la muestra, ninguna incandescencia posterior de las muestras durante más tiempo que 30 s después de finalizar la aplicación de la llama

V-1 ninguna combustión posterior durante más tiempo que 30 s, suma de los tiempos de combustión posterior en el caso de 10 llamaradas no mayor que 250 s, ninguna incandescencia posterior de las muestras durante más tiempo que 60 s después de finalizar la aplicación de la llama, criterios restantes como en V-0

45 V-2 encendido del algodón por goteo de llamas, criterios restantes como en V-1 no clasificables (nkl) no cumple la clase de combustión V-2.

50 En el caso de algunas muestras examinadas se midió, además, el valor LOI. El valor LOI (siglas inglesas del índice limitante de oxígeno) se determina según la norma ISO 4589. Según la norma ISO 4589, el LOI corresponde a la concentración de oxígeno menor en porcentaje en volumen que en una mezcla de oxígeno y nitrógeno mantiene todavía precisamente la combustión del material sintético. Cuando mayor sea el valor LOI, tanto más difícilmente inflamable es el material examinado.

LOI 23 inflamable

LOI 24-28 inflamable de manera condicionada

55 LOI 29-35 anti-inflamable

LOI > 36 particularmente anti-inflamable

Productos químicos y abreviaturas empleados

60 Agua TD agua totalmente desalinizada

AIBN azo-bis(isobutironitrilo), (razón social WAKO Chemicals GmbH)  
 WakoV65 2,2'-azobis(2,4-dimetil-valeronitrilo),  
 (razón social WAKO Chemicals GmbH)  
 Deloxan® THPII captador de metales (razón social Evonik Industries AG)

5

## Ejemplo 1

A temperatura ambiente se disponen en un matraz de tres bocas con agitador y refrigerador intensivo 188 g de agua y se desgasifica bajo agitación y el paso de nitrógeno. Luego se agregan, bajo nitrógeno, 0,2 mg de sulfato de paladio(II) y 2,3 mg de sal trisódica de tris(3-sulfo-fenil)fosfina, y se agita, luego se añaden 66 g de ácido fosfínico en 66 g de agua. La disolución de reacción se transfiere a un reactor Büchi de 2 l y, con agitación y bajo presión, se carga con etileno, y la mezcla de reacción se calienta hasta 80°C. Después de una absorción de etileno de 28 g, se enfría y se deja salir etileno libre. La mezcla de reacción se libera de disolvente en el evaporador rotatorio. El residuo se mezcla con 100 g de agua TD y se agita a temperatura ambiente bajo una atmósfera de nitrógeno, luego se filtra y el filtrado se extrae con tolueno, después se libera de disolvente en el evaporador rotatorio y se recoge el ácido etilfosfonoso obtenido (98% del teórico).

## Ejemplo 2

Como en el Ejemplo 1, se hacen reaccionar 99 g de ácido fosfínico, 396 g de butanol, 42 g de etileno, 6,9 mg de tris(dibencilidenacetona)dipaladio y 9,5 mg de 4,5-bis(difenilfosfino)-9,9-dimetilxanteno, después, para la purificación, se añade a través de una columna cargada con Deloxan® THP II y después se añade de nuevo n-butanol. A una temperatura de la reacción de 80 - 110°C, el agua formada se retira mediante destilación azeotrópica. El producto (éster butílico del ácido etilfosfonoso) se purifica mediante destilación a presión reducida. De esta forma se obtienen 189 g (84% del teórico) de éster butílico del ácido etilfosfonoso.

## Ejemplo 3

Como en el Ejemplo 1, se hacen reaccionar 198 g de ácido fosfínico, 198 g de agua, 84 g de etileno, 6,1 mg de sulfato de paladio(II) y 25,8 mg de sal disódica de 9,9-dimetil-4,5-bis(difenilfosfino)-2,7-sulfonato-xanteno, después, para la purificación, se añade a través de una columna cargada con Deloxan® THP II y después se añade n-butanol. A una temperatura de la reacción de 80 - 110°C, el agua formada se retira mediante destilación azeotrópica. El producto (éster butílico del ácido etilfosfonoso) se purifica mediante destilación a presión reducida. Rendimiento: 374 g (83% del teórico).

35

## Ejemplo 4

En un matraz de cinco bocas de 500 ml con tubo de introducción de gas, termómetro, agitador intensivo y refrigerador de reflujo con combustión de gas se disponen 94 g (1 mol) de ácido etilfosfonoso (preparado como en el Ejemplo 1). A la temperatura ambiente se introduce óxido de etileno. Bajo enfriamiento, se ajusta una temperatura de reacción de 70°C y se continúa la reacción durante 1 h a 80°C. La absorción de óxido de etileno asciende a 65,7 g. El índice de acidez del producto es menor que 1 mg de KOH/g. Se obtienen 129 g (94% del teórico) (éster 2-hidroxietílico del ácido etilfosfonoso) en forma de un producto incoloro y transparente como el agua.

45

## Ejemplo 5

564 g (6 mol) de ácido etilfosfonoso se disuelven en 860 g de agua y se disponen en un matraz de cinco bocas de 5 l con termómetro, refrigerador de reflujo, agitador intensivo y embudo de goteo. Después de calentar la mezcla de reacción hasta 100°C, se añaden gota a gota, a la presión normal y en el espacio de 1 h, 504 g (7 mol) de vinil-etil-éter y 500 g de una disolución de peroxodisulfato de sodio al 5% (1,5% en moles referido al vinil-etil-éter). A continuación, el agua se separa por destilación en vacío. El residuo se recoge en tetrahydrofurano y las sales insolubles se separan por filtración. El disolvente del filtrado se separa en vacío. Después de purificación cromatográfica se obtienen 953 g (82% del teórico) de ácido etil-(2-etoxietil)-fosfínico en forma de aceite.

55

## Ejemplo 6

94 g (1 mol) de ácido etilfosfonoso (preparado como en el Ejemplo 1) y 100 g (1 mol) de vinil-butil-éter se disponen en 200 g de butanol en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas con agitador, refrigerador de reflujo, termómetro y entrada de nitrógeno, en 200 ml de ácido acético glacial. En el espacio de 1 h, se añaden gota a

60

gota, a aprox. 100°C, 98,4 g de una disolución al 5% de AIBN en ácido acético glacial. Después, el disolvente se separa por destilación en vacío. Después de purificación cromatográfica se obtienen 147 g (76% del teórico) de ácido etil-(2-butoxietyl)-fosfínico.

#### 5 Ejemplo 7

150 g (1 mol) de éster butílico del ácido etilfosfonoso (preparado según el Ejemplo 2) y 86 g (1,2 mol) de vinil-etil-éter en 217 g de tolueno se calientan hasta aprox. 100°C. Bajo agitación, se aportan dosificadamente 124 g de una disolución al 10% de WakoV65 en tolueno. El disolvente se separa por destilación en vacío. Después de purificación cromatográfica, se obtienen 203 g (86% del teórico) de éster butílico del ácido etil-(2-etoxietyl)-fosfínico.

#### Ejemplo 8

15 En un sistema de aparatos de agitación se disuelven 222 g (1 mol) de éster butílico del ácido etil-(2-etoxietyl)-fosfínico (preparado según el Ejemplo 7) en 200 ml (2 mol) de ácido clorhídrico concentrado. La mezcla se calienta bajo buena agitación hasta aprox. 90°C y a esta temperatura se deja reaccionar durante aproximadamente 8 horas. A continuación, el agua se separa por destilación por completo en vacío. El residuo se recoge en ácido acético y se extrae. El disolvente del filtrado se separa en vacío. Se obtienen 156 g (94% del teórico) de ácido etil-(2-etoxietyl)-fosfínico en forma de un aceite.

#### Ejemplo 9

25 En un sistema de aparatos de agitación se disponen 150 g de butanol, 65 g de agua, 150 g (3,75 mol) de hidróxido de sodio y 278 g (1,25 mol) de éster butílico del ácido etil-(2-etoxietyl)-fosfínico (preparado como en el Ejemplo 7). La mezcla se calienta bajo buena agitación hasta aprox. 120°C y a esta temperatura se deja reaccionar durante aproximadamente 6 horas. A continuación, se añadieron 250 ml de agua, y el butanol se separó por destilación a partir de la mezcla de reacción. Después de la adición de otros 500 ml de agua, la mezcla se neutralizó mediante la adición de aproximadamente 184 g (1,88 mol) de ácido sulfúrico concentrado. A continuación, el agua se separó por destilación en vacío. El residuo se recoge en tetrahidrofurano y se extrae. Las sales insolubles se separan por filtración. El disolvente del filtrado se separa en vacío. Se obtienen 163 g (98% del teórico) de ácido etil-(2-etoxietyl)-fosfínico.

#### Ejemplo 10

35 16,6 g (0,1 mol) de ácido etil-(2-etoxietyl)-fosfínico (preparado como en el Ejemplo 8) se disuelven en 150 ml de agua y se llevan a pH 9 con disolución de NaOH 2 N. A continuación, se agregan 0,45 g de carbón activo con Pt al 5% y Bi al 1%, la suspensión se calienta hasta 70°C y se introduce aire (10 l/h) a través de la suspensión. En este caso, el pH de la suspensión se mantiene en pH = 9 mediante la adición de disolución de NaOH 2 N. Después de finalizada la reacción, la disolución de reacción se filtra del catalizador, se lava, se acidifica con ácido clorhídrico y el agua se separa por destilación en vacío. El residuo se recoge en tetrahidrofurano y se extrae. Las sales insolubles se separan por filtración. Se obtienen 11,9 g (78% del teórico) de ácido 2-(etilhidroxifosfinil)-acético en forma de un sólido incoloro.

#### 45 Ejemplo 11

19,4 g (0,1 mol) de ácido etil-2-butoxietylfosfínico (preparado como en el Ejemplo 6) se disuelven en 150 ml de agua y se llevan a pH 9 con disolución de NaOH 2 N. A continuación, se agregan 0,25 g de carbón activo con Pd al 5% y Bi al 1%, la suspensión se calienta hasta 70°C y se introduce en la suspensión disolución de peróxido de hidrógeno al 30% con un caudal de 1 equivalente molar por hora. En este caso, el pH de la suspensión se mantiene en pH = 9 mediante la adición de disolución de NaOH 2 N. Después de finalizada la reacción, la disolución de reacción se filtra del catalizador, se lava, se acidifica con ácido clorhídrico y el agua se separa por destilación en vacío. El residuo se recoge en tetrahidrofurano y se extrae. Las sales insolubles se separan por filtración. Se obtienen 12,0 g (79% del teórico) de ácido 2-(etil-hidroxifosfinil)-acético en forma de un sólido incoloro.

#### Ejemplo 12

60 Una disolución acuosa de 304 g (2 mol) de ácido 2-(etilhidroxifosfinil)-acético (preparada como en el Ejemplo 10) se hace reaccionar con aprox. 160 g de una disolución acuosa al 50% de hidróxido de sodio, y el agua se separa

por destilación en vacío. Se obtienen 384 g (98% del teórico) de sal sódica de ácido 2-(etilhidroxifosfinil)-acético en forma de un sólido incoloro.

#### Ejemplo 13

5 912 g (6 mol) de ácido 2-(etilhidroxifosfinil)-acético (preparado como en el Ejemplo 11) se disuelven en 860 g de agua y se disponen en un matraz de cinco bocas de 5 l con termómetro, refrigerador de reflujo, agitador intensivo y embudo de goteo y se neutralizan con aprox. 960 g (12 mol) de disolución de hidróxido de sodio al 50%. A 85°C se agrega una mezcla de 2583 g de una disolución acuosa al 46% de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ . A continuación, el sólido  
10 obtenido se separa por filtración, se lava con agua caliente y se seca a 130°C en vacío. Rendimiento: 958 g (95% del teórico) de sal de aluminio(III) del ácido 2-(etilhidroxifosfinil)-acético en forma de una sal incolora.

#### Ejemplo 14

15 152 g (1 mol) de ácido 2-(etilhidroxifosfinil)-acético (preparado como en el Ejemplo 10) y 170 g de tetrabutylato de titanio se calientan a reflujo durante 40 horas en 500 ml de tolueno. El butanol que resulta en este caso se separa por destilación de vez en cuando con porciones de tolueno. La disolución resultante se libera a continuación de disolvente. Se obtienen 167 g (96% del teórico) de sal de titanio del ácido 2-(etilhidroxifosfinil)-acético.

#### Ejemplo 15

20 456 g (3 mol) de ácido 2-(etilhidroxifosfinil)-acético (preparado como en el Ejemplo 10) se disuelven a 85°C en 400 ml de tolueno y se mezclan con 888 g (12 mol) de butanol. A una temperatura de reacción de aprox. 100°C, el agua formada se separa por destilación azeotrópica. El producto 705 g (89% del teórico) de éster butílico del ácido  
25 2-(etilbutoxifosfinil)-acético se purifica a presión reducida mediante destilación.

#### Ejemplo 16

30 456 g (3,0 mol) de ácido 2-(etilhidroxifosfinil)-acético (preparado como en el Ejemplo 11) se disuelven a 80°C en 400 ml de tolueno y se mezclan con 594 g (6,6 mol) de 1,4-butanodiol y se esterifican en un sistema de aparatos de destilación con separador de agua a aprox. 100°C, durante 4 h. Después de finalizada la esterificación, el tolueno se separa en vacío. Se obtienen 781 g (88% del teórico) de éster 4-hidroxibutílico del ácido 2-(etil-4-hidroxibutoxifosfinil)-acético en forma de un aceite incoloro.

#### Ejemplo 17

A 528 g (2 mol) de éster butílico del ácido 2-(etil-butoxi-fosfinil)-acético se añaden 155 g (2,5 mol) de etilenglicol y 0,4 g de titaniloxalato de potasio y se agita durante 2 h a 200°C. Las porciones fácilmente volátiles se separan por  
40 destilación. Se obtienen 494 g (98% del teórico) de éster 2-hidroxi-etílico del ácido 2-(etil-2-hidroxi-etoxifosfinil)-acético que contiene 12,2% de fósforo.

#### Ejemplo 18

45 A 25,4 g de éster 2-hidroxi-etílico del ácido 2-(etil-2-hidroxi-etoxifosfinil)-acético (preparado como en el Ejemplo 17) se añaden 290 g de ácido tereftálico, 188 g de etilenglicol y 0,34 g de acetato de zinc, y se calienta durante 2 h hasta 200°C. Luego se añaden 0,29 g de fosfato trisódico anhidrato y 0,14 g de óxido de antimonio(III), se calientan hasta 280°C y después se hace el vacío.

A partir de la masa fundida obtenida (355 g, contenido en fósforo 0,9%) se inyectan probetas de un grosor de 1,6 mm para la medición del índice de oxígeno (LOI) según la norma ISO 4589-2 como también para el ensayo de  
50 combustión UL 94 (Underwriter Laboratories). Las probetas, así producidas, proporcionaron un LOI de 38 y cumplían según UL 94, la clase de inflamabilidad V-0. Probetas correspondientes sin éster 2-hidroxi-etílico del ácido 2-(etil-2-hidroxi-etoxifosfinil)-acético proporcionaron un LOI de sólo 31 y según UL 94 solo cumplían la clase de inflamabilidad V-2. El cuerpo moldeado de poliéster con contenido en éster 2-hidroxi-etílico del ácido 2-(etil-2-hidroxi-etoxifosfinil)-acético muestra, por consiguiente, propiedades claramente ignífugas.

#### Ejemplo 19

60 A 12,8 g de ácido 2-(etilhidroxietoxifosfinil)-acético (preparado como en el Ejemplo 11) se añaden 12,9 g de 1,3-propilenglicol y a 160°C se retira el agua formada durante la esterificación. Después se añaden 378 g de tereftalato de dimetilo, 152 g de 1,3-propanodiol, 0,22 g de titanato de tetrabutilo y 0,05 g de acetato de litio, y la mezcla se

calienta primeramente durante 2 h bajo agitación hasta 130 a 180°C, después a depresión hasta 270°C. El polímero (434 g) contiene 0,6% de fósforo, el LOI asciende a 34.

#### Ejemplo 20

5 A 12,8 g de ácido 2-(etilhidroxietoxifosfinil)-acético (preparado como en el Ejemplo 10) se añaden 367 g de tereftalato de dimetilo, 170 g de 1,4-butanodiol, 0,22 g de titanato de tetrabutilo y 0,05 g de acetato de litio, y la mezcla se calienta primeramente durante 2 h bajo agitación hasta 130 a 180°C, después a depresión hasta 270°C. El polímero (424 g) contiene 0,6% de fósforo, el LOI asciende a 34, el del poli(tereftalato de butileno) no tratado a sólo 23.

#### Ejemplo 21

15 En un matraz de cinco bocas de 250 ml con refrigerador de reflujo, agitador, termómetro y conducto de introducción de nitrógeno, se calientan bajo agitación, a como máximo 150°C, 100 g de un bisfenol-A-bisglicidiléter con un valor epóxido de 0,55 mol/100 g (Beckopox EP 140, razón social Solutia) y 19,8 g (0,13 mol) de ácido 2-(etilhidroxietoxifosfinil)-acético (preparado como en el Ejemplo 11). Después de 30 min, resulta una masa fundida transparente. Después de agitar durante otra hora a 150°C, la masa fundida se enfría y se machaca con el almirez. Se obtienen 118,5 g de un polvo blanco con un contenido en fósforo de 3,3% en peso.

#### Ejemplo 22

20 En un matraz de 2 l con agitador, separador de agua, termómetro, refrigerador de reflujo y conducto de introducción de nitrógeno se calientan hasta 100°C, bajo agitación y paso de nitrógeno, 29,4 g de anhídrido del ácido ftálico, 19,6 g de anhídrido del ácido maleico, 24,8 g de propilenglicol, 17,7 g de éster 2-hidroxietílico del ácido 2-(etil-2-hidroxietoxifosfinil)-acético (preparado como en el Ejemplo 17), 20 g de xileno y 50 mg de hidroquinona. Al iniciarse la reacción exotérmica, se retira la calefacción. Después de que remite la reacción, se continúa agitando a aprox. 190°C. Después de haber separado 14 g de agua, el xileno se separa por destilación y la masa fundida polimérica se enfría. Se obtienen 88,7 g de un polvo blanco con un contenido en fósforo de 2,3% en peso.

#### Ejemplo 23

35 Una mezcla de 50% en peso de poli(tereftalato de butileno), 20% en peso de sal de aluminio(III) del ácido 2-(etilhidroxifosfinil)-acético (preparada como en el Ejemplo 13) y 30% en peso de fibras de vidrio se mezclan en una extrusora de doble husillo (tipo Leistritz LSM 30/34) a temperaturas de 230 hasta 260°C para formar una masa de moldeo polimérica. El cordón polimérico homogeneizado se retiró, se enfrió en un baño de agua y a continuación se granuló. Después del secado, las masas de moldeo se elaboraron en una máquina de colada por inyección (tipo Aarburg Allrounder) a 240 hasta 270°C para formar probetas poliméricas y se determinó una clasificación según UL-94 de V-0.

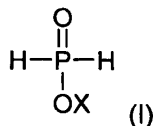
#### Ejemplo 24

45 Una mezcla de 53% en peso de poliamida 6.6, 30% en peso de fibras de vidrio, 17% en peso de sal de titanio del ácido 2-(etilhidroxifosfinil)-acético (preparada como en el Ejemplo 14) se mezclan en una extrusora de doble husillo (tipo Leistritz LSM 30/34) para formar masas de moldeo poliméricas. El cordón polimérico homogeneizado se retiró, se enfrió en un baño de agua y a continuación se granuló. Después del secado, las masas de moldeo se elaboraron en una máquina de colada por inyección (tipo Aarburg Allrounder) a 260 hasta 290°C para formar probetas poliméricas y se determinó una clasificación según UL-94 de V-0.

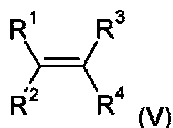
REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la preparación de ácidos, ésteres y sales dialquilfosfínicos mono-carboxi-funcionalizados, caracterizado por que

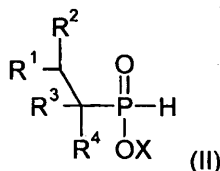
5 a) se hace reaccionar una fuente de ácido fosfínico (I)



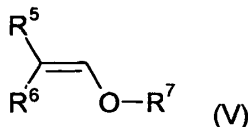
con olefinas (IV)



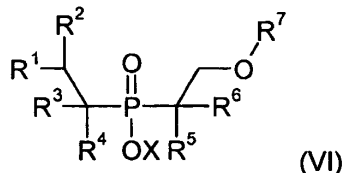
10 en presencia de un catalizador A para dar un ácido alquifosfonoso, su sal o éster (II)



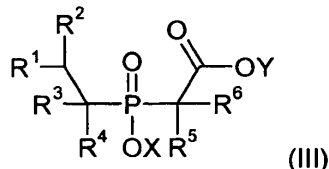
b) el ácido alquifosfonoso, su sal o éster (II), así resultante, se hace reaccionar con un vinil-éter (V)



15 en presencia de un catalizador B y de una base, para dar el derivado de ácido dialquifosfínico (VI) mono-funcionalizado y



c) el derivado de ácido dialquifosfínico (VI) mono-funcionalizado se hace reaccionar con un agente oxidante o con un agente oxidante y agua o en presencia de un catalizador D con oxígeno y agua para dar el derivado del ácido dialquifosfínico (III) mono-carboxi-funcionalizado



20 o el ácido alquifosfonoso, su sal o éster (II), obtenido según la etapa a), y/o el ácido dialquifosfínico mono-funcionalizado, su sal o éster (VI), obtenido según la etapa b) y/o el ácido dialquifosfínico mono-carboxi-funcionalizado, su sal o éster (III), obtenido según la etapa c), y/o la disolución de reacción en cada caso resultante de los mismos se esterifica con un óxido de alquileo o un alcohol M-OH y/o M'-OH, y el éster del ácido alquifosfonoso (II), éster del ácido dialquifosfínico (VI) mono-funcionalizado y/o éster del ácido dialquifosfínico (III) mono-carboxi-funcionalizado en cada caso resultante, se somete a las otras etapas b) o c) de reacción, en donde R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> son iguales o diferentes, e independientemente uno de otro significan H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, arilalquilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, alquil C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-arilo, CN, CHO, OC(O)CH<sub>2</sub>CN, CH(OH)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>3</sub>, 9-antraceno, 2-pirrolidona, (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>OH, (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>NH<sub>2</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>NCS, (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>NC(S)NH<sub>2</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>SH, (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>S-2-tiazolina, (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>SiMe<sub>3</sub>, C(O)R<sup>8</sup>, CH=CHR<sup>8</sup> y/o CH=CH-C(O)R<sup>8</sup>, y en donde los grupos arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, aralquilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> y alquil C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-arilo pueden estar sustituidos con C(O)CH<sub>3</sub>, OH, CH<sub>2</sub>OH, NH<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, OCH<sub>3</sub>, SH y/u OC(O)CH<sub>3</sub>, y en donde R<sup>8</sup> representa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> o arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> y m significa un número entero de 0 a 10, y X e Y son iguales o



diferentes e, independientemente uno de otro, representan H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, aralquilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, alquil C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-arilo, (CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>OH, CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>OH, (CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>H, (CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>-CH(OH)-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>H, (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O)<sub>k</sub>H, (CH<sub>2</sub>-C[CH<sub>3</sub>]HO)<sub>k</sub>H, (CH<sub>2</sub>-C[CH<sub>3</sub>]HO)<sub>k</sub>(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O)<sub>k</sub>H, (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O)<sub>k</sub>(CH<sub>2</sub>-C[CH<sub>3</sub>]HO)H, (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O)<sub>k</sub>-alquilo, (CH<sub>2</sub>-C[CH<sub>3</sub>]HO)<sub>k</sub>-alquilo, (CH<sub>2</sub>-C[CH<sub>3</sub>]HO)<sub>k</sub>(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O)<sub>k</sub>alquilo, (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O)<sub>k</sub>(CH<sub>2</sub>-C[CH<sub>3</sub>]HO)O-alquilo, (CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>-CH=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>H, (CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>NH<sub>2</sub> y/o (CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>N[(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>H]<sub>2</sub>, en donde k significa un número entero de 0 a 10 y/o representa Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Zn, Ce, Bi, Sr, Mn, Cu, Ni, Li, Na, K, H y/o una base nitrogenada protonada, y en el caso de los catalizadores A y C se trata de metales de transición y/o de compuestos de metales de transición y/o de sistemas de catalizadores que se componen de un metal de transición y/o de un compuesto de un metal de transición y de al menos un ligando, y en el caso del catalizador B se trata de compuestos formadores de peróxidos y/o de compuestos peroxo y/o de compuestos azo.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el ácido dialquilfosfínico mono-carboxi-funcionalizado, su sal o éster (III), obtenido según la etapa c), se hace reaccionar a continuación en una etapa d) con compuestos de metales de Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Zn, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K y/o con una base nitrogenada protonada para dar las correspondientes sales del ácido dialquilfosfínico (III) mono-carboxi-funcionalizadas de estos metales y/o de un compuesto nitrogenado.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> son iguales o diferentes y significan, independientemente uno de otro, H, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo y/o fenilo.

4.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que X e Y son iguales o diferentes y en cada caso significan H, Ca, Mg, Al, Zn, Ti, Fe, Ce, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo, fenilo, etilenglicol, propilglicol, butilglicol, pentilglicol, hexilglicol, alilo y/o glicerol.

5.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que en el caso de los metales de transición y/o de los compuestos de metales de transición se trata de aquellos del primero, séptimo y octavo grupos secundarios.

6.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que en el caso de los metales de transición y/o de los compuestos de metales de transición se trata de rodio, níquel, paladio, platino, rutenio y/u oro.

7.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que en el caso del catalizador B se trata de 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-t-butilo y/o ácido peroxodisulfúrico y/o de azodiisobutironitrilo, dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) y/o de dihidrocloruro de 2,2'-azobis(N,N'-dimetilen-isobutiramidina).

8.- Procedimiento según una las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que en el caso de los agentes oxidantes se trata de permanganato de potasio, manganesa, trióxido de cromo, dicromato potásico, dicromato de piridina, clorocromato de piridina, reactivo de Collins, reactivo de Jones, reactivo de Corey-Gilman-Ganem, peryodinano (de Dess-Martin), ácido o-yodoxi-benzoico, tetróxido de rutenio, dióxido de rutenio, perrutenato de tetra-n-propilo, tricloruro de rutenio/peryodato de sodio, dióxido de rutenio/peryodato de sodio, cloro, hipoclorito y compuestos peroxo.

9.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que en el caso de los vinil-éteres (V) se trata de un etil-, propil-, butil-, i-butil-, t-butil-, ciclohexil-vinil-éter, -1-propenil-éter, -1-butenil-éter y/o 1,4-butanodiol-, etilenglicol-, dietilenglicol-, trietilenglicol-divinil-éter, -di-1-propenil-éter, -di-1-butenil-éter.

10.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que en el caso del alcohol de la fórmula general M-OH se trata de alcoholes con una longitud de la cadena de carbonos de C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> lineales o ramificados, saturados e insaturados, monovalentes, orgánicos, y en el caso del alcohol de la fórmula general M'-OH se trata de alcoholes con una longitud de la cadena de carbonos de C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> lineales o ramificados, saturados e insaturados, polivalentes, orgánicos.

11.- Preparación de ácidos, ésteres y sales dialquilfosfínicos mono-carboxi-funcionalizados según una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, y subsiguiente uso de estos productos como aglutinantes, como reticulantes o bien aceleradores en el curado de resinas epoxídicas, poliuretanos, resinas de poliéster insaturadas, como estabilizadores poliméricos, como agentes fitoprotectores, como agentes secuestrantes, como aditivo de aceites

minerales, como agentes anti-corrosión, en aplicaciones de detergentes y de productos de limpieza.

- 5 12.- Preparación de ácidos, ésteres y sales dialquilfosfínicos mono-carboxi-funcionalizados según una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, y subsiguiente uso de estos productos como ignífugos, como ignífugos para esmaltes transparentes y revestimientos de intumescencia, como ignífugos para la madera y otros productos con contenido en celulosa, como ignífugo reactivo y/o no reactivo para polímeros, para la preparación de masas de moldeo poliméricas ignifugadas, para la preparación de cuerpos moldeados poliméricos ignifugados y/o para la dotación anti-inflamable de poliésteres y tejidos puros y mixtos de celulosa mediante impregnación.