(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 432 386**

(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 09778827 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2013** **EP 2346885**

(54) Título: **Procedimiento para la preparación de ácidos, ésteres y sales dialquilfosfínicos mono-carboxi-funcionalizados por medio de alcoholes alílicos/acroleínas y su uso**

(30) Prioridad:

05.11.2008 DE 102008055915

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.12.2013

(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;
KRAUSE, WERNER y
SICKEN, MARTIN

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 432 386 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 dialquilfosfínicos mono-carboxi-funcionalizados por medio de alcoholes alílicos/acroleínas y su uso

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de ácidos, ésteres y sales dialquilfosfínicos, así como a su uso.

De determinados ácidos dialquilfosfínicos, los denominados ácidos dialquilfosfínicos mono-carboxi-funcionalizados, tal como se definen más adelante, son hasta ahora casi exclusivamente accesibles los ésteres. Estos últimos pueden prepararse a través de varias etapas partiendo de dihaluros del ácido fosfonoso. A ello pertenece la reacción de dihalógeno-fosfinas con compuestos olefínicos activados tales como ácido acrílico, seguido de la esterificación de los derivados de cloruro de ácido y anhídrido primeramente formados con alcoholes (V. K. Khairullin, R. R. Shagidullin, Zh, Obshch. Khim. 36,289-296).

Ácidos dialquilfosfínicos en el sentido de la presente invención son, por lo tanto, siempre ácidos dialquilfosfínicos mono-carboxi-funcionalizados, aun cuando esto no se mencione expresamente. Esto incluye a los correspondientes ésteres y sales.

Ésteres de ácidos dialquilfosfínicos de este tipo se obtienen también añadiendo ésteres del ácido fosfonoso, en presencia de catalizadores peroxídicos, a ésteres de ácidos carboxílicos α,β-insaturados (Houben-Weyl, tomo 1211, págs. 258-259). Los ésteres del ácido fosfonoso propiamente dichos se preparan a partir de dihaluros del ácido fosfonoso mediante reacción con alcoholes o bien hidrólisis y subsiguiente esterificación. Los dihaluros del ácido fosfonoso propiamente dichos, antes mencionados, se preparan en una síntesis compleja a partir de tricloruro de fósforo y cloruro de alquilo en presencia de cloruro de aluminio (Houben-Weyl, tomo 1211, pág. 306). La reacción es fuertemente exotérmica y sólo se puede controlar con dificultad desde un punto de vista técnico. Además, se forman diferentes productos secundarios, los cuales, al igual que en parte también los productos de partida antes mencionados, son venenosos y/o corrosivos, es decir, son altamente indeseados (en particular, dado que los productos no pueden ser preparados de forma exenta de halógeno).

Ácidos dialquilfosfínicos son objeto de diferentes tratados, así J.L. Montchamp describe en Journal of Organometallic Chemistry, tomo 690, Nº 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.

Similarmente, según S. Depréle et al., J. Am. Chem. Soc., tomo 124, Nº 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.

En Tetrahedron Lett., tomo 48, Nº 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.

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, Nº 21, 01.01.2004, páginas 3805-3808. Se obtienen compuestos P que presentan un grupo alquilo con al menos 8 átomos de C.

P. Ribière et al., J. Org. Chem., tomo 70, Nº 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 alquenil-H-fosfinatos que presentan un enlace C=C.

La reacción de ácidos fosfínicos con compuestos de alilo para dar los correspondientes fosfinatos alílicos se describe en Org. Lett., tomo 10, Nº 6, 06.02.2008, páginas 1123-1126 (Autor: L. Condray et al.).

El documento US-A-4594199 describe un procedimiento para la preparación de productos intermedios pro-fármacos de ácido fosfínico que son adecuados para la preparación de inhibidores de la enzima convertidora de

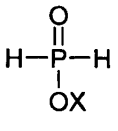
angiotensina de ácido fosfínico.

Otro procedimiento para la preparación de ésteres del ácido dialquilfosfínico mono-carboxi-funcionalizado se basa en la reacción de fósforo amarillo con cloruro de metilo, formándose ácido metilfosfonoso que luego se esterifica y, después de ello, se hace reaccionar con éster de ácido acrílico (documento DE-A-101 53 780).

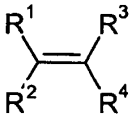
Ésteres del ácido dialquilfosfínico mono-carboxi-funcionalizado pueden obtenerse también mediante reacción de bis(trimetilsilil)ésteres del ácido fosfonoso - $HP(OSiMe_3)_2$ - con componentes del ácido carboxílico α,β-insaturados, subsiguiente alquilación con haluros de alquilo según la reacción de Arbuzov y alcoholisis (Kurdyumova, N. R.; Rozhko, L. F.; Ragulin, V. V.; Tsvetkov, E. N.; Russian Journal of General Chemistry (Traducción de Zhurnal Obshchei Khimii (1997), 67(12), 1852-1856). El éster bis(trimetilsilílico) del ácido fosfonoso se obtiene en este caso a partir de hipofosfito de potasio o de amonio mediante reacción con hexametildisilazano.

Hasta la fecha faltan procedimientos para la preparación de ácidos, ésteres y sales dialquilfosfínicos 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, además, de aquellos en los que los productos finales se puedan obtener o bien aislar fácilmente o puedan ser preparados de manera preestablecida y deseada, también bajo condiciones de reacción establecidas (tales como, por ejemplo, una transesterificación).

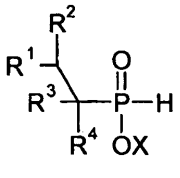
Este problema se resuelve mediante un procedimiento para la preparación de ácidos, ésteres y sales dialquilfosfínicos mono-carboxi-funcionalizados, caracterizado por que
a) se hace reaccionar una fuente de ácido fosfínico (I)


(I)

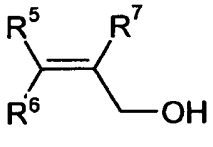
con olefinas (IV)

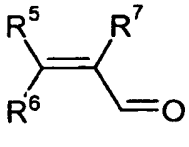

(IV)

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

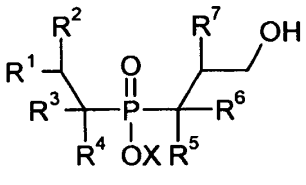

(II),

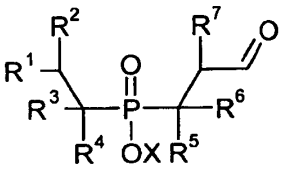
b) el ácido alquilfosfonoso, su sal o éster (II), así resultante, se hace reaccionar con un alcohol alílico (V) y/o acroleína (V')


(V)

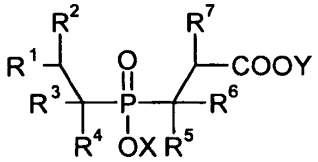

(V')

en presencia de un catalizador B, para dar el derivado de ácido dialquilfosfínico (VI) y/o (VI') mono-funcionalizado y


(VI)


(VI')

c) el derivado del ácido dialquilfosfínico (VI) y/o (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



(III)

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) y/o (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 alquileno o un alcohol M-OH y/o M'-OH, y el éster del ácido alquilfosfonoso (II), éster del ácido dialquilfosfínico (VI) y/o (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^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7 son iguales o diferentes, e independientemente uno de otro significan H, alquilo C_1-C_{18}, arilo C_6-C_{18}, aralquilo C_6-C_{18}, alquil C_6-C_{18}-arilo, CN, CHO, $OC(O)CH_2CN$, $CH(OH)C_2H_5$, $CH_2CH(OH)CH_3$, 9-antraceno, 2-pirrolidona, $(CH_2)_mOH$, $(CH_2)_mNH_2$, $(CH_2)_mNCS$, $(CH_2)_mNC(S)NH_2$, $(CH_2)_mSH$, $(CH_2)_m$S-2-tiazolina, $(CH_2)_mSiMe_3$, $C(O)R^8$, $CH{=}CHR^8$, $CH{=}CH{-}C(O)R^8$, en donde los grupos arilo C_6-C_{18}, aralquilo C_6-C_{18} y alquil C_6-C_{18}-arilo pueden estar sustituidos con $C(O)CH_3$, OH, CH_2OH, NH_2, NO_2, OCH_3, SH y/u $OC(O)CH_3$, y en donde R^8 representa alquilo C_1-C_8 o arilo C_6-C_{18} 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_1-C_{18}, arilo C_6-C_{18}, aralquilo C_6-C_{18}, alquil C_6-C_{18}-arilo, $(CH_2)_kOH$, CH_2-$CHOH$-CH_2OH, $(CH_2)_kO(CH_2)_kH$, $(CH_2)_k$-$CH(OH)$-$(CH_2)_kH$, $(CH_2$-$CH_2O)_kH$, $(CH_2$-$C[CH_3]HO)_kH$, $(CH_2$-$C[CH_3]HO)_k(CH_2$-$CH_2O)_kH$, $(CH_2$-$CH_2O)_k(CH_2$-$C[CH_3]HO)H$, $(CH_2$-$CH_2O)_k$-alquilo, $(CH_2$-$C[CH_3]HO)_k$-alquilo, $(CH_2$-$C[CH_3]HO)_k(CH_2$-$CH_2O)_k$alquilo, $(CH_2$-$CH_2O)_k(CH_2$-$C[CH_3]HO)O$-alquilo, $(CH_2)_k$-$CH{=}CH(CH_2)_kH$, $(CH_2)_kNH_2$ y/o $(CH_2)_kN[(CH_2)_kH]_2$, en donde k es 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 y/o de metales, hidruros y/o alcoholatos de metales alcalinos y/o alcalinotérreos.

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^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7 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) y/o de litio, hidruro de litio, hidruro de litio y aluminio, metil-litio, butil-litio, t-butil-litio, diisopropilamiduro de litio, sodio, hidruro de sodio, borohidruro de sodio, metanolato de sodio, etanolato de sodio o

butilato de sodio, metanolato de potasio, etanolato de potasio y/o butilato de potasio.

Preferiblemente, 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.

Preferiblemente, en el caso de los derivados de alcohol alílico (V) se trata de 2-propen-1-ol, 2-metil-2-propen-1-ol, 2-isobutil-2-propen-1-ol, 2-(trimetilsilil)-2-propen-1-ol, 3-fenil-2-propen-1-ol, 3-(trimetilsilil)-2-propen-1-ol, 3-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-propen-1-ol, 2-metil-3-fenil-2-propen-1-ol, 2-buten-1-ol, 2-metil-2-buten-1-ol, 3-(trimetilsilil)-2-buten-1-ol, 3-metil-2-buten-1-ol, 3-fenil-2-buten-1-ol, 3-(trimetilsilil)-2-buten-1-ol, 2-metil-3-fenil-2-buten-1-ol, 2-penten-1-ol, 2-metil-2-penten-1-ol, 2-(trimetilsilil)-2-penten-1-ol, 3-metil-2-penten-1-ol, 3-fenil-2-penten-1-ol, 4-metil-2-penten-1-ol y/o 4-fenil-2-penten-1-ol.

Preferiblemente, en el caso de los derivados de acroleína (V') se trata de 2-propenal, 2-metil-2-propenal, 2-fenil-2-propenal, 3-fenil-2-propenal, 2-metil-3-fenil-2-propenal, 2-butenal, 2-metil-2-butenal, 2-fenil-2-butenal, 3-metil-2-butenal, 2-metil-2-butenal, 2-pentenal, 2-metil-2-pentenal, 2-fenil-2-pentenal, 4-metil-2-fenil-2-pentenal y/o 2,2-dimetil-4-pentenal.

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_1-C_{18} 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_1-C_{18} lineales o ramificados, saturados e insaturados, polivalentes, orgánicos.

La invención se refiere, además, 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 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, en aplicaciones electrónicas.

Preferiblemente, el sistema de catalizador A o bien C se forma mediante reacción de un metal de transición y/o de un compuesto de metal de transición y al menos un ligando.

La invención se refiere asimismo al uso de ácidos, ésteres y sales dialquilfosfínicos (III) mono-carboxi-funcionalizados, los cuales se prepararon según una o varias de las reivindicaciones 1 a 11, como ignífugos, en particular como ignífugos para esmaltes transparentes y revestimientos de intumescencia, 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.

La invención se refiere también a una masa de moldeo polimérica termoplástica o duroplástica ignifugada que contiene 0,5 a 45% en peso de ácidos, sales o ésteres dialquilfosfínicos (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.

Finalmente, la invención se refiere, además, a cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras de polímeros termoplásticos o duroplásticos ignifugados que contienen 0,5 a 45% en peso de ácidos, sales o ésteres dialquilfosfínicos (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.

Si en el caso del ácido dialquilfosfínico (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 dialquilfosfínico mono-carboxi-funcionalizado libre o su sal.

Preferiblemente, en el caso del ácido dialquilfosfínico mono-carboxi-funcionalizado se trata de ácido 3-(etilhidroxifosfinil)-propiónico, ácido 3-(propilhidroxifosfinil)-propiónico, ácido 3-(i-propilhidroxifosfinil)-propiónico, ácido 3-(butilhidroxifosfinil)-propiónico, ácido 3-(sec-butilhidroxifosfinil)-propiónico, ácido 3-(i-butilhidroxifosfinil)-propiónico, ácido 3-(2-feniletilhidroxifosfinil)-propiónico, ácido 3-(etilhidroxifosfinil)-2-metilpropiónico, ácido 3-(propilhidroxifosfinil)-2-metilpropiónico, ácido 3-(i-propilhidroxifosfinil)-2-metilpropiónico, ácido 3-(butilhidroxifosfinil)-2-metilpropiónico, ácido 3-(sec-butilhidroxifosfinil)-2-metilpropiónico, ácido 3-(i-butilhidroxifosfinil)-2-metilpropiónico, ácido 3-(2-feniletilhidroxifosfinil)-2-metilpropiónico, ácido 3-(etilhidroxifosfinil)-3-fenilpropiónico, ácido 3-(propilhidroxifosfinil)-3-fenilpropiónico, ácido 3-(i-propilhidroxifosfinil)-3-fenilpropiónico, ácido 3-(butilhidroxifosfinil)-3-fenilpropiónico, ácido 3-(i-butilhidroxifosfinil)-3-fenilpropiónico, ácido 3-(sec-butilhidroxifosfinil)-3-fenilpropiónico, ácido 3-(2-feniletilhidroxifosfinil)-3-fenilpropiónico.

Preferiblemente, en el caso del éster del ácido dialquilfosfínico 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 dialquilfosfínicos mono-carboxi-funcionalizados antes mencionados o mezclas de los mismos.

Preferiblemente, en el caso de la sal del ácido dialquilfosfínico 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 monoalquilfosfínicos mono-carboxi-funcionalizados arriba mencionados o de los ésteres antes mencionados de los ácidos monoalquilfosfínicos mono-carboxi-funcionalizados.

En este caso, en calidad de compuestos 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)).

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, rodio, iridio, níquel, paladio, platino.

Preferiblemente, como fuente 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 carbon tales como, por ejemplo, trifluoracetato, tricloracetato.

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 tetrafeniborato halogenados tal como, por ejemplo, borato de perfluorofenilo.

Sales adecuadas contienen asimismo sales dobles y sales complejas consistentes en uno o varios iones de metales de transición e, 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.

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.

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.

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

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.

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.

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.

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, acetilacetonato, 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-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, dinorbornilfosfina, 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'-

tetrametiletilendiamina, trifenil-fosfina, tri-o-tolilfosfina, 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-dimetilaminofenil)fosfina), bis(terc.-butilisocianuro), 2-metoxietiléter, etilenglicoldimetiléter, 1,2-dimetoxietano, bis(1,3-diamino-2-propanol), bis(N,N-dietiletilendiamina), 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-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-tris(bencenosulfonato)paladio(0) sal nonasódica, 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-imidazol-2- iliden(1,4-naftoquinona)paladio(0), 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)-imidazol-2-iliden(1,4- naftoquinona)paladio(0), y sus complejos de cloroformo;
dímero de cloruro de alilníquel(II), sulfato de amonio-níquel (II), bis(1,5-ciclooctadien)níquel(0), bis(trifenilfosfina)dicarbonilníquel(0), tetraquis(trifenilfosfina)níquel(0), tetraquis(trifenilfosfito)níquel(0), hexafluoroniquelato(IV) de potasio, tetracianoniquelato(II) de potasio, paraperyodato(IV) de potasio-níquel, tetrabromoniquelato(II) de dilitio, tetracianoniquelato(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)platinato(II) de potasio, hexahidroxiplatinato(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-2,4,6,8-tetravinilciclotetrasiloxano, tetraquis-(trifenilfosfina)platino(0), octaetilporfirina de platino, ácido cloroplatínico, 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.

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

$$PR^9_3 \qquad (VII)$$

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}, alqueniloxi C_2-C_{20}, alquiniloxi 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}-sulfinilo, 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, hidroxi, ciano, 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})$_2$, -CO_2-(alquilo C_1-C_{20}), -CON(alquilo C_1-C_{20})$_2$, -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}, alqueniloxi C_2-C_{20}, alquiniloxi 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}-sulfinilo, sililo y/o sus derivados, arilo, aril C_6-C_{20}-alquilo, alquil C_6-C_{20}-arilo, 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-, trioctil-, tridecil-, trifenil-, difenilmetil-, fenildimetil-, tri(o-tolil)-, tri(p-tolil)-, etildifenil-, 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'-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

$$R^9M''\text{-}Z\text{-}M''R^9 \qquad (VIII)$$

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

Cada uno de los grupos R^9 representa, independientemente uno de otro, los radicales descritos bajo la fórmula (VII). Preferiblemente, todos los grupos R^9 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.

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.

Grupos Z preferidos son $-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$, $-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-$, $-CH_2-C(C_2H_5)-CH_2-$, $-CH_2-Si(CH_3)_2-CH_2-$, $-CH_2-O-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH(C_2H_5)-CH_2-$, $-CH_2-CH(n\text{-}Pr)-CH-$ y $-CH_2-CH(n\text{-}Bu)-CH_2-$, 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.

Ligandos de fosfina (VIII) bidentados adecuados 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-fenilen)bis-(difenilfosfina), 2,5-(di-isopropilfosfolano)benceno, 2,3-O-isopropropiliden-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)etl-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.

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

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.

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 340ºC, en particular a 20 hasta 180ºC y la presión total es de 1 a 100 bar.

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.

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

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.

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 1000000, preferiblemente de 100 a 100000.

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^3, preferiblemente 0,30-1,65 kW/m^3.

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 es generado in situ antes de la reacción y/o al comienzo de la reacción y/o durante la reacción.

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.

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.

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.

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.

Preferiblemente, R^1, R^2, R^3, R^4 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.

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, alilanisol, trans-2-pentenal, cis-2-pentenonitrilo, 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.

Preferiblemente, la reacción tiene lugar en una relación molar de ácido fosfínico-olefina de 1:10000 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 1:0,00000001, de manera particularmente preferida de 1:0,01 a 1:0,000001.

Preferiblemente, la reacción tiene lugar en una relación molar de ácido fosfínico-disolvente de 1:10000 a 1:0, de manera particularmente preferida de 1:50 a 1:1.

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 alquilfosfonosos) se libera de catalizador, metal de transición o bien compuesto de metal de transición, ligando, formador de complejos, sales y productos secundarios.

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.

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.

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 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.

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 - 90ºC.

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.

La esterificación del ácido dialquilfosfínico (III) mono-carboxi-funcionalizado o bien del ácido dialquilfosfínico (VI) y/o (VI') mono-funcionalizado o bien de los derivados del ácido alquilfosfonoso (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).

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 alquileno tal como se indica más adelante.

Se prefieren alcoholes M-OH primarios, secundarios o terciarios con una longitud de la cadena de carbonos de C_1-C_{18}. Son particularmente preferidos metanol, etanol, propanol, isopropanol, n-butanol, 2-butanol, terc.-butanol, alcohol amílico y/o hexanol.

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_{1-18}, por ejemplo n-buten-2-ol-1, 1,4-butenodiol y alcohol alílico.

Son adecuados como M-OH y M'-OH también productos de reacción de alcoholes monovalentes con una o varias moléculas de óxidos de alquileno, de manera particularmente preferida con óxido de etileno y/u óxido de 1,2-propileno. Se prefieren 2-metoxietanol, 2-etoxietanol, 2-n-butoxi-etanol, 2-(2'-etill-hexiloxi)-etanol, 2-n-dodecoxi-etanol, metildiglicol, etildiglicol, isopropildiglicol, alcohol graso-poliglicoléter y arilpoliglicoléter.

Preferiblemente, M-OH y M'-OH son también productos de reacción de alcoholes polivalentes con una o varias moléculas de óxido de alquileno, 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.

Como M-OH y M'-OH pueden emplearse también productos de reacción de agua con una o varias moléculas de óxido de alquileno. Se prefieren polietilenglicoles y poli-1,2-propilenglicoles de diferentes tamaños moleculares con un peso molecular medio de 100-1000 g/mol, de manera particularmente preferida de 150-350 g/mol.

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 100-1000 g/mol, de manera particularmente preferida de 150-450 g/mol.

Empleables como M-OH y M'-OH son también productos de reacción de óxidos de alquileno con amoníaco, aminas primarias o secundarias, sulfuro de hidrógeno, mercaptanos, oxiácidos del fósforo y ácidos dicarboxílicos C_2-C_6. 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.

Óxidos de alquileno 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-peoxi-1-buteno.

Disolventes adecuados son los disolventes mencionados en la etapa a) del procedimiento y también los alcoholes M-OH, M'-OH y los óxidos de alquileno 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 alquileno y/o del disolvente empleado.

Preferiblemente, la reacción tiene lugar a una presión parcial de alcohol M-OH, M'-OH y del óxido de alquileno

empleado de 0,01-100 bar, de manera particularmente preferida a una presión parcial de la olefina de 0,-10 bar.

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

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

Preferiblemente, la reacción tiene lugar en una relación molar del componente alcohol o bien óxido de alquileno a la fuente de ácido fosfínico (I) o bien ácido alquilfosfonoso (II) o bien ácido dialquilfosfínico (VI) y/o (VI') mono-funcionalizado o bien ácido dialquilfosfínico (III) mono-carboxi-funcionalizado de 10000:1 a 0,01:1, de manera particularmente preferida en la relación de 1000:1 a 0,1:1.

Preferiblemente, la reacción tiene lugar en una relación molar de la fuente de ácido fosfónico (I) o bien ácido alquilfosfonoso (II) o bien ácido dialquilfosfínico (VI) y/o (VI') mono-funcionalizado o bien ácido dialquilfosfínico (III) mono-carboxi-funcionalizado a disolvente de 1:10000 a 1:0, de manera particularmente preferida, en una relación molar de ácido fosfínico-disolvente de 1:50 a 1:1.

Catalizadores B particularmente preferidos, tal como se emplean para la etapa b) del procedimiento, son compuestos peroxo tales como ácido peroxo-monosulfúrico, monopersulfato de potasio (peroxomonosulfato de potasio), Caroat™, Oxone™, ácido peroxodisulfúrico, persulfato de potasio (peroxodisulfato de potasio), persulfato de sodio (peroxodisulfato de sodio), persulfato de amonio (peroxodisulfato de amonio).

Catalizadores B preferidos son 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 peroxodifosfórico, peroxodifosfato de potasio, peroxodifosfato de amonio, peroxodifosfatos de potasio-amonio, carbonato de sodio peroxohidrato, peroxohidrato de urea, oxalato-peróxido de amonio, peróxido-peroxohidrato de bario, peróxido-peroxohidrato de bario, hidrógeno-peróxidos de calcio, peróxido-peroxohidrato de calcio, trifosfato-diperoxofosfato de amonio hidrato, fluoruro de potasio peroxohidrato, fluoruro de potasio triperoxohidrato, fluoruro de potasio diperoxohidrato, pirofosfato de sodio diperoxohidrato, pirofosfato de sodio diperoxohidrato-octahidrato, acetato de potasio peroxohidrato, fosfato de sodio peroxohidrato, silicato de sodio peroxohidrato.

Catalizadores B preferidos son también peróxido de hidrógeno, ácido perfórmico, ácido peracético, peróxido de benzoílo, peróxido de di-terc.-butilo, peróxido de dicumilo, peróxido de 2,4-diclorobenzoílo, peróxido de decanoílo, 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 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(ciclohexan-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-metilpropionamidina]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, dimetilazodiiso-butirato, azodiisobutironitrilo, 2-terc.-butilazo-1-cianociclohexano, 1-terc.-amilazo-1-cianociclohexano. Además, se prefieren percetales de alquilo tales como 2,2-bis-(terc.-butilperoxi)butano, 3,3-bis(terc.-butilperoxi)butirato de etilo, 1,1-di-(terc.-butilperoxi)ciclohexano.

Catalizadores B preferidos son también metales, hidruros de metales y alcoholatos de metales tales como, por ejemplo, litio, hidruro de litio, hidruro de litio y aluminio, metil-litio, butil-litio, terc.-butil-litio, diisopropilamiduro de litio, sodio, hidruro de sodio, borohidruro de sodio, metanolato de sodio, etanolato de sodio o butilato de sodio, metanolato de potasio, etanolato de potasio o butilato de potasio.

Preferiblemente, el catalizador B se emplea en cantidades de 0,05 a 5% en moles, en relación con los alcoholes alílicos (V) y/o acroleínas (V‘) respectivos.

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

Preferiblemente, el catalizador 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.

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

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, la reacción de los ácidos alquilfosfonosos (II) con un alcohol alílico (V) y/o acroleína (V‘) tiene lugar a una temperatura de 0 a 250ºC, de manera particularmente preferida a 20 hasta 200ºC y, en particular, a 50 hasta 150ºC.

Preferiblemente, la atmósfera en la reacción con un alcohol alílico (V) y/o acroleína (V‘) se compone en un 50 a 99,9% en peso de componentes del disolvente y alcohol alílico (V) y/o acroleína (V‘), preferiblemente en un 70-95%.

Preferiblemente, la reacción tiene lugar durante la adición de alcohol alílico (V) y/o acroleína (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.
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 dialquilfosfínicos mono-funcionalizados y/o sus ésteres y sales de metales alcalinos, obtenidos según la etapa b) del procedimiento.

Objeto de la invención es, además, un procedimiento en la etapa b) para la preparación continua de ésteres del ácido dialquilfosfínico (VI) mono-funcionalizados mediante reacción de ésteres del ácido alquilfosfonoso (II) con una acroleína (VI’) en presencia de alcoholatos de metales (catalizador B), el cual se caracteriza por que
a) en un reactor configurado para la conducción en circuito de la mezcla de reacción, en sí cerrado y provisto de dispositivos de refrigeración así como de rebosadero, se dispone una cantidad en volumen de los ésteres del ácido dialquilfosfínico (VI) mono-funcionalizados a preparar, correspondiente al volumen del reactor, eventualmente en mezcla con el alcohol corresponde al alcoholato de metal en calidad de disolvente, y se conduce en circuito; por que
b) en el reactor se introduce continuamente el éster del ácido alquilfosfonoso (II), la acroleína (VI’) así como una disolución alcohólica del alcoholato de metal bajo enfriamiento del contenido del reactor conducido en circuito, y se hace reacción a una temperatura de aproximadamente cero a 80ºC en el transcurso de aproximadamente 5 - 120 minutos, ascendiendo la relación molar del éster del ácido alquilfosfonoso (II) a la acroleína (VI’) aproximadamente a 1 hasta 0,9 - 2 y la cantidad del alcoholato de metal, referida al éster del ácido alquilfosfonoso (II), a aproximadamente 0,1 a 5% en moles; y por que
c) a través del rebosadero del reactor se retira continuamente una mezcla que contiene el producto del procedimiento, y a partir de la mezcla se separa mediante destilación el éster del ácido dialquilfosfínico (VI) mono-funcionalizado.

Una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención consiste en llevar a cabo la reacción de los componentes de la reacción a una temperatura de 20 a 50ºC. La carga del reactor con los componentes de la reacción y la disolución de catalizador puede tener lugar, por ejemplo, de modo que

a) el éster del ácido alquilfosfonoso (II), la acroleína (V') así como la disolución alcohólica del alcoholato de metal se introducen por separado en el reactor
b) una mezcla del éster del ácido alquilfosfonoso (II) con la acroleína (V'), separada de la disolución alcohólica del alcoholato de metal, se introducen en el reactor o
c) en el reactor se introduce una mezcla del éster del ácido alquilfosfonoso (II) con la disolución alcohólica del alcoholato de metal, separado de la acroleína (V').

Además, es conveniente que el alcohol empleado como disolvente y/o el componente alcohólico del alcoholato de metal corresponda al componente alcohólico del éster del ácido alquilfosfonoso (II).

En el caso de emplear éster del ácido alquilfosfonoso (II) y la disolución alcohólica de alcoholato de metal con diferentes componentes alcohólicos se obtiene un producto mixto como producto del procedimiento.

Finalmente, características preferidas de la invención consisten en que la relación molar de éster del ácido alquilfosfonoso (II) a acroleína (VI') es de 1 a 1 – 1,3, la cantidad de catalizador B, referida al éster del ácido alquilfosfonoso (II), es de 1 - 5% en moles y la cantidad del alcohol empleado como disolvente es de 0,1-1000 mol por cada mol de éster del ácido alquilfosfonoso.

Conforme al modo de proceder de acuerdo con la invención se posibilita preparar a escala técnica y de forma continua ésteres del ácido dialquilfosfínico (VI') mono-funcionalizados en un rendimiento hasta ahora no alcanzado de aproximadamente 90% del teórico.

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

Agentes oxidantes y/o formadores de oxígeno preferidos son permanganato de potasio, manganesa, trióxido de cromo, dicromato de potasio, 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, perácidos tales como, p. ej., peróxido de hidrógeno, ácido perfórmico y ácido peracético, radicales nitroxilo tales como, p. ej., 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-óxido (TEMPO).

Adicionalmente a los agentes oxidantes y/o formadores de oxígeno arriba mencionados también son adecuados todos aquellos tal como se mencionan en la etapa b) del procedimiento como catalizador B.

Preferiblemente, la reacción tiene lugar en una relación molar de ácido dialquilfosfínico-agente oxidante de 1:10 a 1:0,1, de manera particularmente preferida en una relación molar de ácido dialquilfosfínico-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 dialquilfosfínico (VI) o (VI') mono-funcionalizado con oxígeno y agua para dar el producto final, el derivado de ácido dialquilfosfínico (III) mono-carboxi-funcionalizado puede ser preferiblemente el catalizador A.

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: 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-metilalilo, propionato, acetato, acetilacetonato, hexafluoroacetilacetonato, 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, dinorbornilfosfina, 1,4-bis(difenilfosfina)butano, dimetilfenilfosfina, metildifenilfosfina, trifenilfosfina, tri-o-tolilfosfina, triciclohexilfosfina, 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'-tetrametiletilendiamina, 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-diaminociclohexano, 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.

Preferiblemente, la proporción de catalizador C, referida al ácido dialquilfosfínico (V) y/o (VI') mono-funcionalizado empleado asciende a 0,00001 hasta 20% en moles, de manera particularmente preferida a 0,0001 hasta 10% en moles.

Preferiblemente, la reacción tiene lugar en una relación molar de ácido fosfínico-disolvente de 1:10000 a 1:0, de manera particularmente preferida en una relación molar de ácido fosfínico-disolvente de 1:50 a 1:1.

Preferiblemente, la oxidación tiene lugar a temperaturas de 30 a 120ºC, y de manera particularmente preferida a 50 hasta 90ºC.

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.

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.

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.

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.

Metales alcalinos y/o alcalinotérreos preferidos son litio, sodio, potasio, magnesio, calcio, bario. Particularmente preferidos son sodio, potasio, calcio, bario.

Compuestos preferidos de metales alcalinos y/o alcalinotérreos preferidos son sus óxidos, hidróxidos, carbonatos y carboxilatos.

Compuestos de metales alcalinos y/o alcalinotérreos preferidos son litio, hidróxido de litio, hidruro de litio, sodio, hidróxido de sodio, hidruro de sodio, hidróxido de potasio.

Preferiblemente, el oxígeno se utiliza en forma de oxígeno puro o de una mezcla con contenido en oxígeno tal como, por ejemplo, aire o aire enriquecido con oxígeno.

Preferiblemente, el oxígeno se utiliza en forma de formadores de oxígeno tal como, por ejemplo, peróxido de hidrógeno.

Preferiblemente, la relación de oxígeno a compuesto con contenido en fósforo (VI) o (VI') es de 1:1 a 1500:1.
El ácido dialquilfosfínico mono-carboxi-funcionalizado o su sal (III) puede hacerse reaccionar ulteriormente para formar otras sales de metales.

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.

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.

Preferiblemente, en la etapa d) del procedimiento, los ácidos dialquilfosfínicos 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 dialquilfosfínico mono-carboxi-funcionalizadas (III) de estos metales.

La reacción tiene lugar en este caso en una relación molar de ácido/éster/sal dialquilfosfínico (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).

Preferiblemente, el éster/sal del ácido dialquilfosfínico (III) mono-carboxi-funcionalizado, obtenido en la etapa c) del procedimiento, se transforma en el correspondiente ácido dialquilfosfínico, 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 dialquilfosfínico (III) mono-carboxi-funcionalizadas de estos metales.

Preferiblemente, el ácido/éster del ácido dialquilfosfínico (III) mono-carboxi-funcionalizado, obtenido en la etapa c) del procedimiento, se transforma en una correspondiente sal alcalina del ácido dialquilfosfínico, 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 dialquilfosfínico (III) mono-carboxi-funcionalizadas de estos metales.

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, oxicloruros, bromuros, yoduros, yoduro-hidratos, derivados de ácido carboxílico y/o alcóxidos de metales.

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.

Son también adecuados aluminio metálico, fluoruro, hidroxicloruro, bromuro, yoduro, sulfuro, seleniuro de aluminio; fosfuro, hipofosfito, antimoniuro, nitruro 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.

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.

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).

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, teluro 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.

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

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

En el caso de los compuestos de titanio es adecuado titanio metálico, así como cloruro, nitrato, sulfato, formiato, acetato, bromuro, fluoruro, oxicloruro, 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).

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 zirconilo, cloruro de zirconilo. Se prefieren, además, óxidos de zirconio así como terc.-butóxido de zirconio-(IV).

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

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

Preferiblemente, la reacción en la etapa d) del procedimiento tiene lugar a una presión entre 0,01 y 1000 bar, preferiblemente a 0,1 hasta 100 bar.

Preferiblemente, la reacción en la etapa d) del procedimiento tiene lugar durante un tiempo de reacción de $1*10^{-7}$ hasta 1000 h.

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

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.

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

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.

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

Preferiblemente, la sal del ácido dialquilfosfínico 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 µm, preferiblemente de 10 a 500 µm,
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 dialquilfosfínicos mono-carboxi-funcionalizados, preparados según una o varias de las reivindicaciones 1 a 13, 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 dialquilfosfínico (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 dialquilfosfínicos.

En particular, la invención se refiere al uso del ácido, ésteres y sales dialquilfosfínicos (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® 2500, Celanex® 2002, razón social Celanese; Ultradur®, 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 dialquilfosfínicos mono-carboxi-funcionalizados de acuerdo

con la invención o de los ácidos y ésteres dialquilfosfínicos 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.

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.).

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

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

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

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.

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

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 poliacrilato, 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.

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 poliacrilatos 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.

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®, razón social DuPont, Ultramid®, razón social BASF, Akulon® K122, razón social DSM, Zytel® 7301, razón social DuPont; Durethan® B 29, razón social Bayer y Grillamid®, razón social Ems Chemie.

Son también adecuadas poliamidas aromáticas partiendo de m-xileno, diamina y ácido adípico; poliamidas preparadas a partir de hexametilendiamina y ácido isoftálico y/o tereftálico y, eventualmente, un elastómero como modificador, p. ej. poli-2,4,4-trimetilhexametilen-tereftalamida o poli-m-fenilenisoftalamida, 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, polipropilenglicol, o politetrametilenglicol. Además, poliamidas o copoliamidas modificadas con EPDM o ABS; así como poliamidas condensadas durante el tratamiento (“sistemas de poliamidas RIM”).

El ácido/ésteres/sales dialquilfosfínicos mono-carboxi-funcionalizados, preparados según una o varias de las reivindicaciones 1 a 13 se aplican preferiblemente en masas de moldeo que se emplean adicionalmente para la creación de cuerpos moldeados poliméricos.

De manera particularmente preferida, la masa de moldeo ignifugada contiene 5 a 30% en peso de ácidos, sales o ésteres dialquilfosfínicos mono-carboxi-funcionalizados que se prepararon según una o varias de las reivindicaciones 1 a 13, 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.

La invención se refiere también a agentes ignífugos que contienen los ácidos, sales o ésteres dialquilfosfínicos mono-carboxi-funcionalizados que se prepararon según una o varias de las reivindicaciones 1 a 13.

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 dialquilfosfínico (III) mono-carboxi-funcionalizadas de los metales Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce o Fe.

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

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

Después de un secado suficiente, las masas de moldeo se elaboraron en una máquina de colada por inyección (tipo Aarburg Allrounder) a temperaturas másicas de 240 a 270ºC (PBT-GV) o bien de 260 a 290ºC (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).

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:
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
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.

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
LOI	29-35	anti-inflamable
LOI	> 36	particularmente anti-inflamable

Productos químicos y abreviaturas empleados

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)

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-sulfofenil)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 80ºC. 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 [92 g (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, 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 - 110ºC, 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 - 110ºC, el agua formada se retira mediante destilación azeotrópica. El producto (éster butílico del ácido etilfosfonoso) se purifica mediante destilación a presión reducida. Se obtiene así 374 g (83% del teórico) de éster butílico del ácido etilfosfonoso.

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 70ºC y se continúa la reacción durante una hora a 80ºC. 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.

Ejemplo 5

564 g (6 mol) de ácido etilfosfonoso (preparado como en el Ejemplo 1) 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 100ºC, se añaden gota a gota, a la presión normal y en el espacio de 1 h, 406 g (7 mol) de alcohol alílico y 500 g de una disolución de peroxodisulfato de sodio al 5% (1,5% en moles referido al alcohol alílico). A continuación, el agua se separa por destilación en vacio. El residuo se recoge en tetrahidrofurano y las sales insolubles se separan por filtración. El disolvente del filtrado se separa en vacío. Se obtienen 812 g (89% del teórico) de ácido etil-3-hidroxipropilfosfínico en forma de aceite.

Ejemplo 6

94 g (1 mol) de ácido etilfosfonoso (preparado como en el Ejemplo 1) y 114 g (1 mol) de 2-metil-2-propan-1-ol se disponen en 200 ml de ácido acético glacial en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas con agitador, refrigerador de reflujo, termómetro y entrada de nitrógeno. En el espacio de 1 h se añaden gota a gota, a aprox. 100ºC, 98,4 g de una disolución al 5% de AIBN en ácido acético glacial. Después, el disolvente se separa por destilación en vacío. Se obtienen 153 g de ácido etil-(2-metil-3-hidroxipropil)-fosfínico.

Ejemplo 7

En un matraz de cinco bocas de 1 l con termómetro, refrigerador de reflujo, agitador intensivo y embudo de goteo se dispusieron 447 g (3 mol) de éster butílico del ácido etilfosfonoso (preparado como en el Ejemplo 3) y 168 g (3 mol) de 2-propenal. Bajo agitación se añaden gota a gota a ello 15 ml de butilato de sodio (al 30% en butanol) a una velocidad tal que se ajusta una temperatura de reacción de máx. 120ºC. El producto bruto, así obtenido, se destila en vacío. Se obtuvieron 550 g (89% del teórico) de éster butílico del ácido etil-(2-formiletil)-fosfínico en forma de un líquido incoloro.

Ejemplo 8

En un matraz de cinco bocas de 500 ml con termómetro, refrigerador de reflujo, agitador intensivo y embudo de goteo se disponen 63,5 g (0,46 mol) de éster 2-hidroxietílico del ácido etilfosfonoso (preparado como en el Ejemplo 4) y 32,2 g (0,46 mol) de 2-metil-2-propenal. Bajo agitación se añaden a ello, gota a gota, 25 ml de etilato de sodio (al 30% en etanol) a una velocidad tal que se ajusta una temperatura de reacción de 60ºC. Se obtiene un líquido de color débilmente amarillo. El producto bruto, así obtenido, se destila en vacío.
Rendimiento: 84 g (88% del teórico) de éster 2-hidroxietílico del ácido etil-(2-metil-2-formiletil)-fosfínico en forma de un líquido incoloro.

Ejemplo 9

Un reactor de circulación con un volumen de 1 L se llena con una mezcla a base de 801 g (4,5 mol) de éster etílico del ácido etil-(2-formiletil)-fosfínico (preparado análogamente al Ejemplo 7) y 62 g (1,35 mol) de etanol. Después de la puesta en funcionamiento de la bomba se incorporan por dosificación, cada hora, una mezcla de 726 g (6,00 mol) de éster etílico del ácido etilfosfonoso y 336 g (6,00 mol) de 2-propenal, así como una disolución de 16,8 g (0,20 mol) de etilato de potasio en 120 g (2,61 mol) de etanol, manteniéndose con ayuda del circuito del agua de refrigeración una temperatura de la mezcla de reacción de aprox. 40ºC. El producto bruto que rebosa se recoge durante 30 horas y proporcionó, con el producto evacuado del reactor, una cantidad total de 35,5 kg. Después de la separación de los componentes fácilmente volátiles mediante destilación bajo vacío del chorro de agua y filtración, el producto se destiló en vacío en un evaporador de capa fina y se obtuvieron 30,0 kg (168,6 mol) de éster etílico del ácido etil-(2-formiletil)-fosfínico. Esto corresponde, después de la retirada de la cantidad dispuesta en el reactor, a un rendimiento en P de 93,8% con un rendimiento de aprox. 1000 g/l*h. Por consiguiente, es posible una producción continua de ésteres del ácido dialquilfosfínico mono-2-formil-funcionalizados con buenos rendimientos de espacio-tiempo.

Ejemplo 10

149 g (1 mol) de éster butílico del ácido etilfosfonoso (preparado como en el Ejemplo 2) y 67 g (1,2 mol) de 2-

propenal en 217 g de tolueno se calientan hasta aprox. 100ºC. Bajo agitación, se aportan dosificadamente 124 g de una disolución al 10% de WakoV65 en tolueno. El disolvente se separa por destilación en vacío. Se obtienen 171 g (78% del teórico) de éster butílico del ácido etil-(2-formiletil)-fosfínico.

Ejemplo 11

15,2 g (0,1 mol) de ácido etil-3-hidroxipropilfosfínico (preparado como en el Ejemplo 5) 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 70ºC 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 y el agua se separa por destilación en vacío. Se obtienen 19,5 g (93% del teórico) de sal sódica del ácido 3-(etilhidroxifosfinil)-propiónico en forma de un sólido incoloro.

Ejemplo 12

15,2 g (0,1 mol) de ácido etil-3-hidroxipropilfosfínico (preparado como en el Ejemplo 5) 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 70ºC y se introduce en la suspensión disolución de peróxido de hidrógeno al 30% con un caudal de 1 equivalente molar por hora, y 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 y el agua se separa por destilación en vacío. Rendimiento: 19,3 g (92% del teórico) de sal sódica del ácido 2-(etilhidroxifosfinil)-propiónico (sólido incoloro).

Ejemplo 13

20,6 g (0,1 mol) de éster butílico del ácido etil-(2-formiletil)-fosfínico (preparado como en el Ejemplo 10) en 500 ml de acetona se mezclaron gota a gota, a 0ºC, con 0,11 mol de reactivo de Jones (12,7 g de trióxido de cromo en 36,7 ml de agua y 11,0 ml de ácido sulfúrico concentrado). La mezcla de reacción se agitó todavía durante 3 ½ horas bajo enfriamiento con hielo y durante 1 hora a la temperatura ambiente. Después de la adición de 12 ml de isopropanol se añade a hielo/agua. A continuación, se separan por destilación en vacío componentes fácilmente volátiles. El residuo se recogió en tetrahidrofurano y se extrajo. Las sales insolubles se separaron por filtración. El disolvente del filtrado se separó en vacío y el residuo se recristalizó en acetona. Se obtuvieron 17,3 g (78% del teórico) de ácido 3-(etilbutoxifosfinil)-propiónico en forma de un aceite.

Ejemplo 14

Una disolución acuosa de 420 g (2 mol) de sal sódica del ácido 3-(etilhidroxifosfinil)-propiónico (preparada como en el Ejemplo 12) se acidifica con aprox. 196 g de ácido sulfúrico concentrado, y el agua se separa por destilación en vacío. El residuo se recogió en tetrahidrofurano y se extrajo. Las sales insolubles se separaron por filtración. El disolvente del filtrado se separó en vacío, y el residuo se recristalizó en acetona. Se obtuvieron 325 g (98% del teórico) de ácido 3-(etilhidroxifosfinil)-propiónico en forma de un sólido incoloro.

Ejemplo 15

444 g (2 mol) de ácido 3-(etilbutoxifosfinil)-propiónico (preparado como en el Ejemplo 13) se disponen en un matraz de cinco bocas de 1 l con termómetro, refrigerador de reflujo, agitador intensivo y embudo de goteo. A 160ºC se incorporan dosificadamente, durante 4 h, 500 ml de agua y se separa por destilación una mezcla de butanol y agua. El residuo sólido se recristaliza en acetona. Se obtienen 309 g (93% del teórico) de ácido 3-(etilhidroxifosfonil)-propiónico en forma de un sólido incoloro.

Ejemplo 16

996 g (6 mol) de ácido 3-(etilhidroxifosfinil)-propiónico (preparado como en el Ejemplo 14) 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 85ºC se agrega una mezcla de 2583 g de una disolución acuosa al 46% de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14\ H_2O$. A continuación, el sólido obtenido se separa por filtración, se lava con agua caliente y se seca a 130ºC en vacío.

Rendimiento: 1026 g (94% del teórico) de sal de aluminio(III) del ácido 3-(etilhidroxi-fosfinil)-propiónico en forma de una sal incolora.

Ejemplo 17

222 g (1 mol) de ácido 3-(etilbutoxifosfinil)-propiónico (preparado como en el Ejemplo 13) y 85 g de tetrabutilato 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 227 g de sal de titanio del ácido 2-(etilbutoxifosfinil)-propiónico.

Ejemplo 18

498 g (3 mol) de ácido 3-(etilhidroxifosfinil)-propiónico (preparado como en el Ejemplo 14) se disuelven a 85ºC en 400 ml de tolueno y se mezclan con 888 g (12 mol) de butanol. A una temperatura de reacción de aprox. 100ºC, el agua formada se separa por destilación azeotrópica. El producto éster butílico del ácido 3-(etilbutoxifosfinil)-propiónico se purifica a presión reducida mediante destilación.

Ejemplo 19

540 g (3,0 mol) de ácido 3-(etilhidroxifosfinil)-2-metilpropiónico (preparado análogamente al Ejemplo 13) se disuelven a 80ºC 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. 100ºC, durante 4 h. Después de finalizada la esterificación, el tolueno se separa en vacío. Se obtienen 894 g (92% del teórico) de éster 4-hidroxibutílico del ácido 3-(etil-4-hidroxi-butilfosfinil)-2-metilpropiónico en forma de un aceite incoloro.

Ejemplo 20

A 276 g (1 mol) de éster butílico del ácido 3-(etilbutoxifosfinil)-propiónico (preparado como en el Ejemplo 18) se añaden 155 g (2,5 mol) de etilenglicol y 0,4 g de titaniloxalato de potasio y se agita durante 2 h a 200ºC. Mediante lento vacío, las porciones fácilmente volátiles se separan por destilación. Se obtienen 244 g (98% del teórico) de éster 2-hidroxietílico del ácido 3-(etil-2-hidroxietoxifosfinil)-propiónico.

Ejemplo 21

A 25,4 g de éster 2-hidroxietílico del ácido 3-(etil-2-hidroxietoxifosfinil)-propiónico se añaden 290 g de ácido tereftálico, 188 g de etilenglicol, 0,34 g de acetato de zinc, y se calienta durante 2 h hasta 200ºC. Luego se añaden 0,29 g de fosfato trisódico anhidrato y 0,14 g de óxido de antimonio(III), se calientan hasta 280ºC y después se hace el vacío. A partir de la masa fundida obtenida (357 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 combustión UL 94 (Underwriter Laboratories). Las probetas, así producidas, proporcionaron un LOI de 42% de O_2 y cumplían según UL 94, la clase de inflamabilidad V-0. Probetas correspondientes sin éster 2-hidroxietílico del ácido 3-(etil-2-hidroxietoxifosfinil)-propiónico proporcionaron un LOI de sólo 31% de O_2 y según UL 94 solo cumplían la clase de inflamabilidad V-2. El cuerpo moldeado de poliéster con contenido en éster 2-hidroxietílico del ácido 3-(etil-2-hidroxietoxifosfinil)-propiónico muestra, por consiguiente, propiedades claramente ignifugantes.

Ejemplo 22

A 15,2 g de ácido 3-(etilhidroxifosfinil)-2-metilpropiónico (preparado análogamente al Ejemplo 13) se añaden 12,9 g de 1,3-propilenglicol y a 160ºC 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 180ºC, después a depresión hasta 270ºC. El polímero (438 g) contiene 0,6% de fósforo, el LOI asciende a 34.

Ejemplo 23

A 14 g de ácido 3-(etilhidroxifosfinil)-propiónico (preparado como en el Ejemplo 14) 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 180ºC, después a depresión hasta 270ºC. El polímero (427 g) contiene 0,6% de fósforo, el LOI asciende a 34 (poli(tereftalato de butileno) no tratado: 23).

Ejemplo 24

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 150ºC, 100 g de un bisfenol-A-bisglicidiléter con un valor epóxido de 0,55 mol/100 g (Beckopox EP 140, razón social Solutia) y 24,1 g (0,13 mol) de ácido 3-(etilhidroxifosfinil)-2-metilpropiónico (preparado análogamente al Ejemplo 13). Después de 30 min, resulta una masa fundida transparente. Después de agitar durante otra hora a 150ºC, 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 25

En un matraz de 2 L con agitador, separador de agua, termómetro, refrigerador de reflujo y conducto de introducción de nitrógeno se calientan hasta 100ºC, 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, 18,7 g de éster 2-hidroxietílico del ácido 3-(etil-2-hidroxietilfosfinil)-propiónico (preparado como en el Ejemplo 20), 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. 190ºC. Después de haber separado 14 g de agua, el xileno se separa por destilación y la masa fundida polimérica se enfría. Se obtienen 91,5 g de un polvo blanco con un contenido en fósforo de 2,3% en peso.

Ejemplo 26

Una mezcla de 50% en peso de poli(tereftalato de butileno), 20% en peso de sal de aluminio(III) del ácido 3-(etilhidroxi-fosfinil)-propiónico (preparada como en el Ejemplo 16) 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 260ºC 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 270ºC para formar probetas poliméricas y se determinó una clasificación según UL-94 de V-0.

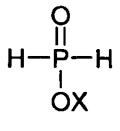
Ejemplo 27

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 3-(etilbutoxifosfinil)-propiónico (preparada como en el Ejemplo 17) 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 290ºC para formar probetas poliméricas y se determinó una clasificación según UL-94 de V-0.

REIVINDICACIONES

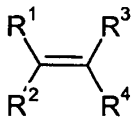
1.- Procedimiento para la preparación de ácidos, ésteres y sales dialquilfosfínicos mono-carboxi-funcionalizados, caracterizado por que

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



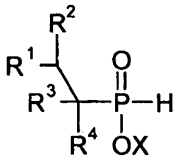
(I)

con olefinas (IV)



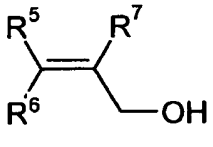
(IV)

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

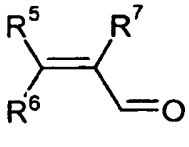


(II),

b) el ácido alquilfosfonoso, su sal o éster (II), así resultante, se hace reaccionar con un alcohol alílico (V) y/o acroleína (V')

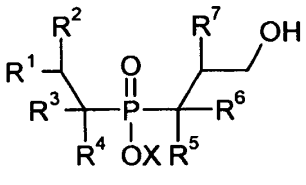


(V)

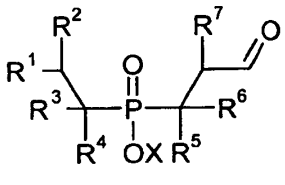


(V')

en presencia de un catalizador B, para dar el derivado de ácido dialquilfosfínico (VI) y/o (VI') mono-funcionalizado y

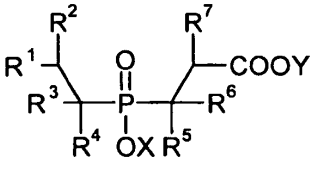


(VI)



(VI')

c) el derivado del ácido dialquilfosfínico (VI) y/o (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



(III)

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) y/o (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 alquileno o un alcohol M-OH y/o M'-OH, y el éster del ácido alquilfosfonoso (II), éster del ácido dialquilfosfínico (VI) y/o (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^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7 son iguales o diferentes, e independientemente uno de otro significan

H, alquilo C_1-C_{18}, arilo C_6-C_{18}, aralquilo C_6-C_{18}, alquil C_6-C_{18}-arilo, CN, CHO, $OC(O)CH_2CN$, $CH(OH)C_2H_5$, $CH_2CH(OH)CH_3$, 9-antraceno, 2-pirrolidona, $(CH_2)_mOH$, $(CH_2)_mNH_2$, $(CH_2)_mNCS$, $(CH_2)_mNC(S)NH_2$, $(CH_2)_mSH$, $(CH_2)_mS$-2-tiazolina, $(CH_2)_mSiMe_3$, $C(O)R^8$, $CH=CHR^8$, $CH=CH-C(O)R^8$, en donde los grupos arilo C_6-C_{18}, aralquilo C_6-C_{18} y alquil C_6-C_{18}-arilo pueden estar sustituidos con $-C(O)CH_3$, OH, CH_2OH, NH_2, NO_2, OCH_3, SH y/u $OC(O)CH_3$, y en donde R^8 representa alquilo C_1-C_8 o arilo C_6-C_{18} 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_1-C_{18}, arilo C_6-C_{18}, aralquilo C_6-C_{18}, alquil C_6-C_{18}-arilo, $(CH_2)_kOH$, CH_2-$CHOH$-CH_2OH, $(CH_2)_kO(CH_2)_kH$, $(CH_2)_k$-$CH(OH)$-$(CH_2)_kH$, $(CH_2$-$CH_2O)_kH$, $(CH_2$-$C[CH_3]HO)_kH$, $(CH_2$-$C[CH_3]HO)_k(CH_2$-$CH_2O)_kH$, $(CH_2$-$CH_2O)_k(CH_2$-$C[CH_3]HO)H$, $(CH_2$-$CH_2O)_k$-alquilo, $(CH_2$-$C[CH_3]HO)_k$-alquilo, $(CH_2$-$C[CH_3]HO)_k(CH_2$-$CH_2O)_k$alquilo, $(CH_2$-$CH_2O)_k(CH_2$-$C[CH_3]HO)O$-alquilo, $(CH_2)_k$-$CH=CH(CH_2)_kH$, $(CH_2)_kNH_2$ y/o $(CH_2)_kN[(CH_2)_kH]_2$, en donde k es 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 y/o de metales, hidruros y/o alcoholatos de metales alcalinos y/o alcalinotérreos.

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^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7 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 dihidrocloruro de 2,2'-azobis(N,N'-dimetilen-isobutiramidina), y/o de litio, hidruro de litio, hidruro de litio y aluminio, metil-litio, butil-litio, t-butil-litio, diisopropilamiduro de litio, sodio, hidruro de sodio, borohidruro de sodio, metanolato de sodio, etanolato de sodio o butilato de sodio, metanolato de potasio, etanolato de potasio y/o butilato de potasio.

8.- Procedimiento según 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 derivados de alcohol alílico (V) se trata de 2-propen-1-ol, 2-metil-2-propen-1-ol, 2-isobutil-2-propen-1-ol, 2-(trimetilsilil)-2-propen-1-ol, 3-fenil-2-propen-1-ol, 3-(trimetilsilil)-2-propen-1-ol, 3-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-propen-

1-ol, 2-metil-3-fenil-2-propen-1-ol, 2-buten-1-ol, 2-metil-2-buten-1-ol, 3-(trimetilsilil)-2-buten-1-ol, 3-metil-2-buten-1-ol, 3-fenil-2-buten-1-ol, 3-(trimetilsilil)-2-buten-1-ol, 2-metil-3-fenil-2-buten-1-ol, 2-penten-1-ol, 2-metil-2-penten-1-ol, 2-(trimetilsilil)-2-penten-1-ol, 3-metil-2-penten-1-ol, 3-fenil-2-penten-1-ol, 4-metil-2-penten-1-ol y/o 4-fenil-2-penten-1-ol.

10.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que en el caso de los derivados de acroleína (V') se trata de 2-propenal, 2-metil-2-propenal, 2-fenil-2-propenal, 3-fenil-2-propenal, 2-metil-3-fenil-2-propenal, 2-butenal, 2-metil-2-butenal, 2-fenil-2-butenal, 3-metil-2-butenal, 2-metil-2-butenal, 2-pentenal, 2-metil-2-pentenal, 2-fenil-2-pentenal, 4-metil-2-fenil-2-pentenal y/o 2,2-dimetil-4-pentenal.

11.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, 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_1-C_{18} 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_1-C_{18} lineales o ramificados, saturados e insaturados, polivalentes, orgánicos.

12.- Preparación de ácidos, ésteres y sales dialquilfosfínicos mono-carboxi-funcionalizados según una o varias de las reivindicaciones 1 a 11, y subsiguiente uso de estos productos como aglutinantes, como reticulantes o bien aceleradores en el curado de resinas epoxídicas, poliuretanos y 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 y en aplicaciones de electrónica.