(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 432 819**

(51) Int. Cl.:

C08K 5/5313 (2006.01)
C07F 9/32 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.10.2009** **E 09778835 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2013** **EP 2352741**

(54) Título: **Procedimiento para la preparación de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con amino o de sus ésteres y sales, y su utilización**

(30) Prioridad:

07.11.2008 DE 102008056339

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.12.2013

(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 2 432 819 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 dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con amino o de sus ésteres y sales, y su utilización

El invento se refiere a un procedimiento para la preparación de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con amino o de sus ésteres y sales, y a su utilización.

W. Froestl y colaboradores describen en J. of Med. Chem., Am. Chem. Soc., n° 17 del 01.11.1995 en las páginas 3.313 - 3.331 las propiedades farmacológicas de ciertos ácidos 3-amino-propil-fosfínicos sustituidos.

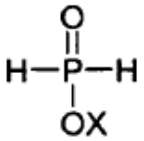
En el documento de solicitud de patente europea EP-A-0463560 se describen unos ácidos 3-amino-propil-fosfínicos nitrogenados, que tienen unas propiedades antagonistas de GABAB y que se utilizan como sustancias activas medicamentosas.

El documento de solicitud de patente de los EE.UU. US-A-2002/0187977 describe unos medicamentos, que se emplean para el tratamiento de síntomatologías del estrés y que contienen como componente, entre otros, el ácido 3-amino-propil-n-butil-fosfínico.

Hasta ahora faltan procedimientos para la preparación de unos ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con amino, de sus ésteres y sales, que sean accesibles de una manera rentable y a gran escala técnica, y que hagan posible en particular un alto rendimiento de espacio/tiempo. También faltan unos procedimientos, que sean suficientemente eficaces sin perturbadores compuestos halogenados como eductos (productos de partida), y además unos procedimientos, en los que los productos finales se puedan obtener o respectivamente aislar fácilmente, o que también se puedan preparar de una manera deliberada y deseada en unas condiciones deliberadas de reacción (tales como, por ejemplo, una transesterificación).

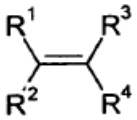
El invento se refiere, por lo tanto, a un procedimiento para la preparación de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con amino, y de sus ésteres y sales, caracterizado por que se hace reaccionar

a) una fuente de ácido fosfínico (I)



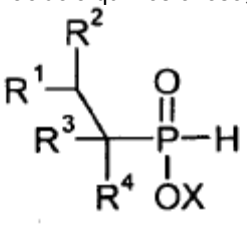
(I)

con unas olefinas (IV)



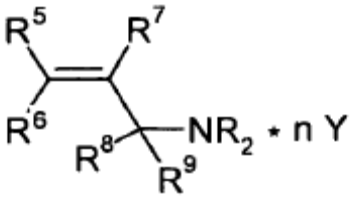
(IV)

en presencia de un catalizador A para dar un ácido alquil-fosfonoso, o una/o de sus sales o ésteres (II)



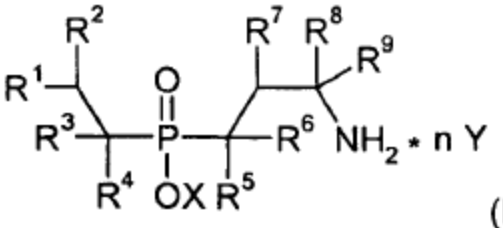
(II)

b) el ácido alquil-fosfonoso o una/o de sus sales o ésteres (II) resultante de esta manera, se hace reaccionar con una alil-amina (V)



V

en presencia de un catalizador B para dar el derivado de un ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con amino (III)



(III)

el ácido alquil-fosfonoso o una de sus sales o ésteres (II), obtenido/a después de la etapa a), y/o el ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con amino o una de sus sales o ésteres (III), obtenido/a después de la etapa b), y/o la solución de reacción de éstos/as, resultante en cada caso, se esterifica con un óxido de alquileno o con un alcohol M-OH y/o M'-OH, y el éster de ácido alquil-fosfonoso (II) y/o el éster de ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con amino (III), resultante en cada caso, se somete(n) a la siguiente etapa de reacción c), siendo los $\mathbf{R}^1$, $\mathbf{R}^2$, $\mathbf{R}^3$, $\mathbf{R}^4$, $\mathbf{R}^5$, $\mathbf{R}^6$, $\mathbf{R}^7$, $\mathbf{R}^8$, $\mathbf{R}^9$ iguales o diferentes y significando independientemente unos de otros H, alquilo de C_1-C_{18}, arilo de C_6-C_{18}, aralquilo de C_6-C_{18}, alquil-arilo de C_6-C_{18}, CN, CHO, $OC(O)CH_2CN$, $CH(OH)C_2H_5$, $CH_2CH(OH)CH_3$), 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, $(CH_2)_mSiMe_3$, $C(O)R^{10}$, $CH{=}CH\text{-}R^{10}$, $CH{=}CH\text{-}C(O)R^{10}$, pudiendo los grupos arilo de C_6-C_{18}, aralquilo de C_6-C_{18}, y alquil-arilo de C_6-C_{18} estar sustituidos con $-C(O)CH_3$, OH, CH_2OH, NH_2, NO_2, OCH_3, SH y/o $OC(O)CH_3$, representando $\mathbf{R}^{10}$ alquilo de C_1-C_8 o arilo de C_6-C_{18}, y significando **m** un número entero de 0 a 10, y representando **X** alquilo de C_1-C_{18}, arilo de C_6-C_{18}, aralquilo de C_6-C_{18}, alquil-arilo de C_6-C_{18}, $(CH_2)_kOH$, $CH_2\text{-}CHOH\text{-}CH_2OH$, $(CH_2)_kO(CH_2)_kH$, $(CH_2)_k\text{-}CH(OH)\text{-}(CH_2)_kH$, $(CH_2\text{-}CH_2O)_kH$, $(CH_2\text{-}C[CH_3]HO)_kH$, $(CH_2\text{-}C[CH_3]HO)_k(CH_2\text{-}CH_2O)_kH$, $(CH_2\text{-}CH_2O)_k(CH_2\text{-}C[CH_3]HO)H$, $(CH_2\text{-}CH_2O)_k$-alquilo, $(CH_2\text{-}C[CH_3]HO)_k$-alquilo, $(CH_2\text{-}C[CH_3]HO)_k(CH_2CH_2O)_k$-alquilo, $(CH_2\text{-}CH_2O)_k(CH_2\text{-}C[CH_3]HO)O$-alquilo, $(CH_2)_k\text{-}CH{=}CH(CH_2)_kH$, $(CH_2)_kNH_2$, $(CH_2)_kN[(CH_2)_kH]_2$ siendo **k** un número entero de 0 a 10, y/o representando 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 representando **Y** un ácido inorgánico, un ácido carboxílico, un ácido de Lewis o un ácido orgánico, representando **n** un número entero o fraccionario de 0 hasta 4, y tratándose en el caso del catalizador **A** de unos metales de transición y/o de unos compuestos de metales de transición y/o de unos sistemas de catalizadores, que se componen de un metal de transición y/o de un compuesto de un metal de transición y de por lo menos un ligando, y tratándose en el caso del catalizador B de unos compuestos que forman peróxidos y/o de unos compuestos peroxídicos y/o de unos compuestos azoicos.

De manera preferida, el ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con amino o una de sus sales o ésteres (III), obtenido/a después de la etapa b), se hace reaccionar a continuación en una etapa c) con unos compuestos metálicos de Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Zn, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K y/o una base nitrogenada protonada para dar las correspondientes sales de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con amino (III) de estos metales y/o un compuesto nitrogenado.

De manera preferida los $\mathbf{R}^1$, $\mathbf{R}^2$, $\mathbf{R}^3$, $\mathbf{R}^4$, $\mathbf{R}^5$, $\mathbf{R}^6$, $\mathbf{R}^7$, $\mathbf{R}^8$ y $\mathbf{R}^9$ son iguales o diferentes y significan, independientemente unos de otros, H, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo y/o fenilo.

De manera preferida, **X** significa H, Ca, Mg, Al, Zn, Ti, Fe, Ce, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo, fenilo, etilen-glicol, propil-glicol, butil-glicol, pentil-glicol, hexil-glicol, alilo y/o glicerol.

De manera preferida, en el caso de los metales de transición y/o de los compuestos de metales de transición se trata de los de los grupos secundarios séptimo y octavo de la tabla periódica de los elementos.

De manera preferida, en el caso de los metales de transición y/o de los compuestos de metales de transición se trata de los de rodio, rutenio, níquel, paladio y platino.

De manera preferida, 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 benzoílo, peróxido de di-terc.-butilo y/o ácido peroxodisulfúrico y/o de azo-diisobutironitrilo, dihidrocloruro de 2,2'-azo-bis(2-amidino-propano) y/o dihidrocloruro de 2,2'-azo-bis(N,N'-dimetilen-isobutiramidina).

De manera preferida, en el caso de la alil-amina (V) se trata de alil-amina, N-metil-alil-amina, N,N-dimetil-alil-amina, N-(trimetil-silil)alil-amina, N-alil-anilina, N-metil-N-alil-anilina, N-metil-alil-anilina, 1,1-dimetil-alil-amina, 2-metil-alil-amina, 3-fenil-alil-amina, alil-ciclohexil-amina, dialil-amina, dialil-metil-amina, trialil-amina, y/o de sus sales con ácidos

inorgánicos, ácidos carboxílicos, ácidos de Lewis, ácidos orgánicos o unas mezclas de estos ácidos.

De manera preferida, en el caso del alcohol de la fórmula general M-OH se trata unos alcoholes orgánicos monovalentes, lineales o ramificados, saturados o insaturados, con una longitud de las cadenas de carbono de C_1-C_{18} y en el caso del alcohol de la fórmula general M'-OH se trata de unos alcoholes orgánicos plurivalentes, lineales o ramificados, saturados o insaturados, con una longitud de las cadenas de carbono de C_1-C_{18}.

El invento se refiere también a la preparación de unos ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con amino o de sus ésteres y sales, de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 9, y a la subsiguiente utilización de estos productos como un producto intermedio para otras síntesis, como agentes aglutinantes, como agentes reticulantes o respectivamente como agentes aceleradores en el caso del endurecimiento de resinas epoxídicas, poliuretanos y resinas de poliésteres insaturados, como agentes estabilizadores de polímeros, como agentes fitoprotectores, como agentes secuestrantes, como un aditivo para aceites minerales, como agentes protectores contra la corrosión, en unos usos como agentes de lavado y limpieza, y en unos usos en la electrónica.

El invento se refiere además a la preparación de unos ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con amino, o de sus sales y ésteres, de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 9, y a la subsiguiente utilización de estos productos como agentes ignifugantes, en particular como agentes ignifugantes para barnices transparentes y revestimientos intumescentes, como agentes ignifugantes para madera y otros productos que contienen celulosas, como agentes ignifugantes reactivos y/o no reactivos para polímeros, para la producción de unas masas de moldeo poliméricas ignifugadas, para la producción de unos cuerpos moldeados poliméricos ignifugados y/o para el apresto ignifugante y de unos tejidos puros y mixtos de poliésteres y de celulosas mediante impregnación.

De manera preferida, **m** = 1 hasta 10 y **k** = 2 hasta 10.

De manera preferida, **Y** es ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico o ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido fosfínico, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido láctico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido malónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido ascórbico, trimetil-borano, trietil-borano, tributil-borano y trifenil-borano.

De manera preferida, **n** representa 0, 1/4, 1/3, 1/2, 1, 2, 3 y 4.

De manera preferida, los sistemas de catalizadores **A** se forman en cada caso por reacción de un metal de transición y/o de un compuesto de un metal de transición y de por lo menos un ligando.

El invento se refiere también a unas masas de moldeo poliméricas termoplásticas o termoestables ignifugadas, que contienen de 0,5 a 45 % en peso de unos ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con amino o de sus ésteres y sales, que se habían preparado de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 9, de 0,5 a 55 % en peso de unos aditivos y de 0 a 55 % en peso de un material de carga o respectivamente unos materiales de refuerzo, siendo de 100 % en peso la suma de los componentes.

El invento se refiere finalmente también a unos cuerpos moldeados, unas películas, unos hilos y unas fibras, poliméricos/as, termoplásticos/as o termoestables, ignifugados/as, que contienen de 0,5 a 45 % en peso de unos ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con amino, sus sales o ésteres, que han sido preparados de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 9, de 0,5 a 95 % en peso de un polímero termoplástico o termoestable o de unas mezclas de tales polímeros, de 0 a 55 % en peso de unos aditivos y de 0 a 55 % en peso de un material de carga o respectivamente de unos materiales de refuerzo, siendo de 100 % en peso la suma de los componentes.

Todas las reacciones precedentemente mencionadas se pueden realizar también de una manera escalonada; asimismo en las diferentes etapas de procedimiento se pueden emplear también las soluciones de reacción resultantes en cada caso.

Si en el caso del ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con amino (III), después de la etapa c) se trata de un éster, entonces se puede llevar a cabo de manera preferida una hidrólisis en condiciones ácidas o básicas, con el fin de obtener el ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con amino libre o una de sus sales.

De manera preferida, en el caso de los compuestos dianas, que deben de ser preparados, es decir de los ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con amino se trata de 3-(etilhidroxifosfinil)-1-amino-propano, 3-(propilhidroxifosfinil)-1-amino-propano, 3-(iso-propilhidroxifosfinil)-1-amino-propano, 3-(butilhidroxifosfinil)-1-amino-propano, 3-(sec-butilhidroxifosfinil)-1-amino-propano, 3-(iso-butilhidroxifosfinil)-1-amino-propano, 3-(2-fenil-etilhidroxifosfinil)-1-amino-propano, 3-(etilhidroxifosfinil)-2-metil-1-amino-propano, 3-(propilhidroxifosfinil)-2-metil-1-amino-propano, 3-(iso-propilhidroxifosfinil)-2-metil-1-amino-propano, 3-(butilhidroxifosfinil)-2-metil-1-amino-propano, 3-(sec-butilhidroxifosfinil)-2-metil-1-amino-propano, 3-(iso-butilhidroxifosfinil)-2-metil-1-amino-propano, 3-(2-fenil-

etilhidroxifosfinil)-2-metil-1-amino-propano, 3-(etilhidroxifosfinil)-3-fenil-1-amino-propano, 3-(propilhidroxifosfinil)-3-fenil-1-amino-propano, 3-(iso-propilhidroxifosfinil)-3-fenil-1-amino-propano, 3-(butilhidroxifosfinil)-3-fenil-1-amino-propano, 3-(sec-butilhidroxifosfinil)-3-fenil-1-amino-propano, 3-(iso-butilhidroxifosfinil)-3-fenil-1-amino-propano, 3-(2-fenil-etilhidroxifosfinil)-3-fenil-1-amino-propano; en el caso de los ésteres se trata de los ésteres metílicos, etílicos, isopropílicos, butílicos, fenílicos, 2-hidroxi-etílico, 2-hidroxi-propílico, 3-hidroxi-propílico, 4-hidroxi-butílico y/o 2,3-dihidroxi-propílico de los ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con amino precedentemente mencionados, y en el caso de las sales se trata de las sales de aluminio(III), calcio(II), magnesio(II), cerio(III), titanio(IV) y/o zinc(II) de los ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con amino precedentemente mencionados.

De manera preferida, la funcionalidad de amino de los ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con amino o de sus sales y ésteres, arriba mencionados/as, de la fórmula (III) es una amina "libre", o forma unas sales de amonio con ácidos inorgánicos, ácidos carboxílicos, ácidos de Lewis, ácidos orgánicos o con unas mezclas de estos ácidos.

Unos ácidos inorgánicos preferidos son, por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico o ácido fosfórico, un ácido fosfónico y un ácido fosfínico.

Unos ácidos carboxílicos preferidos son, por ejemplo, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido láctico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido malónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido tartárico, ácido cítrico y ácido ascórbico.

Unos ácidos de Lewis preferidos son unos boranos, tales como, por ejemplo, diborano, unos trialquil-boranos, tales como, por ejemplo, trimetil-borano, trietil-borano, tributil-borano, y unos triaril-boranos, tales como, por ejemplo, trifenil-borano.

De manera preferida, en el caso de los metales de transición para el catalizador A se trata de los elementos de los grupos secundarios séptimo y octavo (según la nomenclatura moderna un metal de los grupos 7, 8, 9 o 10), tales como, por ejemplo, renio, rutenio, cobalto, rodio, iridio, níquel, paladio y platino.

De manera preferida, como fuente de los metales de transición y de los compuestos de metales de transición se utilizan sus sales metálicas. Unas sales apropiadas son las de unos ácidos inorgánicos, 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, tales como, por ejemplo, metanosulfonato, clorosulfonato, fluorosulfonato, trifluorometanosulfonato, bencenosulfonato, naftilsulfonato, toluenosulfonato, sulfonato de terc.-butilo, 2-hidroxi-propanosulfonato y unas resinas intercambiadoras de iones sulfonadas; y/o unas 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, inclusive unos ácidos carboxílicos halogenados con hasta 20 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, trifluoroacetato o tricloroacetato.

Otra fuente de los metales de transición y de los compuestos de metales de transición la constituyen ciertas sales de los metales de transición con aniones de tetrafenilborato y tetrafenilboratos halogenados, tales como un perfluoro-fenilborato.

Unas sales adecuadas abarcan asimismo unas sales dobles y unas sales complejas, que se componen de uno o varios iones de metales de transición e, independientemente unos de otros, de uno o varios iones de metales alcalinos, metales alcalino-térreos, amonio, iones orgánicos de amonio, fosfonio e iones orgánicos de fosfonio e, independientemente unos de otros, uno o varios de los aniones antes mencionados. Unas sales dobles adecuadas las constituyen p.ej. el hexacloropaladato de amonio y el tetracloropaladato de amonio.

Se prefiere una fuente de los metales de transición es el metal de transición en forma del elemento y/o un compuesto de un metal de transición en su estado de valencia cero.

De manera preferida, el metal de transición se utiliza en una forma metálica o como una aleación con otros metales, siendo preferidos en este caso boro, zirconio, tantalio, wolframio, renio, cobalto, iridio, níquel, paladio, platino y/u oro.

En este caso, el contenido del metal de transición en la aleación empleada es de manera preferida de 45 - 99,95 % en peso.

De manera preferida, el metal de transición se emplea en una forma microdispersa (con un tamaño de partículas de 0,1 mm - 100 µm).

De manera preferida, el metal de transición se utiliza soportado sobre un óxido metálico 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 (kieselgur), 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, una bentonita, una montmorillonita, una hectorita, sobre silicatos funcionalizados, geles de sílice funcionalizados, tales como, por ejemplo, SilaBond®, QuadraSil™, sobre unos polisiloxanos funcionalizados tales como, por ejemplo, Deloxan®, sobre un nitruro de metal, sobre carbón, carbón activado, mullitas, bauxitas, antimonitas, scheelitas, perovskitas, hidrotalcitas, heteropolianiones, sobre celulosas funcionalizadas y no funcionalizadas, quitosano, queratina, heteropolianiones, sobre unos intercambiadores de iones tales como, por ejemplo, Amberlite™, Amberjet™, Ambersep™, Dowex®, Lewatit®, ScavNet®, sobre unos polímeros funcionalizados tales como, por ejemplo, Chelex®, QuadraPure™, Smopex®, PolyOrgs®, sobre unos fosfanos combinados con polímeros, óxidos de fosfanos, 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, una mezcla de una poli(etilenimina) y dióxido de silicio y/o dendrímeros.

Unas fuentes adecuadas de sales metálicas y/o de metales de transición las constituyen de manera preferida asimismo sus compuestos complejos. Los compuestos complejos de las sales metálicas y/o de los metales de transición se componen de las sales metálicas o respectivamente de los metales de transición y de uno o varios agentes formadores de complejos.

Unos adecuados agentes formadores de complejos son p.ej. olefinas, diolefinas, nitrilos, dinitrilos, monóxido de carbono, fosfinas, difosfinas, fosfitos, difosfitos, dibencilidenacetona, ciclopentadienilo, indenilo o estireno. Unos compuestos complejos adecuados de las sales metálicas y/o de los metales de transición pueden estar soportados sobre los materiales de soporte antes mencionados.

De manera preferida, el contenido de los mencionados metales de transición soportados es de 0,01 a 20 % en peso, de manera preferida 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.

Unas fuentes adecuadas de metales de transición y de 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 activado; una aleación de platino, paladio y oro, de aluminio y níquel, de hierro y níquel, de un lantanoide y níquel, de zirconio y níquel, de platino e iridio, y de platino y rodio; níquel Raney®, óxido de níquel, zinc y hierro; paladio(II)-, níquel(II)-, platino(II)- o rodio-cloruro, -bromuro, -yoduro, -fluoruro, -hidruro, -óxido, -peróxido, -cianuro, -sulfato, -nitrato, -fosfuro, -boruro, -cromo-óxido, -cobalto-óxido, -carbonato-hidróxido, -ciclohexano-butirato, -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-etil-hexanoato, -acetilacetonato, -hexafluoro-acetilacetonato, -tetrafluoroborato, -tiosulfato, -trifluoroacetato, -sal de tetrasodio de ácido ftalocianina-tetrasulfónico, -metilo, -ciclopentadienilo, -metil-ciclopentadienilo, -etil-ciclopentadienilo, -pentametil-ciclopentadienilo, -2,3,7,8,12,13,17,18-octaetil-21H,23H-porfina, -5,10,15,20-tetrafenil-21H,23H-porfina, -bis(5-[[4-(dimetilamino)fenil]imino]-8(5H)-quinolinona), -2,11,20,29-tetra-terc.-butil-2,3-naftalocianina, -2,9,16,23-tetrafenoxi-29H,31H-ftalocianina o -5,10,15,20-tetrakis(pentafluorofenil)-21H,23H-porfina, y sus compuestos complejos con 1,4-bis(difenil-fosfino)-butano, 1,3-bis(difenil-fosfino)propano, 2-(2'-di-terc.-butil-fosfino)bifenilo, acetonitrilo, benzonitrilo, etilendiamina, cloroformo, 1,2-bis(fenilsulfinil)etano, 1,3-bis(2,6-diisopropil-fenil)-imidazoliden)(3-cloro-piridilo), 2'-(dimetilamino)-2-bifenililo, dinorbornil-fosfina, 2-(dimetilaminometil)ferroceno, alilo, bis(difenil-fosfino)butano, (N-succinimidil)bis(trifenil-fosfina), dimetilfenil-fosfina, metildifenil-fosfina, 1,10-fenantrolina, 1,5-ciclo-octadieno, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, trifenil-fosfina, tri-o-tolil-fosfina, triciclohexil-fosfina, tributil-fosfina, trietil-fosfina, 2,2'-bis(difenil-fosfino)-1,1'-binaftilo, 1,3-bis(2,6-diisopropil-fenil)imidazol-2-ilideno, 1,3-bis(mesitil)imidazol-2-ilideno, 1,1'-bis(difenil-fosfino)ferroceno, 1,2-bis(difenil-fosfino)etano, N-metil-imidazol, 2,2'-bipiridina, (biciclo[2.2.1]-hepta-2,5-dieno)-, bis(di-terc.-butil-(4-dimetilamino-fenil)fosfina), bis(terc.-butil-isocianuro), 2-metoxi-etiléter, etilenglicoldimetiléter, 1,2-dimetoxi-etano, bis(1,3-diamino-2-propanol), bis(N,N-dietiletilendiamina), 1,2-diamino-ciclohexano, piridina, 2,2':6',2"-terpiridina, sulfuro de dietilo, etileno y amina; potasio-, sodio- y amonio-hexacloropaladato(IV), potasio-, sodio- y amonio-tetracloropaladato(II), dímero de bromo-(tri-terc.-butil-fosfino)paladio(I), dímero de (2-metil-alil)paladio(II)-cloruro, bis(dibencilidenacetona)paladio(0), tris(dibencilidenacetona)dipaladio(0), tetrakis(trifenil-fosfino)paladio(0), tetrakis-(triciclohexil-fosfino)paladio(0), bis[1,2-bis(difenil-fosfino)etano]-paladio(0), bis(3,5,3',5'-dimetoxi-dibencilidenacetona)paladio(0), bis(tri-terc.-butil-fosfino)paladio(0), meso-tetrafenil-tetrabenzoporfina paladio, tetrakis(metil-difenil-fosfino)paladio(0), la sal de nonasodio de tris(3,3',3"-fosfinidin-tris(bencenosulfonato)paladio(0), 1,3-bis(2,4,6-trimetil-fenil)-imidazol-2-iliden(1,4-naftoquinona)paladio(0),

1,3-bis(2,6-diisopropil-fenil)-imidazol-2-iliden(1,4-naftoquinona)paladio(0), y su compuesto complejo con cloroformo; dímero de alil-níquel(II)-cloruro, amonio-níquel(II)-sulfato, bis(1,5-ciclooctadieno)-níquel(0), bis(trifenil-fosfino)dicarbonil-níquel(0), tetrakis(trifenil-fosfino)-níquel(0), tetrakis(trifenil-fosfito)-níquel(0), potasio-hexafluoroniquelato(IV), potasio-tetracianoniquelato(II), potasio-níquel(IV)-para-peryodato, dilítio-tetrabromoniquelato(II), potasio-tetracianoniquelato(II); platino (IV)-cloruro, -óxido y -sulfuro, potasio-, sodio- y amonio-hexacloroplatinato(IV), potasio- y amonio-tetracloroplatinato(II), potasio-tetracianoplatinato(II), trimetil(metilciclopentadienil)platino(IV), cis-diamina-tetracloroplatino(IV), potasio-tricloro(etilen)platinato(II), sodio-hexahidroxiplatinato(IV), tetraaminoplatino(II)-tetracloroplatinato(II), tetrabutilamonio-hexacloroplatinato(IV), etilenbis(trifenil-fosfino)platino(0), platino(0)-1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildisiloxano, platino(0)-2,4,6,8-tetrametil-2,4,6,8-tetravinil-ciclotetrasiloxano, tetrakis(trifenil-fosfino)platino(0), platino-octaetilporfirina, ácido cloroplatínico, carboplatino; dímero de cloro-bis(etilen)rodio, hexarrodio-hexadecacarbonilo, dímero de cloro(1,5-ciclooctadieno)rodio, dímero de cloro(norbornadieno)-rodio, y dímero de cloro(1,5-hexadieno)rodio.

De manera preferida, en el caso de los ligandos se trata de unas fosfinas de la fórmula (VI)

$$PR^{11}_3 \qquad (VI)$$

en la que los radicales $\mathbf{R}^{11}$ representan, independientemente unos de otros, hidrógeno, alquilo de C_1-C_{20}, alquilarilo de C_1-C_{20}, alquenilo C_2-C_{20}, alquinilo de C_2-C_{20}, carboxilato de C_1-C_{20}, alcoxi de C_1-C_{20}, alqueniloxi de C_1-C_{20}, alquiniloxi de C_1-C_{20}, (alcoxi de C_2-C_{20})-carbonilo, (alquil de C_1-C_{20})-tio, (alquil de C_1-C_{20})-sulfonilo y (alquil de C_1-C_{20})-sulfinilo lineales, ramificados o cíclicos, sililo y/o sus derivados y/o enilo sustituido con por lo menos un grupo $\mathbf{R}^{12}$ o naftilo sustituido con por lo menos un grupo $\mathbf{R}^{12}$. los $\mathbf{R}^{12}$ representan, independientemente unos de otros, hidrógeno, fluoro, cloro, bromo, yodo, NH_2, nitro, hidroxi, ciano, formilo, alquilo de C_1-C_{20}, alcoxi de C_1-C_{20}, HN(alquilo de C_1-C_{20}), N(alquilo de C_1-C_{20}), $-CO_2$-(alquilo de C_1-C_{20}), -CON(alquilo de C_1-C_{20}), -OCO(alquilo de C_1-C_{20}), NHCO(alquilo de C_1-C_{20}) y acilo de C_1-C_{20} lineales, ramificados o cíclicos, $-SO_3M$, $-SO_2N(R^{13})M$, $-CO_2M$, $-PO_3M_2$, $-AsO_3M_2$, $-SiO_2M$, $-C(CF_3)_2OM$ (**M** = H, Li, Na ó K), significando los $\mathbf{R}^{13}$ hidrógeno, fluoro, cloro, bromo, yodo, alquilo de C_1-C_{20}, alquenilo de C_2-C_{20}, alquinilo de C_2-C_{20}, carboxilato de C_1-C_{20}, alcoxi de C_1-C_{20}, alqueniloxi de C_1-C_{20}, alquiniloxi de C_1-C_{20}, (alcoxi de C_2-C_{20})-carbonilo, (alquil de C_1-C_{20})-tio, (alquil de C_1-C_{20})-sulfonilo y (alquil de C_1-C_{20})-sulfinilo lineales, ramificados o cíclicos, sililo y/o sus derivados, arilo, arilalquilo de C_1-C_{20}, alquil-arilo de C_1-C_{20}, fenilo y/o bifenilo. De manera preferida, todos los grupos $\mathbf{R}^{11}$ son idénticos.

Unas fosfinas (VI) 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-sulfonato-fenil)fosfina; sales de potasio, sodio y amonio de difenil(3-sulfonato-fenil)fosfina, bis(4,6-dimetil-3-sulfonato-fenil)(2,4-dimetil-fenil)fosfina, bis(3-sulfonato-fenil)fenil-fosfinas, tris(4,6-dimetil-3-sulfonato-fenil)fosfinas, tris(2-sulfonato-fenil)-fosfinas, tris(3-sulfonato-fenil)fosfinas; yoduro de 2-bis(difenil-fosfinoetil)trimetilamonio, la sal de sodio de 2'-diciclohexil-fosfino-2,6-dimetoxi-3-sulfonato-1,1'-bifenilo, fosfito de trimetilo y/o fosfito de trifenilo.

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

$$R^{11}M''\text{-}Z\text{-}M''\,R^{11} \qquad (VII).$$

En esta fórmula, los **M''** representan independientemente uno de otro N, P, As o Sb. De manera preferida, los dos **M''** son iguales y de manera especialmente preferida **M''** representa un átomo de fósforo.

Cada grupo $\mathbf{R}^{11}$ representa, independientemente de los otros, los radicales descritos bajo la fórmula (VI). De manera preferida, todos los grupos $\mathbf{R}^{11}$ son idénticos.

Z representa de manera preferida un grupo de puenteo bivalente, que contiene por lo menos 1 átomo de puente, estando contenidos de manera preferida de 2 hasta 6 átomos de puente.

Los átomos de puente se pueden escoger entre átomos de C, N, O, Si y S. De manera preferida, **Z** es un grupo de puenteo orgánico, que contiene por lo menos un átomo de carbono. De manera preferida, **Z** es un grupo de puenteo orgánico que contiene de 1 a 6 átomos de puente, de los cuales por lo menos dos son átomos de carbono, que pueden estar sin sustituir o sustituidos.

Unos 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 $-CH_2-CH(n\text{-}Bu)-CH_2-$, unos radicales 1,2-fenilo, 1,2-ciclohexilo, 1,1'- o 1,2-ferrocenilo sustituidos o sin sustituir, unos radicales 2,2'-(1,1'-bifenilo), 4,5-xanteno y/o oxi-di-2,1-fenileno.

Unos adecuados ligandos bidentados de fosfinas (VII) 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(difenil-fosfino)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(diciclohexil-fosfino)pentano; 1,2-bis(di-terc.-butil-), 1,2-bis(di-fenil-), 1,2-bis(di-ciclohexil-), 1,2-bis(di-ciclopentil-), 1,3-bis(di-terc.-butil-), 1,3-bis(difenil-), 1,3-bis(di-ciclohexil-) y 1,3-bis(diciclopentil-fosfino)benceno; 9,9-dimetil-4,5-bis(difenil-fosfino)xanteno, 9,9-dimetil-4,5-bis(difenil-fosfino)-2,7-di-terc.-butil-xanteno, 9,9-dimetil-4,5-bis(di-terc.-butil-fosfino)xanteno, 1,1'-bis(difenil-fosfino)ferroceno, 2,2'-bis(difenil-fosfino)-1,1'-binaftilo, 2,2'-bis(di-p-tolil-fosfino)-1,1'-binaftilo, (oxi-di-2,1-fenilen)bis(difenil-fosfina), 2,5-(diisopropil-fosfolano)benceno, 2,3-O-isopropropiliden-2,3-dihidroxi-1,4-bis(difenil-fosfino)butano, 2,2'-bis(di-terc.-butil-fosfino)-1,1'-bifenilo, 2,2'-bis(diciclohexil-fosfino)-1,1'-bifenilo, 2,2'-bis(difenil-fosfino)-1,1'-bifenilo, 2-(di-terc.-butil-fosfino)-2'-(N,N-dimetilamino)bifenilo, 2-(diciclohexil-fosfino)-2'-(N,N-dimetilamino)bifenilo, 2-(difenil-fosfino)-2'-(N,N-dimetilamino)bifenilo, 2-(difenil-fosfino)etil-amina, 2-[2(difenil-fosfino)etil]piridina; las sales de potasio, sodio y amonio de 1,2-bis(di-4-sulfonato-fenil-fosfino)-benceno, (2,2'-bis[[bis(3-sulfonato-fenil)fosfino]metil]-4,4',7,7'-tetrasulfonato-1,1'-binaftilo, (2,2'-bis[[bis(3-sulfonato-fenil)fosfino]metil]-5,5'-tetrasulfonato-1,1'-bifenilo, (2,2'-bis[[bis(3-sulfonato-fenil)fosfino]metil]-1,1'-binaftilo, (2,2'-bis[[bis(3-sulfonato-fenil)fosfino]-metil]-1,1'-bifenilo, 9,9-dimetil-4,5-bis(difenil-fosfino)-2,7-sulfonatoxanteno, 9,9-dimetil-4,5-bis(di-terc.-butil-fosfino)-2,7-sulfonatoxanteno, 1,2-bis(di-4-sulfonato-fenil-fosfino)benceno, meso-tetrakis(4-sulfonato-fenil)porfina, meso-tetrakis(2,6-dicloro-3-sulfonato-fenil)porfina, meso-tetrakis(3-sulfonato-mesitil)porfina, tetrakis(4-carboxi-fenil)porfina y 5,11,17,23-sulfonato-25,26,27,28-tetrahidroxicalix[4]areno.
Además, los ligandos de las fórmulas (VI) y (VII) pueden estar unidos a través de los radicales $\mathbf{R}^{11}$ y/o del grupo puenteo a un apropiado polímero o substrato inorgánico.

El sistema de catalizadores tiene una relación molar entre el metal de transición y el ligando de 1:0,01 a 1:100, de manera preferida de 1:0,05 a 1:10 y en particular de 1:1 a 1:4.

De manera preferida, las reacciones en las etapas a), b) y c) de procedimiento se efectúan facultativamente en una atmósfera, que contiene otros componentes gaseosos tales como, por ejemplo, nitrógeno, oxígeno, argón y dióxido de carbono; la temperatura es de -20 a 340 °C, en particular de 20 a 180 °C y la presión total es de 1 a 100 bares.

El aislamiento de los productos y/o del metal de transición y/o del compuesto de un metal de transición y/o del ligando y/o de los eductos según las etapas a), b) y c) de procedimiento se efectúa facultativamente mediante destilación o rectificación, mediante cristalización o precipitación, mediante filtración o centrifugación, mediante adsorción o cromatografía u otros métodos conocidos.

Conforme al invento, los disolventes, los agentes auxiliares y eventualmente otros componentes volátiles se separan p.ej. mediante destilación, filtración y/o extracción.

De manera preferida, las reacciones en las etapas a), b) y c) de procedimiento se efectúan facultativamente en columnas de absorción, torres de atomización, columnas de burbujas, recipientes con mecanismo agitador, reactores de lecho en corrimiento, tubos de circulación, reactores de bucles y/o amasadores.

Unos órganos mezcladores adecuados son p.ej. agitadores de anclas, de hojas, de MIG (acrónimo de Mehrstufen - Impuls - Gegenstrom = de múltiples etapas, de impulsos en contracorriente), de hélices propulsoras, de hélices impulsoras y agitadores cruzados, discos dispersadores, agitadores (de gaseo) huecos, agitadores de rotor y estator, boquillas de tipo Venturi y bombas de mamut.

De manera preferida, las soluciones/mezclas de reacción experimentan en este caso una intensidad de mezcla, que corresponde a un número de Reynolds en rotación de 1 a 1.000.000, de manera preferida de 100 a 100.000.

De manera preferida, se efectúa una intensa mezcladura a fondo de los respectivos partícipes en la reacción, etc., mediando una entrada de energía de 0,080 a 10 kW/m^3, de manera preferida de 0,30 - 1,65 kW/m^3.

De manera preferida, el respectivo catalizador A actúa durante la reacción de manera homogénea y/o heterogénea. Por lo tanto, el catalizador que actúa en cada caso de manera heterogénea actúa durante la reacción como una suspensión o fijado a una fase sólida.

De manera preferida, el respectivo catalizador A es generado *in situ* antes de la reacción y/o al comienzo de la reacción y/o durante la reacción.

De manera preferida, la respectiva reacción se efectúa en el seno de un disolvente como un sistema monofásico en una mezcla homogénea o heterogénea y/o en la fase gaseosa.

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

Las reacciones conformes al invento se pueden llevar a cabo en una fase líquida, en la fase gaseosa o también en una fase hipercrítica. En este contexto, el respectivo catalizador A se emplea en el caso de unos líquidos de manera preferida homogéneamente o como una suspensión, mientras que en el caso de un modo de funcionamiento en fase gaseosa o hipercrítica es ventajosa una disposición de lecho fijo.

Unos disolventes adecuados son agua, unos alcoholes, tales como p.ej. metanol, etanol, iso-propanol, n-propanol, n-butanol, iso-butanol, terc.-butanol, alcohol n-amílico, alcohol iso-amílico, alcohol terc.-amílico, n-hexanol, n-octanol, iso-octanol, n-tridecanol, alcohol bencílico, etc. Además, se prefieren unos glicoles tales como p.ej. etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, di(etilenglicol), etc.; unos hidrocarburos alifáticos tales como pentano, hexano, heptano, octano, y éter de petróleo, bencina de petróleo, queroseno, petróleo, aceite de parafina, etc.; unos hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno, mesitileno, etil-benceno, dietil-benceno etc.; unos hidrocarburos halogenados tales como cloruro de metileno, cloroformo, 1,2-dicloro-etano, clorobenceno, tetracloruro de carbono, tetrabromoetileno, etc.; unos hidrocarburos alicíclicos tales como ciclopentano, ciclohexano y metil-ciclohexano, etc.; unos éteres tales como anisol (metil-fenil-éter), terc.-butil-metil-éter, dibencil-éter, dietil-éter, dioxano, difenil-éter, metil-vinil-éter, tetrahidrofurano, triisopropil-éter, etc.; éteres de glicoles tales como di(etilenglicol)-dietil-éter, di(etilenglicol)-dimetil-éter (diglima), di(etilenglicol)-monobutil-éter, di(etilenglicol)-monometil-éter, 1,2-dimetoxi-etano (DME, monoglima), etilenglicol-monobutil-éter, tri(etilenglicol)-dimetil-éter (triglima), tri(etilenglicol)-monometil-éter, etc.; cetonas tales como acetona, diisobutil-cetona, metil-n-propil-cetona; metil-etil-cetona, metil-iso-butil-cetona, 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 de unos con otros.

Unos disolventes adecuados son también las olefinas y fuentes de ácido fosfínico que se emplean. Éstas ofrecen unas ventajas en forma de un rendimiento de espacio-tiempo más alto.

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

De manera preferida, los $\mathbf{R}^1$, $\mathbf{R}^2$, $\mathbf{R}^3$, $\mathbf{R}^4$ de la olefina (IV) son iguales o diferentes y significan, independientemente unos de otros, H, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo y/o fenilo.

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

De manera preferida, la reacción se efectúa a una presión parcial de la olefina de 0,01 - 100 bares, de manera especialmente preferida a una presión parcial de la olefina de 0,1 - 10 bares.

De manera preferida, la reacción se efectúa en una relación molar del ácido fosfínico a la olefina de 1:10.000 a 1:0,001, de manera especialmente preferida en la relación de 1:30 a 1:0,01.

De manera preferida, la reacción se efectúa en una relación molar del ácido fosfínico al catalizador de 1:1 hasta 1:0,00000001, de manera especialmente preferida de 1:0,01 hasta 1:0,000001.

De manera preferida, la reacción se efectúa en una relación molar del ácido fosfínico a disolvente de 1:10.000 hasta 1:0, de manera especialmente preferida de 1:50 hasta 1:1.

Un procedimiento conforme al invento para la preparación de compuestos de la fórmula (II) está caracterizado por que se hace reaccionar una fuente de ácido fosfínico con unas olefinas en presencia de un catalizador, y el producto (II) (un ácido alquil-fosfonoso o respectivamente sus sales y ésteres) es liberado del catalizador, del metal de transición o respectivamente del compuesto de un metal de transición, el ligando, el agente formador de complejos, las sales y los productos secundarios.

Conforme al invento, el catalizador, el sistema de catalizadores, el metal de transición y/o el compuesto de un metal de transición son separados mediante adición de un agente auxiliar 1 y mediante eliminación del catalizador, del sistema de catalizadores, del metal de transición y/o del compuesto de un metal de transición mediante extracción y/o filtración.

Conforme al invento, el ligando y/o el agente formador de complejos se separa(n) mediante extracción con un agente auxiliar 2 y/o destilación con el agente auxiliar 2.

El agente auxiliar 1 es de manera preferida agua y/o por lo menos un representante de la familia de los captadores de metales (en inglés "Metal Scavenger"). Unos captadores de metales preferidos son unos 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 (kieselgur); unos carbonatos de metales, tales como, por ejemplo, carbonato de bario, carbonato de calcio, carbonato de estroncio; unos sulfatos de metales tales como, por ejemplo, sulfato de bario, sulfato de calcio, sulfato de estroncio; unos fosfatos de metales tales como, por ejemplo, carburo de silicio; unos aluminatos de metales tales como, por ejemplo, aluminato de calcio; unos silicatos de metales, tales como, por ejemplo, silicato de aluminio, unas gredas, unas zeolitas, una bentonita, una montmorillonita, una hectorita; unos silicatos funcionalizados, unos geles de sílice funcionalizados, tales como, por ejemplo, SiliaBond®, QuadraSil™; unos polisiloxanos funcionalizados, tales como, por ejemplo, Deloxan®; unos nitruros de metales, carbón, carbón activado, mullitas, bauxitas, antimonitas, scheelitas, perovskitas, hidrotalcitas, celulosas funcionalizadas y no funcionalizadas, quitosano, queratina, heteropolianiones, unos intercambiadores de iones, tales como, por ejemplo, Amberlite™, Amberjet™, Ambersep™, Dowex®, Lewatit®, Scavnet®; unos polímeros funcionalizados tales como, por ejemplo, Chelex®, QuadraPure™, Smopex®, PolyOrgs®; fosfanos combinados con polímeros, óxidos de fosfanos, 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, mezclas de una poli(etilenimina) y dióxido de silicio y/o dendrímeros.

De manera preferida, el agente auxiliar 1 se añade en unas proporciones, que corresponden a una carga con 0,1 - 40 % en peso del metal sobre el agente auxiliar 1. De manera preferida, el agente auxiliar 1 se emplea a unas temperaturas de 20 - 90 °C. De manera preferida, el período de tiempo de permanencia de los agentes auxiliares es de 0,5 - 360 minutos.

El agente auxiliar 2 es de manera preferida el disolvente conforme al invento, precedentemente mencionado, tal como uno de los que se emplean en la etapa a) de procedimiento.

La esterificación del ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con amino (III) o respectivamente de los derivados de ácidos alquil-fosfonosos (II) así como de la fuente de ácido fosfínico para dar los correspondientes ésteres, se puede conseguir, por ejemplo, por reacción con unos alcoholes que hierven a temperaturas más altas mediando eliminación del agua formada mediante una destilación azeotrópica o mediante una reacción con unos epóxidos (óxidos de alquileno).

De manera preferida, en este caso, después de la etapa a), el ácido alquil-fosfonoso (II) se esterifica directamente con un alcohol de la fórmula general M-OH y/o M'-OH o mediante una reacción con unos óxidos de alquileno, tal como se expone a continuación.

De manera preferida los M-OH son unos alcoholes primarios, secundarios o terciarios con una longitud de las cadenas de carbono de C_1-C_{18}. Se prefieren especialmente metanol, etanol, propanol, isopropanol, n-butanol, 2-butanol, terc.-butanol, alcohol amílico y/o hexanol.

De manera preferida los M'-OH son etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,4-butanodiol, 2,2-dimetil-propano-1,3-diol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, glicerol, trishidroximetil-etano, trishidroximetil-propano, pentaeritritol, sorbitol, manitol, α-naftol, unos poli(etilenglicoles), unos poli(propilenglicoles) y/o unos copolímeros de bloques de OE (acrónimo de óxido de etileno) y OP (acrónimo de óxido de propileno).

Como los M-OH y M'-OH son adecuados también unos alcoholes mono- o plurivalentes, insaturados, con una longitud de las cadenas de carbono de C_1-C_{18}, por ejemplo n-buteno-2-ol-1, 1,4-butenodiol y alcohol alílico.

Como los M-OH y M'-OH son adecuados también los productos de reacción de unos alcoholes monovalentes con una o varias moléculas de óxidos de alquileno, de manera preferida con óxido de etileno y/u 1,2-óxido de propileno. Se prefieren 2-metoxi-etanol, 2-etoxi-etanol, 2-n-butoxi-etanol, 2-(2'-etil-hexiloxi)-etanol, 2-n-dodecoxi-etanol, metil-diglicol, etil-diglicol, isopropil-diglicol, alcoholes grasos-poli(glicol-éteres) y aril- poli(glicol-éteres).

De manera preferida, los M-OH y M'-OH son también productos de reacción de unos alcoholes plurivalentes con una o varias moléculas de un óxido de alquileno, en particular diglicol y triglicol, así como los aductos de 1 a 6 moléculas de óxido de etileno u óxido de propileno con glicerol, trishidroximetil-propano o pentaeritritol.

Como los M-OH y M'-OH se pueden emplear también productos de reacción de agua con una o varias moléculas de un óxido de alquileno. Se prefieren unos poli(etilenglicoles) y unos poli-(1,2-propilenglicoles) con diferentes tamaños moleculares, que tienen un peso molecular medio de 100 - 1.000 g/mol, de manera especialmente preferida de 150 - 350 g/mol.

Como los M-OH y M'-OH se prefieren también productos de reacción de óxido de etileno con unos poli-(1,2-propilenglicoles) o con unos (alcohol graso)-propilenglicoles; asimismo, los productos de la reacción de 1,2-óxido de propileno con unos poli(etilenglicoles) o unos compuestos etoxilados de alcoholes grasos. Se prefieren los productos de reacción con un peso molecular medio de 100 - 1.000 g/mol, de manera especialmente preferida de 150 - 450 g/mol.

Se pueden emplear como los M-OH y M'-OH también los productos de reacción de unos óxidos de alquileno con amoníaco, aminas primarias o secundarias, sulfuro de hidrógeno, mercaptanos, oxoácidos del fósforo y ácidos dicarboxílicos de C_2-C_6. Unos adecuados productos de reacción de óxido de etileno con unos compuestos nitrogenados son trietanol-amina, metil-dietanol-amina, n-butil-dietanol-amina, n-dodecil-dietanol-amina, dimetil-etanol-amina, n-butil-metil-etanol-amina, di-n-butil-etanol-amina, n-dodecil-metil-etanol-amina, tetrahidroxi-etil-etilen-diamina o pentahidroxi-etil-dietilen-triamina. Unos óxidos de alquileno preferidos son óxido de etileno, 1,2-óxido de propileno, 1,2-epoxi-butano, 1,2-epoxietil-benceno, (2,3-epoxipropil)benceno, 2,3-epoxi-1-propanol y 3,4-epoxi-1-buteno.

Unos disolventes adecuados son los disolventes mencionados en la etapa a) de procedimiento y también los alcoholes M-OH, M'-OH empleados y los óxidos de alquileno. Éstos ofrecen ventajas en forma de un más alto rendimiento de espacio-tiempo.

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

De manera preferida, la reacción se efectúa a una presión parcial del alcohol M-OH o M'-OH empleado y del óxido de alquileno de 0,01 - 100 bares, de manera especialmente preferida a una presión parcial del alcohol de 0,1 - 10 bares.

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

De manera preferida, la reacción se efectúa a una presión total de 1 a 100 bares.

De manera preferida, la reacción se efectúa en una relación molar del componente alcohol o respectivamente óxido de alquileno a la fuente de ácido fosfínico (I) o respectivamente al ácido alquil-fosfonoso (II) o respectivamente al ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con amino (III) de 10.000 a 0,001:1, de manera especialmente preferida en la relación de 1.000:1 a 0,01:1.

De manera preferida, la reacción se efectúa en una relación molar de la fuente de ácido fosfínico (I) o respectivamente del ácido alquil-fosfonoso (II) o respectivamente del ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con amino (III) al disolvente de 1:10.000 a 1,0:0, de manera especialmente preferida en una relación molar del ácido fosfínico al disolvente de 1:50 a 1:1.

Unos catalizadores B especialmente preferidos, tales como los que se emplean en la etapa b) de procedimiento, son unos compuestos peroxídicos tales como ácido peroxomono-sulfúrico, monopersulfato de potasio (peroxomonosulfato de potasio), caroato(TM), oxone(TM), ácido peroxodisulfúrico, persulfato de potasio (peroxodisulfato de potasio), persulfato de sodio (peroxodisulfato de sodio) y persulfato de amonio (peroxodisulfato de amonio).

Unos catalizadores B especialmente preferidos son unos compuestos, que en el sistema de disolventes pueden formar unos peróxidos tales como peróxido de sodio y sus hidratos, peróxido de litio y sus hidratos, peróxido de calcio, peróxido de estroncio, peróxido de bario, peróxido de magnesio, peróxido de zinc, hiperóxido de potasio y sus hidratos, peroxoborato de sodio y sus hidratos, peroxoborato de potasio peroxohidrato, peroxoborato de magnesio, peroxoborato de calcio, peroxoborato de bario, peroxoborato de estroncio, peroxoborato de potasio, ácido peroxomonofosfórico, ácido peroxodifosfórico, peroxodifosfato de potasio, peroxodifosfato de amonio, peroxodifosfatos de potasio y amonio (una sal doble), carbonato de sodio peroxohidrato, urea peroxohidrato, peróxido de oxalato de amonio, peróxido de bario peroxohidrato, peróxido de bario peroxohidrato, peróxidos de hidrógeno y calcio, peróxido de calcio peroxohidrato, trifosfato de amonio-diperoxofosfato-hidrato, fluoruro de potasio peroxohidrato, fluoruro de potasio triperoxohidrato, fluoruro de potasio diperoxohidrato, pirofosfato de sodio diperoxohidrato, pirofosfato de sodio-diperoxohidrato-octahidrato, acetato de potasio peroxohidrato, fosfato de sodio peroxohidrato y silicato de sodio peroxohidrato.

Unos catalizadores B preferidos son peróxido de hidrógeno, ácido perfórmico, ácido peracético, peróxido de benzoílo, peróxido de di-terc.-butilo, peróxido de dicumilo, peróxido de 2,4-dicloro-benzoílo, peróxido de decanoílo, peróxido de lauroílo, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de pineno, hidroperóxido de p-mentano, hidroperóxido de terc.-butilo, peróxido de acetil-acetona, peróxido de metil-etil-cetona, peróxido de ácido succínico,

peroxidicarbonato de dicetilo, peroxiacetato de terc.-butilo, ácido terc.-butil-peroximaleico, peroxibenzoato de terc.-butilo y peróxido de acetil-ciclohexil-sulfonilo.

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

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

De manera preferida, el catalizador B se emplea en unas proporciones de 0,05 a 5 % en moles, referidas a las respectivas alil-aminas (V).

De manera preferida, el catalizador B se emplea en unas proporciones de 0,001 a 10 % en moles, referidas al compuesto fosforado.

Unos disolventes adecuados son aquéllos, que se emplean tal como más arriba en la etapa a) de procedimiento.

De manera preferida, el catalizador B se añade dosificadamente con una velocidad de 0,01 a 10 % en moles del catalizador por hora, referido al compuesto fosforado.

De manera preferida, la reacción de los ácidos alquil-fosfonosos (II) con la alil-amina (V) se efectúa a una temperatura de 0 hasta 250 °C, de manera especialmente preferida a 2 hasta 200 °C y en particular a 50 hasta 150 °C.

De manera preferida, la atmósfera en el caso de la reacción con la alil-amina (V) se compone de 50 hasta 99,9 % en peso de unos componentes del disolvente y de la alil-amina (V), de manera preferida de 70 - 95 %.

De manera preferida, la reacción se efectúa durante la adición de la alil-amina (V) a una presión de 1 - 20 bares.

En otra forma de realización del procedimiento, la mezcla de productos, que se ha obtenido después de las etapas a) y/o b) de procedimiento, es elaborada.

El ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con amino o su sal (III) se puede hacer reaccionar ulteriormente para dar otras sales de metales.

De manera preferida, en el caso de los compuestos metálicos empleados procedentes de la etapa c) de procedimiento se trata de unos compuestos de los metales Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Zn, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K, de manera preferida de Ca, Al, Ti, Zn, Sn, Ce y Fe.

Unos disolventes adecuados para la etapa c) de procedimiento son los que se emplean más arriba en la etapa a) de procedimiento.

De manera preferida, la reacción se efectúa en la etapa c) de procedimiento en un medio acuoso.

De manera preferida, en la etapa c) de procedimiento se hacen reaccionar los ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con amino, sus ésteres y/o sales de metales alcalinos (III), que se han obtenido después de la etapa b) de procedimiento, con unos compuestos metálicos de Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce o Fe para dar las sales de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con amino (III) de estos metales.

La reacción se efectúa en este caso en una relación molar del ácido / del éster / de la sal del ácido dialquil-fosfínico funcionalizado con amino (III) al metal de 8 por 1 hasta 1 por 3 (para unos iones de metales tetravalentes o unos metales con una etapa de oxidación tetravalente estable), de 6 por 1 hasta 1 por 3 (para unos iones de metales

trivalentes o unos metales con una etapa de oxidación trivalente estable) de 4 por 1 hasta 1 por 3 (para unos iones de metales divalentes o unos metales con una etapa de oxidación divalente estable) y de 3 por 1 hasta 1 por 4 (para unos iones de metales monovalentes o unos metales con una etapa de oxidación monovalente estable).
De manera preferida, el éster / la sal del ácido dialquil-fosfínico monofuncionalizado con amino (III) obtenido/a en la etapa b) de procedimiento se transforma en el correspondiente ácido dialquil-fosfínico, y en la etapa c) de procedimiento, éste se hace reaccionar con unos compuestos metálicos de Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce o Fe para dar las sales de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con amino (III) de estos metales.

De manera preferida, el ácido / el éster de ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con amino (III), obtenido en la etapa b) de procedimiento, se transforma en una sal de metal alcalino del ácido dialquil-fosfínico, y en la etapa c) de procedimiento ésta se hace reaccionar con unos compuestos metálicos de Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce o Fe para dar las sales de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con amino (III) de estos metales.

De manera preferida, en el caso de los compuestos metálicos de Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce o Fe para la etapa c) de procedimiento se trata de metales, o de óxidos, hidróxidos, óxido-hidróxidos, boratos, carbonatos, hidroxocarbonatos, hidroxocarbonatos-hidratos, hidroxocarbonatos mixtos, hidroxocarbonatos hidratos mixtos, fosfatos, sulfatos, sulfato hidratos, hidroxosulfato hidratos, hidroxosulfato hidratos mixtos, oxisulfatos, acetatos, nitratos, fluoruros, fluoruros hidratos, cloruros, cloruros hidratos, oxicloruros, bromuros, yoduros, yoduros hidratos, derivados de ácidos carboxílicos y/o alcóxidos de metales.

De manera preferida, en el caso de los compuestos metálicos 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.

También se adecuan aluminio metálico, y 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; sodio-sulfato de aluminio, potasio-sulfato de aluminio, así como las sales amonio-sulfato, nitrato, metafosfato, fosfato, silicato, magnesio-silicato, carbonato, hidrotalcita, sodio-carbonato y borato de aluminio; tiocianato de aluminio; óxido y óxido-hidróxido de aluminio, sus correspondientes hidratos y/o compuestos de polialuminio-hidroxi, que poseen de manera preferida un contenido de aluminio de 9 a 40 % en peso.

También se adecuan unas sales de aluminio de unos ácidos mono-, di-, oligo- y poli-carboxílicos tales como p.ej. las sales diacetato, acetotartrato, formiato, lactato, oxalato, tartrato, oleato, palmitato, estearato, trifluorometanosulfonato, benzoato, salicilato y 8-oxi-quinolato de aluminio.

Asimismo, se adecuan zinc elemental y metálico, así como unas sales de zinc tales como p.ej. halogenuros de zinc (fluoruro de zinc, cloruros de zinc, bromuro de zinc, yoduro de zinc).

También se adecuan borato, carbonato, hidróxido-carbonato, silicato, hexafluorosilicato, estannato, hidróxido-estannato y magnesio-aluminio-hidróxido-estannato de zinc; nitrato, nitrito, fosfato, pirofosfato de zinc; sulfato, fosfuro, seleniuro y telururo de zinc y unas 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 pseudohalogenuros (tiocianato, cianato y cianuro de zinc); óxidos, peróxidos, hidróxidos de zinc o unos óxido-hidróxidos de zinc mixtos.

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

También se adecuan unas sales de zinc de ácidos mono-, di-, oligo- y policarboxílicos, tales como p.ej. formiato, acetato, trifluoroacetato, propionato, butirato, valerato, caprilato, oleato, estearato, oxalato, tartrato, citrato, benzoato, salicilato, lactato, acrilato, maleato y succinato de zinc, unas sales de aminoácidos (de glicina), de funciones hidroxi de carácter ácido (fenolato de zinc etc.) y p-fenolsulfonato, acetil-acetonato, estannato, dimetil-ditiocarbamato y trifluorometanosulfonato de zinc.

En el caso de los compuestos de titanio se adecuan titanio metálico así como cloruros, nitratos, sulfatos, formiatos, acetatos, bromuros, fluoruros, oxicloruros, oxisulfatos, óxidos, n-propóxidos, n-butóxidos, isopropóxidos, etóxidos y 2-etil-hexil-óxidos de titanio(III) y/o (IV).

También se adecuan estaño metálico así como unas sales de estaño (cloruros de estaño(II) y/o (IV)); unos óxidos de estaño y unos alcóxidos de estaño tal como p.ej. terc.-butóxido de estaño(IV).

También se adecuan fluoruro, cloruro y nitrato de cerio(III).

En el caso de los compuestos de zirconio se prefieren zirconio metálico así como unas sales de zirconio tales como cloruro y sulfato de zirconio, acetato de zirconilo y cloruro de zirconilo. Además se prefieren unos óxidos de zirconio así como terc.-butóxido de zirconio(IV).

De manera preferida, la reacción en la etapa c) de procedimiento se efectúa con un contenido de materiales sólidos de las sales de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con amino de 0,1 a 70 % en peso, de manera preferida de 5 a 40 % en peso.

De manera preferida, la reacción en la etapa c) de procedimiento se efectúa a una temperatura de 20 a 250 °C, de manera preferida a una temperatura de 80 a 120 °C.

De manera preferida, la reacción en la etapa c) de procedimiento se efectúa a una presión comprendida entre 0,01 y 1.000 bares, de manera preferida de 0,1 a 100 bares.

De manera preferida, la reacción en la etapa c) de procedimiento se efectúa durante un período de tiempo de reacción de $1*10^{-7}$ a 1.000 h.

De manera preferida, la sal de ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con amino (III), que se ha separado desde la mezcla de reacción mediante filtración y/o centrifugación después de la etapa c) de procedimiento, es secada.

De manera preferida, la mezcla de productos, que se ha obtenido después de la etapa b) de procedimiento, se hace reaccionar con los compuestos metálicos sin ninguna purificación adicional.

Unos disolventes preferidos son los disolventes que se han mencionado en la etapa a) de procedimiento.

Es preferida la reacción en las etapas b) y /o c) de procedimiento en el sistema de disolventes dado en la etapa a) de procedimiento.

Es preferida la reacción en la etapa c) de procedimiento en un sistema de disolventes dado modificado. Para esto, se añaden unos componentes de carácter ácido, unos agentes solubilizantes, unos agentes inhibidores de la espuma, etc.

En otra forma de realización del procedimiento, la mezcla de productos, que se ha obtenido después de las etapas a) y /o b) de procedimiento, es elaborada.

En otra forma de realización del procedimiento, la mezcla de productos, que se ha obtenido después de la etapa b) de procedimiento, es elaborada y, después de esto, los ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con amino y/o sus sales o ésteres (III), que se han obtenido después de etapa b) de procedimiento, se hacen reaccionar en la etapa c) de procedimiento con los compuestos metálicos.

De manera preferida, la mezcla de productos es elaborada después de la etapa b) de procedimiento aislando los ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con amino y/o sus sales o ésteres (III) mediante eliminación del sistema de disolventes, p.ej. mediante concentración por evaporación.

De manera preferida, la sal de ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con amino (III) de los metales Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce o Fe tiene facultativamente una humedad residual de 0,01 a 10 % en peso, de manera preferida de 0,1 a 1 % en peso, un tamaño medio de partículas de 0,1 a 2.000 µm, de manera preferida de 10 a 500 mm, una densidad aparente de 80 a 800 g/l, de manera preferida de 200 a 700 g/l, y una capacidad de corrimiento según Pfrengle de 0,5 a 10, de manera preferida de 1 a 5.

La funcionalidad amino de los ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con amino, sus sales y ésteres de la fórmula (III) se puede hacer reaccionar a continuación con ácidos inorgánicos, ácidos carboxílicos, ácidos de Lewis, ácidos orgánicos o unas mezclas de éstos ácidos para dar otras sales de amonio.

De manera preferida, la reacción se efectúa a una temperatura de 0 a 150 °C, de manera especialmente preferida a una temperatura de 20 a 70 °C.

Unos disolventes adecuados son los que se han empleado más arriba en la etapa a) de procedimiento.

Unos ácidos inorgánicos preferidos son, por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico o ácido fosfórico, ácido fosfónico y ácido fosfínico.

Unos ácidos carboxílicos preferidos son, por ejemplo, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido láctico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido malónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido tartárico, ácido cítrico y ácido ascórbico.

Unos ácidos de Lewis preferidos son unos boranos, tales como, por ejemplo, diborano, unos trialquil-boranos, tales como, por ejemplo, trimetil-borano, trietil-borano, tributil-borano, unos triaril-boranos, tales como, por ejemplo, trifenil-borano.

De manera especialmente preferida, en el caso de las sales de amonio se trata de unas sales de los ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con amino más arriba mencionados, y de sus sales y ésteres con ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido fosfínico, ácido acético, ácido cítrico, ácido ascórbico y trifenilborano.

De manera especialmente preferida, los cuerpos moldeados, las películas, los hilos y las fibras contienen de 5 a 30 % en peso de los ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con amino, de sus ésteres y sales, preparados/as de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 9, de 5 a 90 % en peso de un polímero o de unas mezclas de polímeros de este tipò, de 5 a 40 % en peso de unos aditivos y de 5 a 40 % en peso de un material de carga, siendo siempre de 100 % en peso la suma de los componentes.

De manera preferida, en el caso de los aditivos se trata de agentes antioxidantes, antiestáticos, agentes de expansión, otros agentes ignifugantes, agentes estabilizadores frente al calor, agentes modificadores de la resistencia a los golpes, agentes auxiliares de procesos, agentes de deslizamiento, agentes fotoprotectores, agentes contra el goteo, agentes compatibilizadores, agentes de refuerzo, materiales de carga, agentes formadores de núcleos, agentes de nucleación, aditivos para la marcación con rayos láser, agentes estabilizadores frente a la hidrólisis, agentes de prolongación de cadenas, pigmentos cromáticos, agentes plastificantes y/o agentes de plastificación.

Se prefiere un agente ignifugante, que contiene de 0,1 a 90 % en peso del ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con amino, pobre en halógenos, de sus ésteres y sales (III) y de 0,1 a 50 % en peso de otros aditivos, de manera especialmente preferida unos dioles.

Unos aditivos preferidos son también trihidrato de aluminio, óxido de antimonio, unos hidrocarburos aromáticos o cicloalifáticos bromados, fenoles, éteres, una cloroparafina, unos aductos con hexaclorociclopentadieno, fósforo rojo, derivados de melamina, cianuratos de melamina, polifosfatos de amonio e hidróxido de magnesio. Unos aditivos preferidos son también otros agentes ignifugantes, en particular ciertas sales de ácidos dialquil-fosfínicos.

En particular, el invento se refiere a la utilización del ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con amino conforme al invento, y de sus ésteres y sales (III) como un agente ignifugante o respectivamente como una etapa intermedia para la preparación de agentes ignifugantes para unos polímeros termoplásticos tales como un poliéster, un poliestireno o una poliamida, y para unos polímeros termoestables tales como unas resinas de poliésteres insaturados, unas resinas epoxídicas, unos poliuretanos o unos acrilatos.

Unos poliésteres adecuados se derivan de unos ácidos dicarboxílicos y de sus ésteres y dioles y/o de unos ácidos hidroxicarboxílicos o de las correspondientes lactonas. De manera especialmente preferida, se emplean ácido tereftálico y etilenglicol, propano-1,3-diol y butano-1,3-diol.

Unos poliésteres adecuados son, entre otros, un poli(tereftalato de etileno), un poli(tereftalato de butileno), (Celanex® 2500, Celanex® 2002, de la entidad Celanese; Ultradur®, de la entidad BASF), un poli(tereftalato de 1,4-dimetilol-ciclohexano), unos poli(hidroxibenzoatos), así como unos poli(éter-ésteres) de bloques, que se derivan de unos poliéteres con grupos hidroxilo situados en los extremos; además con unos policarbonatos o unos poliésteres modificados con MBS.

Las siguientes etapas se pueden realizar con o mediando la adición de los compuestos preparados conforme al invento.

De manera preferida, para la preparación de la masa de moldeo partiendo del ácido dicarboxílico libre y de unos dioles, se puede esterificar primeramente de manera directa y luego policondensar.

De manera preferida, partiendo de unos ésteres de ácidos dicarboxílicos, en particular de unos ésteres dimetílicos, primeramente se transesterifica y luego, mediando utilización de los catalizadores usuales para ello, se policondensa.

De manera preferida, en el caso de la preparación de los poliésteres, junto a los catalizadores habituales se añaden también unos aditivos usuales (agentes de reticulación, agentes de mateado y estabilizadores, agentes de nucleación, colorantes y materiales de carga, etc.). De manera preferida, la esterificación y/o la transesterificación,

en el caso de la preparación de los poliésteres, tiene(n) lugar a unas temperaturas de 100 - 300 °C, de manera especialmente preferida de 150 - 250 °C.

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

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

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

De manera preferida, el contenido resultante de fósforo en los hilos y las fibras que se han producido a partir de los poliésteres ignifugados es de 0,1 - 18 % en peso, de manera preferida de 0,5 - 15 % en peso, y en el caso de las láminas, de 0,2 - 15 % en peso, de manera preferida de 0,9 - 12 % en peso.

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

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

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

De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de unas poliamidas y copoliamidas, que se derivan de diaminas y ácidos dicarboxílicos y/o de ácidos aminocarboxílicos o de las correspondientes lactamas, tales como una poliamida 2,12, una poliamida 4, una poliamida 4,6, una poliamida 6, una poliamida 6,6, una poliamida 6,9, una poliamida 6,10, una poliamida 6,12, una poliamida 6,66, una poliamida 7,7, una poliamida 8,8, una poliamida 9,9, una poliamida 10,9, una poliamida 10,10, una poliamida 11, una poliamida 12, etc. Tales poliamidas son conocidas p.ej. bajo los nombres comerciales Nylon®, de la entidad DuPont, Ultramid®, de la entidad BASF, Akulon® K122, de la entidad DSM, Zytel® 7301, de la entidad DuPont; Durethan® B 29, de la entidad Bayer y Grillamid®, de la entidad Ems Chemie.

También se adecuan unas poliamidas aromáticas, que parten de m-xileno, una diamina y ácido adípico; unas poliamidas que se preparan a partir de hexametilendiamina y los ácidos iso- y/o tereftálicos, y eventualmente con un elastómero como agente modificador, p.ej. una poli-2,4,4-trimetil-hexametilen-tereftalamida o una poli-m-fenilen-isoftalamida, unos copolímeros de bloques de las poliamidas precedentemente mencionadas con unas poliolefinas, unos copolímeros de olefinas, unos ionómeros o unos elastómeros combinados químicamente o injertados, o con unos poliéteres, tales como p.ej. con un poli(etilen-glicol), un poli(propilen-glicol) o un poli(tetrametilen-glicol). Además, unas poliamidas o copoliamidas modificadas con un EPDM o un ABS; así como unas poliamidas condensadas durante la elaboración (sistemas de poliamidas “RIM”).

Los ácidos, los ésteres y las sales de ácidos dialquino-fosfínicos monofuncionalizados con amino, que se han preparado de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 9, se utilizan de manera preferida en unas masas de moldeo, que se pueden emplear ulteriormente para la producción de cuerpos moldeados poliméricos.

De manera especialmente preferida, la masa de moldeo ignifugada contiene de 5 a 30 % en peso de unos ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con amino, de sus sales o ésteres, que se habían preparado de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 9, de 5 a 90 % en peso de un polímero o de unas mezclas de polímeros de este tipo, de 5 a 40 % en peso de aditivos y de 5 a 40 % en peso de un material de carga, siendo siempre de 100 % en peso la suma de los componentes.

El invento se refiere también a unos agentes ignifugantes, que contienen los ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con amino, sus sales o ésteres, que se habían preparado de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 9.

Además, el invento se refiere a unas masas de moldeo poliméricas así como a unos cuerpos moldeados, unas películas, unos hilos y unas fibras poliméricos/as, que contienen unas sales de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con amino (III) preparadas conforme al invento, de los metales Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce o Fe.

El invento se ilustra mediante los siguientes Ejemplos.

Preparación, elaboración y ensayo de unas masas de moldeo poliméricas y de unos cuerpos moldeados poliméricos ignifugados.

Los componentes ignifugantes se mezclan con el granulado del polímero y eventualmente con unos aditivos y se incorporan en una extrusora de doble husillo (del tipo Leistritz LSM® 30/34) a unas temperaturas de 230 a 260 °C (para un PBT reforzado con fibras de vidrio (= GV)) o respectivamente de 260 a 280 ºC (para una PA 66 reforzada con fibras de vidrio). El cordón polimérico homogeneizado se retiró, se enfrió en un baño de agua y a continuación se granuló.

Después de una desecación suficiente, las masas de moldeo se elaboraron en una máquina de moldeo por inyección (del tipo Aarburg Allrounder) a unas temperaturas de las masas de 240 a 270 ºC (para un PBT reforzado con fibras de vidrio) o respectivamente de 260 a 290 ºC (para una PA 66 reforzada con fibras de vidrio) para formar unas probetas de ensayo. Las probetas son ensayadas y clasificadas en cuanto a su ininflamabilidad con ayuda del ensayo UL 94 (de Underwriter Laboratories).

En unas probetas de ensayo procedentes de cada mezcla se determinó la clase de incendios según la norma UL 94 (de Underwriter Laboratories) en unas probetas con el espesor de 1,5 mm.
Según la norma UL 94 se establecen las siguientes clases de incendios:
V-0: ninguna combustión posterior que dure más de 10 segundos, la suma de los períodos de tiempo de combustión posterior en el caso de 10 flameados no es mayor que 50 segundos, no hay ningún escurrimiento ardiente, ninguna combustión total de la muestra, ninguna incandescencia posterior de las muestras que dure más de 30 segundos después del final del flameado
V-1: ninguna combustión posterior que dure más de 30 segundos después del final del flameado, la suma de los períodos de tiempo de combustión posterior en el caso de 10 flameados no es mayor que 250 segundos, no hay ninguna incandescencia posterior de las muestras que dure más de 60 segundos después del final del flameado, los demás criterios son como en el caso de V-0
V-2: inflamación de la guata de algodón por un escurrimiento ardiente, los demás criterios son como en el caso de V-1. No clasificable (ncl) no cumple la clase de incendios V-2.

En el caso de algunas muestras investigadas se midió además el valor del LOI. El valor del LOI (del inglés "Limiting Oxygen Index" = índice de oxígeno limitador) se determina según la norma ISO 4589. Según la norma ISO 4589, el valor del LOI corresponde a la más pequeña concentración de oxígeno en tantos por ciento en volumen, que precisamente mantiene todavía la combustión del material sintético. Cuanto más alto es el valor del LOI, tanto más difícilmente inflamable es el material ensayado.

LOI 23	combustible
LOI 24-28	combustible de manera condicionada
LOI 29-35	ininflamable
LOI >36	especialmente ininflamable

Agentes químicos empleados y abreviaturas

Agua VE	agua totalmente desalinizada
AIBN	azo-bis-(isobutironitrilo), (de la entidad WAKO Chemicals GmbH)
THF	tetrahidrofurano
WakoV65	2,2'-azo-bis(2,4-dimetil-valeronitrilo), (de la entidad WAKO Chemicals GmbH)
Deloxan® THP II	un captador de metales (de la entidad Evonik Industries AG)

Ejemplo 1

A la temperatura ambiente, en un matraz de tres bocas provisto de un agitador y un refrigerador intensivo se disponen previamente 188 g de agua y se desgasifican mediando agitación y haciendo pasar nitrógeno a su través. Luego, bajo nitrógeno, se añaden 0,2 mg de sulfato de paladio(II) y 2,3 mg de la sal de trisodio de tris(3-sulfo-fenil)fosfina y se agita, luego se añaden 66 g del ácido fosfínico en 66 g de agua. La solución de reacción se transfiere a un reactor Büchi con una capacidad de 2 l y mediando agitación y bajo presión se carga con etileno, y la mezcla de reacción se calienta a 80 °C. Después de una absorción de 28 g de etileno, se enfría y se deja salir el etileno libre. La mezcla de reacción se libera del disolvente en el evaporador rotatorio. El residuo se mezcla con 100 g de agua VE y se agita a la temperatura ambiente bajo una atmósfera de nitrógeno, luego se filtra y el material filtrado se extrae con tolueno, luego se libera del disolvente en el evaporador rotatorio y se recogen 92 g (98 % del valor teórico) del ácido etil-fosfonoso.

Ejemplo 2

Tal como en el Ejemplo 1, se hacen reaccionar 99 g del ácido fosfínico, 396 g de butanol, 42 g de etileno, 6,9 mg de tris(dibencilidenacetona)dipaladio y 9,5 mg de 4,5-bis(difenil-fosfino)-9,3-dimetil-xanteno, luego, para realizar la purificación, éstos se hacen pasar a través de una columna cargada con Deloxan® THP II, y después de esto se añade otra vez n-butanol. A una temperatura de reacción de 80 - 110 °C, el agua formada se elimina por destilación azeotrópica. El producto se purifica mediante destilación a una presión reducida. Rendimiento: 189 g (84 % del valor teórico) del éster butílico de ácido etil-fosfonoso.

Ejemplo 3

Tal como en el Ejemplo 1, se hacen reaccionar 198 g del ácido fosfínico, 198 g de agua, 84 g de etileno, 6,1 mg de sulfato de paladio(II), 25,8 mg de la sal de disodio de 9,9-dimetil-4,5-bis(difenil-fosfino)-2,7-sulfonato-xanteno, luego, para realizar la purificación, éstos se hacen pasar a través de una columna cargada con Deloxan® THP II y después de esto se añade n-butanol. A una temperatura de reacción de 80 - 110 °C, el agua formada se elimina por destilación azeotrópica. El producto se purifica mediante destilación a una presión reducida. Se obtienen de esta manera 374 g (83 % del valor teórico) del éster butílico de ácido etil-fosfonoso.

Ejemplo 4

En un matraz de cinco bocas con una capacidad de 500 ml provisto de un tubo para la introducción de gases, un termómetro, un agitador intensivo y un refrigerador de reflujo con un dispositivo de combustión de gases se disponen previamente 94 g (1 mol) del ácido etil-fosfonoso (preparado tal como en el Ejemplo 1). A la temperatura ambiente se introduce óxido de etileno. Mediando refrigeración se ajusta una temperatura de reacción de 70 °C y se deja reaccionar posteriormente todavía durante una hora a 80 °C. La absorción de óxido de etileno es de 65,7 g. El índice de acidez del producto es más pequeño que 1 mg de KOH/g. Rendimiento: 129 g (94 % del valor teórico) del éster 2-hidroxi-etílico del ácido etil-fosfonoso como un producto transparente, incoloro.

Ejemplo 5

564 g (6 moles) del ácido etil-fosfonoso (preparado tal como en el Ejemplo 1) se disuelven en 860 g de agua y se disponen previamente en un matraz de cinco bocas con una capacidad de 5 l provisto de un termómetro, un refrigerador de reflujo, un agitador intensivo y un embudo de goteo. Después de haber calentado la mezcla de reacción a 100 °C, se añaden gota a gota a la presión normal, en el transcurso de 1 h, 654,5 g (7 moles) del hidrocloruro de alil-amina y 500 g de una solución al 5 % de peroxodisulfato de sodio (1,5 % en moles referido al hidrocloruro de alil-amina). A continuación, se neutraliza con aproximadamente 560 g (7 moles) de una solución al 50 % de hidróxido de sodio y el agua se elimina por destilación en vacío. El residuo se recoge en tetrahidrofurano y se extrae. Las sales insolubles se separan por filtración. El disolvente del material filtrado se elimina por destilación en vacío. Rendimiento: 752 g (83 % del valor teórico) del ácido etil-(3-amino-propil)-fosfínico como un material sólido incoloro.

Ejemplo 6

150 g (1 mol) del éster butílico de ácido etil-fosfonoso (preparado tal como en el Ejemplo 2) y 68,4 g (1,2 moles) de alil-amina se calientan en un matraz redondo de cuatro bocas provisto de un agitador, un refrigerador de reflujo, un termómetro y una entrada de nitrógeno, en 200 ml de butanol, y se calientan. En el transcurso de 1 h se añaden gota a gota a aproximadamente 100 °C, 98,4 g de una solución al 5 % de AIBN en butanol, y después de ello el disolvente se elimina por destilación en vacío. Después de una purificación por cromatografía se obtienen 135 g (65 % del valor teórico) del éster butílico de ácido etil-(3-amino-propil)-fosfínico.

Ejemplo 7

414 g (2 moles) del éster butílico de ácido etil-(3-amino-propil)-fosfínico (preparado tal como en el Ejemplo 6) se disponen previamente en un matraz de cinco bocas con una capacidad de 1 l, provisto de un termómetro, un refrigerador de reflujo, un agitador intensivo y un embudo de goteo. A 160°C, en el transcurso de 4 h se introducen dosificadamente 500 ml de agua y se separa por destilación una mezcla de butanol y agua. El residuo sólido se recristaliza a partir de acetona. Se obtienen 296 g (98 % del valor teórico) del ácido etil-3-(amino-propil)-fosfínico como un material sólido incoloro.

Ejemplo 8
A 414 g (2 moles) del éster butílico de ácido etil-(3-amino-propil)-fosfínico (preparado tal como en el Ejemplo 6) se les añaden 155 g (2,5 moles) de etilenglicol y 0,4 g de titanil-oxalato de potasio y se agita durante 2 h a 200 °C. Mediante una lenta puesta en vacío se separan por destilación las porciones fácilmente volátiles. Se obtienen 374 g (96 % del valor teórico) del éster 2-hidroxi-etílico de ácido etil-(3-amino-propil)-fosfínico.

Ejemplo 9
906 g (6 moles) del ácido etil-(3-amino-propil)-fosfínico (preparado tal como en el Ejemplo 5) se disuelven en 860 g de agua y se disponen previamente en un matraz de cinco bocas con una capacidad de 5 l provisto de un termómetro, un refrigerador de reflujo, un agitador intensivo y un embudo de goteo, y se neutralizan con aproximadamente 480 g (6 moles) de una solución al 50 % de hidróxido de sodio. A 85 °C se añade una mezcla de 1.291 g de una solución acuosa al 46 % de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14\ H_2O$. A continuación, el material sólido obtenido se separa por filtración, se lava con agua caliente y se seca a 130 °C en vacío. Rendimiento: 887 g (93 % del valor teórico) de la sal de aluminio(III) del ácido etil-3-amino-propil-fosfínico como una sal incolora.

Ejemplo 10
165 g (1 mol) del ácido etil-(2-metil-3-amino-propil)-fosfínico (preparado de una manera análoga a la del Ejemplo 5) y 85 g de tetrabutilato de titanio se calientan bajo reflujo en 500 ml de tolueno durante 40 horas. El butanol resultante en este caso se separa de vez en cuando por destilación con unas porciones de tolueno. La solución resultante se libera del disolvente. Rendimiento: 172 g (98 % del valor teórico) de la sal de titanio del ácido etil-(2-metil-3-amino-propil)-fosfínico.

Ejemplo 11
165 g (1 mol) del ácido etil-(2-metil-3-amino-propil)-fosfínico (preparado de una manera análoga a la del Ejemplo 5) y 100 g de ácido clorhídrico concentrado se agitan durante 1 hora a la temperatura ambiente. El agua se destila a una presión reducida. Se obtienen 201 g (100 % del valor teórico) del hidrocloruro de ácido etil-(2-metil-3-amino-propil)-fosfínico.

Ejemplo 12
207 g (1 mol) del éster butílico de ácido etil-(3-amino-propil)-fosfínico (preparado tal como en el Ejemplo 6) y 242 g (1 mol) de trifenilborano se agitan en 400 ml de tolueno durante 1 hora a la temperatura ambiente. El tolueno se separa por destilación a una presión reducida. Se obtienen 449 g (100 % del valor teórico) del éster butílico de ácido etil-(3-amino-propil)-fosfínico como un aducto con trifenilborano.

Ejemplo 13
159 g (1 mol) de la sal de aluminio(III) del ácido etil-3-amino-propil-fosfínico (preparada tal como en el Ejemplo 9) se agitan en 100 ml de ácido acético durante 1 hora a la temperatura ambiente. El ácido acético en exceso se destila a una presión reducida. Se obtienen 219 g (100 % del valor teórico) de la sal de aluminio del ácido etil-3-amino-propil-fosfínico como una sal con ácido acético.

Ejemplo 14
Una mezcla de 50 % en peso de un poli(tereftalato de butileno), 20 % en peso de la sal de aluminio(III) del ácido etil-3-amino-propil-fosfínico (preparada tal como en el Ejemplo 9) y 30 % en peso de fibras de vidrio se formula en una extrusora de doble husillo (del tipo Leistritz LSM 30/34) a unas temperaturas de 230 a 260°C para dar unas masas de moldeo poliméricas. El cordón polimérico homogeneizado se retiró, se enfrió en un baño de agua y a continuación se granuló. Después de la desecación, las masas de moldeo se elaboran en una máquina de moldeo por inyección (del tipo Aarburg Allrounder) a 240 hasta 270 °C para dar unos cuerpos moldeados poliméricos y se determina una clasificación según UL-94 de V-0.

Ejemplo 15
Una mezcla a base de 53 % en peso de una poliamida 6.6, 30 % en peso de fibras de vidrio, 17 % en peso de la sal de titanio del ácido etil-(2-metil-3-amino-propil)-fosfínico (preparada tal como en el Ejemplo 10) se formula sobre una extrusora de doble husillo (del tipo Leistritz LSM 30/34) para dar unas masas de moldeo poliméricas. El cordón polimérico homogeneizado se retiró, se enfrió en un baño de agua y a continuación se granuló. Después de la desecación, las masas de moldeo se elaboran en una máquina de moldeo por inyección (del tipo Aarburg Allrounder) a 260 hasta 290 °C para dar unos cuerpos moldeados poliméricos, y se obtiene una clasificación según UL-94 de V-0.

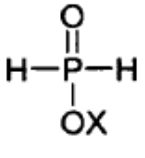
Ejemplo 16
Una suspensión al 75 % de 15,1 g del ácido etil-(3-amino-propil)-fosfínico (preparado tal como en el Ejemplo 5) y 372,4 g de la sal de hexametilendiamina del ácido adípico en agua se disponen previamente bajo nitrógeno en un autoclave de acero y se llevan lentamente a una temperatura y una presión de 220 °C y 20 bares respectivamente. A continuación, se aumenta la temperatura de una manera escalonada hasta aproximadamente 240 °C y aproximadamente 270 °C mediando mantenimiento de la presión, el agua formada se elimina continuamente desde

el autoclave y la presión se reduce lentamente hasta llegar a la presión normal. El polímero (335 g) contiene 0,9 % de fósforo, el LOI es de 32 y el de la poliamida 6.6 no tratada es de 24.

REIVINDICACIONES

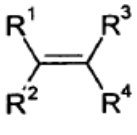
1. Procedimiento para la preparación de unos ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con amino o de sus ésteres y sales, caracterizado por que

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



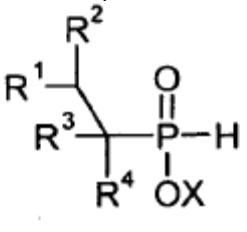
(I)

con unas olefinas (IV)



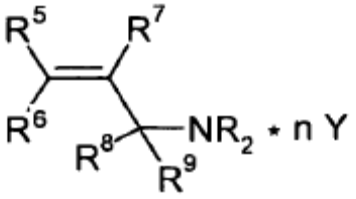
(IV)

en presencia de un catalizador A para dar un ácido alquil-fosfonoso o una de sus sales o ésteres (II)



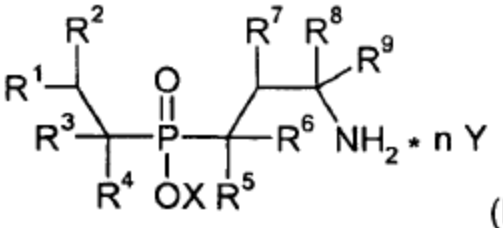
(II)

b) el ácido alquil-fosfonoso resultante de esta manera, o una de sus sales o ésteres (II), se hace reaccionar con una alil-amina (V)



V

en presencia de un catalizador B para dar un derivado de un ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con amino (III)



(III)

el ácido alquil-fosfonoso o una de sus sales o ésteres (II), que se ha obtenido después de la etapa a), y/o el ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con amino o una de sus sales o ésteres (III), que se ha obtenido después de la etapa a) de la etapa b), y/o la solución de reacción de éstos/as, resultante en cada caso, se esterifica con un óxido de alquileno o con un alcohol M-OH y/o M'-OH, y el éster de ácido alquil-fosfonoso (II) y/o el éster de ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con amino (III) resultante(s) en cada caso se somete(n) a la ulterior etapa de reacción c), siendo los $\mathbf{R^1}$, $\mathbf{R^2}$, $\mathbf{R^3}$, $\mathbf{R^4}$, $\mathbf{R^5}$, $\mathbf{R^6}$, $\mathbf{R^7}$, $\mathbf{R^8}$, $\mathbf{R^9}$, iguales o diferentes y significando independientemente unos de otros H, alquilo de C_1-C_{18}, arilo de C_6-C_{18}, aralquilo de C_6-C_{18}, alquil-arilo de C_6-C_{18}, CN, CHO, $OC(O)CH_2CN$, $CH(OH)C_2H_5$, $CH_2CH(OH)CH_3$), 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, $(CH_2)_mSiMe_3$, $C(O)R^{10}$, $CH{=}CH\text{-}R^{10}$, $CH{=}CH\text{-}C(O)R^{10}$, pudiendo los grupos arilo de C_6-C_{18}, aralquilo de C_6-C_{18} y alquil-arilo de C_6-C_{18} estar sustituidos con $-C(O)CH_3$, OH, CH_2OH, NH_2, NO_2, OCH_3, SH y/o $OC(O)CH_3$, representando $\mathbf{R^{10}}$ alquilo de C_1-C_8 o arilo de C_6-C_{18}, y significando **m** un número entero de 0 a 10, y representando **X** alquilo de C_1-C_{18}, arilo de C_6-C_{18}, aralquilo de C_6-C_{18}, alquil-arilo de C_6-C_{18}, $(CH_2)_kOH$, CH_2-CHOH-CH_2OH, $(CH_2)_kO(CH_2)_kH$, $(CH_2)_k$-CH(OH)-$(CH_2)_kH$, $(CH_2CH_2O)_kH$, $(CH_2\text{-}C[CH_3]HO)_kH$, $(CH_2\text{-}C[CH_3]HO)_k(CH_2\text{-}CH_2O)_kH$, $(CH_2\text{-}CH_2O)_k(CH_2\text{-}C[CH_3]HO)H$, $(CH_2\text{-}CH_2O)_k$-alquilo, $(CH_2\text{-}C[CH_3]HO)_k$-alquilo, $(CH_2\text{-}C[CH_3]HO)_k(CH_2CH_2O)_k$-alquilo, $(CH_2\text{-}CH_2O)_k(CH_2\text{-}C[CH_3]HO)O$-alquilo, $(CH_2)k\text{-}CH{=}CH(CH_2)_kH$,

$(CH_2)_kNH_2$, $(CH_2)_kN[(CH_2)_kH]_2$ siendo **k** un número entero de 0 a 10, y/o representando 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 representando **Y** un ácido inorgánico, un ácido carboxílico, un ácido de Lewis o un ácido orgánico, representando **n** un número entero o fraccionario de 0 hasta 4, y tratándose en el caso del catalizador **A** de unos metales de transición y/o de unos compuestos de metales de transición y/o de unos sistemas de catalizadores, que se componen de un metal de transición y/o de un compuesto de un metal de transición y de por lo menos un ligando, y tratándose en el caso del catalizador B de unos compuestos que forman peróxidos y/o unos compuestos peroxídicos y/o unos compuestos azoicos.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con amino o una/uno de sus sales o ésteres (III), que se ha obtenido después de la etapa b), se hace reaccionar a continuación en una etapa c) con unos compuestos metálicos de Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Zn, Ce, Bi, Sr, Mn, Cu, Ni, Li, Na, K, H y/o con una base nitrogenada protonada, para dar las correspondientes sales de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con amino (III) de estos metales y/o un compuesto nitrogenado.

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que los $\mathbf{R}^1$, $\mathbf{R}^2$, $\mathbf{R}^3$, $\mathbf{R}^4$, $\mathbf{R}^5$, $\mathbf{R}^6$, $\mathbf{R}^7$, $\mathbf{R}^8$, $\mathbf{R}^9$, son iguales o diferentes y significan, independientemente unos de otros, H, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo y/o fenilo.

4. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado por que **X** significa H, Ca, Mg, Al, Zn, Ti, Fe, Ce, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo, fenilo, etilen-glicol, propil-glicol, butil-glicol, pentil-glicol, hexil-glicol, alilo y/o glicerol.

5. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado por que en el caso de los metales de transición y/o de los compuestos de metales de transición se trata de los de los grupos secundarios séptimo y octavo de la tabla periódica de los elementos.

6. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 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 y/o rutenio.

7. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 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 benzoílo, peróxido de di-terc.-butilo y/o ácido peroxodisulfúrico y/o de azodiisobutironitrilo, dihidrocloruro de 2,2'-azo-bis(2-amidino-propano) y/o dihidrocloruro de 2,2'-azo-bis(N,N'-dimetilen-isobutiramidina).

8. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 7, caracterizado por que en el caso de la alil-amina (V) se trata de alil-amina, N-metil-alil-amina, N,N-dimetil-alil-amina, N-(trimetilsilil)-alil-amina, N-alil-anilina, N-metil-N-alil-anilina, N-metil-alil-anilina, 1,1-dimetil-alil-amina, 2-metil-alil-amina, 3-fenil-alil-amina, alil-ciclohexil-amina, dialil-amina, dialil-metil-amina, trialil-amina, y/o sus sales con ácidos inorgánicos, ácidos carboxílicos, ácidos de Lewis, ácidos orgánicos o unas mezclas de estos ácidos.

9. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 8, caracterizado por que en el caso del alcohol de la fórmula general M-OH se trata de unos alcoholes orgánicos monovalentes con una longitud de las cadenas de carbono de C_1-C_{18} y en el caso del alcohol de la fórmula general M'-OH se trata de unos alcoholes orgánicos plurivalentes con una longitud de las cadenas de carbono de C_1-C_{18}.

10. Preparación de unos ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con amino o de sus ésteres y sales, de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 9 y una subsiguiente utilización de estos productos como un producto intermedio para otras síntesis, como agentes aglutinantes, como agentes reticulantes o respectivamente como agentes aceleradores en el caso del endurecimiento de unas resinas epoxídicas, unos poliuretanos y unas resinas de poliésteres insaturados, como agentes estabilizadores de polímeros, como agentes fitoprotectores, como agentes secuestrantes, como un aditivo para aceites minerales, como agentes protectores contra la corrosión, en unos usos como agentes de lavado y limpieza, y en unos usos en la electrónica.

11. Preparación de unos ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con amino o de sus ésteres y sales, de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 9 y una subsiguiente utilización de estos productos como agentes ignifugantes, en particular como agentes ignifugantes para barnices transparentes y revestimientos intumescentes, como agentes ignifugantes para madera y otros productos que contienen celulosas, como agentes ignifugantes reactivos y/o no reactivos para polímeros, para la producción de unas masas de moldeo poliméricas ignifugadas, para la producción de unos cuerpos moldeados poliméricos ignifugados y/o para el apresto ignifugante de poliésteres y unos tejidos puros y mixtos de celulosas mediante impregnación.