

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 445 096**

51 Int. Cl.:

C07F 9/30 (2006.01)

C07F 9/48 (2006.01)

C08K 5/53 (2006.01)

C09K 21/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.10.2009 E 09778828 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2013 EP 2352735**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de ácidos, ésteres y sales dialquilfosfínicos mono-hidroxifuncionalizados mediante alcoholes alílicos y su uso**

30 Prioridad:

05.11.2008 DE 102008055916

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

28.02.2014

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 2 445 096 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de ácidos, ésteres y sales dialquifosfínicos mono-hidroxifuncionalizados mediante alcoholes alílicos y su uso

5 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de ácidos, ésteres y sales dialquifosfínicos mono-hidroxifuncionalizados mediante alcoholes alílicos y su uso.

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

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

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

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

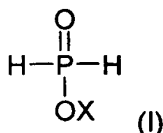
30 P. Ribière et al., J. Org. Chem. tomo 70, N° 10, 01.01.2005, páginas 4064-4072, describen la hidrofosforilación, catalizada por níquel, de ácidos fosfínicos con diferentes olefinas, en particular con 1-octeno, así como la síntesis de H-fosfinatos de alqueno que presentan un enlace C = C.

W. Froestl et al. describen en J. of Med. Chem., Am. Chem. Soc., N° 17, del 01.01.1995, en las páginas 3313-3331, las propiedades farmacológicas de ácidos 3-aminopropilfosfínicos sustituidos.

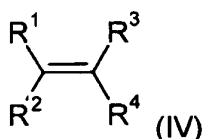
35 Hasta ahora faltan procedimientos para la preparación de ácidos, ésteres y sales dialquifosfínicos mono-hidroxifuncionalizados que sean accesibles de modo rentable y a gran escala y que, en particular, posibiliten un elevado rendimiento espacio/tiempo. También faltan procedimientos que, sin compuestos halogenados perturbadores como precursores, sean lo suficientemente eficaces y, además, de aquellos en los que los productos finales puedan ser obtenidos o bien aislados de manera sencilla o también puedan ser preparados de manera preestablecida y deseada bajo condiciones de reacción predeterminadas (tales como, por ejemplo, una transesterificación).

40 Este problema se resuelve mediante un procedimiento para la preparación de ácidos, ésteres y sales dialquifosfínicos mono-hidroxifuncionalizados mediante alcoholes alílicos, caracterizado por que

45 a) una fuente de ácido fosfínico (I)

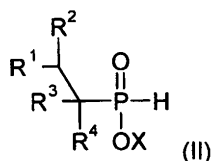


se hace reaccionar con olefinas (IV)



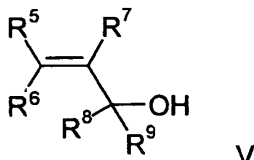
en presencia de un catalizador A para dar un ácido alquifosfonoso, su sal o éster (II)

50

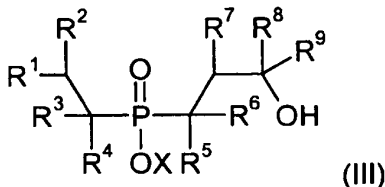


y

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



5 en presencia de un catalizador B, para dar un derivado de ácido dialquilfosfínico mono-hidroxifuncionalizado (III)



o el ácido alquilfosfonoso, su sal o éster (II), obtenido según la etapa a), y/o el ácido dialquilfosfínico, su sal o éster (III) mono-hidroxifuncionalizado, obtenido según la etapa b), y/o la disolución de reacción de los mismos en cada caso resultante, se esterifica con un óxido de alquileo o un alcohol M-OH y/o M'-OH, y el éster de ácido alquilfosfonoso (II) y/o éster de ácido dialquilfosfínico (III) mono-hidroxifuncionalizado, en cada caso resultante, se somete a la etapa b) de reacción, en donde R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ son iguales o diferentes, e independientemente uno de otro, significan H, alquilo C₁-C₁₈, arilo C₆-C₁₈, aralquilo C₆-C₁₈, alquil C₆-C₁₈-arilo, CN, CHO, OC(O)CH₂CN, CH(OH)C₂H₅, CH₂CH(OH)CH₃, 9-antraceno, 2-pirrolidona, (CH₂)_mOH,

10 (CH₂)_mNH₂, (CH₂)_mNCS, (CH₂)_mNC(S)NH₂, (CH₂)_mSH, (CH₂)_mS-2-tiazolina, (CH₂)_mSiMe₃, C(O)R¹⁰, CH=CH-R¹⁰, CH=CH-C(O)R¹⁰, en donde los grupos arilo C₆-C₁₈, aralquilo C₆-C₁₈ y alquil C₆-C₁₈-arilo pueden estar sustituidos con -C(O)CH₃, OH, CH₂OH, NH₂, NO₂, OCH₃, SH y/u OC(O)CH₃, y en donde R¹⁰ representa alquilo C₁-C₈

15 o arilo C₆-C₁₈, y m significa un número entero de 0 a 10, y X representa H, alquilo C₁-C₁₈, arilo C₆-C₁₈, aralquilo C₆-C₁₈, alquil C₆-C₁₈-arilo, (CH₂)_kOH, CH₂-CHOH-CH₂OH, (CH₂)_kO(CH₂)_kH, (CH₂)_k-CH(OH)-(CH₂)_kH, (CH₂-CH₂O)_kH, (CH₂-C[CH₃]HO)_kH, (CH₂-C[CH₃]HO)_k(CH₂-CH₂O)_kH, (CH₂-CH₂O)_k(CH₂-C[CH₃]HO)H, (CH₂-CH₂O)_k-alquilo, (CH₂-C[CH₃]HO)_k-alquilo, (CH₂-C[CH₃]HO)_k(CH₂-CH₂O)_k-alquilo, (CH₂-CH₂O)_k(CH₂-C[CH₃]HO)O-alquilo, (CH₂)_k-CH=CH(CH₂)_kH, (CH₂)_kNH₂, (CH₂)_kN[(CH₂)_kH]₂, en donde k es un número entero de 0 a 10 y/o representa Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Zn, Ce, Bi, Sr, Mn, Cu, Ni, Li, Na, K, H y/o una base nitrogenada protonizada, y en el caso del catalizador A se trata de metales de transición y/o compuestos de metales de transición y/o sistemas de catalizadores que se componen de un metal de transición y/o de un compuesto de metal de transición y de al menos un ligando, y en el caso del catalizador B se trata de compuestos formadores de peróxidos y/o compuestos peroxo y/o de compuestos azo.

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

Preferiblemente, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ son iguales o diferentes y significan, independientemente uno de otro, H, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo y/o fenilo.

Preferiblemente, X es H, Ca, Mg, Al, Zn, Ti, Fe, Ce, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo, fenilo, etilenglicol, propilglicol, butilglicol, pentilglicol, hexilglicol, alilo y/o glicerol.

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

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

Preferiblemente, en el caso del catalizador B se trata de peróxido de hidrógeno, peróxido de sodio, peróxido de litio, persulfato de potasio, persulfato de sodio, persulfato de amonio, peroxodisulfato de sodio, peroxoborato de potasio, ácido peracético, peróxido de benzoilo, peróxido de di-t-butilo y/o ácido peroxodisulfúrico, y/o de
 5 azodiisobutironitrilo, dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) y/o dihidrocloruro de 2,2'-azobis(N,N'-dimetilen-isobutiramidina).

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

Preferiblemente, en el caso del alcohol de la fórmula general M-OH se trata de alcoholes orgánicos lineales o ramificados, saturados e insaturados, monovalentes, con una longitud de la cadena de carbonos de C₁-C₁₈, y en el caso del alcohol de la fórmula general M'-OH se trata de alcoholes orgánicos lineales o ramificados, saturados e insaturados, polivalentes, con una longitud de la cadena de carbonos de C₁-C₁₈.

La invención se refiere también a la preparación de ácidos, ésteres y sales dialquifosfínicos mono-hidroxifuncionalizados según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, y al subsiguiente uso de estos productos como producto intermedio para síntesis ulteriores, como aglutinantes, como reticulantes o bien aceleradores en el curado de resinas epoxídicas, poliuretanos, resinas de poliéster insaturadas, como estabilizadores de polímeros, como agentes fitoprotectores, como agentes secuestrantes, como aditivos de aceites minerales, como agentes anticorrosión, en aplicaciones de detergentes y productos de limpieza.

La invención se refiere asimismo a la preparación de ácidos, sales y ésteres dialquifosfínicos (III) mono-hidroxifuncionalizados según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9 y al subsiguiente uso de estos productos como ignífugos, en particular como ignífugos para esmaltes transparentes y revestimientos de intumescencia, como ignífugos para la madera y otros productos con contenido en celulosa, como ignífugo reactivo y/o no reactivo para polímeros, para la producción de masas de moldeo de polímeros ignifugadas, para la producción de cuerpos moldeados polímeros ignifugados y/o para el apresto anti-inflamable de poliésteres y tejidos puros y mixtos de celulosa mediante impregnación.

La invención se refiere también a una masa de moldeo polímera termoplástica o duroplástica, ignifugada, que contiene 0,5 a 45% en peso de ácidos, sales o ésteres dialquifosfínicos (III) mono-hidroxifuncionalizados, los cuales se prepararon según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, 0,5 a 95% en peso de polímero termoplástico o duroplástico o mezclas de los mismos, 0 a 55% en peso de aditivos y 0 a 55% en peso de material de carga o bien materiales de refuerzo, ascendiendo la suma de los componentes a 100% en peso.

Finalmente, la invención se refiere, además, a cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras polímeros termoplásticos o duroplásticos, ignifugados, que contienen 0,5 a 45% en peso de ácidos, sales o ésteres dialquifosfínicos (III) mono-hidroxifuncionalizados que se prepararon según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, 0,5 a 95% en peso de polímero termoplástico o duroplástico o mezclas de los mismos, 0 a 55% en peso de aditivos y 0 a 55% en peso de material de carga o bien materiales de refuerzo, ascendiendo la suma de los componentes a 100% en peso.

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

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

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

Si en el caso del ácido dialquifosfínico (III) mono-hidroxifuncionalizado según la etapa b) se trata de un éster, entonces puede llevarse a cabo preferiblemente una hidrólisis de carácter ácido o básico, con el fin de obtener el ácido dialquifosfínico mono-hidroxifuncionalizado libre o su sal.

Preferiblemente, en el caso del ácido dialquilfosfínico mono-hidroxifuncionalizado se trata de 3-(etilhidroxifosfinil)-1-hidroxiopropano, 3-(propilhidroxifosfinil)-1-hidroxiopropano, 3-(i-propilhidroxifosfinil)-1-hidroxiopropano, 3-(butilhidroxifosfinil)-1-hidroxiopropano, 3-(sec.-butilhidroxifosfinil)-1-hidroxiopropano, 3-(i-butilhidroxifosfinil)-1-hidroxiopropano, 3-(2-feniletildihroxifosfinil)-1-hidroxiopropano, 3-(etilhidroxifosfinil)-

5 2-metil-1-hidroxiopropano, 3-(propilhidroxifosfinil)-2-metil-1-hidroxiopropano, 3-(i-propilhidroxifosfinil)-2-metil-1-hidroxiopropano, 3-(butilhidroxifosfinil)-2-metil-1-hidroxiopropano, 3-(sec.-butilhidroxifosfinil)-2-metil-1-hidroxiopropano, 3-(i-butilhidroxifosfinil)-2-metil-1-hidroxiopropano, 3-(2-feniletildihroxifosfinil)-2-metil-1-hidroxiopropano, 3-(etilhidroxifosfinil)-3-fenil-1-hidroxiopropano, 3-(propilhidroxifosfinil)-3-fenil-1-hidroxiopropano, 3-(i-propilhidroxifosfinil)-3-fenil-1-hidroxiopropano, 3-(butilhidroxifosfinil)-3-fenil-1-hidroxiopropano, 3-(sec.-butilhidroxifosfinil)-3-fenil-1-hidroxiopropano, 3-(i-butilhidroxifosfinil)-3-fenil-1-hidroxiopropano, 3-(2-feniletildihroxifosfinil)-3-fenil-1-hidroxiopropano; en el caso de los ésteres se trata de ésteres metílico, etílico; i-propílico; butílico; fenílico, 2-hidroxietílico, 2-hidroxipropílico, 3-hidroxipropílico, 4-hidroxibutílico y/o 2,3-dihidroxipropílico de los ácidos dialquilfosfínicos mono-hidroxifuncionalizados antes mencionados, y en el caso de las sales se trata de una sal de aluminio(III), calcio(II), magnesio(II), cerio(III), Ti(IV) y/o zinc(II) de los ácidos dialquilfosfínicos mono-hidroxifuncionalizados antes mencionados.

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

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

Otra fuente de los metales de transición y compuestos de metales de transición la representan sales de los metales de transición con aniones tetrafenilborato y tetrafenilborato halogenados tal como, por ejemplo, perfluorofenilborato.

35 Sales adecuadas contienen asimismo sales dobles y sales complejas consistentes en uno o varios de iones de metales de transición e, independientemente una de otra, uno o varios iones de metales alcalinos, metales alcalinotérreos, amonio, amonio orgánico, fosfonio y fosfonio orgánico e, independientemente uno de otro, uno o varios de los aniones arriba mencionados. Sales dobles adecuadas las representan, p. ej., hexacloropaladato de amonio y tetracloropaladato de amonio.

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

45 Preferiblemente, el metal de transición se emplea metálicamente o se utiliza como aleación con otros metales.

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

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

55 Preferiblemente, el metal de transición se utiliza soportado sobre un óxido de metal tal como, por ejemplo, óxido de aluminio, dióxido de silicio, dióxido de titanio, dióxido de zirconio, óxido de zinc, óxido de níquel, óxido de vanadio, óxido de cromo, óxido de magnesio, Celite®, tierra de diatomeas, sobre un carbonato de metal tal como, por ejemplo, carbonato de bario, carbonato de calcio, carbonato de estroncio, sobre un sulfato de metal tal como, por ejemplo, sulfato de bario, sulfato de calcio, sulfato de estroncio, sobre un fosfato de metal tal como, por ejemplo, fosfato de aluminio, fosfato de vanadio, sobre un carburo de metal tal como, por ejemplo, carburo de silicio, sobre un aluminato de metal tal como, por ejemplo, aluminato de calcio, sobre un silicato de metal tal como, por ejemplo,

silicato de aluminio, gredas, zeolitas, bentonita, montmorillonita, hectorita, sobre silicatos funcionalizados, geles de sílice funcionalizados tales como, por ejemplo, SiliaBond®, QuadraSil™, sobre polisiloxanos funcionalizados tales como, por ejemplo, Deloxan®, sobre un nitruro de metal, sobre carbono, carbón activo, mullita, bauxita, antimonita, scheelita, perovskita, hidrotalcita, heteropolianiones, sobre celulosa funcionalizada y no funcionalizada, quitosano, queratina, heteropolianiones, sobre intercambiadores de iones tales como, por ejemplo, Amberlite™, Amberjet™, Ambersep™, Dowex®, Lewatit®, ScavNet®, sobre polímeros funcionalizados tales como, por ejemplo, Chelex®, QuadraPure™, Smopex®, PolyOrgs®, sobre fosfanos, óxidos de fosfano, fosfinatos, fosfonatos, fosfatos, aminas, sales de amonio, amidas tioamidas, ureas, tioureas, triazinas, imidazoles, pirazoles, piridinas, pirimidinas, pirazinas, tioles, tioéteres, tioésteres, alcoholes, alcóxidos, éteres, ésteres, ácidos carboxílicos, acetatos, acetales, péptidos, hetarenos, polietilenimina/dióxido de silicio y/o dendrímeros ligados a polímeros.

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

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

Fuentes adecuadas de metales de transición y compuestos de metales de transición son, por ejemplo paladio, platino, níquel, rodio; paladio, platino, níquel o rodio sobre alúmina, sobre sílice, sobre carbonato de bario, sobre sulfato de bario, sobre carbonato de calcio; sobre carbonato de estroncio, sobre carbono, sobre carbón activo; aleación de platino-paladio-oro, aluminio-níquel, hierro-níquel, lantanoide-níquel, zirconio-níquel, platino-iridio, platino-rodio; níquel Raney®, óxido de níquel-zinc-hierro; cloruro, bromuro, yoduro, fluoruro, hidruro, óxido, peróxido, cianuro, sulfato, nítrato, fosfuro, boruro, óxido de paladio(II)-, níquel(II)-, rodio-cromo, óxido de paladio(II)-, níquel(II)-, platino(II)-, rodio-cobalto, hidróxido de paladio(II)-, níquel(II)-, platino(II)-, rodio-carbonato, ciclohexanobutirato, hidróxido, molibdato, octanoato, oxalato, perclorato, ftalocianina de paladio(II), níquel(II), platino(II), rodio, 5,9,14,18,23,27,32,36-octabutoxi-2,3-naftalocianina de paladio(II), níquel(II), platino(II), rodio, sulfamato, perclorato, tiocianato, bis(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato), propionato, acetato, estearato, 2-etilhexanoato, acetilacetato, hexafluoroacetilacetato, tetrafluoroborato, tiosulfato, trifluoroacetato de paladio(II), níquel(II), platino(II), rodio, paladio(II)-, níquel(II)-, platino(II)-, rodio-sal tetrasódica del ácido ftalocianintetrasulfónico, -metilo, -ciclopentadienilo, -metilciclopentadienilo, -etilciclopentadienilo, -pentametilciclopentadienilo, -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, -5,10,15,20-tetrakis(pentafluorofenil)-21H,23H-porfina y sus complejos de 1,4-bis(difenilfosfin)butano, 1,3-bis(difenilfosfino)propano, 2-(2'-di-terc.-butilfosfin)bifenilo, acetonitrilo, benzonitrilo, etilendiamina, cloroformo, 1,2-bis(fenilsulfonil)etano, 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazoliden(3-cloropiridilo), 2'-(dimetilamino)-2-bifenililo-, dinorbornilfosfina, 2-(dimetilamino-metil)ferroceno, alilo, bis(difenilfosfino)butano, (N-succinimidil)bis-(trifenilfosfina), dimetilfenilfosfina, metildifenilfosfina, 1,10-fenantrolina, 1,5-ciclooctadieno, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, trifenil-fosfina, tri-o-tolilfosfina, triciclohexilfosfina, tributilfosfina, trietilfosfina, 2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftilo, 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilideno, 1,3-bis(mesitil)imidazol-2-ilideno, 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno, 1,2-bis(difenilfosfino)etano, N-metilimidazol, 2,2'-bipiridina, (biciclo[2.2.1]-hepta-2,5-dieno), bis(di-terc.-butil(4-dimetilaminofenil)fosfina), bis(isocianuro de terc.-butilo), 2-metoxietiléter, etilenglicoldimetiléter-, 1,2-dimetoxietano, bis(1,3-diamino-2-propanol), bis(N,N-dietiletilendiamina), 1,2-diaminociclohexano, piridina, 2,2':6',2"-terpiridina, sulfuro de dietilo, etileno, amina; hexacloropaladato(IV) de potasio, sodio, amonio, tetracloropaladato(II) de potasio, sodio, amonio, dímero de bromo(tri-terc.-butilfosfina)paladio(I), dímero de cloruro de (2-metilalil)paladio(II), bis(dibencilidenacetona)paladio(0), tris(dibencilidenacetona)dipaladio(0), tetrakis(trifenilfosfina)paladio(0), tetrakis(triciclohexilfosfina)paladio(0), bis[1,2-bis(difenilfosfina)etano]-paladio(0), bis(3,5,3',5'-dimetoxidibencilidenacetona)paladio(0), bis(tri-terc.-butilfosfina)paladio(0), meso-tetrafeniltetrazobenzoporfina-paladio, tetrakis(metildifenilfosfina)paladio(0), tris(3,3',3"-fosfinidin-tris(bencenosulfonato)paladio(0) sal nonasódica, 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-imidazol-2-iliden(1,4-naftoquinona)paladio(0), 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)-imidazol-2-iliden(1,4-naftoquinona)paladio(0), y su complejo de cloroformo; dímero de cloruro de alilníquel(II), sulfato de amonio y níquel(II), bis(1,5-ciclooctadieno)níquel(0), bis(trifenilfosfina)dicarbonilníquel(0), tetrakis(trifenilfosfina)níquel(0), tetrakis(trifenilfosfita)níquel(0), hexafluoroniquelato de potasio(IV), tetracianoniquelato de potasio(II), paraperyodato de potasio y níquel(IV), tetrabromoniquelato de dilutio(II), tetracianoniquelato de potasio(II); cloruro, óxido, sulfuro de platino(IV), hexacloroplatinato de potasio, sodio, amonio(IV), tetracloroplatinato de potasio, amonio(II), tetracianoplatinato de

potasio(II), trimetil(metilciclopentadienil)platino(IV), cis-diaminatetracloroplatino(IV), tricloro(etilen)platino de potasio(II), hexahidroxiplatinato de sodio(IV), tetracloroplatinato(II) de tetraaminoplatino(II), hexacloroplatinato de tetrabutilamonio(IV), etilenbis(trifenilfosfina)platino(0), platino(0)-1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildisiloxano, platino(0)-2,4,6,8-tetrametil-2,4,6,8-tetravinilciclotetrasiloxano, tetrakis(trifenil-fosfina)platino(0), platino-octaetilporfirina, ácido cloroplatinico, carboplatino; dímero de clorobis(etilen)rodio, hexarodiohexadecacarbonilo, dímero de cloro(1,5-ciclooctadieno)rodio, dímero de cloro(norbornadien)-rodio, dímero de cloro(1,5-hexadien)rodio.

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

10 PR^{11} (VI)

en la que los radicales R^{11} , independientemente uno de otro, representan hidrógeno, alquilo C_1-C_{20} de cadena lineal, ramificado o cíclico, alquil C_1-C_{20} -arilo, alquenilo C_2-C_{20} , alquinilo C_2-C_{20} , carboxilato C_1-C_{20} , alcoxi C_1-C_{20} , alquenil C_1-C_{20} -oxi, alquinil C_1-C_{20} -oxi, alcoxi C_2-C_{20} -carbonilo, alquil C_1-C_{20} -tio, alquil C_1-C_{20} -sulfonilo, alquil C_1-C_{20} -sulfino, sililo y/o sus derivados, y/o fenilo sustituido con al menos un R^{12} o naftilo sustituido con al menos un R^{12} . R^{12} representa, independientemente uno de otro, hidrógeno, flúor, cloro, bromo, yodo, NH_2 , nitro, hidroxilo, ciano, formilo, alquilo C_1-C_{20} de cadena lineal, ramificado o cíclico, alcoxi C_1-C_{20} , HN (alquilo C_1-C_{20}), N (alquilo C_1-C_{20})₂, $-CO_2$ (alquilo C_1-C_{20}), $-CON$ (alquilo C_1-C_{20})₂, $-OCO$ (alquilo C_1-C_{20}), $NHCO$ (alquilo C_1-C_{20}), acilo C_1-C_{20} , $-SO_3M$, $-SO_2N(R^{13})M$, $-CO_2M$, $-PO_3M_2$, $-AsO_3M_2$, $-SiO_2M$, $-C(CF_3)_2OM$ ($M = H, Li, Na$ o K), en donde R^{13} significa hidrógeno, flúor, cloro, bromo, yodo, alquilo C_1-C_{20} de cadena lineal, ramificado o cíclico, alquenilo C_2-C_{20} , alquinilo C_2-C_{20} , carboxilato C_1-C_{20} , alcoxi C_1-C_{20} , alquenil C_1-C_{20} -oxi, alquinil C_1-C_{20} -oxi, alcoxi C_2-C_{20} -carbonilo, alquil C_1-C_{20} -tio, alquil C_1-C_{20} -sulfonilo, alquil C_1-C_{20} -sulfino, sililo y/o sus derivados, arilo, aril C_1-C_{20} -alquilo, alquil C_1-C_{20} -arilo, fenilo y/o bifenilo. Preferiblemente, todos los grupos R^{11} son idénticos.

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

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

35 $R^{11}M^n-M^nR^{11}$ (VII).

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

40 Cada uno de los grupos R^{11} representa, independientemente uno de otro, los radicales descritos bajo la fórmula (VI). Preferiblemente, todos los grupos R^{11} son idénticos.

45 Z representa preferiblemente un grupo de puenteo bivalente que contiene al menos un átomo de puente, estando contenidos preferiblemente 2 a 6 átomos de puente. Los átomos de puente pueden elegirse de átomos de C, N, O, Si y S. Preferiblemente, Z es un grupo de puenteo orgánico que contiene al menos un átomo de carbono. Preferiblemente, Z es un grupo de puenteo orgánico que contiene 1 a 6 átomos de puente, de los que al menos dos son átomos de carbono que pueden estar no sustituidos o sustituidos.

50 Grupos Z sustituidos son $-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$, $-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-$, $-CH_2-C(C_2H_5)-CH_2-$, $-CH_2-Si(CH_3)_2-CH_2-$, $-CH_2-O-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH(C_2H_5)-CH_2-$, $-CH_2-CH(n-Pr)-CH-$, $-CH_2-CH(n-Bu)-CH_2-$, radicales 1,2-fenilo, 1,2-ciclohexilo, 1,1'- ó 1,2-ferro-cenilo no sustituidos o sustituidos, radicales 2,2'-(1,1'-bifenilo), 4,5-xanteno y/u oxidido-2,1-fenileno.

55 Ligandos de fosfina (VII) bidentados adecuados son, por ejemplo, 1,2-bis(dimetil-), 1,2-bis(dietil-), 1,2-bis(dipropil-), 1,2-bis(diisopropil-), 1,2-bis(dibutil-), 1,2-bis(di-terc.-butil-), 1,2-bis(diciclohexil-) y 1,2-bis(difenilfosfino)etano; 1,3-bis(diciclohexil-), 1,3-bis(diisopropil-), 1,3-bis(di-terc.-butil-) y 1,3-bis(difenilfosfino)propano; 1,4-bis(diisopropil-) y 1,4-bis(difenilfosfino)butano; 1,5-bis(diciclohexilfosfino)pentano; 1,2-bis(di-terc.-butil-), 1,2-bis(difenil-), 1,2-bis(di-ciclohexil-), 1,2-bis(diciclopentil-), 1,3-bis(di-terc.-butil-), 1,3-bis(difenil-), 1,3-bis(di-ciclohexil-) y 1,3-bis(diciclopentilfosfino)benzeno; 9,9-dimetil-4,5-bis(difenilfosfino)xanteno, 9,9-dimetil-4,5-bis(difenilfosfino)-2,7-

5 di-terc.-butilxanteno, 9,9-dimetil-4,5-bis(di-terc.-butilfosfino)-xanteno, 1,1'-bis(difenilfosfino)-ferroceno, 2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftilo, 2,2'-bis(di-p-tolilfosfino)-1,1'-binaftilo, (oxidi-2,1-fenilen)bis(difenilfosfina), 2,5-(di-isopropilfosfolano)benzeno, 2,3-O-Isopropiliden-2,3-dihidroxi-1,4-bis(difenilfosfino)butano, 2,2'-bis(di-terc.-butilfosfino)-1,1'-bifenilo, 2,2'-bis(diciclohexilfosfino)-1,1'-bifenilo, 2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-bifenilo, 2-(di-terc.-butilfosfino)-2'-(N,N-dimetilamino)bifenilo, 2-(diciclohexilfosfino)-2'-(N,N-dimetilamino)bifenilo, 2-(difenilfosfino)-2'-(N,N-dimetilamino)bifenilo, 2-(difenilfosfino)etil-amina, 2-[2-(difenilfosfino)etil]piridina; sales de potasio, sodio y amonio de 1,2-bis(di-4-sulfonatofenilfosfino)-benzeno, (2,2'-bis [[bis(3-sulfonato-fenil)fosfino]metil]-4,4',7,7'-tetrasulfonato-1,1'-binaftilo, (2,2'-bis[[bis(3-sulfonatofenil)fosfino]metil]-5,5'-tetrasulfonato-1,1'-bifenilo, (2,2'-bis[[bis(3-sulfonatofenil)fosfino]metil]-1,1'-binaftilo, (2,2'-bis[[bis(3-sulfonatofenil)fosfino]metil]-1,1'-bifenilo, 9,9-dimetil-4,5-bis(difenilfosfino)-2,7-sulfonatoxanteno, 9,9-dimetil-4,5-bis(di-terc.-butilfosfino)-2,7-sulfonatoxanteno, 1,2-bis(di-4-sulfonatofenilfosfino)-benzeno, meso-tetrakis(4-sulfonatofenil)porfina, meso-tetrakis(2,6-dicloro-3-sulfonatofenil)porfina, meso-tetrakis(3-sulfonatomesitil)porfina, tetrakis(4-carboxifenil)porfina y 5,11,17,23-sulfonato-25,26,27,28-tetrahidroxicalix[4]areno.

15 Además, los ligandos de las fórmulas (VI) y (VII) pueden estar unidos por los radicales R^{11} y/o el grupo de puenteo puede estar unido a un polímero adecuado o a un sustrato inorgánico.

20 El sistema de catalizador tiene una relación molar metal de transición-ligando de 1:0,01 a 1:100, preferiblemente de 1:0,05 a 1:10 y, en particular de 1:1 a 1:4.

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

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

30 Conforme a la invención, disolventes, coadyuvantes y eventualmente otros componentes volátiles son separados, p. ej., por destilación, filtración y/o extracción.

35 Preferiblemente, la reacción en las etapas a), b) y c) del procedimiento tiene lugar, a elección, en columnas de absorción, torres de atomización, columnas de burbujas, calderas con agitadores, reactores de lecho fluido, tubos de flujo, reactores de bucle y/o amasadoras.

40 Órganos mezcladores adecuados son, p. ej., agitadores de ancla, paletas, MIG, de hélice, impulsores, de turbinas, de cruceta, discos dispersores, agitadores de (gasificación) huecos, mezcladores de rotor-estator, mezcladores estáticos, toberas venturi y/o bombas mamut.

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

45 Preferiblemente, tiene lugar una mezcladura a fondo intensa de los participantes en la reacción respectivos, etc. bajo una incorporación de energía de 0,080 a 10 kW/m³, preferiblemente 0,30-1,65 kW/m³.

50 Preferiblemente, el catalizador A o B respectivo actúa durante la reacción de forma homogénea y/o heterogénea. Por lo tanto, el catalizador de acción heterogénea respectivo actúa durante la reacción como suspensión o ligado a una fase sólida.

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

55 Preferiblemente, la reacción respectiva tiene lugar en un disolvente como un sistema monofásico en mezcla homogénea o heterogénea y/o en la fase gaseosa.

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

60 Las reacciones de acuerdo con la invención pueden llevarse a cabo en fase líquida, en la fase gaseosa o en fase

súper-crítica. En este caso, el catalizador A o B respectivo se emplea, en el caso de líquidos, preferiblemente de manera homogénea o en forma de suspensión, mientras que en el modo de proceder en fase gaseosa o súper-crítica es ventajosa una disposición de lecho fijo.

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

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

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

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

30 Preferiblemente, se emplean también olefinas funcionalizadas tales como isotiocianato de alilo, metacrilato de alilo, 2-alilfenol, N-aliltiourea, 2-(aliltio)-2-tiazolina, aliltrimetilsillano, acetato de alilo, acetoacetato de alilo, alcohol alílico, alilamina, alilbenceno, cianuro de alilo, (cianoacetato) de alilo, alilanol, trans-2-pental, cis-2-pentenitrilo, 1-penten-3-ol, 4-penten-1-ol, 4-penten-2-ol, trans-2-hexenal, trans-2-hexen-1-ol, cis-3-hexen-1-ol, 5-hexen-1-ol, estireno, metilestireno, 4-metilestireno, acetato de vinilo, 9-vinilantraceno, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina y 1-vinil-2-pirrolidona.
 35

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

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

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

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

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

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

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

60

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

Preferiblemente, el coadyuvante 1 se añade en cantidades que corresponden a una carga al 0,1 – 40% en peso del metal sobre el coadyuvante 1.

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

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

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

La esterificación del ácido dialquilosfosfínico (III) mono-hidroxifuncionalizado o bien derivados del ácido alquilosfosfonoso (II) así como de la fuente de ácido fosfínico (I) para dar los correspondientes ésteres puede alcanzarse, por ejemplo, mediante reacción con alcoholes de mayor punto de ebullición bajo separación del agua formada mediante destilación azeotrópica o por reacción con epóxidos (óxidos de alquileo).

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

Se prefieren alcoholes M-OH primarios, secundarios o terciarios con una longitud de cadena de carbonos de C₁-C₁₈. Particularmente preferidos son metanol, etanol, propanol, isopropanol, n-butanol, 2-butanol, terc.-butanol, alcohol amílico y/o hexanol.

M'-OH preferidos son etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,4-butanodiol, 2,2-dimetilpropan-1,3-diol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, glicerol, trishidroximetiletano, trishidroximetilpropano, pentaeritrita, sorbita, manita, α-naftol, polietilenglicoles, polipropilenglicoles y/o polímeros de bloques EO-PO.

Adecuados como M-OH y M'-OH son también alcoholes monovalentes o polivalentes, insaturados, con una longitud de cadena de carbonos de C₁-C₁₈, por ejemplo n-buten-2-ol-1, 1,4-butenodiol y alcohol alílico.

Adecuados como M-OH y M'-OH son también productos de reacción de alcoholes monovalentes con una o varias moléculas de óxido de alquileo, preferiblemente con óxido de etileno y/u óxido de 1,2-propileno. Se prefieren 2-metoxietanol, 2-etoxietanol, 2-n-butoxietanol, 2-(2'-etilhexiloxi)-etanol, 2-n-dodecoxietanol, metildiglicol, etildiglicol, isopropildiglicol, poliglicoléter de alcohol graso y arilpoliglicoléter.

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

Como M-OH y M'-OH pueden emplearse también productos de reacción de agua con una o varias moléculas de óxido de alquileo. Se prefieren polietilenglicoles y poli-1,2-propilenglicoles de distintos tamaños moleculares con

un peso molecular medio de 100-1000 g/mol, de manera particularmente preferida de 150-350 g/mol.

5 Se prefieren como M-OH y M'-OH también productos de reacción de óxido de etileno con poli-1,2-propilenglicoles o propilenglicoles de alcoholes grasos; asimismo, productos de reacción de óxido de 1,2-propileno con polietilenglicoles o etoxilatos de alcoholes grasos. Se prefieren también aquellos productos de reacción con un peso molecular medio de 100-1000 g/mol, de manera particularmente preferida de 150-450 g/mol.

10 Se pueden emplear como M-OH y M'-OH también productos de reacción de óxidos de alquileo con amoníaco, aminas primarias o secundarias, sulfuro de hidrógeno, mercaptanos, oxoácidos del fósforo y ácidos dicarboxílicos C₂-C₆. Productos de reacción adecuados de óxido de etileno con compuestos nitrogenados son trietanolamina, metil-dietanolamina, n-butil-dietanolamina, n-dodecil-dietanolamina, dimetiletanolamina, n-butil-metiletanolamina, di-n-butil-etanolamina, n-dodecilmetil-etanolamina, tetrahidroxietil-etilendiamina o pentahidroxietil-dietelentriamina.

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

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

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

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

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

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

35 Preferiblemente, la reacción tiene lugar en una relación molar del componente alcohol o bien óxido de etileno a la fuente de ácido fosfínico (I) o bien ácido alquifosfonoso (II) o bien ácido dialquifosfínico (III) mono-hidroxifuncionalizado de 10.000:1 a 0,001:1, de manera particularmente preferida en la relación de 1000:1 a 0,01:1. Preferiblemente, la reacción tiene lugar en una relación molar de la fuente de ácido fosfínico (I) o bien ácido alquifosfonoso (II) o bien ácido dialquifosfínico (III) mono-hidroxifuncionalizado de 10.000:1 a 0,001:1, de manera particularmente preferida en una relación molar ácido fosfínico-disolvente de 1:50 a 1:1.

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

45 Catalizadores B particularmente preferidos son compuestos que en el sistema disolvente pueden formar peróxidos tales como peróxido de sodio, -hidratos, peróxido-diperoxohidrato de sodio, -hidratos, peróxido de litio, -hidratos, peróxido de calcio, peróxido de estroncio, peróxido de bario, peróxido de magnesio, peróxido de zinc, hiperóxido de potasio, -hidratos, peroxoborato de sodio, -hidratos, peroxoborato-peroxohidrato de potasio, peroxoborato de magnesio, peroxoborato de calcio, peroxoborato de bario, peroxoborato de estroncio, peroxoborato de potasio, ácido peroxomonofosfórico, ácido peroxodifosfórico, peroxodifosfato de potasio, peroxodifosfato de amonio, peroxodifosfatos de potasio y amonio, carbonato-peroxohidrato de sodio, peroxohidrato de urea, oxalato-peróxido de amonio, peróxido-peroxohidrato de bario, peróxido-peroxohidrato de bario, hidrógeno-peróxidos de calcio, peróxido-peroxohidrato de calcio, trifosfato-diperoxofosfato-hidrato de amonio, fluoruro-peroxohidrato de potasio, fluoruro-triperoxohidrato de potasio, fluoruro-diperoxohidrato de potasio, pirofosfato-diperoxohidrato de sodio, pirofosfato-diperoxohidrato-octahidrato de sodio, acetato-peroxohidrato de potasio, fiosfato-peroxohidrato de sodio, silicato-peroxohidrato de sodio.

60 Catalizadores B preferidos son peróxido de hidrógeno, ácido perfórmico, ácido peracético, peróxido de benzoilo, peróxido de di-terc.-butilo, peróxido de dicumilo, peróxido de 2,4-diclorobenzoilo, peróxido de decanoilo, peróxido de laurilo, hidroperóxido de cumol, hidroperóxido de pineno, hidroperóxido de p-mentano, hidroperóxido de terc.-butilo, peróxido de acetilacetona, peróxido de metiletilcetona, peróxido de ácido succínico, peroxidicarbonato de

dicetilo, peroxiacetato de terc.-butilo, ácido terc.-butilperoximaleico, peroxibenzoato de terc.-butilo, peróxido de acetilciclohexilsulfonilo.

5 Catalizadores B preferidos son compuestos azo solubles en agua. Particularmente preferidos son iniciadores azo, tales como VAZO® 52 2,2'-azobis(2,4-dimetil-valeronitrilo), VAZO® 64 (azo-bis-(isobutironitrilo), AIBN), VAZO® 67 2,2'-azobis (2-metilbutironitrilo), VAZO® 88 1,1'-azobis(ciclohexano-1-carbonitrilo), VAZO® 68 de la razón social Dupont-Biesteritz, V-70 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetil-valeronitrilo), V-65 2,2'-azobis(2,4-dimetil-valeronitrilo), V-601 2,2'-azobis(2-metilpropionato) de dimetilo, V-59 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), V-40 1,1'-azobis(ciclohexano-1-carbonitrilo), VF-096 2,2'-azobis[N-(2-propenil)-2-metilpropionamida], V-30 1-[(ciano-1-metiletil)azo]formamida, VAm-110 2,2'-azobis(N-butyl-2-metil-propionamida), VAm-111 2,2'-azobis(N-ciclohexil-2-metilpropionamida), VA-046B 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propanodisulfatodihidratos, VA-057 2,2'-azobis[N-(2-carboxietil)-2-metilpropionamidina]tetrahidrato, VA-061 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano], VA-080 2,2'-azobis{2-metil-N-[1,1-bis(hidroximetil)-2-hidroxi-etil]propionamida, VA-085 2,2'-azobis{2-metil-N-[2-(1-hidroxibutil)]propionamida}, VA-086 2,2'-azobis[2-metil-N-(2-hidroxi-etil)-propionamida] de Wako Chemicals.

20 También son adecuados iniciadores azo tales como 2-terc.-butilazo-2-cianopropano, azodiisobutirato de dimetilo, azodiisobutironitrilo, 2-terc.-butilazo-1-cianociclohexano, 1-terc.-amilazo-1-cianociclohexano. Además, se prefieren peracetales de alquilo tales como 2,2-bis-(terc.-butilperoxi)butano, 3,3-bis(terc.-butilperoxi)butirato de etilo, 1,1-di-(terc.-butilperoxi)ciclohexano.

25 Preferiblemente, el catalizador B se emplea en cantidades de 0,05 a 5% en moles, con respecto a los alcoholes alílicos (V) respectivos.

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

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

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

35 Preferiblemente, la reacción de los ácidos alquifosfosinosos (II) con un alcohol alílico (V) tiene lugar a una temperatura de 0 a 250°C, de manera particularmente preferida a 20 hasta 200°C y, en particular, a 50 hasta 150°C.

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

Preferiblemente, la reacción tiene lugar durante la adición de alcohol alílico (V) a una presión de 1 – 20 bar.

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

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

50 El ácido dialquifosfínico mono-hidroxifuncionalizado o su sal (III) puede hacerse reaccionar en lo que sigue para formar otras sales de metales.

55 Preferiblemente, en el caso de los compuestos de metales empleados de la etapa c) del procedimiento, se trata de compuestos de los metales Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Zn, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K, son particularmente preferidos Mg, Ca, Al, Ti, Zn, Sn, Ce, Fe.

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

60 Preferiblemente, la reacción en la etapa c) del procedimiento tiene lugar en un medio acuoso. Preferiblemente, en

la etapa c) del procedimiento, los ácidos dialquifosfínicos, sus ésteres y/o sales de metales alcalinos (III) mono-hidroxifuncionalizados, obtenidos según la etapa b) del procedimiento, se hacen reaccionar con compuestos de metales de Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce o Fe para dar las sales de ácidos dialquifosfínicos (III) mono-hidroxifuncionalizadas de estos metales.

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

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

20 Preferiblemente, ácido/éster del ácido dialquifosfínico (III) mono-hidroxifuncionalizado, obtenido en la etapa b) del procedimiento, se convierte en una sal del ácido dialquifosfínico, y ésta se hace reaccionar en la etapa c) del procedimiento con compuestos de metales de Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce o Fe para dar las sales del ácido dialquifosfínico (III) mono-hidroxifuncionalizadas de estos metales.

25 Preferiblemente, en el caso de los compuestos de metales de Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce o Fe para la etapa c) del procedimiento se trata de metales, óxidos, hidróxidos, óxido-hidróxidos, boratos, carbonatos, hidroxocarbonatos, hidratos de hidroxocarbonatos, hidroxocarbonatos mixtos, hidratos de hidroxocarbonatos mixtos, fosfatos, sulfatos, sulfato-hidratos, hidrato de hidroxosulfatos, hidratos de hidroxosulfatos, oxisulfatos, acetatos, nitratos, fluoruros, hidrato-fluoruros, cloruros, hidrato-cloruros, oxiclорuros, bromuros, yoduros, hidrato de yoduros, derivado de ácidos carboxílicos y/o alcóxidos de metales.

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

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

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

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

50 También es adecuado borato, carbonato, hidróxido-carbonato, silicato, hexafluorosilicato, estannato, hidróxido-estannato de zinc, hidróxido-carbonato de zinc-magnesio-aluminio; nitrato, nitrito, fosfato, pirofosfato de zinc; sulfato, fosfuro, seleniuro, telurio de zinc y sales de zinc de los oxo-ácidos del séptimo Grupo Principal (hipohalogenitos, halogenitos, halogenatos, p. ej., yodato de zinc, perhalogenatos, p. ej., perclorato de zinc); sales de zinc de los pseudohaluros (tiocianato, cianato, cianuro de zinc); óxidos, peróxidos, hidróxidos de zinc u óxido-hidróxidos de zinc.

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

60 También son adecuadas sales de zinc de ácidos mono-, di-, oligo-, poli-carboxílicos tales como, p. ej., formiato, acetato, trifluoroacetato, propionato, butirato, valerato, caprilato, oleato, estearato, oxalato, tartrato, citrato,

benzoato, salicilato, lactato, acrilato, maleato, succinato de zinc, sales de aminoácidos (glicina), de funciones hidroxí ácidas (fenolato de zinc, etc.), p-fenolsulfonato, acetilacetato, estannato, dimetilditiocarbamato, trifluorometanosulfonato de zinc.

5 En el caso de los compuestos de titanio se prefiere titanio metálico, al igual que cloruro, nitrato, sulfato, formiato, acetato, bromuro, fluoruro, oxiclorigo, oxisulfato, óxido, n-propóxido, n-butóxido, isopropóxido, etóxido, 2-etilhexilóxido de titanio (III) y/o (IV).

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

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

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

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

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

Preferiblemente, la reacción en la etapa c) del procedimiento tiene lugar durante un tiempo de reacción de $1 \cdot 10^{-7}$ a 1000 h.

30 Preferiblemente, se seca la sal del ácido dialquifosfínico (III) mono-hidroxifuncionalizada, separada de la mezcla de reacción según la etapa c) del procedimiento mediante filtración y/o centrifugación.

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

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

Se prefiere la reacción de la etapa c) y/o b) del procedimiento en el sistema de disolventes indicado en la etapa a).

40 Se prefiere la reacción en la etapa c) del procedimiento en un sistema de disolventes dado modificado. Para ello, se añaden componentes ácidos, inductores de disolución, inhibidores de la formación de espuma, etc.

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

45 En otra forma de realización del procedimiento, se elabora la mezcla de productos obtenida según la etapa b) del procedimiento, y después los ácidos y/o sus sales o ésteres dialquifosfínicos (III) mono-hidroxifuncionalizados, obtenidos según la etapa b) del procedimiento, se hacen reaccionar en la etapa c) del procedimiento con los compuestos de metales.

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

55 Preferiblemente, la sal del ácido dialquifosfínico (III) mono-hidroxifuncionalizada de los metales Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce o Fe presenta a elección una humedad residual de 0,01 a 10% en peso, preferiblemente de 0,1 a 1% en peso, un tamaño medio de partículas de 0,1 a 2000 μm , preferiblemente de 10 a 500 μm , una densidad aparente de 80 a 800 g/l, preferiblemente de 200 a 700 g/l, una capacidad de fluencia según Pfrengle de 0,5 a 10, preferiblemente de 1 a 5.

60 De manera particularmente preferida, los cuerpos, películas, hilos y fibras moldeados contienen 5 a 30% en peso

de los ácido/ésteres/sales dialquilfosfínicos mono-hidroxifuncionalizados preparados según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, 5 a 90% en peso de polímero o mezclas de los mismos, 5 a 40% en peso de aditivos y 5 a 40% en peso de carga, ascendiendo la suma de los componentes siempre a 100% en peso.

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

10 Se prefiere un ignífugo que contenga 0,1 a 90% en peso de los ácidos, ésteres y sales dialquilfosfínicos (III) mono-hidroxifuncionalizados y 0,1 a 50% en peso de otros aditivos, de manera particularmente preferida dioles.

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

20 En particular, la invención se refiere al uso de los ácidos, ésteres y sales dialquilfosfínicos (III) mono-hidroxifuncionalizados como ignífugos o bien como etapa intermedia para la preparación de ignífugos para polímeros termoplásticos tales como poliéster, poliestireno o poliamida, y para polímeros duroplásticos tales como resinas de poliéster insaturadas, resinas epoxídicas, poliuretanos o acrilatos.

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

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

35 Poliésteres lineales sintéticos con ignifugancia permanente se componen de componentes ácido dicarboxílico, componentes diol de los ácidos y ésteres dialquilfosfínicos mono-hidroxifuncionalizados de acuerdo con la invención o de los ácidos y ésteres dialquilfosfínicos mono-hidroxifuncionalizados preparados según el procedimiento de acuerdo con la invención en calidad de eslabones con contenido en fósforo. Los eslabones con contenido en fósforo constituyen el 2-20% en peso del componente ácido dicarboxílico del poliéster. Preferiblemente, el contenido en fósforo resultante en el poliéster asciende a 0,1-5% en peso, de manera particularmente preferida a 0,5-3% en peso.

40 Las siguientes etapas pueden realizarse con o sin la adición de los compuestos preparados de acuerdo con la invención.

45 Preferiblemente, para la preparación de la masa de moldeo, partiendo de los ácidos dicarboxílicos libres y dioles, se esterifica primero directamente y luego se policondensa.

Preferiblemente, partiendo de ésteres de ácidos dicarboxílicos, en particular ésteres dimetilícos, primero se transesterifican y luego se policondensan utilizando los catalizadores habituales para ello.

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

55 Preferiblemente, la esterificación y/o transesterificación en la preparación del poliéster tiene lugar a temperaturas de 100 – 300°C, de manera particularmente preferida a 150 – 250°C.

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

60 Las masas de moldeo de poliéster ignifugadas, preparadas de acuerdo con la invención, se emplean

preferiblemente en cuerpos moldeados de poliéster.

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

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

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

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

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

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

También son adecuadas poliamidas aromáticas partiendo de m-xileno, diamina y ácido adípico; poliamidas preparadas a partir de hexametildiamina y ácido isoftálico y/o tereftálico y, eventualmente, un elastómero como modificador, p. ej. poli-2,4,4-trimetilhexametileno-tereftalamida o poli-m-fenilenoisoftalamida, copolímeros de bloques de las poliamidas precedentemente mencionadas con poliolefinas, copolímeros de olefinas, ionómeros o elastómeros unidos químicamente o injertados, o con poliéteres tales como, p. ej., con polietilenglicol, polipropilenglicol o politetrametilenglicol. Además, poliamidas o copoliamidas modificadas con EPDM o ABS; así como poliamidas condensadas durante el tratamiento (“sistemas de poliamida RIM”).

Los ácidos/ésteres/sales dialquilsfosfínicos mono-hidroxifuncionalizados, preparados según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, se emplean preferiblemente en masas de moldeo que se empujan ulteriormente para la generación de cuerpos moldeados polímeros.

De manera particularmente preferida, la masa de moldeo ignifugada contiene 5 a 30% en peso de ácidos, sales o ésteres dialquilsfosfínicos mono-hidroxifuncionalizados que fueron preparados según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, 5 a 90% en peso de polímero o mezclas de los mismos, 5 a 40% en peso de aditivos y 5 a 40% en peso de material de carga, siendo la suma de los componentes siempre 100% en peso.

La invención se refiere también a ignífugos que contienen los ácidos, sales o ésteres dialquilsfosfínicos mono-hidroxifuncionalizados que se prepararon según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9.

Además, la invención se refiere a masas de moldeo polímeras, así como a cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras polímeros que contienen las sales dialquilsfosfínicas (III) mono-hidroxifuncionalizadas, preparadas de acuerdo

con la invención, de los metales Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce o Fe.

La invención se explica mediante los siguientes Ejemplos.

- 5 Preparación, elaboración y examen de masas de moldeo polímeras ignifugadas y cuerpos moldeados polímeros ignifugados

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

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

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

Según UL 94, resultan las siguientes clases de fuego:

V-0: ninguna quema posterior mayor que 10 s, suma de los tiempos de quema posterior en el caso de 10 aplicaciones de llama no mayor que 50 s, ningún goteo con llama, ninguna calcinación completa de la muestra, ninguna incandescencia posterior de las muestras durante más de 30 s después de finalizadas las aplicaciones de llama

V-1: ninguna quema posterior mayor que 30 s después de finalizadas las aplicaciones de llama, suma de los tiempos de quema posterior en el caso de 10 aplicaciones de llama no mayor que 250 s, ninguna incandescencia posterior de las muestras durante más de 60 s después de finalizadas las aplicaciones de llama, criterios restantes como en el caso de V-0

V-2: encendido del algodón por goteo con llama, criterios restantes como en el caso de V-1

No clasificable (ncl): no cumple la clase de fuego V-2.

En algunas de las muestras examinadas se midió además el valor LOI. El valor LOI (siglas inglesas de índice de oxígeno limitante) se determina según la Norma ISO 4589. Según la Norma ISO 4589, el LOI corresponde a la menor concentración de oxígeno en porcentaje en volumen que en una mezcla de oxígeno y nitrógeno aguanta todavía la calcinación del material sintético. Cuanto más elevado sea el valor LOI, tanto más difícil de inflamarse es el material examinado.

LOI	23	calcinable
LOI	24-28	calcinable con condiciones
LOI	29-35	ininflamable
LOI	>36	particularmente inflamable

Productos químicos empleados y abreviaturas

Agua VE	agua totalmente desalada
AIBN	azo-bis-(isobutironitrilo), (razón social WAKO Chemicals GmbH)
WAKOV65	2,2'-azobis(2,4-dimetil-valeronitrilo), (razón social WAKO Chemicals GmbH)
Deloxan [®] THP II	secuestrante de metales (razón social Evonik Industries AG)

Ejemplo 1

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

rotatorio y se recoge el ácido etilfosfonoso obtenido. Rendimiento: 92 g (98% del teórico).

Ejemplo 2

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

Ejemplo 3

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

20 Ejemplo 4

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

30 Ejemplo 5

564 g (6 mol) de ácido etilfosfonoso (preparado como en el Ejemplo 1) se disuelven en 860 g de agua y se disponen en un matraz de cinco bocas de 5 l con termómetro, refrigerador de reflujo, agitador intenso y embudo de goteo. Después de calentar la mezcla de reacción hasta 100°C, se añaden gota a gota, a presión normal y en el espacio de 1 h, 406 g (7 mol) de alcohol alílico y 500 g de una disolución de peroxodisulfato de sodio al 5% (1,5% en moles en relación con el alcohol alílico). A continuación, el agua se separa por destilación en vacío. El residuo se recoge en tetrahidrofurano, y las sales insolubles se separan por filtración. El disolvente del filtrado se concentra en vacío. Se obtienen 812 g (89% del teórico) de ácido etil-(3-hidroxiopropil)-fosfínico en forma de un aceite.

40 Ejemplo 6

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

Ejemplo 7

50 912 g (6 mol) de ácido etil-(3-hidroxiopropil)-fosfínico (preparado como en el Ejemplo 5) se disuelven en 860 g de agua y se disponen en un matraz de cinco bocas de 5 l con termómetro, refrigerador de reflujo, agitador intenso y embudo de goteo, y se neutralizan con aprox. 480 g (6 mol) de disolución de hidróxido de sodio al 50%. A 85°C se añade una mezcla de 1291 g de una disolución acuosa al 46% de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$. A continuación, el sólido obtenido se separa por filtración, se lava con agua caliente y se seca en vacío a 130°C. Rendimiento; 860 g (89% del teórico) de sal de aluminio(III) de ácido etil-(3-hidroxiopropil)-fosfínico en forma de una sal incolora.

Ejemplo 8

60 166 g (1 mol) de ácido etil-(2-metil-3-hidroxiopropil)-fosfínico (preparado como en el Ejemplo 5) y 85 g de tetrabutylato de titanio se calientan en 500 ml de tolueno durante 40 horas bajo reflujo. El butanol que resulta en

este caso se separa por destilación de vez en cuando con partes de tolueno. La disolución resultante se libera a continuación de disolvente. Se obtienen 161 g (91% del teórico) de sal de titanio de ácido etil-(3-hidroxiopropil)-fosfinico.

5 Ejemplo 9

456 g (3 mol) de ácido etil-(3-hidroxiopropil)-fosfinico (preparado como en el Ejemplo 5) se disuelven a 85°C en 400 ml de tolueno y se mezclan con 888 g (12 mol) de butanol. A una temperatura de reacción de aprox. 100°C, el agua formada se separa mediante destilación azeotrópica. Se obtienen 524 g (84% del teórico) de éster butílico del ácido etil-(3-hidroxiopropil)-fosfinico mediante destilación a presión reducida.

Ejemplo 10

498 g (3 mol) de ácido etil-(2-metil-3-hidroxiopropil)-fosfinico (preparado como en el Ejemplo 6) se disuelven a 80°C en 400 ml de tolueno y se mezclan con 594 g (6,6 mol) de 1,4-butanodiol y se esterifican en un sistema de aparatos de destilación con separador de agua a aprox. 100°C durante 4 h. Después de finalizada la esterificación, el tolueno se separa en vacío. Se obtienen 557 g (78% del teórico) de éster 4-hidroxibutílico de ácido etil-(2-metil-3-hidroxiopropil)-fosfinico en forma de un aceite incoloro.

20 Ejemplo 11

A 416 g (2 mol) de éster butílico del ácido etil-(3-hidroxiopropil)-fosfinico (preparado como en el Ejemplo 9) se añaden 155 g (2,5 mol) de etilenglicol y 0,4 g de titaniloxalato de potasio y se agita durante 2 h a 200°C. Mediante un lento vacío, se separan por destilación porciones ligeramente volátiles. Se obtienen 439 g (98% del teórico) de éster 2-hidroxietílico del ácido etil-(3-hidroxiopropil)-fosfinico.

Ejemplo 12

En un matraz de cinco bocas de 500 ml con tubo de entrada de gas, termómetro, agitador intenso y refrigerador de reflujo con combustión de gas se disponen 152 g (1 mol) de ácido etil-3-hidroxiopropilfosfinico (preparado como en el Ejemplo 5). A la temperatura ambiente se introduce óxido de etileno. Bajo enfriamiento se ajusta una temperatura de la reacción de 70°C y se continúa haciendo reaccionar todavía durante una hora a 80°C. La absorción de óxido de etileno asciende a 64,8 g. El índice de acidez del producto es menor que 1 mg de KOH/g. Se obtienen 186 g (95% del teórico) de éster 2-hidroxietílico del ácido etil-3-hidroxiopropil-fosfinico de un líquido incoloro y transparente como el agua.

Ejemplo 13

Ácido tereftálico, etilenglicol y éster 2-hidroxietílico del ácido etil-3-hidroxiopropilfosfinico (preparado como en el Ejemplo 11) se polimerizan en una relación en peso de 1000:650:70, en presencia de acetato de zinc y óxido de antimonio (III), bajo las condiciones habituales. A 19,6 g de éster 2-hidroxietílico del ácido etil-3-hidroxiopropilfosfinico se añaden 290 g de ácido tereftálico, 188 g de etilenglicol, 0,34 g de acetato de zinc y calienta durante 2 h hasta 200°C. Luego se añaden 0,29 g de fosfato anhídrido trisódico y 0,14 g de óxido de antimonio(III), se calienta hasta 280°C y después se hace el vacío.

A partir de la masa fundida obtenida (351 g, contenido en fósforo 0,9%) se inyectan probetas con un espesor de 1,6 mm para la medición del índice de oxígeno (LOI) según la norma ISO 4598-2 así como también para el ensayo del fuego UL 94 (Underwriter Laboratories). Las probetas, así producidas, proporcionaron un LOI de 40% de O₂ y cumplían según UL 94 la clase de fuego V-0. Probetas correspondientes sin éster 2-hidroxietílico del ácido etil-(3-hidroxiopropil)-fosfinico proporcionaron un LOI de sólo 31% de O₂ y cumplían según UL 94 sólo la clase de fuego V-2. El cuerpo moldeado de poliéster con contenido en éster 2-hidroxietílico del ácido etil-(3-hidroxiopropil)-fosfinico muestra con ello inequívocas propiedades ignífugas.

Ejemplo 14

A 14,0 g de ácido etil-(2-metil-3-hidroxiopropil)-fosfinico (preparado como en el Ejemplo 6) se añaden 7,6 g de 1,3-propilenglicol y a 160°C se retira el agua formada en la esterificación. Después se añaden 378 g de tereftalato de dimetilo, 152 g de 1,3-propanodiol, 0,22 g de titanato de tetrabutilo y 0,05 g de acetato de litio, y la mezcla se calienta primeramente durante 2 h bajo agitación hasta 130 a 180°C, y después a depresión hasta 270°C. El polímero (433 g) contiene 0,6% de fósforo, el LOI asciende a 34.

60

Ejemplo 15

5 A 12,8 g de ácido etil-3-hidroxiopropilfosfínico (preparado como en el Ejemplo 5) se añaden 367 g de tereftalato de dimetilo, 170 g de 1,4-butanodiol, 0,22 g de titanato de tetrabutilo y 0,05 g de acetato de litio, y la mezcla se calienta primeramente durante 2 h bajo agitación hasta 130 a 180°C y luego bajo depresión hasta 270°C. El polímero (426 g) contiene 0,6% de fósforo, el LOI asciende a 34, el del poli(tereftalato de butileno) no tratado asciende a 23.

Ejemplo 16

10 En un matraz de cinco bocas de 250 ml con refrigerador de reflujo, agitador, termómetro y tubería de introducción de nitrógeno se calientan bajo agitación, hasta como máximo 150°C, 100 g de un bisfenol-A-bisglicidiléter con un índice de epóxido de 0,55 mol/100 g (Beckopox EP 150, razón social Solutia) y 21,6 g (0,13 mol) de ácido etil-(2-metil-3-hidroxiopropil)-fosfínico (preparado análogamente al Ejemplo 6). Al cabo de 30 min, resulta una masa fundida transparente. Después de otra hora de agitación a 150°C, la masa fundida se enfría y se machaca con el mortero. Se obtienen 118,5 g de un polvo blanco con un contenido en fósforo de 3,3% en peso.

Ejemplo 17

20 En un matraz de 2 l con agitador, separador de agua, termómetro, refrigerador de reflujo y tubería de introducción de nitrógeno se calientan hasta 100°C, bajo agitación y paso de nitrógeno, 29,4 g de anhídrido del ácido ftálico, 19,6 g de anhídrido del ácido maleico, 24,8 g de propilenglicol, 15,5 g de éster 2-hidroxietílico del ácido etil-3-hidroxiopropilfosfínico (preparado como en el Ejemplo 12), 20 g de xileno y 50 mg de hidroquinona. Al iniciarse la reacción exotérmica, se retira la calefacción. Después del cese de la reacción, se continúa agitando todavía a aprox. 190°C. Después de haber separado 14 g de agua, el xileno se separa por destilación y la masa fundida de polímero se enfría. Se obtienen 91,5 g de un polvo blanco con un contenido en fósforo de 2,3% en peso.

Ejemplo 18

30 Una mezcla de 50% en peso de poli(tereftalato de butileno), 20% en peso de sal de aluminio(III) de ácido etil-3-hidroxiopropilfosfínico (preparada como en el Ejemplo 7) y 30% en peso de fibras de vidrio, se amasan en una extrusora de doble tornillo sinfín (tipo Leistritz LSM 30/34) a temperaturas de 230 a 260°C para formar una masa de moldeo polímera. El cordón de polímero homogeneizado se retiró, se enfrió en un baño de hielo y a continuación se granuló. Después del secado, las masas de moldeo se elaboran en una máquina de colada por inyección (tipo Aarburg Allrounder) a 240 hasta 270°C para formar cuerpos moldeados polímeros y se determina una clasificación según UL-94 de V-0.

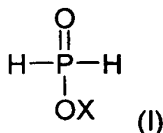
Ejemplo 19

40 Una mezcla de 50% en peso de poliamida 6.6, 30% en peso de fibras de vidrio, 17% en peso de sal de titanio de ácido etil-(2-metil-3-hidroxiopropil)fosfínico (preparada como en el Ejemplo 8) se amasan en una extrusora de doble tornillo sinfín (tipo Leistritz LSM 30/34) para formar masas de moldeo polímeras. El cordón de polímero homogeneizado se retiró, se enfrió en un baño de hielo y a continuación se granuló. Después del secado, las masas de moldeo se elaboran en una máquina de colada por inyección (tipo Aarburg Allrounder) a 260 hasta 45 290°C para formar cuerpos moldeados polímeros y se determina una clasificación según UL-94 de V-0.

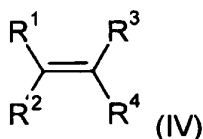
REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de ácidos, ésteres y sales dialquilfosfínicos mono-hidroxifuncionalizados mediante alcoholes alílicos, caracterizado por que

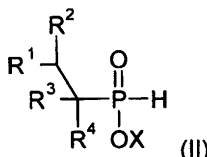
5 a) una fuente de ácido fosfínico (I)



se hace reaccionar con olefinas (IV)

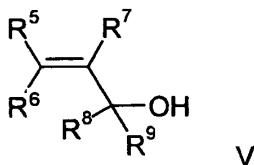


10 en presencia de un catalizador A para dar un ácido alquilfosfonoso, su sal o éster (II)

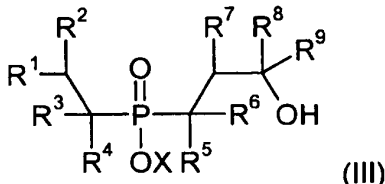


y

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



15 en presencia de un catalizador B, para dar un derivado de ácido dialquilfosfínico mono-hidroxifuncionalizado (III)



o el ácido alquilfosfonoso, su sal o éster (II), obtenido según la etapa a), y/o el ácido dialquilfosfínico, su sal o éster (III) mono-hidroxifuncionalizado, obtenido según la etapa b), y/o la disolución de reacción de los mismos en cada caso resultante, se esterifica con un óxido de alquileo o un alcohol M-OH y/o M'-OH, y el éster de ácido alquilfosfonoso (II) y/o éster de ácido dialquilfosfínico (III) mono-hidroxifuncionalizado, en cada caso resultante, se somete a la etapa b) de reacción, en donde R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ son iguales o diferentes, e independientemente uno de otro, significan H, alquilo C₁-C₁₈, arilo C₆-C₁₈, aralquilo C₆-C₁₈, alquil C₆-C₁₈-arilo, CN, CHO, OC(O)CH₂CN, CH(OH)C₂H₅, CH₂CH(OH)CH₃, 9-antraceno, 2-pirrolidona, (CH₂)_mOH,

20 (CH₂)_mNH₂, (CH₂)_mNCS, (CH₂)_mNC(S)NH₂, (CH₂)_mSH, (CH₂)_mS-2-tiazolina, (CH₂)_mSiMe₃, C(O)R¹⁰, CH=CH-R¹⁰, CH=CH-C(O)R¹⁰, en donde los grupos arilo C₆-C₁₈, aralquilo C₆-C₁₈ y alquil C₆-C₁₈-arilo pueden estar sustituidos con -C(O)CH₃, OH, CH₂OH, NH₂, NO₂, OCH₃, SH y/u OC(O)CH₃, y en donde R¹⁰ representa alquilo C₁-C₈

25 o arilo C₆-C₁₈, y m significa un número entero de 0 a 10, y X representa H, alquilo C₁-C₁₈, arilo C₆-C₁₈, aralquilo C₆-C₁₈, alquil C₆-C₁₈-arilo, (CH₂)_kOH, CH₂-CHOH-CH₂OH, (CH₂)_kO(CH₂)_kH, (CH₂)_k-CH(OH)-(CH₂)_kH, (CH₂-CH₂O)_kH, (CH₂-C[CH₃]HO)_kH, (CH₂-C[CH₃]HO)_k(CH₂-CH₂O)_kH, (CH₂-CH₂O)_k(CH₂-C[CH₃]HO)H, (CH₂-CH₂O)_k-alquilo, (CH₂-C[CH₃]HO)_k-alquilo, (CH₂-C[CH₃]HO)_k(CH₂-CH₂O)_k-alquilo, (CH₂-CH₂O)_k(CH₂-C[CH₃]HO)O-alquilo, (CH₂)_k-

30 CH=CH(CH₂)_kH, (CH₂)_kNH₂, (CH₂)_kN[(CH₂)_kH]₂, en donde k es un número entero de 0 a 10 y/o representa Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Zn, Ce, Bi, Sr, Mn, Cu, Ni, Li, Na, K, H y/o una base nitrogenada protonizada, y en el caso del catalizador A se trata de metales de transición y/o compuestos de metales de transición y/o sistemas de catalizadores que se componen de un metal de transición y/o de un compuesto de metal de transición y de al menos un ligando, y en el caso del catalizador B se trata de compuestos formadores de peróxidos y/o compuestos peroxo y/o de compuestos azo.

- 5 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el ácido dialquifosfínico, su sal o éster (III) mono-hidroxifuncionalizado, obtenido según la etapa b), se hace reaccionar a continuación en una etapa c) con compuestos de metales de Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Zn, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K y/o una base nitrogenada protonizada para dar las correspondientes sales del ácido dialquifosfínico (III) mono-hidroxifuncionalizadas de estos metales y/o de un compuesto nitrogenado.
- 10 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9$ son iguales o diferentes y significan, independientemente uno de otro, H, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo y/o fenilo.
- 15 4. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 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, etilenglicol, propilglicol, butilglicol, pentilglicol, hexilglicol, alilo y/o glicerol.
- 20 5. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que en el caso de los metales de transición y/o compuestos de metales de transición se trata de aquellos de los séptimo y octavo grupos secundarios.
- 25 6. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que en el caso de los metales de transición y/o compuestos de metales de transición se trata de rodio, níquel, paladio, platino, rutenio.
- 30 7. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que en el caso del catalizador B se trata de peróxido de hidrógeno, peróxido de sodio, peróxido de litio, persulfato de potasio, persulfato de sodio, persulfato de amonio, peroxodisulfato de sodio, peroxoborato de potasio, ácido peracético, peróxido de benzoilo, peróxido de di-t-butilo y/o ácido peroxodisulfúrico, y/o de azodiisobutironitrilo, dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) y/o dihidrocloruro de 2,2'-azobis(N,N'-dimetilen-isobutiramidina).
- 35 8. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que en el caso de los derivados de alcoholes alifáticos (V) se trata de 2-propen-1-ol, 2-metil-2-propen-1-ol, 2-isobutil-2-propen-1-ol, 2-(trimetilsilil)-2-propen-1-ol, 3-fenil-2-propen-1-ol, 3-(trimetilsilil)-2-propen-1-ol, 3-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-propen-1-ol, 2-metil-3-fenil-2-propen-1-ol, 2-buten-1-ol, 2-metil-2-buten-1-ol, 3-(trimetilsilil)-2-buten-1-ol, 3-metil-2-buten-1-ol, 3-fenil-2-buten-1-ol, 3-(trimetilsilil)-2-buten-1-ol, 2-metil-3-fenil-2-buten-1-ol, 2-penten-1-ol, 2-metil-2-penten-1-ol, 2-(trimetilsilil)-2-penten-1-ol, 3-metil-2-penten-1-ol, 3-fenil-2-penten-1-ol, 4-metil-2-penten-1-ol y/o 4-fenil-2-penten-1-ol.
- 40 9. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que en el caso del alcohol de la fórmula general M-OH se trata de alcoholes orgánicos lineales o ramificados, saturados e insaturados, monovalentes, con una longitud de la cadena de carbonos de C_1-C_{18} , y en el caso del alcohol de la fórmula general M'-OH se trata de alcoholes orgánicos lineales o ramificados, saturados e insaturados, polivalentes, con una longitud de la cadena de carbonos de C_1-C_{18} .
- 45 10. Preparación de ácidos, ésteres y sales dialquifosfínicos mono-hidroxifuncionalizados según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, y subsiguiente uso de estos productos como producto intermedio para síntesis ulteriores, como aglutinantes, como reticulantes o bien aceleradores en el curado de resinas epoxídicas, poliuretanos, resinas de poliéster insaturadas, como estabilizadores de polímeros, como agentes fitoprotectores, como agentes secuestrantes, como aditivos de aceites minerales, como agentes anticorrosión, en aplicaciones de detergentes y productos de limpieza.
- 50 11. Preparación de ácidos, sales y ésteres dialquifosfínicos mono-hidroxifuncionalizados según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9 y subsiguiente uso de estos productos como ignífugos, en particular como ignífugos para esmaltes transparentes y revestimientos de intumescencia, como ignífugos para la madera y otros productos con contenido en celulosa, como ignífugo reactivo y/o no reactivo para polímeros, para la producción de masas de moldeo de polímeros ignifugadas, para la producción de cuerpos moldeados polímeros ignifugados y/o para el apresto anti-inflamable de poliésteres y tejidos puros y mixtos de celulosa mediante impregnación.
- 55