

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 446 297**

51 Int. Cl.:

**C07F 9/48** (2006.01)

**C08K 5/5393** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.07.2008** **E 08773803 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2013** **EP 2178891**

54 Título: **Ácidos alquil-fosfonosos, sus sales y ésteres, procedimiento para su preparación y su utilización**

30 Prioridad:

**13.07.2007 DE 102007032669**

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

**07.03.2014**

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;  
BAUER, HARALD y  
KRAUSE, WERNER**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 446 297 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

Ácidos alquil-fosfonosos, sus sales y ésteres, procedimiento para su preparación y su utilización

El invento se refiere a unos ácidos alquil-fosfonosos, a sus sales y ésteres, a procedimientos para su preparación y a su utilización.

- 5 Los ácidos alquil-fosfonosos, que corresponden por ejemplo a la fórmula (I)



son, de acuerdo con el estado de la técnica hasta ahora conocido, sólo parcialmente conocidos, puesto que ellos hasta ahora no eran accesibles en absoluto o eran accesibles solamente con muchas dificultades. Muchos de los ácidos alquil-fosfonosos hasta ahora teóricamente concebibles no han sido preparados todavía.

- 10 De acuerdo con el estado de la técnica, la preparación selectiva de unos ácidos alquil-fosfonosos partiendo de unos ácidos fosfínicos se consigue por una vía iniciada por radicales, por ejemplo la reacción por adición de olefinas, catalizada por radicales, la reacción por adición de sistemas de Michael o la reacción por adición de halogenuros de alquilo se consigue solamente de una manera muy insuficiente o pasando por unos rodeos, p.ej. a través de una ruta que usa grupos protectores, los rendimientos son extremadamente pequeños.

- 15 De una manera catalizada por metales de transición es conocida la preparación solamente con olefinas de cadena larga o respectivamente sustituidas con arilo (Montchamp, J.-L. y colaboradores, J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 9386-9387 así como Org. Lett. 2004, 6, 3805-3808 y 2006, 8, 4169-4171; y también J. Org. Chem. 2005, 70, 4064-4072). Además de ello, para la consecución del producto monoalquílico deseado, la reacción se lleva a cabo con un exceso de un componente que contiene fósforo. Hasta ahora se han encontrado como apropiados para esto solamente el ácido fosfínico, unos ésteres de ácidos metil-, etil- y butil-fosfínicos y la sal de anilinio del ácido fosfínico.

- 20 El invento se basa por lo tanto en la misión de poner a disposición unos ácidos alquil-fosfonosos y unos procedimientos para su preparación, en cuyos casos, de una manera especialmente sencilla y rentable así como con unos rendimientos correspondientemente altos, se puedan preparar los deseados ácidos alquil-fosfonosos. En particular los ácidos alquil-fosfonosos con unas cadenas laterales cortas deben de poderse preparar de una manera reproducible y con buenos rendimientos.

- 25 El invento se refiere por lo tanto a un procedimiento para la preparación de ácidos alquil-fosfonosos, y de sus sales y ésteres, caracterizado porque una fuente de ácido fosfínico se hace reaccionar con unas olefinas en presencia de un catalizador, correspondiendo las olefinas a la fórmula general (II)

- 30 
$$R^1R^2C=CR^3R^4 \quad (II)$$

- en la que  $R^1$  hasta  $R^4$  son iguales o diferentes y representan hidrógeno, un grupo alquilo con 1 hasta 18 átomos de carbono y/o un grupo alqueno con 2 hasta 18 átomos de carbono y/o un grupo arilo con 8 hasta 18 átomos de carbono y/o unos grupos funcionales tales como unos grupos carbonilo, de aldehído, carboxi, hidroxilo, de ácido sulfónico, nitrilo, ciano y/o epoxi; o representan unos grupos amino primarios, secundarios y/o terciarios y/o unos grupos de ésteres o éteres, y tratándose en el caso del catalizador de unos metales de transición y/o de unos compuestos de metales de transición y/o de unos sistemas de catalizadores, que se componen de un metal de transición y/o de un compuesto de un metal de transición y de por lo menos un ligando, y tratándose, en el caso de la fuente de ácido fosfínico, del ácido fosfínico (ácido hipofosforoso  $H_3PO_2$ ), de una sal del ácido fosfínico, de un éster del ácido fosfínico o de unas mezclas de estos compuestos, y un producto insoluble se separa por filtración.

- 40 De manera preferida, en el caso de una sal del ácido fosfínico se trata de sales de metales alcalinos, sales de metales alcalinos-térreos, de sales de los elementos de los grupos principales tercero y cuarto, de los grupos secundarios segundo, cuarto, octavo y del grupo de los lantanoides, de sales de amonio, y de una sal de alquil- y/o aril-amonio primaria, secundaria, terciaria o cuaternaria.

- 45 De manera preferida, en el caso de las olefinas se trata de etileno, 1-propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, estireno, alil-amina, alcohol alílico, unos éteres de los alcoholes alílico y vinílico, ácido acrílico, unos ésteres del ácido acrílico, acetato de vinilo y 1,3-butadieno.

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

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

El invento se refiere también a la preparación de unos ácidos alquil-fosfonosos, y de sus sales y ésteres de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 5 y a la utilización subsiguiente de estos productos.

- 5 - como agentes aglutinantes,  
 - como agentes reticulantes o respectivamente aceleradores en el caso del endurecimiento de resinas epoxídicas, poliuretanos y resinas de poliésteres insaturados,  
 - como agentes fitoprotectores,  
 - como un aditivo para aceites minerales,  
 10 - como agentes protectores contra la corrosión,  
 - en usos de agentes de lavado y limpieza,  
 - en usos electrónicos.

15 El invento se refiere asimismo a la preparación de ácidos alquil-fosfonosos, y de sus sales y ésteres, de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 5, y a la utilización subsiguiente de estos productos como agentes ignífugantes para barnices transparentes y revestimientos intumescentes, como agentes ignífugantes para maderas y otros productos que contienen celulosas y/o para el apresto ignífugante de tejidos puros o mixtos de poliésteres y de celulosas por impregnación.

Con el procedimiento conforme al invento se pueden preparar ácidos alquil-fosfonosos, sus sales y ésteres de la fórmula (I)



en la que

- A** significa alquilo de C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, alquileo de C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, alquilarilo de C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>, eventualmente sustituido, y  
**X** significa H, alquilo, arilo, alquilarilo, alqueno, alquilo, arilo, alquilarilo y alqueno sustituidos, amonio, alquil- y/o aril-amonio primario, secundario, terciario o cuaternario, un metal alcalino o alcalino-térreo, un metal de los grupos principales tercero y cuarto y de los grupos secundarios, segundo, cuarto y octavo o un metal del grupo de los lantanoides (del Sistema Periódico de los Elementos Químicos).

30 De manera preferida, en este caso se trata de los ácidos etil-, n-propil-, i-propil-, n-butil-, i-butil-, n-pentil-, i-pentil-, n-hexil-, i-hexil-, 2-fenil-etil-, 1-fenil-etil-, 3-fenil-propil-, 2-fenil-propil-, 2-hidroxi-etil-, 3-hidroxi-propil-, 2-carboxi-etil-, 3-carboxi-propil-, 2-acetato-etil-, 3-acetato-propil-, 2-butilato-etil-, 3-butilato-propil-, 2-etiloxi-etil-, 3-etiloxi-propil-, 2-propiloxi-etil-, 3-propiloxi-propil-, 2-butiloxi-etil-, 3-butiloxi-propil-, 3-carboxi-propil-, 2-amino-etil- y/o 3-amino-propil-fosfonosos, de sus sales, de sus ésteres y/o de mezclas de los mismos,

35 En el caso de las sales de ácidos alquil-fosfonosos se trata de manera preferida de unas sales de metales alcalinos, sales de metales alcalino-térreos, sales de los elementos de los grupos principales tercero y cuarto, de los grupos secundarios segundo, cuarto y octavo y del grupo de los lantanoides, sales de amonio, sales de alquil- y/o aril-amonio primarias, secundarias, terciarias y cuaternarias.

En el caso de los ácidos alquil-fosfonosos se trata de manera preferida de ésteres de alquilo, hidroxialquilo, alquilarilo, arilo y/o alqueno.

De manera especialmente preferida, se trata en este caso de los ésteres de metilo, etilo, propilo, butilo, etilenglicol, propilenglicol, bencilo, fenilo, vinilo y/o alilo.

40 De manera preferida, en el caso de la fuente de ácido fosfínico se trata del ácido fosfínico (ácido hipofosforoso H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>), de una sal del ácido fosfínico, de un éster del ácido fosfínico o de unas mezclas de los/as mismos/as.

Los ácidos alquil-fosfonosos, sus sales y ésteres de la fórmula (I) se pueden preparar mediante el recurso de que

- 45 a) una fuente de ácido fosfínico se hace reaccionar con unas olefinas en presencia de un catalizador,  
 b) facultativamente se separan el disolvente y/o la olefina  
 c) se separan el catalizador, el sistema de catalizadores, el metal de transición y/o el compuesto de un metal de transición,  
 d) se separan los ligandos y/o los agentes formadores de complejos,  
 e) se separan los agentes auxiliares y/o las olefinas.

50 Los ácidos alquil-fosfonosos, sus sales y ésteres de la fórmula (I) se pueden preparar también mediante el recurso de que

- a) se hace reaccionar una fuente de ácido fosfínico con unas olefinas en presencia de un catalizador,  
 b) facultativamente se separa por filtración el catalizador,

- c) se separan los ligandos y/o los agentes formadores de complejos,  
 d) se separa el disolvente y facultativamente el catalizador o los ligandos y/o los agentes formadores de complejos separados se conducen de retorno en por lo menos un 90 % a la etapa a).

5 De manera preferida, en el caso de la sal del ácido fosfínico se trata de sales de metales alcalinos, de sales de metales alcalino-térreos, de sales de los elementos de los grupos principales tercero y cuarto, de los grupos secundarios segundo, cuarto y octavo y del grupo de los lantanoides, de sales de amonio y de sales de alquil- y/o aril-amonio primarias, secundarias, terciarias y cuaternarias.

De manera preferida, en el caso de los ésteres del ácido fosfínico se trata de los ésteres de alquilo, hidroxialquilo, alquilarilo, arilo y/o alquenilo.

10 De manera preferida, en el caso de los catalizadores se trata de metales de transición y/o de compuestos de metales de transición y/o de unos sistemas de catalizadores, que se componen de un metal de transición y/o de un compuesto de metal de transición y de por lo menos un ligando.

De manera preferida el sistema de catalizadores es formado mediante una reacción de un metal de transición y/o de un compuesto de un metal de transición y de por lo menos un ligando.

15 Los ácidos alquil-fosfonosos, sus sales y ésteres de la fórmula (I) se pueden emplear como un agente ignifugante reactivo y/o no reactivo para polímeros, para la producción de masas de moldeo poliméricas ignifugadas y para la producción de cuerpos moldeados poliméricos ignifugados.

20 Se pueden producir también unas masas de moldeo poliméricas termoplásticas o termoestables (= duroplásticas) ignifugadas, que contienen de 0,5 a 45 % en peso de un ácido alquil-fosfonoso, o de una/uno de sus sales o ésteres, que se había preparado de acuerdo con el procedimiento conforme al invento, de 0,5 a 95 % en peso de un polímero termoplástico o termoestable o de mezclas de tales polímeros, de 0 a 55 % en peso de unos aditivos y/o de 0 a 55 % en peso de un material de carga o respectivamente de unos materiales de refuerzo, siendo de 100 % en peso la suma de los componentes.

25 Se pueden producir asimismo unos/as cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras de polímeros termoplásticos o termoestables ignifugados, que contienen de 0,5 a 45 % en peso de un ácido alquil-fosfonoso, o de una/uno de sus sales o ésteres, que se había preparado de acuerdo con el procedimiento conforme al invento, de 0,5 a 95 % en peso de un polímero termoplástico o termoestable o de mezclas de tales polímeros, de 0 a 55 % en peso de unos aditivos y/o de 0 a 55 % en peso de un material de carga o respectivamente de unos materiales de refuerzo, siendo de 100 % en peso la suma de los componentes.

30 De manera preferida, **A** significa también alquilo de C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>.

De manera preferida, **A** significa también alquilo de C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> o alquilenilo de C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>.

Se prefieren también los alquilarilos de C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>, en particular alquilarilos de C<sub>8</sub>-C<sub>11</sub>.

De manera preferida, el radical **A** lleva unos heteroátomos y/o está sustituido con grupos funcionales.

35 De manera preferida, en el caso de los grupos funcionales se trata de grupos carbonilo, de aldehído, carboxi, hidroxilo, de ácido sulfónico, nitrilo, ciano y/o epoxi, de grupos amino primarios, secundarios y/o terciarios y/o de grupos de ésteres o éteres.

De manera preferida, en el caso de grupos alquilo funcionalizados se trata de 2-hidroxi-etilo, 3-hidroxi-propilo, 2-carboxi-etilo, 3-carboxi-propilo, 2-amino-etilo y 3-amino-propilo.

El radical **A** puede derivarse de una olefina de la fórmula general

40 
$$PR^1R^2C=CR^3R^4 \quad (II)$$

en la que **R**<sup>1</sup> hasta **R**<sup>4</sup> pueden ser iguales o diferentes y representan hidrógeno, grupos alquilo con 1 hasta 18 átomos de carbono, grupos alquenilo con 2 hasta 18 átomos de carbono y/o grupos arilo con 8 hasta 18 átomos de carbono, y/o grupos funcionales tales como grupos carbonilo, de aldehído, carboxi, hidroxilo, ácidos

alquil-fosfonosos, sus sales y ésteres, que se habían preparado de acuerdo con el procedimiento conforme al invento,

- como un producto intermedio para otras síntesis,
- como agentes aglutinantes,
- 5 - como agentes reticulantes o respectivamente aceleradores en el caso del endurecimiento de resinas epoxídicas, poliuretanos y resinas de poliésteres,
- como agentes estabilizadores de polímeros,
- como agentes fitoprotectores,
- como un agente terapéutico o un aditivo en agentes terapéuticos para seres humanos y animales,
- 10 - como agentes secuestrantes,
- como un aditivo para aceites minerales,
- como agentes protectores contra la corrosión,
- en usos de agentes de lavado y limpieza,
- en usos electrónicos.

15 El invento se refiere además a la utilización de unos ácidos alquil-fosfonosos, de sus sales y ésteres de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 6, y/o de unos ácidos alquil-fosfonosos, de sus sales y ésteres que se habían preparado de acuerdo con el procedimiento conforme al invento, en calidad de agentes ignifugantes, en particular agentes ignifugantes para barnices transparentes y revestimientos intumescientes, como agentes ignifugantes para maderas y otros productos que contienen celulosas, como un agente ignifugante reactivo o no  
20 reactivo para polímeros, para la producción de masas de moldeo poliméricas ignifugadas, para la producción de cuerpos moldeados poliméricos ignifugados y/o para el apresto ignifugante de tejidos puros y mixtos de poliésteres y de celulosas, por impregnación.

25 El invento se refiere asimismo a una masa de moldeo polimérica termoplástica o termoestable ignifugada, que contiene de 0,5 a 45 % en peso de un ácido alquil-fosfonoso o de una/uno de sus sales o ésteres de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 6 y/o de unos ácidos alquil-fosfonosos, o de sus sales y ésteres, que se habían preparado de acuerdo con el procedimiento conforme al invento, de 0,5 a 95 % en peso de un polímero termoplástico o termoestable o de mezclas de tales polímeros, de 0 a 55 % en peso de unos aditivos y/o de 0 a 55 % en peso de un material de carga o respectivamente de unos materiales de refuerzo, siendo de 100 % en peso la suma de los componentes.

30 Finalmente, el invento se refiere a unos/as cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras de polímeros termoplásticos o termoestables, ignifugados, que contienen de 0,5 a 45 % en peso de un ácido alquil-fosfonoso o de una/uno de sus sales o ésteres de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 6 y/o de unos ácidos alquil-fosfonosos, sus sales u ésteres, que se habían preparado de acuerdo con procedimiento conforme al invento, de 0,5 a 95 % en peso de un polímero termoplástico o termoestable o de mezclas de los mismos, de 0 a 55 % en peso de unos aditivos y de 0 a 55 % en peso de un material de carga o de unos materiales de refuerzo, siendo de 100 % en  
35 peso la suma de los componentes.

De manera preferida, **A** significa también alquilo de C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>.

De manera preferida, **A** significa también alquilo de C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> o alquileo de C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>.

Se prefieren también los alquilarilos de C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>, en particular los alquilarilos de C<sub>8</sub>-C<sub>11</sub>.

40 De manera preferida, el radical **A** lleva unos heteroátomos y/o está sustituido con grupos funcionales.

De manera preferida, en el caso de los grupos funcionales se trata de grupos carbonilo, de aldehído, carboxi, hidroxí, de ácido sulfónico, nitrilo, ciano y/o epoxi, de grupos amino primarios, secundarios y/o terciarios y/o de grupos de ésteres y éteres.

45 De manera preferida, en el caso de grupos alquilo funcionalizados se trata de 2-hidroxi-etilo, 3-hidroxi-propilo, 2-carboxi-etilo, 3-carboxi-propilo, 2-amino-etilo y 3-amino-propilo.

El radical **A** puede derivarse de una olefina de la fórmula general



50 en la que **R**<sup>1</sup> hasta **R**<sup>4</sup> pueden ser iguales o diferentes y representan hidrógeno, grupos alquilo con 1 hasta 18 átomos de carbono, grupos alquileo con 2 hasta 18 átomos de carbono y/o grupos arilo con 8 hasta 18 átomos de carbono, y/o grupos funcionales tales como grupos carbonilo, de aldehído, carboxi, hidroxí, de ácido sulfónico, nitrilo, ciano y/o epoxi; grupos amino primarios, secundarios y/o terciarios y/o grupos de ésteres y éteres.

De manera preferida, las olefinas son  $\alpha$ -olefinas lineales o ramificadas.

De manera preferida, las olefinas son olefinas cíclicas o de cadena abierta con un doble enlace situado internamente, dienos y/o polienos cíclicos o de cadena abierta.

5 De manera preferida, las olefinas poseen de 2 hasta 20 átomos de carbono.

De manera especialmente preferida, las olefinas poseen de 2 hasta 6 átomos de carbono.

De manera preferida, las olefinas llevan unos heteroátomos y/o un grupo funcional.

10 De manera preferida, en el caso de los grupos funcionales se trata de grupos carbonilo, de aldehído, carboxi, hidroxí, de ácido sulfónico, nitrilo, ciano y/o epoxi, de grupos amino primarios, secundarios y/o terciarios y/o de grupos de ésteres y éteres.

15 Unas olefinas preferidas para el procedimiento descrito son etileno, propileno, 1-buteno, 3-metil-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octenos, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, 1-trideceno, 1-tetradeceno, 1-pentadeceno, 1-hexadeceno, 1-heptadeceno, 1-octadeceno, 1-nonadeceno, 1-eicoseno, estireno, metil-estireno, 2-buteno, ciclohexeno, norborneno, butadieno, 1,5-hexadieno, ácido acrílico y sus ésteres de metilo, etilo y butilo, ácido metacrílico y sus ésteres de metilo, etilo y butilo, acrilonitrilo, acetato de vinilo, butirato de vinilo, benzoato de vinilo, vinil-etil-éter, vinil-butil-éter, divinil-éter, 2-vinil-1,3-dioxolano, 3-butenato de metilo, 4-pentenoato de metilo, alcohol alílico, acetato de alilo, butirato de alilo, alil-etil-éter, alil-butil-éter y alilamina.

20 Son especialmente preferidas las olefinas etileno, 1-propileno, 1-buteno, 2-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, estireno, alilamina, alcohol alílico, acetato de vinilo, ácido acrílico y sus ésteres de metilo, etilo y butilo.

25 De manera especialmente preferida, en el caso de las sales de los ácidos fosfínicos se trata de las sales de litio, sodio, potasio, magnesio, calcio, bario, aluminio, plomo, titanio, hierro, zinc, amonio, anilinio, trimetil-amonio, trietil-amonio, tripropil-amonio, tributil-amonio, tetrametil-amonio, tetraetil-amonio, tetrapropil-amonio, tetrabutil-amonio, trimetilsilil-amonio y/o N-etil-piperidina. De manera especialmente preferida, en el caso de la sal del ácido fosfínico se trata de la sal de litio, sodio, potasio, magnesio, calcio, bario, aluminio, plomo, titanio, hierro, zinc, amonio, anilinio, trimetil-amonio, trietil-amonio, tripropil-amonio, tributil-amonio, tetrametil-amonio, tetraetil-amonio, tetrapropil-amonio, tetrabutil-amonio, trimetilsilil-amonio y/o N-etil-piperidina.

30 De manera preferida, en el caso de los ésteres del ácido fosfínico se trata de los ésteres de metilo, etilo, propilo, butilo, etilenglicol, propilenglicol, bencilo, fenilo, vinilo y/o alilo.

De manera preferida, el sistema de catalizadores se compone de un metal de transición y/o de un compuesto de un metal de transición y de por lo menos un ligando.

35 De manera preferida, en el caso de los metales de transición se trata de elementos de los grupos séptimo y octavo (de acuerdo con la nomenclatura moderna un metal del 7, 8, 9 ó 10), tal como por ejemplo renio, rutenio, cobalto, rodio, iridio, níquel, paladio y platino.

40 De manera preferida, como fuente de los metales de transición y de los compuestos de metales de transición se utilizan sus sales metálicas. Unas sales apropiadas incluyen sales simples de ácidos inorgánicos (= minerales), tales como, por ejemplo, de los aniones de 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 de metanosulfonato, clorosulfonato, fluorosulfonato, trifluorometanosulfonato, bencenosulfonato, naftilsulfonato, toluenosulfonato, t-butilsulfonato, 2-hidroxi-propanosulfonato y resinas intercambiadoras de iones sulfonadas; y/o

45 unas sales orgánicas tales como, por ejemplo, acetilacetatos y unas sales de un ácido carboxílico con hasta 20 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, las de formiato, acetato, propionato, butirato, oxalato, estearato y citrato inclusive de ácidos carboxílicos halogenados con hasta 20 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, las de trifluoroacetato y tricloroacetato.

50 Otra fuente de los metales de transición y de los compuestos de los metales de transición la constituyen unas sales de los metales de transición con aniones de tetrafenilborato y de tetrafenilborato halogenados tales como, por ejemplo, las de perfluorofenilborato.

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

Unas fuentes apropiadas de las sales metálicas las constituyen asimismo sus compuestos complejos. Unos compuestos complejos de las sales metálicas se componen de las sales metálicas y de uno o varios agentes formadores de complejos. Unos apropiados agentes formadores de complejos son p.ej. olefinas, diolefinas, nitrilos, dinitrilos, monóxido de carbono, fosfinas o difosfinas.

- 5 De manera preferida, una fuente de los metales de transición es un metal de transición como el elemento y/o un compuesto de un metal de transición en su estado de valencia cero.

De manera preferida, el metal de transición se emplea en forma metálica.

De manera preferida, el metal de transición se utiliza también en forma de una aleación con otros metales.

- 10 De manera especialmente preferida, el metal de transición se utiliza en forma de una aleación con por lo menos un elemento adicional tomado de la serie formada por boro, zirconio, tántalo, wolframio, renio, cobalto, indio, níquel, paladio, platino y/u oro.

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

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

- 15 De manera preferida, el metal de transición se utiliza soportado sobre un óxido metálico tal como por ejemplo óxido de aluminio, dióxido de silicio, dióxido de titanio, dióxido de zirconio, óxido de zinc, óxido de níquel, óxido de vanadio, óxido de cromo, óxido de magnesio, sobre un carbonato metálico tal como por ejemplo carbonato de bario, carbonato de calcio, carbonato de estroncio, sobre un sulfato metálico tal como por ejemplo sulfato de bario, sulfato de calcio, sulfato de estroncio, sobre un fosfato metálico tal como por ejemplo fosfato de aluminio, fosfato de vanadio, sobre un carburo metálico tal como por ejemplo carburo de silicio, sobre un aluminato metálico tal como por ejemplo aluminato de calcio, sobre un silicato metálico tal como por ejemplo silicato de aluminio, gredas, zeolitas, bentonita, montmorillonita, hectorita, sobre un nitruro metálico, sobre carbón, carbón activo, mullitas, bauxitas, antimonitas, scheelitas, perovskitas, hidrotalcitas, heteropolianiones y/o una mezcla de una poli(etilenimina) y dióxido de silicio.

- 20 De manera preferida, el metal de transición se emplea en forma de un compuesto complejo. Los compuestos complejos del elemento se componen del elemento y de uno o varios agentes formadores de complejos. Unos apropiados agentes formadores de complejos son olefinas, diolefinas, nitrilos, dinitrilos, monóxido de carbono, fosfinas y/o difosfinas, tales como, por ejemplo, trifenil-fosfina, dibencilidenacetona o estireno y pueden estar soportados sobre los materiales de soporte más arriba mencionados.

- 25 Fuentes apropiadas de metales de transición y de compuestos de metales de transición son, por ejemplo, paladio, cloruro de 1,4-bis(difenil-fosfina)-butano-paladio(II), acetato de 2-(2'-di-terc.-butil-fosfina)bifenil-paladio(II), hexacloropaladato(IV) de amonio, tetracloropaladato(II) de amonio, bis(acetonitrilo)dicloro-paladio(II), cloruro de bis(benzonitrilo)-paladio(II), bis(dibencilidenacetona)-paladio(0), diacetato de bis(trifenil-fosfina)-paladio(II), dicloruro de bis(trifenil-fosfina)-paladio(II), un dímero de bromo(tri-terc.-butil-fosfina)-paladio(I), cloruro de (etilendiamina)-paladio(II), negro de paladio, hidróxido de paladio sobre carbón activo, hidróxido de paladio sobre carbón, acetato de paladio(II), acetilacetato de paladio(II), bromuros de paladio(II), cloruros de paladio(II), un compuesto complejo de diacetónitrilo y cloruro de paladio(II), cianuro de paladio(II), hexafluoroacetilacetato de paladio(II), yoduro de paladio(II), nitrato de paladio(II), óxido de paladio(II), la sal de sodio de tiosulfato de paladio(II), propionato de paladio(II), sulfato de paladio(II), sulfuros de paladio(II), tetrafluoroborato de paladio(II), un complejo con tetraacetónitrilo, trifluoroacetato de paladio(II), paladio sobre alúmina, paladio sobre carbonato de bario, paladio sobre sulfato de bario, paladio sobre carbonato de calcio, paladio sobre carbón, paladio sobre carbón activo, paladio sobre carbonato de estroncio, tetracloropaladato(II) de sodio, tetrafluoroborato de tetrakis(acetonitrilo)-paladio(II), tetrakis(trifenil-fosfina)paladio(0), tetrakis(triciclohexil-fosfina)paladio, combinado con un polímero, un dímero de cloruro de (2-metil-alil)-paladio(II), N-metilimidazolio-paladio(II), una aleación de platino, paladio y oro, hexacloropaladato de potasio, tetracloropaladato de potasio, un compuesto complejo con cloroformo de tris(dibenciliden-acetona)dipaladio, [1,2,3,4-tetrakis(metoxicarbonil)-1,3-butadieno-1,4-dil]-paladio(II), acetatos de 1,2-bis(fenilsulfonil)etano-paladio(II), dicloruros de (1,3-bis(2,6-diisopropil-fenil)imidazoliden)(3-cloro-piridil)-paladio(II), [bromuro de 2-[bis(trifenil-fosfina)paladio(II)]-alcohol bencílico, compuesto complejo de dinorbornil-fosfina y de cloruro de 2'-(dimetilamino)-2-bifenil-paladio(II), cloruros de 2-(dimetilaminometil)ferrocen-1-il-paladio(II), un compuesto complejo de dinorbornil-fosfina, perclorato de ([2S,3S]-bis[difenil-fosfino]butano)(η<sup>3</sup>-alil)paladio(II), bis[1,2-bis(difenil-fosfina)-etano]-paladio(0), bis(3,5,3',5'-dimetoxi-dibenciliden-acetona)-paladio(0), acetato de bis-[(difenilfosfanil)metil]amino-paladio(II), combinado con un polímero, dicloruro de bis[(difenilfosfanil)metil]-amino-paladio(II), combinado con un polímero, bis(tri-terc.-butil-fosfina)-paladio(0), bromo(N-succinimidil)-bis(trifenil-fosfina)-paladio(II), cis-diclorobis(dimetilfenil-fosfina)paladio(II), diacetobis(trifenil-fosfina)paladio(II), combinado con un polímero, dicloro(1,10-fenantrolina)paladio(II), bis(1,5-ciclooctadieno)-paladio(0), dicloro(1,5-ciclooctadieno)-

paladio(II), dicloro(N,N,N',N'-tetrametiletilediamina)-paladio(II), diclorobis(metil-difenil-fosfina)-paladio(II), diclorobis(tri-*o*-tolil-fosfina)-paladio(II), diclorobis(triciclohexil-fosfina)-paladio(II), diclorobis(trietil-fosfina)-paladio(II), diclorobis(trifenil-fosfina)-paladio(II), combinado con un polímero, complejo con paladio de meso-tetrafenil-tetrabenzoporfina, cloruros de [(R)-(+)-2,2'-bis(difenil-fosfina)-1,1'-binaftil]-paladio(II), tetrakis(metil-difenil-fosfina)-paladio(0), trans-bencil(cloro)bis(trifenil-fosfina)-paladio(II), trans-dibromobis(trifenil-fosfina)-paladio(II), la sal de nonasodio de tris(3,3',3''-fofinidinintris(bencenosulfonato)paladio(0), un dímero de 1,3-bis(2,4,6-trimetil-fenil)imidazol-2-iliden(1,4-naftoquinona)paladio(0), un dímero de 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-iliden(1,4-naftoquinona)paladio(0), 2,3,7,8,12,13,17,18-octaetil-21H,23H-porfina-paladio(II), un dímero de 2-[bis(2,4-di-*tert*-butil-fenoxi)-fosfinooxi]-3,5-di(*tert*-butil)fenil-paladio(II), 5,10,15,20-tetrakis(pentafluorofenil)-21H,23H-porfina-paladio(II), cloruros de alil[1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-iliden]-paladio(II), cloruro de alil[1,3-bis(mesitil)imidazol-2-iliden]-paladio, dicloruro de bis[tris(3-(1H,1H,2H,2H-perfluorodecil)fenil)fosfina]-paladio(II), dicloruros de bis[tris(3-(heptadecafluorooctil)fenil)fosfina]-paladio(II), bromo[(2-(hidroxi-κO)metil)fenilmetil-κC](trifenil-fosfina)-paladio(II), cloro(η<sup>2</sup>-P,C-tris(2,4-di-*tert*-butil-fenil)fosfita)(triciclohexil-fosfina)-paladio(II), un dímero de di-μ-clorobis[5-hidroxi-2-[1-(hidroxiimino-κN)etil]fenil-κC]-paladio(II), un dímero de di-μ-clorobis[5-cloro-2-[(4-cloro-fenil)(hidroxiimino-κN)metil]fenil-κC]-paladio, dicloro[(S)-N,N-dimetil-1-[(R)-2-(difenil-fosfina)ferrocenil]etilamino]-paladio(II), [1,1'-bis(difenil-fosfina)-ferroceno]dicloro-paladio(II), [1,2-bis(difenil-fosfina)-etano]dicloro-paladio(II), (2,2'-bipiridina)dicloro-paladio(II), un dímero de cloruro de alil-paladio(II), (biciclo[2.2.1]hepta-2,5-dieno)dicloro-paladio(II), bis(di-*tert*-butil(4-dimetil-aminofenil)fosfina)dicloro-paladio(II), di(acetato)diciclohexil-fenil-fosfina-paladio(II), combinado con un polímero, di-μ-clorobis[2-[(dimetilamino)metil]fenil-C,N]-dipaladio(II), diaminodibromo-paladio(II), diaminodiyodo-paladio(II), acetatos de tetraamino-paladio(II), bromuros de tetraamino-paladio(II), cloruros de tetraamino-paladio(II), nitratos de tetraamino-paladio(II), tetracloropaladato(II) de tetraamino-paladio(II), trans-diaminodicloro-paladio(II), trans-diaminodicloro-paladio(II), tris(dibencilidenacetona)dipaladio(0), níquel, cloruro de 1,3-bis(difenil-fosfina)-propano-níquel(II), 2,3,7,8,12,13,17,18-octadecil-21H,23H-porfina-níquel(II), 5,10,15,20-tetrafenil-21H,23H-porfina-níquel(II), alil(ciclopentadienil)níquel(II), un dímero de cloruro de alil-níquel(II), una aleación de aluminio y níquel, cloruros de bis(*tert*-butilisocianuro)-paladio(II), sulfato de amonio-níquel(II), bis(1,5-ciclooctadieno)-níquel(0), bis[5-[[4-(dimetilamino)fenil]imino]-8(5H)-quinolinona]-níquel(II), bis(ciclopentadienil)-níquel(II), bis(metilciclopentadienil)-níquel(II), bis(pentametilciclopentadienil)-níquel(II), bis(tetrametilciclopentadienil)-níquel(II), bis(trifenil-fosfina)-dicarbonil-níquel, dicloruro de bis(trifenil-fosfina)-níquel(II), cloro(ciclopentadienil)(trifenil-fosfina)-níquel(II), dibromo-bis(tributil-fosfina)-níquel(II), dibromobis(trifenil-fosfina)-níquel(II), diclorobis(tributil-fosfina)-níquel(II), dicloro-bis(trimetil-fosfina)-níquel(II), una aleación de hierro y níquel, carbonato de níquel, níquel(II)-1,4,8,11,15,18,22,25-octabutoxi-29H,31H-ftalocianina, acetato de níquel(II), acetilacetato de níquel(II), bromuro de níquel(II), un complejo de bromuro de níquel(II) y 2-metoxi-etil-éter, un complejo de bromuro de níquel(II) y etilenglicol-dimetil-éter, carbonato de níquel(II), cloruro de níquel(II), fluoruro de níquel(II), hexafluoroacetilacetato de níquel(II), yoduro de níquel(II), nitrato de níquel(II), peróxido de níquel(II), sal de tetrasodio de ácido níquel(II)-ftalocianina-tetrasulfónico, estearato de níquel(II), sulfato de níquel(II), níquel(II)-tetrakis(4-cumil-fenoxi)ftalocianina, níquel sobre sílice, níquel sobre una mezcla de sílice y alúmina, dibromuro de 1,2-dimetoxi-etano-níquel, óxido de níquel sobre sílice, fosfuro de níquel, sulfuro de níquel hexafluoroníquelato(IV) de potasio, tetracianoníquelato(II) de potasio, níquel Raney®, tetrakis(trifenil-fosfina)-níquel(0), tetrakis(fosfito de trifenilo)-níquel(0), boruro de níquel, óxido de níquel y cromo, óxido de níquel y cobalto, níquel(II)-2,11,20,29-tetra-*tert*-butil-2,3-naftalocianina, níquel(II)-2,9,16,23-tetrafenoxi-29H,31H-ftalocianina, 2-etil-hexanoato de níquel(II), níquel(II)-5,9,14,18,23,27,32,36-octabutoxi-2,3-naftalocianina, bis(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) de níquel(II), carbonato-hidróxido de níquel(II), ciclohexanobutirato de níquel(II), hidróxido de níquel(II), molibdato de níquel(II), octanoato de níquel(II), oxalato de níquel(II), óxido de níquel(II), perclorato de níquel(II), níquel(II)-ftalocianina, sulfamato de níquel(II), sulfato de níquel(II), óxido de níquel, zinc y hierro, etioporfirina I níquel, una aleación de un lantanoide y níquel, LaNi<sub>4.5</sub>Co<sub>0.5</sub>, una aleación de un lantanoide y níquel, LaNi<sub>5</sub>, aleación de "Mischmetal" y níquel, (Ce, La, Nd, Pr)Ni<sub>5</sub>, paraperyodato de potasio y níquel(IV), una aleación de zirconio y níquel, bis(etilciclopentadienil)-níquel(II), cloruro de bis(etilendiamina)-níquel(II), bis(N,N'-diisopropilacetamidinato)-níquel(II), cloruro de tris(etilendiamina)níquel(II), diperclorato de bis(N,N-dimetil-N'-5H-pirido[2,3-*a*]fenotiazin-5-ilideno-1,4-fenilendiamina)-níquel(II), tiocianato de bis(1,3-diamino-2-propanol)-níquel(II), tiocianato de bis(N,N-dietiletilediamina)-níquel(II), cloruro de tris(etilendiamina)-níquel(II), sulfato de tris(etilendiamina)-níquel(II), 2,2'-tiobis(4-*tert*-octilfenolato)-N-butilamina-níquel(II), [1,1'-bis(difenil-fosfina)-ferroceno]dicloro-níquel(II), [1,2-bis(difenil-fosfina)-etano]-dicloro-níquel(II), cloro(etilciclopentadienil)-(trifenil-fosfina)-níquel(II), tetrabromoníquelato(II) de dilitio, bromuro de hexaamina-níquel(II), N,N'-bis(saliciliden)etilendiamino-níquel(II), tetracianoníquelato(II) de potasio, dicloruro de cis-diamina-platino(II), cis-diclorobis(sulfuro de dietilo)-platino(II), cis-diclorobis(piridina)-platino(II), cis-diclorobis(trietil-fosfina)-platino(II), cis-diclorobis(trifenil-fosfina)-platino(II), dibromo(1,5-ciclooctadieno)-platino(II), dicloro(1,10-fenantrolina)-platino(II), dicloro(1,2-diamino-ciclohexano)-platino(II), dicloro(1,5-ciclooctadieno)-platino(II), dicloro(etilendiamina)-platino(II), dicloro-bis(etilendiamina)-platino(II), etilenbis(trifenil-fosfina)-platino(0), cloruro de (N,N,N'-trimetil(etilendiamina)-platino(III), combinado con un polímero, platino, platino(0)-1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildisiloxano, platino(0)-2,4,6,8-tetrametil-2,4,6,8-tetravinilciclotetrasiloxano, negro de platino, acetilacetato de platino(II), bromuro de platino(II), cloruro de platino(II), yoduro de platino(II), cloruro de platino(IV), óxido de platino(IV), platino sobre carbón activo, platino sobre alúmina, platino sobre carbón, platino sobre sílice, hexacloroplatinato(IV) de potasio, tetrakis(trifenil-fosfina)-platino(0), trans-diclorobis(trietil-fosfina)-platino(II), trans-diclorobis(trifenil-fosfina)-platino(II), hexacloroplatinato(IV) de amonio, tetracloroplatinato(II) de amonio, cianuro de platino(II), una aleación (70:30) de platino e iridio, sulfuro de platino(IV), platino-octaetilporfirina, una aleación de platino, paladio y oro, una aleación de platino y rodio, hexacloroplatinato(IV) de sodio, dicloruro de trans-platino(II)-diamina, tetracloroplatinato(II) de potasio, tetracianoplatinato(II) de potasio, cloruro de cloro(2,2':6',2''-terpiridina)-platino(II), dicloro-(2,2':6',2''-terpiridina)-

platino(II), oxaliplatino, trans-diclorobis(sulfuro de dietilo)platino(II), trimetil(metilciclopentadienil)-platino(IV), carboplatino, (+)-trans-dicloro(etilen)(ALFA-metilfenetilamina)-platino(II), (1,5-ciclooctadieno)dimetil-platino(II), (2,2'-bipiridina)dicloro-platino(II), ácido cloroplatínico, cis-bis(acetonitrilo)dicloro-platino(II), cis-bis(benzonitrilo)dicloro-platino(II), cis-diamino-tetracloro-platino(IV), diaminodinitrito-platino(II), tricloro(etilen)-platino(II) de potasio, hexahidroxi-platino(IV) de sodio, cloruro de tetraamina-platino(II), hidróxido de tetraamina-platino(II), nitrato de tetraamina-platino(II), tetracloroplatinato(II) de tetraamina-platino(II), hexacloroplatinato(IV) de tetrabutil-amonio, un dímero de acetato de rodio, cloruro de rodio, bromuro de rodio, yoduro de rodio, acetilacetato de rodio, acetilacetato-bis(etilen)-rodio, un dímero de clorobis(etilen)rodio, dicarbonil(acetilacetato)-rodio, hexarrodio-hexadecacarbonilo, un dímero de cloro(1,5-ciclooctadieno)-rodio, un dímero de cloro(norbornadieno)-rodio, un dímero de cloro(1,5-hexadieno)-rodio, clorocarbonilbis(trifenil-fosfina), hidridocarbonil-tris(trifenil-fosfina)rodio, clorotris(trifenil-fosfina)-rodio, bromotris(trifenil-fosfina)-rodio, yodotris(trifenil-fosfina)-rodio, clorocarbonilbis(fosfito de trimetilo)-rodio, bromotris(trifenil-fosfina)-rodio, cloro(1,5-ciclooctadienil)-(trifenil-fosfina)-rodio, triclorotris(piridina)-rodio y/o tetrafluoroborato de bis(1,5-ciclooctadieno)-rodio(I).

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

15 
$$PR^5_3 \quad (III)$$

en la que los radicales  $R^5$ , independientemente unos de otros, representan hidrógeno, alquilo de  $C_1-C_{20}$ , lineal, ramificado o cíclico, alquil de  $C_1-C_{20}$ -arilo, alqueno de  $C_2-C_{20}$ , alquino de  $C_2-C_{20}$ , un carboxilato de  $C_1-C_{20}$ , alcoxi de  $C_1-C_{20}$ , alquinoxilo de  $C_1-C_{20}$ , alquinoxilo de  $C_1-C_{20}$ , alcocarbonilo de  $C_2-C_{20}$ , alquiltio de  $C_1-C_{20}$ , alquilsulfonilo de  $C_1-C_{20}$ , alquilsulfino de  $C_1-C_{20}$ , sililo y sus derivados y/o fenilo sustituido con por lo menos un  $R^6$  o naftilo sustituido con por lo menos un  $R^6$ , los  $R^6$  representan, independientemente unos de otros, hidrógeno, fluoro, cloro, bromo, yodo,  $NH_2$ , nitro, hidroxilo, ciano, formilo, alquilo de  $C_1-C_{20}$  y alcoxi de  $C_1-C_{20}$  lineal, ramificado o cíclico,  $HN$ (alquilo de  $C_1-C_{20}$ ),  $N$ (alquilo de  $C_1-C_{20}$ )<sub>2</sub>,  $-CO_2$ (alquilo de  $C_1-C_{20}$ )<sub>1</sub>,  $-CON$ (alquilo de  $C_1-C_{20}$ )<sub>2</sub>,  $-OCO$ (alquilo de  $C_1-C_{20}$ ),  $NHCO$ (alquilo de  $C_1-C_{20}$ ), acilo de  $C_1-C_{20}$ ,  $-SO_3M$ ,  $-SO_2N(R)M$ ,  $-CO_2M$ ,  $-PO_3M_2$ ,  $-AsO_3M_2$ ,  $-SiO_2M$ ,  $-C(CF_3)_2OM$  ( $M = H, Li, Na, K$ ), pudiendo  $R^7$  ser hidrógeno, fluoro, cloro, bromo, yodo, alquilo de  $C_1-C_{20}$ , alqueno de  $C_2-C_{20}$ , alquino de  $C_2-C_{20}$  lineal, ramificado o cíclico, un carboxilato de  $C_1-C_{20}$ , alcoxi de  $C_1-C_{20}$ , alquinoxilo de  $C_1-C_{20}$ , alquinoxilo de  $C_1-C_{20}$ , alcocarbonilo de  $C_2-C_{20}$ , alquiltio de  $C_1-C_{20}$ , alquilsulfonilo de  $C_1-C_{20}$ , alquilsulfino de  $C_1-C_{20}$ , sililo y sus derivados, arilo, aril-alquilo de  $C_1-C_{20}$ , (alquil de  $C_1-C_{20}$ )-arilo, fenilo y/o bifenilo.

De manera preferida todos los grupos  $R^5$  son idénticos.

Unas apropiadas fosfinas (III) son, por ejemplo, trimetil-fosfina, trietil-fosfina, tripropil-fosfina, tri(isopropil)-fosfina, tributil-fosfina, tri(isobutil)-fosfina, tri(isopentil)-fosfina, trihexil-fosfina, triciclohexil-fosfina, trioctil-fosfina, tridecil-fosfina, trifenil-fosfina, difenil-metil-fosfina, fenil-dimetil-fosfina, tri(o-tolil)-fosfina, tri(p-tolil)-fosfina, etil-difenil-fosfina, dicitclohexil-fenil-fosfina, 2-piridil-difenil-fosfina, bis(6-metil-2-piridil)-fenil-fosfina, tri-(p-cloro-fenil)-fosfina, tri-(p-metoxi-fenil)-fosfina, sal de sodio de difenil-(2-sulfonato-fenil)-fosfina, sal de potasio de difenil-(2-sulfonato-fenil)fosfina, sal de amonio de difenil-(2-sulfonato-fenil)-fosfina, sal de sodio de difenil(3-sulfonato-fenil)-fosfina, sal de potasio de difenil-(3-sulfonato-fenil)-fosfina, sal de amonio de difenil-(3-sulfonato-fenil)-fosfina, sal de disodio de bis(4,6-dimetil-3-sulfonato-fenil)-(2,4-dimetil-fenil)-fosfina, sal de dipotasio de bis(4,6-dimetil-3-sulfonato-fenil)-(2,4-dimetil-fenil)-fosfina, sal de diamonio de bis(4,6-dimetil-3-sulfonato-fenil)(2,4-dimetil-fenil)fosfina, sal de disodio de ácido bis(3-sulfonato-fenil)-fenil-fosfina, sal de dipotasio de bis(3-sulfonato-fenil)-fenil-fosfina, sal de diamonio de bis(3-sulfonato-fenil)-fenil-fosfina, sal de trisodio de tris(4,6-dimetil-3-sulfonato-fenil)-fosfina, sal de tripotasio de tris(4,6-dimetil-3-sulfonato-fenil)fosfina, sal de triamonio de tris(4,6-dimetil-3-sulfonato-fenil)-fosfina, sal de trisodio de tris(2-sulfonato-fenil)-fosfina, sal de tripotasio de tris(2-sulfonato-fenil)fosfina, sal de triamonio de tris(2-sulfonato-fenil)-fosfina, sal de trisodio de tris(3-sulfonato-fenil)fosfina, sal de tripotasio de tris(3-sulfonato-fenil)-fosfina, sal de triamonio de tris(3-sulfonato-fenil)fosfina, yoduro de 2-bis(difenil-fosfino-etil)-trimetil-amonio, sal de sodio de 2'-dicitclohexil-fosfino-2,6-dimetoxi-3-sulfonato-1,1'-bifenilo, fosfito de trimetilo y fosfito de trifenilo.

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



En esta fórmula, los  $M$  representan, independientemente unos de otros, N, P, As o Sb. De manera preferida, los dos  $M$  son iguales y de modo especialmente preferido un  $M$  representa un átomo de fósforo.

50 Cada grupo  $R^5$  representa, independientemente unos de otros, los radicales descritos dentro de la fórmula III. De manera preferida, todos los grupos  $R^5$  son idénticos.

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

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

- 5 Unos grupos X preferidos son -CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-C(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(n-Pr)-CH y -CH<sub>2</sub>-CH(n-Bu)-CH<sub>2</sub>-, radicales 1,2-fenilo sin sustituir o sustituidos, radicales 1,2-ciclohexilo sin sustituir o sustituidos, radicales 1,1'- o 1,2-ferrocenilo sin sustituir o sustituidos y/o radicales 2,2'-(1,1'-bifenilo), radicales 4,5-xanteno sin sustituir o sustituidos, y/o radicales oxi-di-2,1-fenileno sin sustituir o sustituidos.
- 10 Unos apropiados ligandos de fosfina bidentados son, por ejemplo, 1,2-bis(dimetil-fosfino)-etano, 1,2-bis(diethyl-fosfino)-etano, 1,2-bis(dipropil-fosfino)-etano, 1,2-bis(diisopropil-fosfino)-etano, 1,2-bis(dibutil-fosfino)-etano, 1,2-bis(di-terc.-butil-fosfino)-etano, 1,2-bis(diciclohexil-fosfino)-etano, 1,2-bis(difenil-fosfino)-etano, 1,3-bis(diciclohexil-fosfino)-propano, 1,3-bis(diisopropil-fosfino)-propano, 1,3-bis(di-terc.-butil-fosfino)-propano, 1,3-bis(difenil-fosfino)-propano, 1,4-bis(diisopropil-fosfino)-butano, 1,4-bis(difenil-fosfino)-butano, 1,5-bis(diciclohexil-fosfino)-pentano, 1,2-bis(di-terc.-butil-fosfino)-benceno, 1,2-bis(difenil-fosfino)-benceno, 1,2-bis(di-ciclohexil-fosfino)-benceno, 1,2-bis(di-ciclopentil-fosfino)-benceno, 1,3-bis(di-terc.-butil-fosfino)-benceno, 1,3-bis(difenil-fosfino)-benceno, 1,3-bis(di-ciclohexil-fosfino)-benceno, 1,3-bis(di-ciclopentil-fosfino)-benceno, 9,9-dimetil-4,5-bis(difenil-fosfino)xanteno, 9,9-dimetil-4,5-bis(difenil-fosfino)-2,7-di-terc.-butil-xanteno, 9,9-dimetil-4,5-bis(di-terc.-butil-fosfino)-xanteno, 1,1'-bis(difenil-fosfino)-ferroceno, 2,2'-bis(difenil-fosfino)-1,1'-binaftilo, 2,2'-bis(di-p-tolil-fosfino)-1,1'-binaftilo, (oxi-di-2,1-fenilen)-bis(difenil-fosfina), 2,5-(di-isopropil-fosfolano)benceno, 2,3-O-isopropiliden-2,3-dihidroxi-1,4-bis(difenil-fosfino)-butano, 2,2'-bis(di-terc.-butil-fosfino)-1,1'-bifenilo, 2,2'-bis(diciclohexil-fosfino)-1,1'-bifenilo, 2,2'-bis(difenil-fosfino)-1,1'-bifenilo, 2-(di-terc.-butil-fosfino)-2'-(N,N-dimetilamino)-bifenilo, 2-(diciclohexil-fosfino)-2'-(N,N-dimetilamino)-bifenilo, 2-(difenil-fosfino)-2'-(N,N-dimetilamino)-bifenilo, 2-(difenil-fosfino)-etilamina, 2-[2-(difenil-fosfino)etil]piridina, sal de tetrasodio de 1,2-bis(di-4-sulfonato-fenil-fosfino)-benceno, sal de tetrapotasio de 1,2-bis(di-4-sulfonato-fenil-fosfino)-benceno, sal de tetraamonio de 1,2-bis(di-4-sulfonato-fenil-fosfino)-benceno, sal de octasodio (2,2'-bis[[bis(3-sulfonato-fenil)fosfino]metil]-4,4',7,7'-tetrasulfonato-1,1'-binaftilo, sal de octapotasio de (2,2'-bis[[bis(3-sulfonato-fenil)fosfino]metil]-4,4',7,7'-tetrasulfonato-1,1'-binaftilo, sal de hexasodio de (2,2'-bis[[bis(3-sulfonato-fenil)fosfino]metil]-5,5'-tetrasulfonato-1,1'-bifenilo, sal de hexapotasio de (2,2'-bis[[bis(3-sulfonato-fenil)fosfino]metil]-5,5'-tetrasulfonato-1,1'-bifenilo, sal de tetrasodio de (2,2'-bis[[bis(3-sulfonato-fenil)fosfino]metil]-1,1'-binaftilo, sal de tetrapotasio de (2,2'-bis[[bis(3-sulfonato-fenil)fosfino]metil]-1,1'-binaftilo, sal de tetraamonio de (2,2'-bis[[bis(3-sulfonato-fenil)fosfino]metil]-1,1'-binaftilo, sal de tetrasodio de (2,2'-bis[[bis(3-sulfonato-fenil)fosfino]metil]-1,1'-bifenilo, sal de tetrapotasio de (2,2'-bis[[bis(3-sulfonato-fenil)fosfino]metil]-1,1'-bifenilo, sal de tetraamonio de (2,2'-bis[[bis(3-sulfonato-fenil)fosfino]metil]-1,1'-bifenilo, sal de disodio de 9,9-dimetil-4,5-bis(difenil-fosfino)-2,7-sulfonato-xanteno, sal de dipotasio de 9,9-dimetil-4,5-bis(difenil-fosfino)-2,7-sulfonato-xanteno, sal de diamonio de 9,9-dimetil-4,5-bis(difenil-fosfino)-2,7-sulfonato-xanteno, sal de disodio de 9,9-dimetil-4,5-bis(di-terc.-butil-fosfino)-2,7-sulfonato-xanteno, sal de dipotasio de 9,9-dimetil-4,5-bis(di-terc.-butil-fosfino)-2,7-sulfonato-xanteno, sal de diamonio de 9,9-dimetil-4,5-bis(di-terc.-butil-fosfino)-2,7-sulfonato-xanteno, sal de tetrasodio de 1,2-bis(di-4-sulfonato-fenil-fosfino)-benceno, sal de tetrapotasio de 1,2-bis(di-4-sulfonato-fenil-fosfino)-benceno, sal de tetraamonio de 1,2-bis(di-4-sulfonato-fenil-fosfino)-benceno, sal de tetrasodio de meso-tetrakis(4-sulfonato-fenil)porfina, sal de tetrapotasio de meso-tetrakis(4-sulfonato-fenil)porfina, sal de tetraamonio de meso-tetrakis(4-sulfonato-fenil)porfina, sal de tetrasodio de meso-tetrakis(2,6-dicloro-3-sulfonato-fenil)porfina, sal de tetrapotasio de meso-tetrakis(2,6-dicloro-3-sulfonato-fenil)porfina, sal de tetraamonio de meso-tetrakis(2,6-dicloro-3-sulfonato-fenil)porfina, sal de tetrasodio de meso-tetrakis(3-sulfonato-mesitil)porfina, sal de tetrapotasio de meso-tetrakis(3-sulfonato-mesitil)porfina, sal de tetraamonio de meso-tetrakis(3-sulfonato-mesitil)porfina, tetrakis(4-carboxi-fenil)porfina, 5,11,17,23-sulfonato-25,26,27,28-tetrahidroxi-calix[4]areno.

Además de ello, los ligandos de las fórmulas III y IV pueden estar unidos a través de los radicales R<sup>5</sup> y/o del grupo de puenteo con un polímero apropiado o un substrato orgánico apropiado.

- 50 De manera preferida, el sistema de catalizadores tiene una relación molar del metal de transición al ligando de 1:0,01 a 1:100.

De manera preferida, el sistema de catalizadores tiene una relación molar del metal de transición al ligando de 1:0,05 a 1:10.

- 55 De manera muy especialmente preferida, el sistema de catalizadores tiene una relación molar del metal de transición al ligando de 1:1 a 1:4.

De manera preferida, el sistema de catalizadores es generado in situ antes de la reacción y/o al comienzo de la reacción y/o durante la reacción.

De manera preferida, el catalizador actúa durante la reacción de una manera homogénea y/o heterogénea.

De manera preferida, el catalizador que actúa de manera heterogénea actúa durante la reacción como una suspensión o unido a una fase sólida.

5 De manera preferida la reacción se lleva a cabo en el seno de un disolvente como un sistema de una sola fase en una mezcla homogénea o heterogénea y/o en la fase gaseosa.

Una ventaja de la reacción en el seno de un disolvente es una tonalidad térmica más baja y en el curso de la misma una menor formación de productos secundarios.

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

10 Unos disolventes apropiados son agua, unos 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. Son preferidos además unos glicoles tales como p.ej. etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, di(etilenglicol), etc.; unos hidrocarburos alifáticos tales como pentano, hexano, heptano, octano y éter de petróleo, bencina de petróleo, queroseno, petróleo, un aceite de parafina, etc.; unos hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno, mesitileno, etilbenceno, dietilbenceno etc.; unos hidrocarburos halogenados tales como cloruro de metileno, cloroformo, 1,2-dicloroetano, clorobenceno, tetracloruro de carbono, tetrabromo-etileno, etc.; unos hidrocarburos alicíclicos tales como ciclopentano, ciclohexano y metilciclohexano, etc.; unos éteres tales como anisol (metil-fenil-éter), t-butil-metil-éter, dibencil-éter, dietil-éter, dioxano, difenil-éter, metil-vinil-éter, tetrahidrofurano, triisopropil-éter etc.; unos éteres de glicoles tales como di(etilenglicol)-dietil-éter, di(etilenglicol)-dimetil-éter (diglima), di(etilenglicol)-monobutil-éter, di(etilenglicol)-monometil-éter, 1,2-dimetoxi-etano (DME monoglima), etilenglicol-monobutil-éter, tri(etilenglicol)-dimetil-éter (triglima), tri(etilenglicol)-monometil-éter, etc.; unas cetonas tales como acetona, diisobutil-cetona, metil-n-propil-cetona; metil-etil-cetona, metil-i-butil-cetona, etc; unos ésteres tales como formiato de metilo, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de n-propilo y acetato de n-butilo, etc.; unos ácidos carboxílicos tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, etc. Uno o varios de estos compuestos se pueden emplear a solas o en combinación.

15

20

25

Unos disolventes apropiados abarcan además de ello las olefinas y las fuentes de ácido fosfínico que se han empleado. Éstas ofrecen ventajas en forma de un más alto rendimiento de espacio y tiempo.

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

30 De manera especial, la reacción se efectúa en una atmósfera que contiene otros componentes gaseosos, tales como, por ejemplo, nitrógeno, oxígeno y argón.

De manera preferida, la reacción se lleva a cabo a una presión parcial de la olefina de 0,01 - 100 bares.

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

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

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

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

De manera preferida, la reacción se lleva a cabo en una relación molar del ácido fosfínico a la olefina de 1:10.000 a 1:0,001.

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

De manera preferida, la reacción se lleva a cabo en una relación molar del ácido fosfínico al catalizador de 1:1 a 1:0,0000001.

De manera especialmente preferida, la reacción se lleva a cabo en una reacción molar del ácido fosfínico al catalizador de 1:0,01 a 1:0,000001.

45 De manera preferida, la reacción se lleva a cabo en una relación molar del ácido fosfínico al disolvente de 1:10.000 a 1:0.

De manera especialmente preferida, la reacción se lleva a cabo en una relación molar del ácido fosfínico al disolvente de 1:50 a 1:1.

5 Un procedimiento conforme al invento para la preparación de ácidos alquil-fosfonosos, y de sus sales y ésteres está caracterizado porque una fuente de ácido fosfínico se hace reaccionar con unas olefinas en presencia de un catalizador y el producto (un ácido alquil-fosfonoso o respectivamente una o uno de sus sales y ésteres) se libera del catalizador, del metal de transición o respectivamente del compuesto de un metal de transición, del ligando, del agente formador de complejos, de sales y de productos secundarios.

Conforme al invento, el disolvente se separa por destilación y/o extracción.

10 Conforme al invento, el catalizador, el sistema de catalizadores, el metal de transición y/o el compuesto de un metal de transición se separa mediante una adición de un agente auxiliar 1 y una eliminación del catalizador, del sistema de catalizadores, del metal de transición y/o del compuesto de un metal de transición, por extracción y/o filtración.

Conforme al invento, el catalizador, el sistema de catalizadores, el metal de transición y/o el compuesto de un metal de transición se separan por extracción y/o filtración.

15 Conforme al invento, el ligando y/o el agente formador de complejos se separa por extracción con el agente auxiliar 2 conforme al invento y/o por destilación con el agente auxiliar 2 conforme al invento.

Conforme al invento, los agentes auxiliares se separan por destilación y/o por filtración y/o por extracción.

20 El agente auxiliar 1 es de manera preferida agua y/o por lo menos un representante de la familia de los agentes captadores de metales (en inglés Metal Scavenger = depuradores de metales). Unos preferidos agentes captadores de metales son unos óxidos metálicos 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 infusorios (= Kieselgur), unos carbonatos metálicos tales como, por ejemplo, carbonato de bario, carbonato de calcio, carbonato de estroncio, unos sulfatos metálicos tales como, por ejemplo, sulfato de bario, sulfato de calcio, sulfato de estroncio, unos fosfatos metálicos tales como, por ejemplo, fosfato de aluminio, fosfato de vanadio, unos carburos metálicos, tales como, por ejemplo, carburo de silicio, unos aluminatos metálicos tales como, por ejemplo, aluminato de calcio, unos silicatos metálicos tales como, por ejemplo, silicato de aluminio, gredas, zeolitas, bentonita, montmorillonita, hectorita, unos silicatos funcionalizados, unos geles de sílice funcionalizados, tales como, por ejemplo, SiliaBond®, QuadraSil™, unos polisiloxanos funcionalizados tales como, por ejemplo, Deloxan®, unos nitruros metálicos, carbón, carbón activo, mullitas, bauxitas, antimonitas, scheelitas, perovskitas, hidrotalcitas, unas celulosas funcionalizadas y no funcionalizadas, quitosán, queratina, unos heteropolianiones, unos intercambiadores de iones tales como, por ejemplo, Amberlite™, Amberjet™, Ambersep™, Dowex®, Lewatit®, ScavNet®, unos polímeros funcionalizados tales como, por ejemplo, Chelex®, QuadraPure™, Smopex®, PolyOrgs®, unos fosfanos combinados con polímeros, unos óxidos de fosfanos, unos fosfinatos, unos fosfonatos, unos fosfatos, unas aminas, unas sales de amonio, unas amidas, unas tioamidas, unas ureas, unas tioureas, unas triazinas, unos imidazoles, unos pirazoles, unas piridinas, unas pirimidinas, unas pirazinas, unos tioles, unos éteres de tioles, unos ésteres de tioles, unos alcoholes, unos alcóxidos, unos éteres, unos ésteres, unos ácidos carboxílicos, unos acetatos, unos acetales, unos péptidos, unos hetarenos, unas mezclas de una poli(etilenimina) y dióxido de silicio y/o unos dendrímeros.

De manera preferida, el agente auxiliar 1 se añade en unas cantidades que corresponden a una carga de 0.1 - 40 % en peso del metal sobre el agente auxiliar 1.

40 De manera preferida, el agente auxiliar 1 se emplea a unas temperaturas de 20 - 90 °C.

De manera preferida, el período de tiempo de permanencia del agente auxiliar 1 es de 0,5 - 360 minutos.

El agente auxiliar 2 es de manera preferida el disolvente conforme al invento, que antes se ha mencionado.

45 De manera preferida, el tratamiento de la mezcla de reacción se diferencia según sea la forma de realización escogida de la reacción como un sistema de una fase o de múltiples fases con un catalizador que actúa de una manera homogénea y/o heterogénea y con unas solubilidades de los productos y eductos (= productos de partida) en el sistema escogido de disolventes.

Sistema de una sola fase

Un catalizador que actúa de una manera heterogénea puede actuar fijado en la suspensión o a una fase estacionaria.

Si el catalizador que actúa de una manera heterogénea actúa como una suspensión, ésta es separada por filtración de la mezcla de reacción y se puede poner a disposición de nuevo para unas posteriores reacciones. La fase que contiene el producto (ácido alquil-fosfonoso) y/o la fuente de ácido fosfínico y/o la olefina es aportada al aislamiento del producto.

- 5 Si el catalizador que actúa de una manera heterogénea es unido a una fase estacionaria y el producto es soluble en la fase, la fase que contiene el producto y/o la fuente de ácido fosfínico y/o la olefina es aportada al aislamiento del producto.

- 10 Si el catalizador que actúa de una manera heterogénea es unido a una fase estacionaria y el producto es insoluble en la fase, el producto es separado por filtración con respecto del sistema de disolventes. La fase que contiene la fuente de ácido fosfínico y la olefina puede ser sometida a la conducción en un circuito cerrado.

- 15 En el caso de la presencia de un catalizador que actúa de una manera homogénea y con una insolubilidad dada del producto en el sistema de disolventes, el catalizador y/o el elemento en su forma iónica de valencia nula o cargada positivamente, después de haberse terminado la reacción, es separado con respecto de la mezcla de reacción por cristalización, adsorción, absorción, precipitación, intercambio de iones, destilación o extracción. La fase que contiene el producto y/o la fuente de ácido fosfínico y/o la olefina es aportada al aislamiento del producto.

En el caso de la presencia de un catalizador que actúa de una manera homogénea y con una insolubilidad dada del producto en el sistema de disolventes, el producto es separado por filtración con respecto del sistema de disolventes. La fase que contiene el catalizador, la fuente de ácido fosfínico y la olefina puede ser sometida a la conducción en un circuito cerrado.

- 20 Sistema de múltiples fases.  
Un sistema de múltiples fases se distingue por una elección apropiada de un sistema de disolventes, caracterizada por que el producto y el catalizador se encuentran en diferentes fases o el producto no se disuelve en ninguna de las fases.

- 25 Si el producto no se disuelve en ninguna de las fases, éste es separado por filtración del sistema de disolventes. La(s) fase(s) que contiene(n) el sistema de catalizadores, la fuente de ácido fosfínico y la olefina se puede(n) someter a la conducción en un circuito cerrado.

Si el producto es soluble en una de las fases, la(s) fase(s) que contiene(n) el sistema de catalizadores y/o la fuente de ácido fosfínico y/o la olefina se puede(n) someter a la conducción en un circuito cerrado. La(s) fase(s) que contienen el producto y/o la fuente de ácido fosfínico y/o la olefina se somete(n) al aislamiento del producto.

- 30 El aislamiento del producto y/o de la olefina y/o del metal de transición y/o del compuesto de un metal de transición y/o del sistema de catalizadores y/o del ligando y/o de la fuente de ácido fosfínico se efectúa en forma de una solución en el sistema de disolventes que se había utilizado previamente, por eliminación del sistema de disolventes mediante una destilación o rectificación, por una cristalización del producto y/o de la olefina y/o de la fuente de ácido fosfínico en un apropiado sistema de disolventes, por una precipitación del producto y/o de la olefina y/o de la fuente de ácido fosfínico en un apropiado sistema de disolventes, o por una filtración o centrifugación, destilación, rectificación, extracción, adsorción, o cromatografía del producto y/o de la olefina y/o de la fuente de ácido fosfínico.

El tratamiento y el aislamiento del producto se distinguen por el hecho de que éstos se componen de por lo menos uno de los métodos más arriba mencionados y/o de una combinación de ellos.

- 40 En una forma de realización del invento, el empleo de los componentes individuales (la fuente de ácido fosfínico, la olefina, el catalizador, facultativamente el disolvente o los componentes gaseosos) se puede efectuar simultáneamente o en cualquier orden de sucesión imaginable, mostrando la sucesión de reacciones escogida un efecto sobre el rendimiento del ácido alquil-fosfonoso.

De manera preferida, la reacción se lleva a cabo mediante el recurso de que

- 45 a) el catalizador se dispone previamente en un disolvente y se añaden a esto de manera consecutiva la fuente de ácido fosfínico y la olefina,  
b) el catalizador se dispone previamente en un disolvente y se añaden a esto de manera consecutiva la olefina y la fuente de ácido fosfínico,  
c) el catalizador se dispone previamente y se añaden a esto de manera consecutiva la fuente de ácido fosfínico y la olefina,  
50 d) el catalizador se dispone previamente y se añaden a esto de manera consecutiva la olefina y la fuente de ácido fosfínico,  
e) la fuente de ácido fosfínico se dispone previamente en un disolvente y se añaden a esto de manera consecutiva el catalizador y la olefina,

- f) la fuente de ácido fosfínico se dispone previamente en un disolvente y se añaden a esto de manera consecutiva la olefina y el catalizador,  
 g) la fuente de ácido fosfínico se dispone previamente y se añaden a esto de manera consecutiva el catalizador y la olefina,  
 5 h) la fuente de ácido fosfínico se dispone previamente y se añaden a esto de manera consecutiva la olefina y el catalizador,  
 i) la olefina se dispone previamente en un disolvente y se añaden a esto de manera consecutiva la fuente de ácido fosfínico y el catalizador,  
 k) la olefina se dispone previamente y se añaden a esto de manera consecutiva la fuente de ácido fosfínico y el catalizador,  
 10 l) se dispone previamente la olefina y se añaden a esto de manera consecutiva el catalizador y la fuente de ácido fosfínico.

Los procedimientos a) hasta l) proporcionan ventajas frente a otras combinaciones concebibles, en forma de unos rendimientos más altos y una cantidad más pequeña de productos de oxidación.

- 15 En una forma de realización del procedimiento, la olefina, la fuente de ácido fosfínico y el ligando se disponen previamente en un disolvente y se añade a esto el metal de transición o el compuesto de un metal de transición.

En una forma de realización del procedimiento, la olefina, la fuente de ácido fosfínico y el ligando se disponen previamente y se añade a esto el metal de transición o el compuesto de un metal de transición.

- 20 En una forma de realización del procedimiento, el catalizador puede ser generado in situ antes de la reacción y/o al comienzo de la reacción y/o durante la reacción y puede actuar como un catalizador homogéneo y/o heterogéneo.  
 En una forma de realización del procedimiento, la reacción se puede efectuar como un sistema de una sola fase en una mezcla homogénea o heterogénea y/o en la fase gaseosa.

- 25 En una forma de realización del procedimiento se puede utilizar un sistema de múltiples fases y se puede emplear adicionalmente un catalizador de transferencia de fases. En este caso la(s) fase(s) que contienen el sistema de catalizadores se puede(n) someter a la conducción en un circuito cerrado y la(s) fase(s) que contiene(n) el producto se pueden aportar al tratamiento.

- 30 En una forma de realización del procedimiento se preparan unos ácidos alquil-fosfonosos puros enantioméricamente o enriquecidos enantioméricamente y sus derivados. Para esto se necesitan unos ligandos bidentados quirales de la fórmula general (IV). Unos ligandos preferidos conforme al invento son, por ejemplo, (2S,2S)-(-)-bis(difenil-fosfino)-butano, (2R,2R)-(+)-bis(difenil-fosfino)-butano, (+)-1,2-bis[(2R,5R)-2,5-diiodo-propil-fosfolano]-benceno, (-)-1,2-bis[(2S,5S)-2,5-diiodo-propil-fosfolano]-benceno, (+)-2,3-O-isopropiliden-2,3-dihidroxi-1,4-bis(difenil-fosfino)-butano, (-)-2,3-O-isopropiliden-2,3-dihidroxi-1,4-bis(difenil-fosfino)-butano, (R)-(+)-2,2'-bis(difenil-fosfino)-1,1'-binaftilo, (S)-(-)-2,2'-bis(difenil-fosfino)-1,1'-binaftilo, (R)-(+)-2,2'-bis(di-p-tolil-fosfino)-1,1'-binaftilo, (S)-(-)-2,2'-bis(di-p-tolil-fosfino)-1,1'-binaftilo, (R)-(+)-7,7'-bis[di(3,5-dimetil-fenil)fosfino]-2,2',3,3'-tetrahidro-1,1'-espirobiindano, (S)-(-)-7,7'-bis[di(3,5-dimetil-fenil)fosfino]-2,2',3,3'-tetrahidro-1,1'-espirobiindano, 1,1'-bis((2R,5R)-2,5-dietil-fosfolano)ferroceno, 1,1'-bis((2S,5S)-2,5-dietil-fosfolano)ferroceno.

- 35 En una forma de realización preferida del procedimiento, el ácido fosfínico y/o su sal de sodio se hacen reaccionar con etileno en presencia de un catalizador en el seno de un disolvente para dar el ácido etil-fosfonoso y/o la sal de sodio como el producto principal.

- 40 De manera preferida, la reacción se efectúa en unas columnas de absorción, unas torres de atomización, unas columnas de burbujas, unos recipientes con sistemas de agitación, unos tubos de circulación y/o unas amasadoras.

Los tubos de circulación son preferidos en el caso de unos catalizadores heterogéneos.

- 45 Como órganos mezcladores se prefieren unos agitadores de anclas, de hojas o paletas planas, de MIG (acrónimo de Mehrstufen - Impuls - Gegenstrom = de múltiples etapas, de impulsos en contracorriente), de hélices propulsoras, de hélices impulsoras, de turbinas o en cruz, unos discos dispersadores, unos agitadores (de gaseo) huecos, unos agitadores de rotor y estator, unos mezcladores estáticos, unas toberas de tipo Venturi y bombas de Mammüt.

De manera preferida, la solución de reacción experimenta al realizarse la reacción una intensidad de mezclado, que corresponde a un número de Reynolds con rotación de 1 a 1.000.000, de manera preferida de 100 a 100.000.

- 50 De manera preferida, se efectúa una intensa mezclado a fondo de la olefina, del catalizador del sistema de disolventes y del ácido hipofosforoso y/o de sus sales mediando una incorporación de energía de 0,080 a 10 kW/m<sup>3</sup>, de manera preferida de 0,30 - 1,65 kW/m<sup>3</sup>.

De manera preferida, los ácidos alquil-fosfonosos, sus sales y ésteres conformes al invento y/o los ácidos alquil-fosfonosos, sus sales y ésteres, que se habían preparado según el procedimiento conforme al invento, tienen un índice de acidez > 0,32 g de KOH/g de ácido alquil-fosfonoso. El alto índice de acidez es en este contexto ventajoso para un alto grado de reticulación en el caso de polímeros termoestables.

- 5 Es preferida la utilización de los ácidos alquil-fosfonosos y de sus sales y ésteres conformes al invento y/o de los ácidos alquil-fosfonosos y de sus sales y ésteres, que se habían preparado de acuerdo con un procedimiento conforme al invento
- como agentes aglutinantes, p.ej. para masas de fundición y arenas de moldeo.
  - como agentes reticulantes o respectivamente aceleradores en el caso del endurecimiento de resinas epoxídicas, poliuretanos y resinas de poliésteres insaturados.
  - 10 - como agentes estabilizadores de polímeros, p.ej. como un agente estabilizador de la protección frente a la luz y/o agentes estabilizadores térmicos para tejidos de algodón, fibras poliméricas y materiales sintéticos.
  - como agentes fitoprotectores, p.ej. como agentes reguladores del crecimiento de las plantas y como herbicidas, plaguicidas y fungicidas.
  - 15 - como un agente terapéutico o un aditivo en agentes terapéuticos para seres humanos y animales, p.ej. como un agente modulador enzimático y para la estimulación del crecimiento de tejidos.
  - como agentes secuestrantes, p.ej. para la represión de deposiciones en sistemas industriales de conducciones de agua, en el caso de la recuperación y obtención de aceites minerales y en agentes de tratamiento de metales.
  - 20 - como un aditivo para aceites minerales, p.ej. como un agente antioxidante y para la elevación del índice de octano.
  - como agentes protectores frente a la corrosión.
  - en usos de agentes de lavado y limpieza, p.ej. como agentes de descoloración.
  - en usos electrónicos, p.ej. en polielectrolitos para condensadores, baterías y acumuladores, así como en
  - 25 - calidad de agentes captadores de radicales en capas fotosensibles.
  - como compuestos precursores para la preparación de ácidos alquil-fosfonosos.

30 Se prefiere la utilización de los ácidos alquil-fosfonosos y de sus sales y ésteres conformes al invento y/o de los ácidos alquil-fosfonosos y de sus sales y ésteres, que se habían preparado de acuerdo con un procedimiento conforme al invento, para la preparación de masas de moldeo poliméricas termoplásticas ignifugadas. De manera preferida, la masa de moldeo polimérica termoplástica ignifugada contiene de 0,5 a 45 % en peso de un ácido alquil-fosfonoso, o de una/uno de sus sales y ésteres conformes al invento y/o de un ácido alquil-fosfonoso, o de una/uno de sus sales y ésteres, que se había preparado de acuerdo con un procedimiento conforme al invento.

35 De manera preferida, la masa de moldeo polimérica termoplástica ignifugada contiene de 0,5 a 45 % en peso de un ácido alquil-fosfonoso, o de una/uno de sus sales y ésteres conformes al invento y/o de un ácido alquil-fosfonoso, o de una/uno de sus sales y ésteres, que se había preparado de acuerdo con un procedimiento conforme al invento, de 0,5 a 95 % en peso de un polímero termoplástico o de mezclas de tales polímeros, siendo de 100 % en peso la suma de los componentes.

40 De manera preferida, la masa de moldeo polimérica termoplástica ignifugada contiene de 10 a 40 % en peso de un ácido alquil-fosfonoso, o de una/uno de sus sales y ésteres conformes al invento y/o de un ácido alquil-fosfonoso, sus sales y ésteres, que se había preparado de acuerdo con un procedimiento conforme al invento, de 10 a 80 % en peso de un polímero termoplástico o de mezclas de tales polímeros, de 2 a 40 % en peso de unos aditivos, de 2 a 40 % en peso de un material de carga o respectivamente unos materiales de refuerzo, siendo de 100 % en peso la suma de los componentes.

45 El procedimiento para la preparación de masas de moldeo poliméricas termoplásticas ignifugadas está caracterizado porque el ácido alquil-fosfonoso, o una/uno de sus sales y ésteres conformes al invento y/o el ácido alquil-fosfonoso, o una/uno de sus sales y ésteres, que se había preparado de acuerdo con el procedimiento conforme al invento, se mezcla con el granulado polimérico y los eventuales aditivos y se incorpora en una extrusora de doble husillo (ZSK 25 WLE, 14,5 kg/h, 200 rpm (revoluciones por minuto) L/D: 4) a unas temperaturas de 170 °C (para un poliestireno), de aproximadamente 270 °C (para un PET o poli(tereftalato de etileno)), de 230 a 260 °C (para un poli(tereftalato de butileno), PBT), de 260 °C (para una PA6) o respectivamente de 260 a 280 °C (para una PA 66). El cordón polimérico homogeneizado es retirado, refrigerado en un baño de agua, a continuación es granulado y luego secado hasta llegar a un contenido de humedad residual de 0,05 a 5 %, de manera preferida de 0,1 a 1 % en peso.

55 El procedimiento para la producción de una masa de moldeo termoplástica ignifugada está caracterizado porque se polimerizan 1.000 partes en peso del tereftalato de dimetilo y 720 partes en peso del etilenglicol así como de 35 a 700 partes en peso de un ácido alquil-fosfonoso o de una/uno de sus sales y/o ésteres conformes al invento y/o de un ácido alquil-fosfonoso o de una/uno de sus sales y ésteres, que se había preparado de acuerdo con el procedimiento conforme al invento. Facultativamente, la polimerización puede efectuarse en presencia de acetato de zinc. Facultativamente, la masa de moldeo polimérica ignifugada puede ser hilada para formar fibras. De manera preferida, en el caso del polímero se trata de un polímero termoplástico o termoestable.

De manera preferida, en el caso de los polímeros termoplásticos se trata de unos polímeros de mono- y diolefinas, por ejemplo de un polipropileno, poliisobutileno, poli(buteno-1), poli-(4-metil-penteno-1), poliisopreno o polibutadieno así como de unos productos polimerizados de ciclo-olefinas, tal como p.ej. de ciclopenteno o norborneno; además, de un polietileno (que eventualmente puede estar reticulado), p.ej. de un polietileno de alta densidad (HDPE), de un polietileno de alta densidad y alta masa molecular (HDPE-HMW), de un polietileno de alta densidad y ultraalta masa molecular (HDPE-UHMW), de un polietileno de densidad mediana (MDPE), de un polietileno de baja densidad (LDPE), de un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), de un polietileno ramificado de baja densidad (VLDPE), así como de unas mezclas de estos polímeros.

De manera preferida, en el caso de los polímeros termoplásticos se trata de unos copolímeros de mono- y diolefinas unas con otras o con otros monómeros vinílicos, tales como p.ej. de copolímeros de etileno y propileno, de un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y de mezclas del mismo con un polietileno de baja densidad (LDPE), copolímeros de propileno y buteno-1, copolímeros de propileno e isobutileno, copolímeros de etileno y buteno-1, copolímeros de etileno y hexeno, copolímeros de etileno y metilpenteno, copolímeros de etileno y hepteno, copolímeros de etileno y octeno, copolímeros de propileno y butadieno, copolímeros de isobutileno e isopreno, copolímeros de etileno y un acrilato de alquilo, copolímeros de etileno y un metacrilato de alquilo, copolímeros de etileno y acetato de vinilo, y de sus copolímeros con monóxido de carbono, o de copolímeros de etileno y ácido acrílico y sus sales (ionómeros), así como de unos terpolímeros de etileno con propileno y con un compuesto diénico, tal como hexadieno, dicitlopentadieno o etiliden-norborneno; además, de unas mezclas de tales copolímeros unos con otros, p.ej. de copolímeros de polipropileno/etileno y propileno, de copolímeros de LDPE/etileno y acetato de vinilo, de copolímeros de LDPE/etileno y ácido acrílico, copolímeros de LLDPE/etileno y acetato de vinilo, copolímeros de LLDPE/etileno y ácido acrílico y copolímeros de un polialquileno y monóxido de carbono alternantes o constituidos estadísticamente, y de sus mezclas con otros polímeros, tales como p.ej. unas poliamidas.

De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de unas resinas de hidrocarburos (p.ej. de C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>) inclusive modificaciones hidrogenadas de los mismos (p.ej. resinas conferidoras de pegajosidad) y de unas mezclas de polialquilenos y almidones.

De manera preferida, en el caso de los polímeros termoplásticos se trata de un poliestireno, un poli-(p-metil-estireno) y/o un poli-(alfa-metil-estireno).

De manera preferida, en el caso de los polímeros termoplásticos se trata de unos copolímeros de estireno o alfa-metil-estireno con unos compuestos diénicos o derivados acrílicos tales como p.ej. los de estireno y butadieno, de estireno y acrilonitrilo, de estireno y un metacrilato de alquilo, de estireno, butadieno y un acrilato y un metacrilato de alquilo, de estireno y anhídrido de ácido maleico, de estireno, acrilonitrilo y acrilato de metilo; unas mezclas que tienen una alta tenacidad al impacto y a los golpes a base de unos copolímeros de estireno y de otro polímero distinto, tal como p.ej. de un poli(acrilato), de un polímero de un compuesto diénico o de un terpolímero de etileno, propileno y un compuesto diénico, así como de copolímeros de bloques del estireno, tales como p.ej. los de estireno, butadieno y estireno, de estireno, isopreno y estireno, de estireno-etileno/butileno y estireno o de estireno, etileno/propileno y estireno.

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

De manera preferida, en el caso de los polímeros termoplásticos se trata de unos polímeros que contienen halógenos, tales como p.ej. un policloropreno, un clorocaucho, un copolímero clorado y bromado a base de isobutileno e isopreno (caucho halobutílico), un polietileno clorado o clorosulfonado, unos copolímeros de etileno y etileno clorado, unos homo- y copolímeros de epiclorhidrina, en particular de unos polímeros de compuestos vinílicos halogenados tales como p.ej. un poli(cloruro de vinilo), un poli(cloruro de vinilideno), un poli(fluoruro de vinilo), un poli(fluoruro de vinilideno); así como de sus copolímeros, tales como los de cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno, los de cloruro de vinilo y acetato de vinilo o los de cloruro de vinilideno y acetato de vinilo.

De manera preferida, en el caso de los polímeros termoplásticos se trata de unos polímeros que se derivan de ácidos alfa, beta insaturados, tales como de unos poli(acrilatos) y polimetacrilatos, de unos poli(metacrilatos de metilo) modificados con acrilato de metilo para ser tenaces al impacto, los de poli(acrilamidas) y de poli(acrilonitrilos) y de

unos copolímeros de los monómeros mencionados unos con otros o con otros monómeros insaturados, tal como p.ej. de copolímeros de acrilonitrilo y butadieno, de copolímeros de acrilonitrilo y acrilatos de alquilo, de copolímeros de acrilonitrilo y acrilatos de alcoxilalquilo, de copolímeros de acrilonitrilo y halogenuros de vinilo o de terpolímeros de acrilonitrilo, un metacrilato de alquilo y butadieno.

- 5 De manera preferida, en el caso de los polímeros termoplásticos se trata de unos polímeros, que se derivan de unos alcoholes y de unas aminas de carácter insaturado o respectivamente de sus acetales o derivados acílicos, tales como un poli(alcohol vinílico), un poli(acetato, estearato, benzoato o maleato de vinilo), un poli(vinil-butiral), un poli(ftalato de alilo), una poli(alil-melamina); así como sus copolímeros con olefinas.

- 10 De manera preferida, en el caso de los polímeros termoplásticos se trata de unos homo y copolímeros de éteres cíclicos tales como unos poli(alquilenglicoles), un poli(óxido de etileno), un poli(óxido de propileno) o sus copolímeros con bis-glicidil-éteres.

De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de unos poliacetales termoplásticos, tal como de un poli(oximetileno), así como de aquellos poli(oximetilenos), que contienen unos comonómeros, tales como p.ej. óxido de etileno; unos poliacetales, que están modificados con poliuretanos termoplásticos, acrilatos o un MBS.

- 15 De manera preferida, en el caso de los polímeros termoplásticos se trata de unos poli(óxidos y sulfuros de fenileno) y de sus mezclas con unos polímeros de estireno o unas poliamidas.

De manera preferida, en el caso de los polímeros termoplásticos se trata de unos poliuretanos, que se derivan de unos poliéteres, poliésteres y poli(butadienos) con grupos hidroxilo situados en los extremos, por una parte, y de unos poliisocianatos alifáticos o aromáticos, por otra parte, así como sus productos precursores.

- 20 De manera preferida, en el caso de los polímeros termoplásticos se trata de unas poliamidas y copoliamidas, que se derivan de diaminas y ácidos dicarboxílicos y/o de ácidos amino-carboxílicos o de las correspondientes lactamas tales como una poliamida 4, una poliamida 6 (Akulon® K122, de DSM; Zytel® 7301, de la entidad DuPont; Durethan® B 29, de la entidad Bayer), una poliamida 6/6 (Zytel® 101, de la entidad DuPont; Durethan® A30, Durethan® AKV y Durethan® AM, de la entidad Bayer; Ultramid® A3, de la entidad BASF) 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, 25 una poliamida 11, una poliamida 12 (Grillamid® L20, de la entidad Ems Chemie), de unas poliamidas aromáticas que parten de m-xileno, una diamina y ácido adípico; unas poliamidas, que se preparan a partir de hexametildiamina y los ácidos iso- y/o tereftálicos y eventualmente de un elastómero como agente modificador, p.ej. de una poli(2,4,4-trimetil-hexametilen-tereftalamida) o una poli(m-fenilen-isoftalamida). De unos copolímeros de bloques de las poliamidas precedentemente mencionadas con unas poliolefinas, con unos copolímeros de olefinas, con unos ionómeros o elastómeros combinados químicamente o injertados; o con unos poliéteres, tales como p.ej. con un poli(etilenglicol), un poli(propilenglicol) o un poli(tetrametilenglicol). Además, de unas poliamidas o copoliamidas 30 modificadas con un EPDM o ABS; así como de unas poliamidas condensadas durante la elaboración ("sistemas de poliamidas RIM").

- 35 De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de unas poliureas, unas poliimididas, unas poli(amido-imidas), unas poli(éter-imidas), unas poli(éster-imidas), unas poli(hidantoínas) y unos poli(bencimidazoles).

- 40 De manera preferida, en el caso de los polímeros termoplásticos se trata de unos poliésteres, que se derivan de ácidos dicarboxílicos y de unos dialcoholes y/o de unos ácidos hidroxicarboxílicos o de las correspondientes lactonas, tales como de un poli(tereftalato de etileno), de un poli(tereftalato de butileno) (Celanex® 2500, Celanex® 2002, de la entidad Celanese; Ultradur®, de la entidad BASF), de un poli(tereftalato de 1,4-dimetilol-ciclohexano), de unos poli(hidroxi-benzoatos), así como de unos poli(éter-ésteres) de bloques, que se derivan de unos poliéteres con grupos extremos hidroxilo; además, de unos poliésteres modificados con unos policarbonatos o con un MBS.

De manera preferida en el caso de los polímeros termoplásticos se trata de unos policarbonatos, de unos poli(éster-carbonatos), y también de unas polisulfonas, unas poli(éter-sulfonas) y unas poli(éter-cetonas).

- 45 De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de unas mezclas (en inglés Polyblends = poli(mezclas preparadas)) de los polímeros antes mencionados, tales como p.ej. de una mezcla de un PP y un EPDM, de una mezcla de una poliamida y de un EPDM o ABS, de una mezcla de un PVC y de un EVA, de una mezcla de un PVC y de un ABS, de una mezcla de un PVC y de un MBS, de una mezcla de un PC y de un ABS, de una mezcla de un PBTP y de un ABS, de una mezcla de un PC y de una ASA, de una mezcla de un PC y de un PBT, de una mezcla de un PVC y de un CPE, de una mezcla de un PVC y de unos acrilatos, de una mezcla de un POM y de un PUR 50 termoplástico, de una mezcla de un PC y de un PUR termoplástico, de una mezcla de un POM y de un acrilato, de una mezcla de un POM y de un MBS, de una mezcla de un PPO y de un HIPS, de una mezcla de un PPO y de una PA 6.6 y de sus copolímeros, de una mezcla de un PA y de un HDPE, de una mezcla de una PA y de un PP, de una mezcla de una PA y de un PPO, de una mezcla de un PBT, de un PC y de una ABS o de una mezcla de un PBT, de un PET y de un PC.

Es preferida la utilización de los ácidos alquil-fosfonosos o de sus sales y ésteres conformes al invento y/o de los ácidos alquil-fosfonosos, de sus sales y ésteres que se habían preparado de acuerdo con un procedimiento conforme al invento, para la producción de cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras de polímeros ignifugados/as.

5 De manera preferida, los cuerpos moldeados, las películas, los hilos y las fibras poliméricos/as ignifugados/as contienen de 0,5 a 45 % en peso de un ácido alquil-fosfonoso, o de una/uno de sus sales y ésteres conformes al invento, y/o de un ácido alquil-fosfonoso, o de una/uno de sus sales y ésteres, que se había preparado de acuerdo con un procedimiento conforme al invento y de 0,5 a 99,5 % en peso de un polímero termoplástico o de mezclas de tales polímeros termoplásticos.

10 De manera preferida, los cuerpos moldeados, las películas, los hilos y las fibras poliméricos/as ignifugados/as contienen de 0,5 a 45 % en peso de un ácido alquil-fosfonoso, o de una/uno de sus sales y ésteres conformes al invento, y/o de un ácido alquil-fosfonoso, o de una/uno de sus sales y ésteres, que se había preparado de acuerdo con un procedimiento conforme al invento y de 0,5 bis 98,5 % en peso de un polímero termoplástico o mezclas de tales polímeros termoplásticos, de 0,5 a 55 % en peso de unos aditivos y de 0,5 a 55 % en peso de un material de carga o respectivamente de unos materiales de refuerzo.

15 El invento se refiere, finalmente, también a un procedimiento para la producción de cuerpos moldeados poliméricos ignifugados, que está caracterizado por que las masas de moldeo poliméricas ignifugadas conformes al invento se elaboran mediante moldeo por inyección (p.ej. en una máquina de moldeo por inyección (del tipo Aarburg Allrounder) y mediante prensado, mediante moldeo por inyección con espumación, mediante moldeo por inyección con una presión interna de gas, mediante moldeo por soplado, mediante moldeo de láminas, mediante calandrado, mediante laminación o mediante revestimiento a altas temperaturas para dar un cuerpo moldeado polimérico ignifugado.

20 El procedimiento para la producción de cuerpos moldeados poliméricos ignifugados está caracterizado porque la masa de moldeo ignifugada conforme al invento es elaborada a unas apropiadas temperaturas de las masas para dar unos cuerpos moldeados poliméricos.

25 Unas apropiadas temperaturas de las masas son, en el caso de un poliestireno de 200 a 250 °C, en el caso de un polipropileno de 200 a 300 °C, en el caso de un poli(tereftalato de etileno) (PET) de 250 a 290 °C, en el caso de un poli(tereftalato de butileno) (PBT) de 230 a 270 °C, en el caso de una poliamida 6 (PA 6) de 260 a 290 °C, en el caso de una poliamida 6,6 (PA 6.6) 6.6 de 260 a 290 °C y en el caso de un policarbonato de 280 a 320 °C.

30 De manera preferida, en el caso de los polímeros termoestables se trata de unas resinas de poliésteres insaturados, que se derivan de unos copoliésteres de ácidos dicarboxílicos saturados e insaturados o de sus anhídridos con alcoholes plurivalentes, así como de unos compuestos vinílicos como agentes de reticulación. Las resinas de UP son endurecidas mediante una polimerización por radicales con unos agentes iniciadores (p.ej. unos peróxidos) y con unos agentes aceleradores.

Unos preferidos derivados de ácidos dicarboxílicos insaturados y derivados de los mismos para la preparación de los poliésteres, son el anhídrido de ácido maleico y el ácido fumárico.

35 Unos preferidos ácidos dicarboxílicos saturados son 1,2 propanodiol, etilenglicol, di(etilenglicol) y neopentilglicol, neopentilglicol y bisfenol A etoxilado o propoxilado.

Un compuesto vinílico preferido para la reticulación es el estireno.

40 Unos preferidos sistemas de agentes endurecedores son peróxidos y agentes iniciadores concomitantes metálicos, p.ej. hidroperóxidos y octanoato de cobalto y/o peróxido de benzoilo y aminas aromáticas y/o agentes sensibilizadores frente a la luz UV (ultravioleta) y agentes fotosensibilizadores, p.ej. éteres de benzoína.

Unos preferidos hidroperóxidos son peróxido de di-terc.-butilo, peroctoato de terc.-butilo, perpivalato de terc.-butilo, 2-etil-hexanoato de terc.-butilo, permaleato de terc.-butilo, perisobutirato de terc.-butilo, peróxido de benzoilo, peróxido de diacetilo, peróxido de succinilo, peróxido de p-cloro-benzoilo y peróxido-dicarbonato de dicitlohexilo.

45 De manera preferida, los agentes iniciadores se emplean en unas proporciones de 0,1 a 20 % en peso, de manera preferida de 0,2 a 15 % en peso, calculadas sobre la masa de todos los comonomeros.

Unos agentes iniciadores concomitantes metálicos son compuestos de cobalto, manganeso, hierro, vanadio, níquel o plomo. De manera preferida, los agentes iniciadores concomitantes metálicos se emplean en unas proporciones de 0,05 a 1 % en peso, calculadas sobre la masa de todos los comonomeros.

Unas preferidas aminas aromáticas son dimetil-anilina, dimetil-p-tolueno, dietil-anilina y fenil-dietanol-aminas.

5 Un procedimiento para la preparación de copolímeros ignifugados está caracterizado porque (A) se copolimerizan por lo menos un anhídrido de ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado, que se deriva de por lo menos un ácido dicarboxílico de C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>, (B) por lo menos un compuesto vinil-aromático y (C) un poliol, (D) se hace reaccionar con un ácido alquil-fosfonoso o con una/uno de sus sales y ésteres, conformes al invento y/o con un ácido alquil-fosfonoso, o con una/uno de sus sales y ésteres, que se había preparado de acuerdo con el procedimiento conforme al invento.

10 Un procedimiento para la producción de masas termoestables ininflamables está caracterizado por que se mezcla una resina termoestable con un componente ignifugante seleccionado entre un ácido alquil-fosfonoso, una/uno de sus sales y ésteres conforme al invento, un ácido alquil-fosfonoso, una/uno de sus sales y ésteres, que se había preparado de acuerdo con el procedimiento conforme al invento, y la mezcla resultante se prensa en húmedo a unas presiones de 3 hasta 10 bares y a unas temperaturas de 20 hasta 60 °C (prensado en frío).

15 Un procedimiento para la producción de masas termoestables ininflamables está caracterizado por que se mezcla una resina termoestable con un ácido alquil-fosfonoso, una/uno de sus sales y ésteres, conforme al invento y/o con un ácido alquil-fosfonoso, una/uno de sus sales y ésteres que se habían preparado de acuerdo con el procedimiento conforme al invento y la mezcla resultante se prensa en húmedo a unas presiones de 3 hasta 10 bares y unas temperaturas de 80 hasta 150 °C (prensado a temperatura templada o caliente).

De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de unas resinas epoxídicas reticuladas, que se derivan de compuestos glicidílicos alifáticos, cicloalifáticos, heterocíclicos o aromáticos, p.ej. de unos productos de diglicidil-éteres de bisfenol A, o de diglicidil-éteres de bisfenol F, que habían sido reticulados mediante unos usuales agentes endurecedores y/o aceleradores.

20 Unos apropiados compuestos glicidílicos son el éster diglicidílico de bisfenol A, el éster diglicidílico de bisfenol F, unos ésteres poliglicidílicos de resinas de fenol y formaldehído y de resinas de cresol y formaldehído, unos ésteres poliglicidílicos de los ácidos ftálico, isoftálico y tereftálico así como del ácido trimelítico, unos compuestos N-glicidílicos de aminas aromáticas y unas bases nitrogenadas heterocíclicas así como unos compuestos di- y poliglicidílicos de alcoholes alifáticos plurivalentes.

25 Unos apropiados agentes endurecedores son unas poliaminas tales como dietilen-triamina, trietilen-tetraamina, aminoetil-piperazina, isoforona-diamina, una poli(amida-amina), diamino-difenil-metano, diamino-difenol-sulfonas y diciandiamida.

30 Unos agentes endurecedores apropiados son unos ácidos pluribásicos o sus anhídridos tales como p.ej. el anhídrido de ácido ftálico, el anhídrido de ácido maleico, el anhídrido de ácido tetrahidroftálico, el anhídrido de ácido metil-tetrahidroftálico, el anhídrido de ácido hexahidroftálico y el anhídrido de ácido metil-hexahidroftálico.

35 Unos apropiados agentes endurecedores son unos fenoles, tales como p.ej. una resina de novolaca de fenol, una resina de novolaca de cresol, una resina de un aducto de dicitropentadieno y fenol, una resina de fenol-aralquilo, una resina de cresol-aralquilo, una resina de naftol-aralquilo, una resina de fenol-aralquilo modificada con bifenol, una resina de fenol y trimetilol-metano, una resina de tetrafenilol-etano, una resina de novolaca y naftol, una resina de un condensado concomitante de naftol y fenol, una resina de un condensado concomitante de naftol y cresol, una resina fenólica modificada con bifenol y una resina fenólica modificada con amino-triazina.

Estos agentes endurecedores se pueden emplear a solas o en combinación de unos con otros.

40 Unos apropiados catalizadores o respectivamente agentes aceleradores para la reticulación en el caso de la polimerización son unas aminas terciarias, bencil-dimetil-amina, unas N-alquil-piridinas, imidazol, 1-metil-imidazol y 2-metil-imidazol, 2-etil-4-metil-imidazol, 2-etil-4-metil-imidazol, 2-fenil-imidazol, 2-heptadecil-imidazol, unas sales metálicas de ácidos orgánicos, unos ácidos de Lewis y sales de complejos con aminas.

45 Las resinas epoxídicas son apropiadas para el moldeo por colada de piezas constructivas eléctricas o respectivamente electrónicas y para procesos de empapamiento e impregnación. En la electrotecnia, las resinas epoxídicas utilizadas se aprestan de modo predominante para que sean ignifugantes y se emplean para placas de conductores (= paneles de circuitos impresos) y aisladores eléctricos.

De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de unos polímeros reticulados, que se derivan de unos aldehídos, por un lado, y de unos fenoles, urea o melamina, por otro lado, tales como unas resinas de fenol y formaldehído, de urea y de formaldehído y de melamina y formaldehído.

50 De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de unas resinas acrílicas reticulables, que se derivan de unos ésteres de ácidos acrílicos sustituidos, tal como p.ej. de unos epoxi-acrilatos, unos uretano-acrilatos y/o unos poliésteres-acrilatos.

En el caso de los polímeros se trata de resinas alquídicas, resinas de poliésteres y resinas de acrilatos, que están reticuladas con resinas de melamina, resinas de urea, isocianatos, isocianuratos, poliisocianatos o resinas epoxídicas.

5 El invento se refiere también a una masa de moldeo de poliuretano ignifugada, que se ha producido por reacción de 0,1 a 50 partes en peso de un ácido alquil-fosfonoso, o de una/uno de sus sales y ésteres, conforme al invento y/o de un ácido alquil-fosfonoso, o de una/uno de sus sales y ésteres, que se había preparado de acuerdo con un procedimiento conforme al invento, con 30 a 65 partes en peso de un poliisocianato y con 30 a 65 partes en peso de un poliol.

10 El procedimiento para la producción de una masa de moldeo de poliuretano ignifugada está caracterizado por que se hacen reaccionar de 170 a 70 partes en peso, de manera preferida de 130 a 80 partes en peso, de unos poliisocianatos con 100 partes en peso de un poliol, de 0,1 a 50 partes en peso de un ácido alquil-fosfonoso, o de una/uno de sus sales y ésteres, conforme al invento y/o de un ácido alquil-fosfonoso, o de una/uno de sus sales y ésteres, que se había preparado de acuerdo con un procedimiento conforme al invento y de 0,1 a 4 partes en peso, de manera especialmente preferida de 1 a 2 partes en peso de un catalizador y facultativamente forman una espuma con 0,1 a 1,8 partes en peso, de manera preferida con 0,3 a 1,6 partes en peso de un agente de expansión.

15 Unos preferidos polioles son unos aductos con óxidos de alquileo de etilenglicol, 1,2-propandiol, bisfenol A, trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol, sorbitol, azúcares, almidones degradados, etilendiamina, diamino-tolueno y/o anilina, que sirven como un agente iniciador. Los preferidos agentes de oxialquilación contienen de manera preferida de 2 hasta 4 átomos de carbono, son especialmente preferidos el óxido de etileno y el óxido de propileno.

20 Unos preferidos poliésteres-polioles se obtienen mediante una policondensación de un polialcohol tal como etilenglicol, di(etilenglicol), propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, metil-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, trimetilolpropano, gliceroles, pentaeritritol, diglicerol, glucosa y/o sorbitol, con un ácido dibásico tal como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido tartárico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico y ácido tereftálico. Estos poliésteres-polioles se pueden usar a solas o en combinación.

25 Unos apropiados poliisocianatos son unos poliisocianatos aromáticos, alicíclicos o alifáticos con no menos de dos grupos de isocianatos y mezclas de los mismos. Se prefieren unos poliisocianatos aromáticos tales como toliil-diisocianato, metilen-difenil-diisocianato, naftilen-diisocianatos, xililen-diisocianato, tris(4-isocianato-fenil)metano y polimetilen-polifenil-diisocianatos; unos poliisocianatos alicíclicos son metilen-difenil-diisocianato, toliil-diisocianato; y unos poliisocianatos alifáticos son hexametilen-diisocianatos, isoforona-diisocianato, desmeril-diisocianato, una mezcla de isómeros de 1,1-metilen-bis(4-isocianato-ciclohexano)-4,4'-diisocianato-diciclohexilmetano, 1,4-ciclohexil-diisocianato, tipos de Desmodur® (de Bayer) y lisina-diisocianato y mezclas de los mismos.

35 Unos apropiados poliisocianatos son unos productos modificados, que se obtienen mediante una reacción de un poliisocianato con un poliol, urea, carbodiimida y/o biuret. Unos apropiados catalizadores son unas bases fuertes, unas sales de metales alcalinos de ácidos carboxílicos o unas aminas terciarias alifáticas. Se prefieren un hidróxido de amonio cuaternario, un hidróxido de metal alcalino o un alcóxido, acetato de sodio o de potasio, octoato de potasio, benzoato de sodio, benzoato de sodio, 1,4-diaza-biciclo[2.2.2]octano, N,N,N',N'-tetrametil-hexametilen-diamina, N,N,N',N'-tetrametil-propilen-diamina, N,N,N',N'-pentametil-dietilen-triamina, N,N'-di-alquil (de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)-piperazina, trimetilaminoetil-piperazina, N,N-dimetil-ciclohexilamina, N,N-dimetil-bencilamina, N-metil-morfolina, N-etil-morfolina, trimetil-amina, trietil-amina, tributil-amina, trietilen-diamina, bis(dimetilamino-alquil)piperazinas, N,N,N',N'-tetrametil-etilendiamina, N,N-dietil-bencil-amina, adipato de bis(N,N-dietil-amino-etilo), N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butano-diamina, N,N-dietil-[beta]-feniletil-amina, 1,2-dimetil-imidazol, 2-metil-imidazol, etc.

De manera preferida, la relación ponderal del poliisocianato al poliol es de 170 por 70, de manera preferida de 130 por 80, referida a 100 partes en peso del poliol.

45 De manera preferida la relación ponderal del catalizador es de 0,1 a 4 partes en peso, de manera especialmente preferida de 1 a 2 partes en peso, referida a 100 partes en peso del poliol.

Unos agentes de expansión preferidos son agua, unos hidrocarburos, un hidrocarburo fluoroclorado, un hidrocarburo fluorado, etc. La cantidad del agente de hinchamiento es de 0,1 a 1,8 partes en peso, de manera preferida de 0,3 a 1,6 partes en peso, y en particular de 0,8 a 1,6 partes en peso, referida a 100 partes en peso del poliol.

#### Ejemplos

50 Ejemplo 1: (de comparación)

A la temperatura ambiente se disponen previamente en un matraz de tres bocas provisto de un agitador y de un refrigerante intensivo, 5.852 g de tetrahydrofurano y, mediando agitación y haciendo pasar nitrógeno a su través durante 10 minutos, se "desgasifica". A continuación, se añaden a esto 70,0 mg de tris(dibenciliden-

acetona)dipaladio y 95,0 mg de 4,5-bis(difenil-fosfino)-9,9-dimetil-xanteno y se agita durante otros 15 minutos haciendo pasar nitrógeno a su través. Mediando agitación. se efectúa seguidamente la adición de 198 g de ácido fosfínico en 198 g de agua. Durante otros 10 minutos se conduce nitrógeno a través de la mezcla de reacción.

- 5 La solución de reacción es transferida seguidamente bajo una contracorriente de nitrógeno en el reactor de Büchi con una capacidad de 2 l que está situado bajo una atmósfera de nitrógeno y el matraz de tres bocas es enjuagado posteriormente 2 veces con un poco de tetrahidrofurano. Mediando agitación de la mezcla de reacción (número de revoluciones del agitador aproximadamente 1.400 rpm), el reactor es cargado con 2,5 bares de etileno y la mezcla de reacción es calentada a 80 °C (temperatura de la camisa). Después de una absorción de etileno de 56 g, se enfría a la temperatura ambiente y el etileno libre se descarga mediando combustión. La mezcla de reacción es liberada seguidamente del disolvente en un evaporador rotatorio a como máximo 60 °C y 350-10 mbar. El residuo es reunido con 300 g de un agua VE (totalmente desalinizada) (1 vez la cantidad del rendimiento teórico) y es agitado durante 1 hora a la temperatura ambiente bajo una atmósfera de nitrógeno. El residuo resultante es filtrado y el material filtrado es extraído con 200 ml de tolueno. La fase acuosa es liberada del disolvente en un evaporador rotatorio a como máximo 60 °C y 250-10 mbar.
- 15 31P-RMN (D2O, acoplado): doblete de multiplete, 36,7 ppm (partes por millón)

#### Ejemplo 2:

Como en el Ejemplo 1 se hacen reaccionar 198 g de ácido fosfínico, 365 g de tetrahidrofurano, 198 g de agua, 84 g de etileno, 1,4 mg de tris(dibencilidenacetona)dipaladio y 1,9 mg de 4,5-bis(difenil-fosfino)-9,9-dimetil-xanteno. Las condiciones y los rendimientos exactas/os se exponen en la Tabla 1.

#### 20 Ejemplo 3:

Como en el Ejemplo 1 se hacen reaccionar 198 g de ácido fosfínico, 365 g de tetrahidrofurano, 198 g de agua, 84 g de etileno, 1,4 mg de tris(dibencilidenacetona)dipaladio y 1,9 mg de 4,5-bis(difenil-fosfino)-9,9-dimetil-xanteno. Las condiciones y los rendimientos exactas/os se exponen en la Tabla 1.

#### Ejemplo 4:

- 25 Como en el Ejemplo 1 se hacen reaccionar 198 g de ácido fosfínico, 365 g de tetrahidrofurano, 198 g de agua, 84 g de etileno, 1,4 mg de tris(dibencilidenacetona)dipaladio y 1,9 mg de 4,5-bis(difenil-fosfino)-9,9-dimetil-xanteno. Las condiciones y los rendimientos exactas/os se exponen en la Tabla 1.

#### Ejemplo 5:

- 30 Como en el Ejemplo 1 se hacen reaccionar 198 g de ácido fosfínico, 365 g de tetrahidrofurano, 198 g de agua, 84 g de etileno, 1,4 mg de tris(dibencilidenacetona)dipaladio y 1,9 mg de 4,5-bis(difenil-fosfino)-9,9-dimetil-xanteno. Las condiciones y los rendimientos exactas/os se exponen en la Tabla 1.

#### Ejemplo 6:

- 35 Como en el Ejemplo 1 se hacen reaccionar 198 g de ácido fosfínico, 365 g de tetrahidrofurano, 198 g de agua, 84 g de etileno, 1,4 mg de tris(dibencilidenacetona)dipaladio y 1,9 mg de 4,5-bis(difenil-fosfino)-9,9-dimetil-xanteno. Las condiciones y los rendimientos exactas/os se exponen en la Tabla 1.

#### Ejemplo 7:

Como en el Ejemplo 1 se hacen reaccionar 198 g de ácido fosfínico, 365 g de tetrahidrofurano, 198 g de agua, 84 g de etileno, 1,4 mg de tris(dibencilidenacetona)dipaladio y 1,9 mg de 4,5-bis(difenil-fosfino)-9,9-dimetil-xanteno. Las condiciones y los rendimientos exactas/os se exponen en la Tabla 1.

#### 40 Ejemplo 8:

Como en el Ejemplo 1 se hacen reaccionar 198 g de ácido fosfínico, 365 g de tetrahidrofurano, 198 g de agua, 84 g de etileno, 1,4 mg de tris(dibencilidenacetona)dipaladio y 1,9 mg de 4,5-bis(difenil-fosfino)-9,9-dimetil-xanteno. Las condiciones y los rendimientos exactas/os se exponen en la Tabla 1.

#### Ejemplo 9:

- 45 Como en el Ejemplo 1 se hacen reaccionar 1,98 g de ácido fosfínico, 3,65 g de tetrahidrofurano, 1,98 g de agua, 0,84 g de etileno, 13,7 mg de tris(dibencilidenacetona)dipaladio y 19,1 mg de 4,5-bis(difenil-fosfino)-9,9-dimetil-xanteno. Las condiciones y los rendimientos exactas/os se exponen en la Tabla 1.

#### Ejemplo 10:

- 50 Como en el Ejemplo 1 se hacen reaccionar 198 g de ácido fosfínico, 365 g de tetrahidrofurano, 198 g de agua, 84 g de etileno, 1,4 mg de tris(dibencilidenacetona)dipaladio y 1,9 mg de 4,5-bis(difenil-fosfino)-9,9-dimetil-xanteno. Las condiciones y los rendimientos exactas/os se exponen en la Tabla 1.

## Ejemplo 11:

Como en el Ejemplo 1 se hacen reaccionar 19,8 g de ácido fosfínico, 3,65 g de tetrahidrofurano, 1,98 g de agua, 84 g de etileno, 0,014 mg de tris(dibencilidenacetona)dipaladio y 0,014 mg de 4,5-bis(difenil-fosfino)-9,9-dimetil-xanteno. Las condiciones y los rendimientos exactas/os se exponen en la Tabla 1.

## 5 Ejemplo 12:

Como en el Ejemplo 1 se hacen reaccionar 198 g de ácido fosfínico, 365 g de tetrahidrofurano, 198 g de agua, 84 g de etileno, 1,4 mg de tris(dibencilidenacetona)dipaladio y 1,9 mg de 4,5-bis(difenil-fosfino)-9,9-dimetil-xanteno. Las condiciones y los rendimientos exactas/os se exponen en la Tabla 1.

## Ejemplo 13:

10 Como en el Ejemplo 1 se hacen reaccionar 198 g de ácido fosfínico, 365 g de tetrahidrofurano, 198 g de agua, 84 g de etileno, 1,4 mg de tris(dibencilidenacetona)dipaladio y 1,9 mg de 4,5-bis(difenil-fosfino)-9,9-dimetil-xanteno. Las condiciones y los rendimientos exactas/os se exponen en la Tabla 1.

## Ejemplo 14:

15 Como en el Ejemplo 1 se hacen reaccionar 198 g de ácido fosfínico, 365 g de tetrahidrofurano, 198 g de agua, 84 g de etileno, 1,4 mg de tris(dibencilidenacetona)dipaladio y 1,9 mg de 4,5-bis(difenil-fosfino)-9,9-dimetil-xanteno. Las condiciones y los rendimientos exactas/os se exponen en la Tabla 1.

## Ejemplo 15:

20 Como en el Ejemplo 1 se hacen reaccionar 198 g de ácido fosfínico, 563 g de agua, 84 g de etileno, 0,6 mg de paladio(II), 6,8 mg de la sal de trisodio de tris(3-sulfonil)fosfina. Las condiciones y los rendimientos exactas/os se exponen en la Tabla 1.

## Ejemplo 16:

Como en el Ejemplo 1 se hacen reaccionar 198 g de ácido fosfínico, 563 g de ácido acético, 84 g de etileno, 1,4 mg de tris(dibencilidenacetona)dipaladio y 1,9 mg de 4,5-bis(difenil-fosfino)-9,9-dimetil-xanteno. Las condiciones y los rendimientos exactas/os se exponen en la Tabla 1.

## 25 Ejemplo 17:

Como en el Ejemplo 1 se hacen reaccionar 198 g de ácido fosfínico, 365 g de tolueno, 198 g de agua, 84 g de etileno, 1,4 mg de tris(dibencilidenacetona)dipaladio y 1,9 mg de 4,5-bis(difenil-fosfino)-9,9-dimetil-xanteno. Las condiciones y los rendimientos exactas/os se exponen en la Tabla 1.

## Ejemplo 18:

30 Como en el Ejemplo 1 se hacen reaccionar 198 g de ácido fosfínico, 563 g de butanol, 84 g de etileno, 1,4 mg de tris(dibencilidenacetona)dipaladio y 1,9 mg de 4,5-bis(difenil-fosfino)-9,9-dimetil-xanteno. Las condiciones y los rendimientos exactas/os se exponen en la Tabla 1.

## Ejemplo 19:

35 Como en el Ejemplo 1 se hacen reaccionar 198 g de ácido fosfínico, 84 g de etileno, 1,4 mg de tris(dibencilidenacetona)dipaladio y 1,9 mg de 4,5-bis(difenil-fosfino)-9,9-dimetil-xanteno. Las condiciones y los rendimientos exactas/os se exponen en la Tabla 1.

## Ejemplo 20:

40 Como en el Ejemplo 1 se hacen reaccionar 198 g de ácido fosfínico, 365 g de tetrahidrofurano, 198 g de agua, 252 g de hexeno, 1,4 mg de tris(dibencilidenacetona)dipaladio y 1,9 mg de 4,5-bis(difenil-fosfino)-9,9-dimetil-xanteno. Las condiciones y los rendimientos exactas/os se exponen en la Tabla 1.

## Ejemplo 21:

Como en el Ejemplo 1 se hacen reaccionar 198 g de ácido fosfínico, 365 g de tetrahidrofurano, 198 g de agua, 312 g de estireno, 1,4 mg de tris(dibencilidenacetona)dipaladio y 1,9 mg de 4,5-bis(difenil-fosfino)-9,9-dimetil-xanteno. Las condiciones y los rendimientos exactas/os se exponen en la Tabla 1.

## 45 Ejemplo 22:

Como en el Ejemplo 3 se hacen reaccionar 198 g de ácido fosfínico, 365 g de tetrahidrofurano, 198 g de agua, 81 g de butadieno, 1,4 mg de tris(dibencilidenacetona)dipaladio y 1,9 mg de 4,5-bis(difenil-fosfino)-9,9-dimetil-xanteno. Las condiciones y los rendimientos exactas/os se exponen en la Tabla 1.

## Ejemplo 23:

50 Como en el Ejemplo 1 se hacen reaccionar 198 g de ácido fosfínico, 365 g de tetrahidrofurano, 198 g de agua, 216 g de ácido acrílico, 1,4 mg de tris(dibencilidenacetona)dipaladio y 1,9 mg de 4,5-bis(difenil-fosfino)-9,9-dimetil-xanteno. Las condiciones y los rendimientos exactas/os se exponen en la Tabla 1.

## Ejemplo 24:

Como en el Ejemplo 1 se hacen reaccionar 198 g de ácido fosfínico, 365 g de tetrahidrofurano, 198 g de agua, 258 g de acetato de vinilo, 1,4 mg de tris(dibencilidenacetona)dipaladio y 1,9 mg de 4,5-bis(difenil-fosfino)-9,9-dimetil-xanteno. Las condiciones y los rendimientos exactas/os se exponen en la Tabla 1.

## 5 Ejemplo 25:

Como en el Ejemplo 1 se hacen reaccionar 198 g de ácido fosfínico, 365 g de tetrahidrofurano, 198 g de agua, 171 g de alilamina, 1,4 mg de tris(dibencilidenacetona)dipaladio y 1,9 mg de 4,5-bis(difenil-fosfino)-9,9-dimetil-xanteno. Las condiciones y los rendimientos exactas/os se exponen en la Tabla 1.

## Ejemplo 26:

10 Como en el Ejemplo 1 se hacen reaccionar 198 g de ácido fosfínico, 365 g de tetrahidrofurano, 198 g de agua, 84 g de etileno, 1,7 mg de bis(dibencilidenacetona)paladio y 1,2 mg de 1,3-bis(difenil-fosfino)-propano. Las condiciones y los rendimientos exactas/os se exponen en la Tabla 1.

## Ejemplo 27:

15 Como en el Ejemplo 1 se hacen reaccionar 198 g de ácido fosfínico, 365 g de tetrahidrofurano, 198 g de agua, 84 g de etileno, 3,5 mg de tetrakis(trifenil-fosfina)paladio y 1,7 mg de 4,6-bis(difenil-fosfina)fenoxazina. Las condiciones y los rendimientos exactas/os se exponen en la Tabla 1.

## Ejemplo 28:

20 Como en el Ejemplo 1 se hacen reaccionar 198 g de ácido fosfínico, 365 g de tetrahidrofurano, 198 g de agua, 84 g de etileno, 3,2 mg de paladio sobre carbón y 1,6 mg de trifenil-fosfina. Las condiciones y los rendimientos exactas/os se exponen en la Tabla 1.

## Ejemplo 29:

Como en el Ejemplo 1 se hacen reaccionar 198 g de ácido fosfínico, 365 g de tetrahidrofurano, 198 g de agua, 84 g de etileno, 0,6 mg de sulfato de paladio(II), 2,0 mg de trifenil-fosfina unida a un poliestireno. Las condiciones y los rendimientos exactas/os se exponen en la Tabla 1.

## 25 Ejemplo 30:

Como en el Ejemplo 1 se hacen reaccionar 198 g de ácido fosfínico, 365 g de tetrahidrofurano, 198 g de agua, 84 g de etileno, 0,7 mg de acetato de paladio(II), 2,1 mg de (oxi-2,1-fenil)-bis(difenil-fosfina). Las condiciones y los rendimientos exactas/os se exponen en la Tabla 1.

## Ejemplo 31:

30 Como en el Ejemplo 1 se hacen reaccionar 198 g de ácido fosfínico, 365 g de tetrahidrofurano, 198 g de agua, 84 g de etileno, 3,7 mg de tetrakis(trifenil-fosfina)platino y 2,1 mg de (R)-(+)-2,2'-bis(difenil-fosfino)-1,1'-binaftaleno. Las condiciones y los rendimientos exactas/os se exponen en la Tabla 1.

## Ejemplo 32:

35 Como en el Ejemplo 1 se hacen reaccionar 198 g de ácido fosfínico, 365 g de tetrahidrofurano, 198 g de agua, 84 g de etileno, 11,7 mg de platino sobre alúmina y 2,4 mg de 1,2-bis(difenil-fosfino)-etano. Las condiciones y los rendimientos exactas/os se exponen en la Tabla 1.

## Ejemplo 33:

40 Como en el Ejemplo 1 se hacen reaccionar 198 g de ácido fosfínico, 365 g de tetrahidrofurano, 198 g de agua, 84 g de etileno, 0,4 mg de dicloruro de níquel y 1,7 mg de 4,5-bis(difenil-fosfino)-9,9-dimetil-xanteno. Las condiciones y los rendimientos exactas/os se exponen en la Tabla 1.

## Ejemplo 34:

Como en el Ejemplo 1 se hacen reaccionar 198 g de ácido fosfínico, 365 g de tetrahidrofurano, 198 g de agua, 84 g de etileno, 3,3 mg de tetrakis(trifenil-fosfina)níquel y 1,7 mg de 1,1'-bis(difenil-fosfino)ferroceno. Las condiciones y los rendimientos exactas/os se exponen en la Tabla 1.

## 45 Ejemplo 35:

Como en el Ejemplo 1 se hacen reaccionar 198 g de ácido fosfínico, 563 g de ácido acético, 0,9 mg de tris(dibencilidenacetona)dipaladio y 1,2 mg de 4,5-bis(difenil-fosfino)-9,9-dimetil-xanteno. Las condiciones y los rendimientos exactas/os se exponen en la Tabla 1.

## Ejemplo 36:

50 Como en el Ejemplo 1 se hacen reaccionar 198 g de ácido fosfínico, 365 g de tetrahidrofurano, 198 g de agua, 84 g de etileno, 0,7 mg de tris(dibencilidenacetona)dipaladio y 0,9 mg de 4,5-bis(difenil-fosfino)-9,9-dimetil-xanteno. Las condiciones y los rendimientos exactas/os se exponen en la Tabla 1.

Ejemplo 37:

Como en el Ejemplo 1 se hacen reaccionar 198 g de ácido fosfinico, 365 g de tetrahidrofurano, 198 g de agua, 84 g de etileno, 1,1 mg de tris(dibencilidenacetona)dipaladio y 1,5 mg de 4,5-bis(difenil-fosfino)-9,9-dimetil-xanteno. Las condiciones y los rendimientos exactas/os se exponen en la Tabla 1.

Tabla 1:

Ejemplo	Fuente de P		Disolvente		Olefina		Metal de transición		Ligando		T	p	t	Orden de sucesión		LMP	O/P	Ú/P	L/P	Rendimiento	
	g	g	g	g	g	g	mg	mg	mg	°C	bar	h	LM-P-O-Ú-L					*10 <sup>6</sup>	*10 <sup>6</sup>	g	%
1 (Comp)	P1 198	LM1 6050	O1 56,0	Ú1 70,0	L1 95,0	80	2,5	6	1-1-2-3-3	30,6	0,7	50,9	54,7	132,5	47,0						
2	P1 198	LM1 563	O1 84,0	Ú1 1,4	L1 1,9	80	2,5	6	1-3-4-2-2	2,8	1,0	1,0	1,1	282,0	100,0						
3	P1 198	LM1 563	O1 84,0	Ú1 1,4	L1 1,9	20	2,5	6	1-3-4-2-2	2,8	1,0	1,0	1,1	191,8	68,0						
4	P1 198	LM1 563	O1 84,0	Ú1 1,4	L1 1,9	80	2,5	0,5	1-3-4-2-2	2,8	1,0	1,0	1,1	188,9	67,0						
5	P1 198	LM1 563	O1 84,0	Ú1 1,4	L1 1,9	80	2,5	12	1-3-4-2-2	2,8	1,0	1,0	1,1	265,1	94,0						
6	P1 198	LM1 11260	O1 84,0	Ú1 1,4	L1 1,9	80	2,5	6	1-3-4-2-2	20,0	1,0	1,0	1,1	256,6	91,0						
7	P1 198	LM1 563	O1 336,0	Ú1 1,4	L1 1,9	80	2,5	6	1-3-4-2-2	2,8	4,0	1,0	1,1	245,3	87,0						
8	P1 198	LM1 563	O1 21,0	Ú1 1,4	L1 1,9	80	2,5	6	1-3-4-2-2	2,8	0,25	1,0	1,1	67,7	24,0						
9	P1 198	LM1 5,63	O1 0,8	Ú1 13740,0	L1 19107,0	80	2,5	6	1-3-4-2-2	2,8	1,0	1000000,0	1100000,0	2,5	89,0						
10	P1 198	LM1 563	O1 84,0	Ú1 1374,0	L1 1910,7	80	2,5	6	1-3-4-2-2	2,8	1,0	1000,0	1100,0	262,3	93,0						
11	P1 198	LM1 563	O1 84,0	Ú1 0,0014	L1 0,0019	80	2,5	6	1-3-4-2-2	2,8	1,0	0,01	0,01	214,3	76,0						
12	P1 198	LM1 563	O1 84,0	Ú1 1,4	L1 6,9	80	2,5	6	1-3-4-2-2	2,8	1,0	1,0	4,0	256,6	91,0						
13	P1 198	LM1 563	O1 84,0	Ú1 1,4	L1 1,9	80	2,5	6	1-2-5-4-3	2,8	1,0	1,0	1,1	273,5	97,0						

Ejemplo	Fuente de P		Disolvente		Olefina		Metal de transición		Ligando		T	p	t	Orden de sucesión	LMP	O/P	Ú/P	L/P	Rendimiento	
		g		g		g		mg		mg	°C	bar	h	LM-P-O-Ü-L			*10 <sup>-6</sup>	*10 <sup>-6</sup>	g	%
14	P1	198	LM1	563	O1	84,0	Ü1	1,4	L1	1,9	80	2,5	6	2-5-4-3-1	2,8	1,0	1,0	1,1	270,7	96,0
15	P1	198	LM2	563	O1	84,0	U5	0,6	L9	6,8	200	16,0	6	1-3-4-2-2	2,8	1,0	1,0	4,0	236,9	84,0
16	P1	198	LM3	563	O1	84,0	Ü1	1,4	L1	1,9	80	2,5	6	1-3-4-2-2	2,8	1,0	1,0	1,1	270,7	96,0
17	P1	198	LM4	563	O1	84,0	Ü1	1,4	L1	1,9	80	2,5	6	1-3-4-2-2	2,8	1,0	1,0	1,1	273,5	97,0
18	P1	198	LM5	563	O1	84,0	Ü1	1,4	L1	1,9	80	2,5	6	1-3-4-2-2	2,8	1,0	1,0	1,1	279,2	99,0
19	P1	198	-	0	O1	84,0	Ü1	1,4	L1	1,9	80	2,5	6	1-3-4-2-2	0,0	1,0	1,0	1,1	262,3	93,0
20	P1	198	LM1	563	O2	252,0	Ü1	1,4	L1	1,9	80	1,0	6	1-3-4-2-2	2,8	1,0	1,0	1,1	418,5	93,0
21	P1	198	LM1	563	O3	312,0	Ü1	1,4	L1	1,9	80	1,0	6	1-3-4-2-2	2,8	1,0	1,0	1,1	510,0	100,0
22	P1	198	LM1	563	O4	81,0	Ü1	1,4	L1	1,9	80	2,5	6	1-3-4-2-2	2,8	0,5	1,0	1,1	273,4	98,0
23	P1	198	LM1	563	O5	216,0	Ü1	1,4	L1	1,9	80	1,0	6	1-3-4-2-2	2,8	1,0	1,0	1,1	327,1	79,0
24	P1	198	LM1	563	O6	258,0	Ü1	1,4	L1	1,9	80	1,0	6	1-3-4-2-2	2,8	1,0	1,0	1,1	387,6	85,0
25	P1	198	LM1	563	O7	171,0	Ü1	1,4	L1	1,9	80	1,0	6	1-3-4-2-2	2,8	1,0	1,0	1,1	321,0	87,0
26	P1	198	LM1	563	O1	84,0	Ü2	1,7	L5	1,2	80	2,5	6	1-3-4-2-2	2,8	1,0	1,0	1,0	282,0	100,0
27	P1	198	LM1	563	O1	84,0	Ü3	3,5	L3	1,7	80	2,5	6	1-3-4-2-2	2,8	1,0	1,0	1,0	276,4	98,0

Ejemplo	Fuente de P		Disolvente		Olefina		Metal de transición		Ligando		T °C	p bar	t h	Orden de sucesión	LMP	O/P	Ú/P *10 <sup>-6</sup>	L/P *10 <sup>-6</sup>	Rendimiento	
	g		g		g		mg		mg										g	%
28	P1	198	LM1	563	O1	84,0	Ü4	3,2	L8	1,6	80	2,5	6	1-3-4-2-2	2,8	1,0	1,0	2,0	251,0	89,0
29	P1	198	LM1	563	O1	84,0	Ü5	0,6	L10	2,0	80	2,5	6	1-3-4-2-2	2,8	1,0	1,0	2,0	259,4	92,0
30	P1	198	LM1	563	O1	84,0	Ü6	0,7	L2	2,1	80	2,5	6	1-3-4-2-2	2,8	1,0	1,0	1,3	267,9	95,0
31	P1	198	LM1	563	O1	84,0	Ü7	3,7	L7	2,1	80	2,5	6	1-3-4-2-2	2,8	1,0	1,0	1,1	172,0	61,0
32	P1	198	LM1	563	O1	84,0	Ü8	11,7	L6	2,4	80	2,5	6	1-3-4-2-2	2,8	1,0	1,0	2,0	152,3	54,0
33	P1	198	LM1	563	O1	84,0	Ü9	0,4	L1	1,7	80	2,5	6	1-3-4-2-2	2,8	1,0	1,0	1,0	245,3	87,0
34	P1	198	LM1	563	O1	84,0	Ü10	3,3	L4	1,7	80	2,5	6	1-3-4-2-2	2,8	1,0	1,0	1,0	265,1	94,0
35	P2	198	LM3	563	O1	84,0	Ü1	0,9	L1	1,2	80	2,5	6	1-3-4-2-2	2,8	1,0	1,0	1,1	245,3	98,0
36	P3	198	LM1	563	O1	84,0	Ü1	0,7	L1	0,9	80	2,5	6	1-3-4-2-2	2,8	1,0	1,0	1,1	189,0	99,0
37	P4	198	LM1	563	O1	84,0	Ü1	1,1	L1	1,5	80	2,5	6	1-3-4-2-2	2,8	1,0	1,0	1,1	310,1	97,0

Tabla 2:

Fuente de P		Disolvente LM		Olefina O		Metal de transición Ü		Ligando L	
P1	Ácido fosfínico	LM1	Mezcla de agua y tetrahidrofurano	O1	Etileno	Ü1	tris(dibencilidenacetona) dipaladio	L1	4,5-bis(difenil-fosfino)-9,9-dimetil-xanteno
P2	Sal de sodio de ácido fosfínico	LM2	Agua	O2	Hexeno	Ü2	bis(dibencilidenacetona) paladio	L2	Oxi-2,1-fenilen)-bis(difenil-fosfina)
P3	Éster butílico de ácido fosfínico	LM3	Ácido acético	O3	Estireno	Ü3	tetrakis (trifenil-fosfina)paladio	L3	4,6-bis(difenil-fosfino)-fenoxazina
P4	Sal de amonio de ácido fosfínico	LM4	Mezcla de agua y tolueno	O4	Butadieno	Ü4	Paladio sobre carbón	L4	1,1'-bis(difenil-fosfino)-ferroceno
		LM5	butanol	O5	Ácido acrílico	Ü5	Sulfato de paladio(II)	L5	1,3-bis(difenil-fosfino)-propano
				O6	Acetato de vinilo	Ü6	Acetato de paladio(II)	L6	1,2-bis(difenil-fosfino)-etano
				O7	Alilamina	Ü7	Tetrakis(trifenil-fosfina)platino	L7	(R)-(+)-2,2'-bis(difenil-fosfino)-1,1'-dinaftaleno
						Ü8	Platino sobre alúmina	L8	Trifenil-fosfina
						Ü9	Dicloruro de níquel	L9	Sal de trisodio de tris(3-sulfofenil)fosfina
						Ü10	Tetrakis(trifenil-fosfina)níquel	L10	Trifenil-fosfina unida a un poliestireno

Tabla 3:

Ejemplo	Producto
1 - 19; 26 - 34	Ácido etil-fosfonoso
20	Ácido 1-hexil-fosfonoso
21	Ácido 2-feniletíl-fosfonoso
22	Ácido 1,4-butano-difosfonoso
23	Ácido 3-carboxietil-fosfonoso
24	Ácido 2-acetatoetil-fosfonoso
25	Ácido 3-aminopropil-fosfonoso
35	Sal de sodio de ácido etil-fosfonoso
36	Éster butílico de ácido etil-fosfonoso
37	Sal de amonio de ácido etil-fosfonoso

## REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para la preparación de ácidos alquil-fosfonosos, y de sus sales y ésteres, caracterizado por que una fuente de ácido fosfínico se hace reaccionar con unas olefinas en presencia de un catalizador, correspondiendo las olefinas a la fórmula general (II)



10 en la que  $R^1$  hasta  $R^4$  son iguales o diferentes y representan hidrógeno, un grupo alquilo con 1 hasta 18 átomos de carbono y/o un grupo alquenoilo con 2 hasta 18 átomos de carbono y/o un grupo arilo con 8 hasta 18 átomos de carbono y/o unos grupos funcionales tales como grupos carbonilo, de aldehído, carboxi, hidroxilo, de ácido sulfónico, nitrilo, ciano y/o epoxi; o representan unos grupos amino primarios, secundarios y/o terciarios y/o unos grupos de ésteres o éteres, y tratándose en el caso del catalizador de unos metales de transición y/o de unos compuestos de metales de transición y/o de unos sistemas de catalizadores, que se componen de un metal de transición y/o de un compuesto de un metal de transición y de por lo menos un ligando, y tratándose en el caso de la fuente de ácido fosfínico del ácido fosfínico (ácido hipofosforoso  $H_3PO_2$ ), de una sal del ácido fosfínico, de un éster del ácido fosfínico o de unas mezclas de los/las mismos/as, y el producto insoluble se separa por filtración.

20 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que en el caso de la sal de ácido fosfínico se trata de sales de metales alcalinos, de sales de metales alcalino-térreos, de sales de los elementos de los grupos principales tercero y cuarto, de los grupos secundarios segundo, cuarto y octavo y del grupo de los lantanoides (del Sistema Periódico de los Elementos Químicos), de sales de amonio, y de sales de alquil- y/o aril-amonio primarias, secundarias terciarias y cuaternarias.

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que en el caso de las olefinas se trata de etileno, 1-propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, estireno, alilamina, alcohol alílico, éteres de los alcoholes alílico vinílico, ácido acrílico, ésteres de ácido acrílico, acetato de vinilo y/o 1,3-butadieno.

25 4. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que en el caso de los metales de transición y/o de los compuestos de metales de transición se trata de los de los grupos secundarios séptimo y octavo (del Sistema Periódico de los Elementos).

5. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado por que en el caso de los metales de transición y/o de los compuestos de los metales de transición se trata de rodio, níquel, paladio y/o platino.

30 6. Preparación de ácidos alquil-fosfonosos, y de sus sales y ésteres de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 5, y una subsiguiente utilización de estos productos

- como agentes aglutinantes,
- como agentes reticulantes o respectivamente aceleradores en el caso del endurecimiento de resinas epoxídicas, poliuretanos y resinas de poliésteres insaturados,
- 35 - como agentes fitoprotectores,
- como un aditivo para aceites minerales,
- como agentes protectores contra la corrosión,
- en usos de agentes de lavado y limpieza,
- en usos electrónicos.

40 7. Preparación de ácidos alquil-fosfonosos, y de sus sales y ésteres de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 5, y una subsiguiente utilización de estos productos como agentes ignífugantes para barnices transparentes y revestimientos intumescentes, como agentes ignífugantes para maderas y otros productos que contienen celulosa y/o para el apresto ininflamable de tejidos puros y mixtos de poliésteres y celulosa por impregnación.