

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 446 305**

51 Int. Cl.:

C07F 9/30 (2006.01)

C07F 9/48 (2006.01)

C08K 5/53 (2006.01)

C09K 21/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.10.2009 E 09736567 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2013 EP 2367835**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de ácidos dialquilfosfónicos, sus sales y ésteres monoalilfuncionalizados con compuestos alílicos y su uso**

30 Prioridad:

11.11.2008 DE 102008056691

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;
KRAUSE, WERNER y
SICKEN, MARTIN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 446 305 T3

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

DESCRIPCIÓN

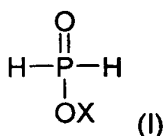
Procedimiento para la preparación de ácidos dialquilfosfínicos, sus sales y ésteres mono-alilfuncionalizados con compuestos alílicos y su uso

5 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de ácidos dialquilfosfínicos, sus sales y ésteres mono-alilfuncionalizados con compuestos alílicos y a su uso.

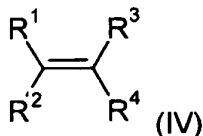
10 En J. Org. Chem., tomo 73, N° 6 del 15.02.2008, en las páginas 2292 – 2301, se describe la reacción de componentes hipofosforosos con alenos, dienos y compuestos alílicos, discurrendo las reacciones en presencia de un catalizador con contenido en Pd y obteniéndose H-fosfinatos alquílicos.

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

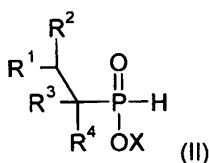
20 Este problema se resuelve mediante un procedimiento para la preparación de ácidos, ésteres y sales dialquilfosfínicos mono-alilfuncionalizados, caracterizado por que
a) una fuente de ácido fosfínico (I)



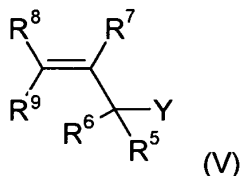
25 se hace reaccionar con olefinas (IV)



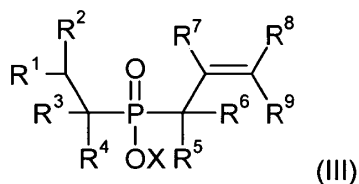
en presencia de un catalizador A para dar un ácido alquifosfonoso, su sal o éster (II)



30 b) el ácido alquifosfonoso, su sal o éster (II), así resultante, se hace reaccionar con compuestos alílicos de la fórmula (V)



en presencia de un catalizador B y de una base, para dar un derivado de ácido dialquilfosfínico mono-alilfuncionalizado (III)



o el ácido alquilfosfonoso, su sal o éster (II), obtenido según la etapa a), y/o el ácido dialquilfosfínico, su sal o éster (III) mono-alilfuncionalizado, obtenido según la etapa b), y/o la disolución de reacción de los mismos en cada caso resultante, se esterifica con un óxido de alquileo o un alcohol M-OH y/o M'-OH, y el éster de ácido alquilfosfonoso (II) y/o éster de ácido dialquilfosfínico (III) mono-alilfuncionalizado, en cada caso resultante, se somete a la ulterior etapa b) de reacción, en donde R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ son iguales o diferentes, e independientemente uno de otro, significan H, alquilo C₁-C₁₈, arilo C₆-C₁₈, aralquilo C₆-C₁₈, alquil C₆-C₁₈-arilo, en donde los grupos arilo C₆-C₁₈, aralquilo C₆-C₁₈ y alquil C₆-C₁₈-arilo pueden estar sustituidos con -C(O)CH₃, OH, CH₂OH, NH₂, NO₂, OCH₃, SH y/u OC(O)CH₃; o CN, CHO, OC(O)CH₂CN, CH(OH)C₂H₅, CH₂CH(OH)CH₃, 9-antraceno, 2-pirrolidona, (CH₂)_mOH, (CH₂)_mNH₂, (CH₂)_mNCS, (CH₂)_mNC(S)NH₂, (CH₂)_mSH, (CH₂)_mS-2-tiazolina, (CH₂)_mSiMe₃, C(O)R¹⁰, (CH₂)_mC(O)R¹⁰, CH=CH-R¹⁰ y/o CH=CH-C(O)R¹⁰, y en donde R¹⁰ representa alquilo C₁-C₈ o arilo C₆-C₁₈, y m significa un número entero de 0 a 10, y X representa H, alquilo C₁-C₁₈, arilo C₆-C₁₈, aralquilo C₆-C₁₈, alquil C₆-C₁₈-arilo, (CH₂)_kOH, CH₂-CHOH-CH₂OH, (CH₂)_kO(CH₂)_kH, (CH₂)_k-CH(OH)-(CH₂)_kH, (CH₂-CH₂O)_kH, (CH₂-C[CH₃]HO)_kH, (CH₂-C[CH₃]HO)_k(CH₂-CH₂O)_kH, (CH₂-CH₂O)_k(CH₂-C[CH₃]HO)H, (CH₂-CH₂O)_k-alquilo, (CH₂-C[CH₃]HO)_k-alquilo, (CH₂-C[CH₃]HO)_k(CH₂-CH₂O)_k-alquilo, (CH₂-CH₂O)_k(CH₂-C[CH₃]HO)O-alquilo, (CH₂)_k-CH=CH(CH₂)_kH, (CH₂)_kNH₂ y/o (CH₂)_kN[(CH₂)_kH]₂, en donde k significa un número entero de 0 a 100 y/o representa Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Zn, Ce, Bi, Sr, Mn, Cu, Ni, Li, Na, K, H y/o una base nitrogenada protonizada, y en el caso de los catalizadores A y B se trata de metales de transición y/o compuestos de metales de transición y/o sistemas de catalizadores que se componen de un metal de transición y/o de un compuesto de metal de transición y de al menos un ligando.

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

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

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

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

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

Preferiblemente, en el caso de los compuestos alílicos (V) se trata de 3-cloro-1-propeno, 3-cloro-2-metil-1-propeno, 3-cloro-1-fenil-1-propeno, 1-cloro-2-buteno, 1-cloro-3-metil-2-buteno, 3-bromo-1-propeno, 3-bromo-2-metil-1-propeno, 3-bromo-1-fenil-1-propeno, 1-bromo-2-buteno, 1-bromo-3-metil-2-buteno, acetato de alilo, acetato de 2-metilalilo.

Preferiblemente, en el caso de la base se trata de metales alcalinos y/o alcalinotérreos, hidruros y/o alcoholatos y/o hidróxidos de metales alcalinos y/o alcalinotérreos, aminas y/o diaminas y/o compuestos orgánicos de litio.

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

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

Preferiblemente, los sistemas de catalizadores A y B se forman en cada caso mediante reacción de un metal de transición y/o de un compuesto de metal de transición y de al menos un ligando.

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

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

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

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

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

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

40 Preferiblemente, en el caso de los compuestos diana, es decir de los ácidos dialquilfosfínicos mono-alilfuncionalizados a preparar se trata de ácido etilpropenilfosfínico, ácido propilpropenilfosfínico, ácido i-propilpropenilfosfínico, ácido butilpropenilfosfínico, ácido sec.-butilpropenilfosfínico, ácido i-butilpropenilfosfínico, ácido 2-feniletilpropenilfosfínico, ácido etil-(2-metil-propenil)fosfínico, ácido propil-(2-metil-propenil)fosfínico, ácido i-propil-(2-metil-propenil)fosfínico, ácido butil-(2-metil-propenil)fosfínico, ácido sec.-butil-(2-metil-propenil)fosfínico, ácido i-butil-(2-metil-propenil)fosfínico, ácido 2-feniletil-(2-metil-propenil)fosfínico, ácido etil-(2-butenil)fosfínico,
45 ácido propil-(2-butenil)fosfínico, ácido i-propil-(2-butenil)fosfínico, ácido butil-(2-butenil)fosfínico, ácido sec.-butil-(2-butenil)fosfínico, ácido i-butil-(2-butenil)fosfínico, ácido 2-feniletil-(2-butenil)fosfínico, ácido etil-(3-metil-2-butenil)fosfínico, ácido propil-(3-metil-2-butenil)fosfínico, ácido i-propil-(3-metil-2-butenil)fosfínico, ácido butil-(3-metil-2-butenil)fosfínico, ácido sec.-butil-(3-metil-2-butenil)fosfínico, ácido i-butil-(3-metil-2-butenil)fosfínico, ácido 2-feniletil-(3-metil-2-butenil)fosfínico, en el caso de los ésteres se trata de ésteres metílico, etílico; i-propílico; butílico; fenílico, 2-hidroxietílico, 2-hidroxipropílico, 3-hidroxipropílico, 4-hidroxibutílico y/o 2,3-dihidroxipropílico de los ácidos dialquilfosfínicos mono-alilfuncionalizados antes mencionados, y en el caso de las sales se trata de una sal de aluminio(III), calcio(II), magnesio(II), cerio(III), Ti(IV) y/o zinc(II) de los ácidos dialquilfosfínicos mono-alilfuncionalizados antes mencionados.

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

Preferiblemente, como fuente de los metales de transición y compuestos de metales de transición se utilizan sus

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

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

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

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

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

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

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

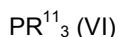
Fuentes adecuadas de las sales de metales y/o metales de transición las representan preferiblemente asimismo sus compuestos complejos. Compuestos complejos de las sales de metales y/o metales de transición se componen de las sales de metales o bien metales de transición y de uno o varios formadores de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

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

Fuentes adecuadas de metales de transición y compuestos de metales de transición son, por ejemplo paladio, platino, níquel, rodio; paladio, platino, níquel o rodio sobre alúmina, sobre sílice, sobre carbonato de bario, sobre sulfato de bario, sobre carbonato de calcio; sobre carbonato de estroncio, sobre carbono, sobre carbón activo;

5 aleación de platino-paladio-oro, aluminio-níquel, hierro-níquel, lantanoide-níquel, zirconio-níquel, platino-iridio, platino-rodio; níquel Raney®, óxido de níquel-zinc-hierro; cloruro, bromuro, yoduro, fluoruro, hidruro, óxido, peróxido, cianuro, sulfato, nitrato, fosfuro, boruro, óxido de paladio(II)-, níquel(II)-, platino(II)-, rodio-cromo, óxido de paladio(II)-, níquel(II)-, platino(II)-, rodio-cobalto, hidróxido de paladio(II)-, níquel(II)-, platino(II)-, rodio-carbonato, ciclohexanobutirato, hidróxido, molibdato, octanoato, oxalato, perclorato, ftalocianina de paladio(II), níquel(II), platino(II), rodio, 5,9,14,18,23,27,32,36-octabutoxi-2,3-naftalocianina de paladio(II), níquel(II), platino(II), rodio, sulfamato, perclorato, tiocianato, bis(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato), propionato, acetato, estearato, 2-etilhexanoato, acetilacetato, hexafluoroacetilacetato, tetrafluoroborato, tiosulfato, trifluoroacetato de paladio(II), níquel(II), platino(II), rodio, paladio(II)-, níquel(II)-, platino(II)-, rodio-sal tetrasódica del ácido ftalocianintetrasulfónico, -metilo, -ciclopentadienilo, -metilciclopentadienilo, -etilciclopentadienilo, -pentametilciclopentadienilo, -2,3,7,8,12,13,17,18-octaetil-21H,23H-porfina, -5,10,15,20-tetrafenil-21H,23H-porfina, -bis(5-[[4-(dimetilamino)fenil]imino]-8(5H)-quinolinona), -2,11,20,29-tetra-terc.-butil-2,3-naftalocianina, -2,9,16,23-tetrafenoxi-29H,31H-ftalocianina, -5,10,15,20-tetrakis(pentafluorofenil)-21H,23H-porfina y sus complejos de 1,4-bis(difenilfosfin)butano, 1,3-bis(difenilfosfno)propano, 2-(2'-di-terc.-butilfosfin)bifenilo, acetonitrilo, benzonitrilo, etilendiamina, cloroformo, 1,2-bis(fenilsulfinil)etano, 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazoliden(3-cloropiridilo), 2'-(dimetilamino)-2-bifenililo-, dinorbornilfosfina, 2-(dimetilamino-metil)ferroceno, alilo, bis(difenilfosfina)butano, (N-succinimidil)bis-(trifenilfosfina), dimetilfenilfosfina, metildifenilfosfina, 1,10-fenantrolina, 1,5-ciclooctadieno, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, trifenil-fosfina, tri-o-tolilfosfina, triciclohexilfosfina, tributilfosfina, trietilfosfina, 2,2'-bis(difenilfosfina)-1,1'-binaftilo, 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilideno, 1,3-bis(mesitil)imidazol-2-ilideno, 1,1'-bis(difenilfosfina)ferroceno, 1,2-bis(difenilfosfina)etano, N-metilimidazol, 2,2'-bipiridina, (biciclo[2.2.1]-hepta-2,5-dieno), bis(di-terc.-butil(4-dimetilaminofenil)fosfina), bis(isocianuro de terc.-butilo), 2-metoxietiléter, etilenglicoldimetiléter-, 1,2-dimetoxietano, bis(1,3-diamino-2-propanol), bis(N,N-dietiletildiamina), 1,2-diaminociclohexano, piridina, 2,2':6',2"-terpiridina, sulfuro de dietilo, etileno, amina; hexacloropaladato(IV) de potasio, sodio, amonio, tetracloropaladato(II) de potasio, sodio, amonio, dímero de bromo(tri-terc.-butilfosfina)paladio(I), dímero de cloruro de (2-metilalil)paladio(II), bis(dibencilidenacetona)paladio(0), tris(dibencilidenacetona)dipaladio(0), tetrakis(trifenilfosfina)paladio(0), tetrakis(triciclohexilfosfina)paladio(0), bis[1,2-bis(difenilfosfina)etano]-paladio(0), bis(3,5,3',5'-dimetoxidibencilidenacetona)paladio(0), bis(tri-terc.-butilfosfina)paladio(0), meso-tetrafeniltetrabenzoporfina-paladio, tetrakis(metildifenilfosfina)paladio(0), tris(3,3',3"-fosfinidin-tris(bencenosulfonato)paladio(0) sal nonasódica, 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-imidazol-2-ilideno(1,4-naftoquinona)paladio(0), 1,3-bis(2,6diisopropilfenil)-imidazol-2-ilideno(1,4-naftoquinona)paladio(0), y su complejo de cloroformo; dímero de cloruro de alilníquel(II), sulfato de amonio y níquel(II), bis(1,5-ciclooctadieno)níquel(0), bis(trifenilfosfina)dicarbonilníquel(0), tetrakis(trifenilfosfina)níquel(0), tetrakis(trifenilfosfina)níquel(0), hexafluoroniquelato de potasio(IV), tetracianoniquelato de potasio(II), paraperyodato de potasio y níquel(IV), tetrabromoniquelato de dilutio(II), tetracianoniquelato de potasio(II); cloruro, óxido, sulfuro de platino(IV), hexacloroplatinato de potasio, sodio, amonio(IV), tetracloroplatinato de potasio, amonio(II), tetracianoplatinato de potasio(II), trimetil(metilciclopentadienil)platino(IV), cis-diaminatetracloroplatinato(IV), tricloro(etilen)platino de potasio(II), hexahidroxiplatinato de sodio(IV), tetracloroplatinato(II) de tetraaminoplatinato(II), hexacloroplatinato de tetrabutilamonio(IV), etilenbis(trifenilfosfina)platino(0), platino(0)-1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildisiloxano, platino(0)-2,4,6,8-tetrametil-2,4,6,8-tetravinilciclotetrasiloxano, tetrakis(trifenil-fosfina)platino(0), platino-octaetilporfirina, ácido cloroplatínico, carboplatino; dímero de clorobis(etilen)rodio, hexarodiohexadecarbonilo, dímero de cloro(1,5-ciclooctadieno)rodio, dímero de cloro(norbornadien)-rodio, dímero de cloro(1,5-hexadien)rodio.

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



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

alquinilo C₂-C₂₀, carboxilato C₁-C₂₀, alcoxi C₁-C₂₀, alqueniil C₁-C₂₀-oxi, alquiniil C₁-C₂₀-oxi, alcoxi C₂-C₂₀-carbonilo, alquil C₁-C₂₀-tio, alquil C₁-C₂₀-sulfonilo, alquil C₁-C₂₀-sulfino, sililo y/o sus derivados, arilo, aril C₁-C₂₀-alquilo, alquil C₁-C₂₀-arilo, fenilo y/o bifenilo. Preferiblemente, todos los grupos R¹¹ son idénticos.

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

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



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

Cada uno de los grupos R¹¹ representa, independientemente uno de otro, los radicales descritos bajo la fórmula (VI). Preferiblemente, todos los grupos R¹¹ son idénticos.

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

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

Grupos Z sustituidos son -CH₂-, -CH₂-CH₂-, -CH₂-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-, -CH₂-C(C₂H₅)-CH₂-, -CH₂-Si(CH₃)₂-CH₂-, -CH₂-O-CH₂-, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(C₂H₅)-CH₂-, -CH₂-CH(n-Pr)-CH y -CH₂-CH(n-Bu)-CH₂-, radicales 1,2-fenilo, 1,2-ciclohexilo, 1,1'- ó 1,2-ferrocenilo no sustituidos o sustituidos, radicales 2,2'-(1,1'-bifenilo), 4,5-xanteno y/u oxidi-2,1-fenileno.

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

Además, los ligandos de las fórmulas (VI) y (VII) pueden estar unidos por los radicales R¹¹ y/o el grupo de puenteo puede estar unido a un polímero adecuado o a un sustrato inorgánico.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

50 Disolventes adecuados son agua, alcoholes tales como, p. ej., metanol, etanol, i-propanol, n-propanol, n-butanol, i-butanol, t-butanol, alcohol n-amílico, alcohol i-amílico, alcohol t-amílico, n-hexanol, n-octanol, i-octanol, n-tridecanol, alcohol bencílico, etc. Se prefieren, además, glicoles tales como, p. ej., etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, dietilenglicol, etc.; hidrocarburos alifáticos tales como pentano, hexano, heptano, octano y éter de petróleo, bencina de petróleo, queroseno, petróleo, aceite de parafina, etc.; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno, mesitileno, etilbenceno, dietilbenceno, etc.; hidrocarburos halogenados tales como cloruro de metileno, cloroformo, 1,2-dicloroetano, clorobenceno, tetracloruro de carbono, tetrabromoetileno, etc.; hidrocarburos alicíclicos tales como ciclopentano, ciclohexano y metilciclohexano, etc.; éteres tales como anisol (metilfeniléter), t-butilmetiléter, dibenciléter, dietiléter, dioxano, difeniléter, metilviniléter, tetrahidrofurano, triisopropiléter, etc.; glicoléteres tales como dietilenglicoldietiléter, dietilen-glicoldimetiléter (diglima), dietilenglicolmonobutiléter, dietilenglicolmono-metiléter, 1,2-dimetoxietano (DME monoglima), etilenglicolmonobutiléter, trietilenglicoldimetiléter (triglima), trietilenglicolmonometiléter, etc.; cetonas

tales como acetona, diisobutilcetona, metil-n-propilcetona; metiletilcetona, metil-i-butilcetona, etc; ésteres tales como formiato de metilo, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de n-propilo y acetato de n-butilo, etc.; ácidos carboxílicos tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, etc.; individualmente o en combinación entre sí.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

45 El coadyuvante 1 es preferiblemente agua y/o al menos un representante de la familia de los secuestrantes de metales (Metal Scavenger). Secuestrantes de metales preferidos son óxidos de metales tales como, por ejemplo, óxido de aluminio, dióxido de silicio, dióxido de titanio, dióxido de zirconio, óxido de zinc, óxido de níquel, óxido de vanadio, óxido de cromo, óxido de magnesio, Celite®, tierra de diatomeas; carbonatos de metales tales como, por ejemplo, carbonato de bario, carbonato de calcio, carbonato de estroncio, sulfatos de metales tales como, por ejemplo, sulfato de bario, sulfato de calcio, sulfato de estroncio; fosfatos de metales tales como, por ejemplo, fosfato de aluminio, fosfato de vanadio; carburos de metales tales como, por ejemplo, carburo de silicio; aluminatos de metales tales como, por ejemplo, aluminato de calcio; silicatos de metales tales como, por ejemplo, silicato de aluminio, gredas, zeolitas, bentonita, montmorillonita, hectorita; silicatos funcionalizados, geles de sílice funcionalizados tales como, por ejemplo, SiliaBond®, QuadraSil™; polisiloxanos funcionalizados tales como, por ejemplo, Deloxan®; nitruros de metales, carbono, carbón activo, mullita, bauxita, antimonita, scheelita, perovskita, hidrotalcita, heteropolianiones, celulosa funcionalizada y no funcionalizada, quitosano, queratina, heteropolianiones, intercambiadores de iones tales como, por ejemplo, Amberlite™, Amberjet™, Ambersep™, Dowex®, Lewatit®, ScavNet®; polímeros funcionalizados tales como, por ejemplo, Chelex®, QuadraPure™,

Smopex®, PolyOrgs®; fosfanos, óxidos de fosfano, fosfinatos, fosfonatos, fosfatos, aminas, sales de amonio, amidas tioamidas, ureas, tioureas, triazinas, imidazoles, pirazoles, piridinas, pirimidinas, pirazinas, tioles, tioéteres, tioésteres, alcoholes, alcóxidos, éteres, ésteres, ácidos carboxílicos, acetatos, acetales, péptidos, hetarenos, polietilenimina/dióxido de silicio y/o dendrímeros.

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

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

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

El coadyuvante 2 es preferiblemente el disolvente de acuerdo con la invención antes mencionado.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Óxidos de alquileo preferidos son óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, 1,2-epoxibutano, 1,2-epoxietilbenceno,

(2,3-epoxipropil)benceno, 2,3-epoxi-1-propanol y 3,4-epoxi-1-buteno.

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

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

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

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

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

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

Preferiblemente, la reacción tiene lugar en una relación molar de la fuente de ácido fosfínico (I) o bien ácido alquilfosfonoso (II) o bien ácido dialquilfosfínico (III) mono-alilfuncionalizado de 10.000:1 a 0,001:1, de manera particularmente preferida en una relación molar ácido fosfínico-disolvente de 1:50 a 1:1.

El catalizador B, tal como se emplea para la etapa b) del procedimiento para la reacción del ácido alquilfosfonoso, sus sales o ésteres (II) con un compuesto alílico (V) y una base para dar ácido dialquilfosfínico mono-alilfuncionalizado, sus sales y ésteres (III), puede ser preferiblemente el catalizador A.

Preferiblemente, en el caso de la base se trata de metales alcalinos y/o alcalinotérreos, hidruros y/o alcoholatos y/o hidróxidos de metales alcalinos y/o alcalinotérreos, aminas y/o diaminas y/o compuestos orgánicos de litio.

Compuestos de metales alcalinos y/o alcalinotérreos preferidos son litio, hidróxido de litio, hidruro de litio, metil-litio, butil-litio, t-butil-litio, diisopropilamido de litio, sodio, hidróxido de sodio, hidruro de sodio, borohidruro de sodio, metanolato de sodio, etanolato de sodio o butilato de sodio, hidróxido de potasio, metanolato de potasio, etanolato de potasio y/o butilato de potasio.

Aminas preferidas son amoníaco, monoaminas, diaminas.

Monoaminas preferidas son, por ejemplo, aminas de la fórmula R'-NH₂, en donde R' corresponde a alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado. Se prefieren metilamina, etilamina, propilamina, i-propilamina, butilamina, i-butilamina, pentilamina y 2-etilhexilamina, anilina.

Diaminas preferidas son, por ejemplo, aminas de la fórmula H₂N-R''-NH₂, en donde R'' corresponde a alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado. Se prefieren etilendiamina, propilendiamina, diaminobutano, pentametilendiamina y hexametilendiamina.

Bases preferidas son, además, los compuestos conocidos como esponjas de protones tales como, por ejemplo, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno, 1,1,3,3-tetrametilguanidina.

Preferiblemente, como compuestos alílicos se emplea 3-cloro-1-propeno, 3-cloro-2-metil-1-propeno, 3-cloro-1-fenil-1-propeno, 1-cloro-2-buteno, 1-cloro-3-metil-2-buteno, 3-bromo-1-propeno, 3-bromo-2-metil-1-propeno, 3-bromo-1-fenil-1-propeno, 1-bromo-2-buteno, 1-bromo-3-metil-2-buteno, acetato de alilo, acetato de 2-metilalilo.

Preferiblemente, la proporción de base, referido al compuesto alílico (V) empleado, es de 0,01 a 110% en moles.

Preferiblemente, la reacción tiene lugar a temperaturas de 20 a 120°C y, de manera particularmente preferida, de 30 a 80°C.

Preferiblemente, el tiempo de reacción asciende a 0,1 a 20 horas.

Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo bajo la propia presión de vapor del compuesto (V) alílico y/o del disolvente.

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

Preferiblemente, la reacción tiene lugar a una presión parcial del compuesto alílico (V) de 0,01 - 100 bar, de manera particularmente preferida a 0,1 - 10 bar.

10 Preferiblemente, la relación de compuesto alílico (V) al ácido alquifosfonoso (II) es de 2:1 a 1:1, de manera particularmente preferida de 1,1:1 a 1:1.

15 Preferiblemente, la reacción tiene lugar en una relación molar de ácido alquifosfonoso-catalizador de 1:1 a 1:0,0000001, de manera particularmente preferida en una relación molar de ácido alquifosfonoso-catalizador de 1:0,25 a 1:0,000001.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

50 Preferiblemente, la reacción tiene lugar a un contenido en sólidos de las sales del ácido dialquilfosfínico (III) mono-aliilfuncionalizadas de 0,1 a 70% en peso, preferiblemente de 5 a 40% en peso. Preferiblemente, la reacción en la etapa c) del procedimiento tiene lugar a una temperatura de 20 a 250°C, de manera particularmente preferida a una temperatura de 80 a 120°C.

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

Preferiblemente, la reacción en la etapa d) del procedimiento tiene lugar durante un tiempo de reacción de $1 \cdot 10^{-7}$ a $1 \cdot 10^2$ h.

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

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

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

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

Se prefiere la reacción en la etapa c) del procedimiento en un sistema de disolventes dado modificado. Preferiblemente, el sistema de disolventes se modifica mediante la adición de componentes ácidos, inductores de disolución, inhibidores de la formación de espuma, etc.

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

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

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

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

- 35 De manera particularmente preferida, los cuerpos, películas, hilos y fibras moldeados contienen 5 a 30% en peso de los ácido/ésteres/sales dialquilfosfínicos mono-hidroxifuncionalizados preparados según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, 5 a 90% en peso de polímero o mezclas de los mismos, 5 a 40% en peso de aditivos y 5 a 40% en peso de carga, ascendiendo la suma de los componentes siempre a 100% en peso.

- 40 Se prefiere un ignífugo que contiene 0,1 a 90% en peso de los ácidos, ésteres y sales del ácido dialquilfosfínico (III) mono-alilfuncionalizado y 0,1 a 50% en peso de otros aditivos.

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

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

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

Preferiblemente, en la preparación de polímeros pueden añadirse, junto a los catalizadores habituales, también

aditivos habituales (agentes reticulantes, agentes de mateado y de estabilización, agentes nucleantes, colorantes y materiales de carga, etc.).

5 Las masas de moldeo de poliéster ignifugadas, preparadas de acuerdo con la invención, se emplean preferiblemente en cuerpos moldeados de polímeros.

Cuerpos moldeados de polímeros preferidos son hilos, fibras, láminas y cuerpos moldeados.

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

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

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

25 Poliolefinas preferidas son, por ejemplo, polímeros de mono- y di-olefinas (p. ej., etileno, propileno, iso-butileno, buteno, 4-metilpenteno, isopreno, butadieno, estireno) tales como, p. ej., polipropileno, poliisobutileno, polibut-1-eno, poli-4-metilpent-1-eno, poliestireno, poli-(p-metilestireno) y/o poli-(alfa-metilestireno), poliisopreno o polibutadieno y polietileno (eventualmente reticulado) tal como, p. ej., polietileno de alta densidad (HDPE – siglas en inglés), polietileno de alta densidad y alto peso molecular (HDPE-HMW – siglas en inglés), polietileno de alta densidad y ultra-alto peso molecular (HDPE-UHMW – siglas en inglés), polietileno de densidad media (HMDPE – siglas en inglés), polietileno de baja densidad (LDPE – siglas en inglés), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE – siglas en inglés), polietileno de muy baja densidad (VLDPE – siglas en inglés), polietileno ramificado de baja densidad (BLDPE – siglas en inglés), también polímeros de cicloolefinas tales como, p. ej., de ciclopenteno o norborneno.

30 Las poliolefinas antes mencionadas, en particular polietilenos y polipropilenos, se preparan según el estado conocido de la técnica, por ejemplo mediante polimerización en los radicales (normalmente a presión elevada y temperaturas elevadas) o polimerización catalítica mediante catalizadores de metales de transición.

35 Polímeros preferidos son, además, mezclas (combinaciones) de las poliolefinas arriba indicadas tales como, p. ej., polipropileno con poliisobutileno, polietileno con poliisobutileno, polipropileno con polietileno (p. ej., PP/HDPE/LDPE) y mezclas de diferentes tipos de polietileno (p. ej. LDPE/HDPE).

40 Polímeros preferidos son, además copolímeros de mono- y di-olefinas entre sí y de mono- y diolefinas con otros monómeros vinílicos tales como, p. ej., copolímeros de etileno-propileno; LLDPE, VLDPE y mezclas de los mismos con LDPE; copolímeros de propileno-but-1-eno, copolímeros de propileno-iso-butileno, copolímeros de etileno-but-1-eno, copolímeros de etileno-hexeno, copolímeros de etileno-metilpenteno, copolímeros de etileno-hepteno, copolímeros de etileno-octeno, copolímeros de propileno-butadieno, copolímeros de iso-butileno-isopreno, copolímeros de etileno-acrilato de alquilo, copolímeros de etileno-metacrilato de alquilo, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, copolímeros de estireno o alfa-metilestireno von dienos o derivados de acrílo tales como, p. ej., estireno-butadieno, estireno-acrilonitrilo, estireno-metacrilato de alquilo, estireno-butadieno-acrilato y metacrilato de alquilo, estireno-anhídrido del ácido maleico, estireno-acrilonitrilo-acrilato de metilo; mezclas de elevada tenacidad al impacto a base de copolímeros de estireno y otro polímero tal como, p. ej., un poliacrilato, un polímero de dieno o un terpolímero de etileno-propileno-dieno; así como copolímeros de bloques del estireno tales como, p. ej., estireno-butadieno-estireno, estireno-isopreno-estireno, estireno-etileno/butileno-estireno o estireno-etileno/propileno-estireno, también copolímeros de injerto de estireno o alfa-metilestireno tales como, p. ej., estireno sobre polibutadieno, estireno sobre copolímeros de polibutadieno-estireno o de polibutadieno-acrilonitrilo, estireno y acrilonitrilo (o bien metacrilonitrilo) sobre polibutadieno; estireno, acrilonitrilo y metacrilato de metilo sobre polibutadieno; estireno y anhídrido del ácido maleico sobre polibutadieno; estireno, acrilonitrilo y anhídrido del ácido maleico o imida del ácido maleico sobre polibutadieno; estireno e imida del ácido maleico sobre polibutadieno, estireno y acrilatos de alquilo sobre polibutadieno, estireno y acrilonitrilo

sobre terpolímeros de etileno- propileno-dieno, estireno y acrilonitrilo sobre poli(acrilatos de alquilo) o poli(acrilatos de metilo),

estireno y acrilonitrilo sobre copolímeros de acrilato-butadieno, así como sus mezclas tales como son conocidas, p. ej., como los así denominados polímeros ABS, MBS, ASA o AES; también sus copolímeros con monóxido de carbono o copolímeros de etileno-ácido acrílico y sus sales (ionómeros) y también terpolímeros de etileno con propileno y un dieno tales como, p. ej., hexadieno, dicitropentadieno o etilidennorbornenos; y mezclas de copolímeros de este tipo entre sí y/o de los polímeros antes mencionados, p. ej., copolímero de polipropileno-etileno-propileno, copolímero de LDPE-etileno-acetato de vinilo, copolímero de LDPE-etileno-ácido acrílico, copolímero de LLDPE-etileno-acetato de vinilo, copolímero de LLDPE-etileno-ácido acrílico y copolímeros de polialquileno-monóxido de carbono alternantes o estadísticos de los mismos con otros polímeros tales como, por ejemplo, poliamidas.

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

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

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

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

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

Además, la invención se refiere a masas de moldeo polímeras, así como a cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras polímeros que contienen las sales dialquifosfínicas (III) mono-alilfuncionalizadas, preparadas de acuerdo con la invención, de los metales Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce o Fe.

En particular, la invención se refiere al uso de las sales de ácidos dialquifosfínicos mono-alilfuncionalizadas preparadas de acuerdo con la invención como ignífugos para polímeros termoplásticos tales como poliésteres, poliestireno o poliamida, y para polímeros duroplásticos tales como resinas de poliéster insaturadas, resinas epoxídicas, poliuretanos o acrilatos.

En particular, la invención se refiere al uso de las sales de ácidos dialquifosfínicos mono-alilfuncionalizadas preparadas de acuerdo con la invención como etapa intermedia para la producción de ignífugos para polímeros termoplásticos tales como poliésteres, poliestireno o poliamida, y para polímeros duroplásticos tales como resinas de poliéster insaturadas, resinas epoxídicas, poliuretanos o acrilatos.

La invención se explica mediante los siguientes Ejemplos.
Preparación, elaboración y examen de masas de moldeo polímeras ignifugadas y cuerpos moldeados polímeros ignifugados

Los componentes ignífugos se mezclan con el granulado polímero y eventualmente aditivos y se incorporan en una

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

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

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

Según UL 94, resultan las siguientes clases de fuego:

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

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

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

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

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

30

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

35 Productos químicos empleados y abreviaturas

Agua VE	agua totalmente desalada
AIBN	azo-bis-(isobutironitrilo), (razón social WAKO Chemicals GmbH)
40 THF	tetrahidrofurano
WakoV65	2,2'-azobis(2,4-dimetil-valeronitrilo), (razón social WAKO Chemicals GmbH)
Deloxan [®] THP II	secuestrante de metales (razón social Evonik Industries AG)
Palatal [®] A 400-01	resina de poliéster insaturada (razón social BASF)
Butanox M 50	peróxido de metiletilcetona (razón social Akzo Chemie GmbH)
45 NL-49 P	acelerador de cobalto (razón social Akzo Chemie GmbH)

Ejemplo 1

50 A la temperatura ambiente se disponen 188 g de agua en un matraz de tres bocas con agitador y refrigerador intenso y se desgasifica bajo agitación y paso de nitrógeno. Después se añaden, bajo nitrógeno, 0,2 mg de sulfato de paladio(II) y 2,3 mg de sal trisódica de tris(3-sulfo-fenil)fosfina y se agita, y luego se añaden 66 g de ácido fosfínico en 66 g de agua. La disolución de reacción se transfiere a un reactor Büchi de 2 l y con agitación y bajo presión se carga con etileno, y la mezcla de reacción se calienta hasta 80°C. Después de una absorción de etileno de 28 g, se enfría y se evacúa el etileno libre. La mezcla de reacción se libera de disolvente en el evaporador rotatorio. El residuo se mezcla con 100 g de agua VE y se agita a la temperatura ambiente bajo una atmósfera de nitrógeno, después se filtra, y el filtrado se extrae con tolueno, luego se libera de disolvente en el evaporador rotatorio y se recoge el ácido etilfosfonoso obtenido. Rendimiento: 92 g (98% del teórico) de ácido etilfosfonoso.

Ejemplo 2

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

10 Ejemplo 3

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

15 Ejemplo 4

20 En un matraz de cinco bocas de 500 ml con tubo de introducción de gas, termómetro, agitador intenso y refrigerador de reflujo con combustión de gas, se disponen 94 g (1 mol) de ácido etilfosfonoso (preparado como en el Ejemplo 1). A la temperatura ambiente se introduce óxido de etileno. Bajo enfriamiento se ajusta una temperatura de reacción de 70°C y se continúa haciendo reaccionar todavía durante una hora a 80°C. La absorción de óxido de etileno asciende a 65,7 g. El índice de acidez del producto es menor que 1 mg de KOH/g. Se obtienen 25 129 g (94% del teórico) de (éster 2-hidroxietílico del ácido etilfosfonoso) en forma de un producto incoloro y transparente como el agua.

Ejemplo 5

30 A la temperatura ambiente se disponen en un matraz de tres bocas con agitador y refrigerador intenso 400 g de etanol y bajo agitación y paso de nitrógeno se desgasifica, Luego se añaden bajo nitrógeno 1,35 g (6 mmol) de acetato de paladio y 4,72 g (18 mmol) de trifenilfosfina y se agita, y luego se añaden 30 g (0,2 mol) de éster butílico del ácido etilfosfonoso (preparado como en el Ejemplo 2) y 26,3 g (0,26 mol) de trietilamina, y la mezcla de reacción se calienta hasta 80°C. Seguidamente se añaden gota a gota 26,0 g (0,26 mol) de acetato de alilo. 35 Después de un tiempo de reacción de 5 horas, la disolución de reacción se añade para la purificación sobre una columna cargada con Deloxan® THP II y el disolvente se separa en vacío. El producto (éster butílico del ácido etilpropenilfosfínico) se purifica mediante cromatografía en columna. Se obtienen 21,3 g (56% del teórico) de éster butílico del ácido etilpropenilfosfínico en forma de un aceite incoloro.

40 Ejemplo 6

A la temperatura ambiente se disponen en un matraz de tres bocas con agitador y refrigerador intenso 400 g de tolueno y bajo agitación y paso de nitrógeno se desgasifica, Luego se añaden bajo nitrógeno 30 g (0,2 mol) de éster butílico del ácido etilfosfonoso (preparado como en el Ejemplo 2) y 36,5 g (0,24 mol) de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-eno, y se añaden gota a gota 29,0 g (0,24 mol) de bromuro de alilo. Después de un tiempo de reacción de 5 horas, la disolución de reacción se añade para la purificación sobre una columna cargada con Deloxan® THP II y el disolvente se separa en vacío. El producto (éster butílico del ácido etilpropenilfosfínico) se purifica mediante cromatografía en columna. Se obtienen 4,9 g (13% del teórico) de éster butílico del ácido etilpropenilfosfínico en forma de un aceite incoloro.

50 Ejemplo 7

A la temperatura ambiente se disponen en un matraz de tres bocas con agitador y refrigerador intenso 400 g de tolueno y bajo agitación y paso de nitrógeno se desgasifica, Luego se añaden bajo nitrógeno 3,27 g (5 mmol) de dicloruro de bis(trifenilfosfina)níquel y 30 g (0,2 mol) de éster butílico del ácido etilfosfonoso (preparado como en el Ejemplo 3) y 36,5 g (0,24 mol) de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-eno, y se añaden gota a gota 29,0 g (0,24 mol) de bromuro de alilo. Después de un tiempo de reacción de 5 horas, la disolución de reacción se añade para la purificación sobre una columna cargada con Deloxan® THP II y el disolvente se separa en vacío. El producto (éster butílico del ácido etilpropenilfosfínico) se purifica mediante cromatografía en columna. Se obtienen 34,3 g (90% del

teórico) de éster butílico del ácido etilpropenilfosfínico en forma de un aceite incoloro.

Ejemplo 8

5 A la temperatura ambiente se disponen en un matraz de tres bocas con agitador y refrigerador intenso 400 g de etanol y bajo agitación y paso de nitrógeno se desgasifica, Luego se añaden bajo nitrógeno 30 g (0,2 mol) de éster butílico del ácido etilfosfonoso (preparado como en el Ejemplo 3) y primeramente se añaden gota a gota 14,5 g (0,25 mol) de etanolato de sodio en etanol y seguidamente 19,1 g (0,25 mol) de cloruro de alilo. Después de un tiempo de reacción de 5 horas, la disolución de reacción se añade para la purificación sobre una columna cargada con Deloxan® THP II y el disolvente se separa en vacío. El producto (éster butílico del ácido etilpropenilfosfínico) se purifica mediante cromatografía en columna. Se obtienen 9,9 g (26% del teórico) de éster butílico del ácido etilpropenilfosfínico en forma de un aceite incoloro.

Ejemplo 9

15 A la temperatura ambiente se disponen en un matraz de tres bocas con agitador y refrigerador intenso 400 g de etanol y bajo agitación y paso de nitrógeno se desgasifica, Luego se añaden bajo nitrógeno 3,27 g (5 mmol) de dicloruro de bis(trifenilfosfina)níquel y 30 g (0,2 mol) de éster butílico del ácido etilfosfonoso (preparado como en el Ejemplo 2) y primeramente se añaden gota a gota 14,5 g (0,25 mol) de etanolato de sodio en etanol y seguidamente 19,1 g (0,25 mol) de cloruro de alilo. Después de un tiempo de reacción de 5 horas, la disolución de reacción se añade para la purificación sobre una columna cargada con Deloxan® THP II y el disolvente se separa en vacío. El producto se purifica mediante cromatografía en columna. Se obtienen 25,1 g (66% del teórico) de éster butílico del ácido etilpropenilfosfínico en forma de un aceite incoloro.

Ejemplo 10

25 A la temperatura ambiente se disponen en un matraz de tres bocas con agitador y refrigerador intenso 400 g de tolueno y bajo agitación y paso de nitrógeno se desgasifica, Luego se añaden bajo nitrógeno 6,65 g (6 mmol) de tetrakis(trifenilfosfina)níquel y 30 g (0,2 mol) de éster butílico del ácido etilfosfonoso (preparado como en el Ejemplo 2) y 30,4 g (0,2 mol) de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-eno, y se añaden gota a gota 29,0 g (0,2 mol) de 1-cloro-3-metil-2-buteno. Después de un tiempo de reacción de 5 horas, la disolución de reacción se añade para la purificación sobre una columna cargada con Deloxan® THP II y el disolvente se separa en vacío. El producto se purifica mediante cromatografía en columna. Se obtienen 33,1 g (76% del teórico) de éster butílico del ácido etil(3-metil-2-butenil)-fosfínico en forma de un aceite incoloro.

35

Ejemplo 11

40 A 570 g (3,0 mol) de éster butílico del ácido etilpropenilfosfínico (preparado como en el Ejemplo 6) se añaden 248 g (4 mol) de etilenglicol y 0,4 g de titaniloxalato de potasio y se agita durante 2 h a 100°C. Mediante un lento vacío se separan por destilación porciones fácilmente volátiles. Se obtienen 506 g (98% del teórico) de éster 2-hidroxietílico del ácido etilpropenilfosfínico.

Ejemplo 12

45 En un sistema de aparatos con agitación se disponen 150 g de butanol, 65 g de agua, 150 g (3,75 mol) de hidróxido de sodio y 237,5 g (1,25 mol) de éster butílico del ácido etilpropenilfosfínico (preparado como en el Ejemplo 5). La mezcla se calienta bajo buena agitación hasta aprox. 80°C y se deja que reaccione a esta temperatura durante aproximadamente 8 horas. A continuación, se añadieron 250 ml de aguay el butanol se retiró por destilación de la mezcla de reacción. Después de la adición de otros 500 ml de agua, la mezcla se neutralizó mediante adición de aproximadamente 184 g (1,88 mol) de ácido sulfúrico concentrado. A continuación, el agua se separa por destilación en vacío. El residuo se recoge en tetrahidrofurano y se extrae. El disolvente se separa en vacío. Se obtienen 266 g (99% del teórico) de ácido etilpropenilfosfínico en forma de un aceite.

Ejemplo 13

55 804 g (6 mol) de ácido etilpropenilfosfínico (preparado como en el Ejemplo 12) se disuelven en 860 g de agua y se disponen en un matraz de cinco bocas de 5 l con termómetro, refrigerador de reflujo, agitador intenso y embudo de goteo, y se neutralizan con aprox. 480 g (6 mol) de disolución de hidróxido de sodio al 50%. A 85°C se añade una mezcla de 1291 g de una disolución acuosa al 46% de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14 H_2O$. A continuación, el sólido obtenido se

separa por filtración, se lava con agua caliente y se seca en vacío a 130°C. Rendimiento; 801 g (94% del teórico) de sal de aluminio(III) de ácido etilpropenilfosfínico en forma de una sal incolora.

Ejemplo 14

5 134 g (1 mol) de ácido etilpropenilfosfínico (preparado como en el Ejemplo 12) y 85 g de tetrabutolato de titanio se calientan en 500 ml de tolueno durante 40 horas bajo reflujo. El butanol que resulta en este caso se separa por destilación de vez en cuando con partes de tolueno. La disolución resultante se libera a continuación de disolvente. Se obtienen 133 g (92% del teórico) de sal de titanio de ácido etilpropenilfosfínico.

Ejemplo 15

15 Se mezclan 0,5 partes de NL-49 P y 55 partes de éster butílico del ácido etilpropenilfosfínico (preparado como en el Ejemplo 9) y, después de la homogeneización, se inicia el endurecimiento mediante la adición de 2 partes de Butanox-M50. Se obtiene un polímero con un contenido en fósforo de 15,6% en peso.

Ejemplo 16

20 Se mezclan 35 partes de estireno con 0,5 partes de NL-49 P, se añaden 55 partes de éster butílico del ácido etilvinilfosfínico (preparado como en el Ejemplo 7) y, después de la homogeneización, se inicia el endurecimiento mediante la adición de 2 partes de Butanox-M50. Se obtiene un copolímero con un contenido en fósforo de 9,7% en peso. El LOI asciende a 35, el del estireno no tratado a 19.

Ejemplo 17

25 Se mezclan 100 partes de resina de poliéster insaturada Palatal® A 400-01 con 0,5 partes de NL-49P, se añaden 55 partes de éster butílico del ácido etilpropenilfosfínico (preparado como en el Ejemplo 5) y, después de la homogeneización, se inicia el endurecimiento mediante la adición de 2 partes de Butanox-M50.
30 En una prensa caldeada se colocan sobre una lámina de separación Hostaphan® y un bastidor de acero dos capas de esterilla sinfín de vidrio textil con un peso por unidad de superficie de 450 g/m². A continuación, se reparte uniformemente aproximadamente la mitad de la resina. Después de la adición de otra esterilla de vidrio, se reparte la resina restante, el estratificado se cubre con una lámina de separación y a una temperatura de 50°C y durante una hora a una presión de compresión de 10 bar se produce una placa prensada de 4 mm de espesor.
35 Se obtiene un estratificado con un contenido en fósforo de 5,7% en peso. Se determinó una clasificación según UL-94 de V-0. El LOI ascendió a 34, el del estratificado no tratado a 21.

Ejemplo 18

40 Una mezcla de 50% en peso de poli(tereftalato de butileno), 20% en peso de sal de aluminio(III) de ácido etilpropenilfosfínico (preparada como en el Ejemplo 13) y 30% en peso de fibras de vidrio, se amasan en una extrusora de doble tornillo sinfín (tipo Leistritz LSM 30/34) a temperaturas de 230 a 260°C para formar una masa de moldeo polímera. El cordón de polímero homogeneizado se retiró, se enfrió en un baño de hielo y a continuación se granuló. Después del secado, las masas de moldeo se elaboran en una máquina de colada por inyección (tipo Aarburg Allrounder) a 240 hasta 270°C para formar cuerpos moldeados polímeros y se determina
45 una clasificación según UL-94 de V-0.

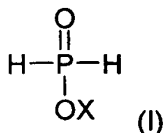
Ejemplo 19

50 Una mezcla de 53% en peso de poliamida 6.6, 30% en peso de fibras de vidrio, 17% en peso de sal de titanio de ácido etilpropenilfosfínico (preparada como en el Ejemplo 14) se amasan en una extrusora de doble tornillo sinfín (tipo Leistritz LSM 30/34) para formar masas de moldeo polímeras. El cordón de polímero homogeneizado se retiró, se enfrió en un baño de hielo y a continuación se granuló. Después del secado, las masas de moldeo se elaboran en una máquina de colada por inyección (tipo Aarburg Allrounder) a 260 hasta 290°C para formar
55 cuerpos moldeados polímeros y se determina una clasificación según UL-94 de V-0.

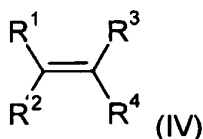
REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de ácidos, ésteres y sales dialquifosfínicos mono-alilfuncionalizados, caracterizado por que

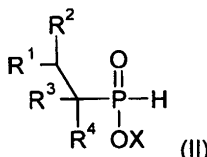
5 a) una fuente de ácido fosfínico (I)



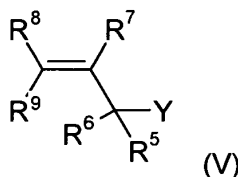
se hace reaccionar con olefinas (IV)



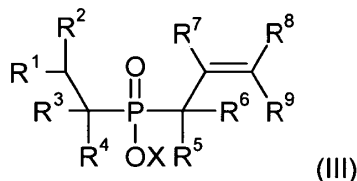
10 en presencia de un catalizador A para dar un ácido alquifosfonoso, su sal o éster (II)



b) el ácido alquifosfonoso, su sal o éster (II), así resultante, se hace reaccionar con compuestos alílicos de la fórmula (V)



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



20 el ácido alquifosfonoso, su sal o éster (II), obtenido según la etapa a), y/o el ácido dialquifosfínico, su sal o éster (III) mono-alilfuncionalizado, obtenido según la etapa b), y/o la disolución de reacción de los mismos en cada caso resultante, se esterifica con un óxido de alquileo o un alcohol M-OH y/o M'-OH, y el éster de ácido alquifosfonoso (II) y/o éster de ácido dialquifosfínico (III) mono-alilfuncionalizado, en cada caso resultante, se somete a la ulterior etapa b) de reacción, en donde R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ son iguales o diferentes, e independientemente uno de otro, significan H, alquilo C₁-C₁₈, arilo C₆-C₁₈, aralquilo C₆-C₁₈, alquil C₆-C₁₈-arilo, en donde los grupos arilo C₆-C₁₈, aralquilo C₆-C₁₈ y alquil C₆-C₁₈-arilo pueden estar sustituidos con -C(O)CH₃, OH, CH₂OH, NH₂, NO₂, OCH₃, SH y/u OC(O)CH₃; o CN, CHO, OC(O)CH₂CN, CH(OH)C₂H₅, CH₂CH(OH)CH₃, 9-antraceno, 2-pirrolidona, (CH₂)_mOH, (CH₂)_mNH₂, (CH₂)_mNCS, (CH₂)_mNC(S)NH₂, (CH₂)_mSH, (CH₂)_mS-2-tiazolina, (CH₂)_mC(O)R¹⁰, CH=CH-R¹⁰ y/o CH=CH-C(O)R¹⁰, y en donde R¹⁰ representa alquilo C₁-C₈ o arilo C₆-C₁₈, y m significa un número entero de 0 a 10, y X representa H, alquilo C₁-C₁₈, arilo C₆-C₁₈, aralquilo C₆-C₁₈, alquil C₆-C₁₈-arilo, (CH₂)_kOH, CH₂-CHOH-CH₂OH, (CH₂)_kO(CH₂)_kH, (CH₂)_k-CH(OH)-(CH₂)_kH, (CH₂-CH₂O)_kH, (CH₂-C[CH₃]HO)_kH, (CH₂-C[CH₃]HO)_k(CH₂-CH₂O)_kH, (CH₂-CH₂O)_k(CH₂-C[CH₃]HO)H, (CH₂-CH₂O)_k-alquilo, (CH₂-C[CH₃]HO)_k-alquilo, (CH₂-C[CH₃]HO)_k(CH₂-CH₂O)_k-alquilo, (CH₂-CH₂O)_k(CH₂-C[CH₃]HO)O-alquilo, (CH₂)_k-CH=CH(CH₂)_kH, (CH₂)_kNH₂ y/o (CH₂)_kN[(CH₂)_kH]₂, en donde k significa un número entero de 0 a 10 y/o representa Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Zn, Ce, Bi, Sr, Mn, Cu, Ni, Li, Na, K, H y/o una base nitrogenada protonizada, e Y representa halógeno o acetato, y en el caso de los catalizadores A y B se trata de metales de transición y/o compuestos de metales de transición y/o sistemas de

30

catalizadores que se componen de un metal de transición y/o de un compuesto de metal de transición y de al menos un ligando.

- 5 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el ácido dialquifosfínico, su sal o éster (III) mono-hidroxifuncionalizado, obtenido según la etapa b), se hace reaccionar a continuación en una etapa c) con compuestos de metales de Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Zn, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K y/o una base nitrogenada protonizada para dar las correspondientes sales del ácido dialquifosfínico (III) mono-hidroxifuncionalizadas de estos metales y/o de un compuesto nitrogenado.
- 10 3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 son iguales o diferentes y significan, independientemente uno de otro, H, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo y/o fenilo.
- 15 4. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que X significa H, Ca, Mg, Al, Zn, Ti, Fe, Ce, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo, fenilo, etilenglicol, propilglicol, butilglicol, pentilglicol, hexilglicol, alilo y/o glicerol.
- 20 5. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que en el caso de los metales de transición y/o compuestos de metales de transición se trata de aquellos de los séptimo y octavo grupos secundarios.
6. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que en el caso de los metales de transición y/o compuestos de metales de transición se trata de rodio, níquel, paladio, platino, rutenio.
- 25 7. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que en el caso de los compuestos alílicos se trata de 3-cloro-1-propeno, 3-cloro-2-metil-1-propeno, 3-cloro-1-fenil-1-propeno, 1-cloro-2-buteno, 1-cloro-3-metil-2-buteno, 3-bromo-1-propeno, 3-bromo-2-metil-1-propeno, 3-bromo-1-fenil-1-propeno, 1-bromo-2-buteno, 1-bromo-3-metil-2-buteno, acetato de alilo, acetato de 2-metilalilo.
- 30 8. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que en el caso de la base se trata de metales alcalinos y/o alcalinotérreos, hidruros y/o alcoholatos y/o hidróxidos de metales alcalinos y/o alcalinotérreos, aminas y/o diaminas y/o compuestos orgánicos de litio.
- 35 9. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que en el caso del alcohol de la fórmula general M-OH se trata de alcoholes orgánicos lineales o ramificados, saturados e insaturados, monovalentes, con una longitud de la cadena de carbonos de C_1 - C_{18} , y en el caso del alcohol de la fórmula general M'-OH se trata de alcoholes orgánicos lineales o ramificados, saturados e insaturados, polivalentes, con una longitud de la cadena de carbonos de C_1 - C_{18} .
- 40 10. Preparación de ácidos, sales y ésteres dialquifosfínicos mono-alilfuncionalizados según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, y subsiguiente uso de estos productos como producto intermedio para síntesis ulteriores, como aglutinantes, como reticulantes o bien aceleradores en el curado de resinas epoxídicas, poliuretanos y resinas de poliéster insaturadas, como estabilizadores de polímeros, como agentes fitoprotectores, como agentes secuestrantes, como aditivos de aceites minerales, como agentes anticorrosión, en aplicaciones de detergentes y
- 45 productos de limpieza y en aplicaciones electrónicas.
11. Preparación de ácidos, sales y ésteres dialquifosfínicos mono-alilfuncionalizados según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9 y subsiguiente uso de estos productos como ignífugos, en particular como ignífugos para esmaltes transparentes y revestimientos de intumescencia, como ignífugos para la madera y otros productos con contenido en celulosa, como ignífugo reactivo y/o no reactivo para polímeros, para la producción de masas de moldeo de polímeros ignifugadas, para la producción de cuerpos moldeados polímeros ignifugados y/o para el apresto anti-inflamable de poliésteres y tejidos puros y mixtos de celulosa mediante impregnación.
- 50