

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 446 666**

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: **15.12.2009 E 09795916 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2013 EP 2379573**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de ácidos etilen-dialquil-fosfínicos, o de sus ésteres y sales, mediante acetileno, y su utilización**

30 Prioridad:

18.12.2008 DE 102008063626

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

10.03.2014

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 2 446 666 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 etilen-dialquil-fosfínicos, o de sus ésteres y sales, mediante acetileno, y su utilización

5 El invento se refiere a un procedimiento para la preparación de ácidos etilen-dialquil-fosfínicos, o de sus ésteres y sales, mediante acetileno, y a su utilización.

10 Los ácidos etilen-dialquil-fosfínicos son conocidos fundamentalmente a partir del estado de la técnica. Así, el documento de solicitud de patente alemana DE-A-199 12 920 y el documento de solicitud de patente internacional WO-A-0 157 050 describen unos ácidos fosfínicos del tipo $H-P(O)(OX)-[CH_2CH_2-P(O)(OX)]_nH$ con X igual a H, un metal o un grupo alquilo y n mayor que 1. Estos ácidos fosfínicos son de carácter oligómero o polímero. Ellos se preparan mediante unos procedimientos que producen unos telómeros, los cuales, sin embargo, no permiten ningún acceso deliberado a ácidos fosfínicos con una longitud de cadena específica.

15 Los ácidos fosfínicos orgánicos, y sus sales y ésteres son conocidos como agentes fitoprotectores. Así, el documento de solicitud de patente europea EP 0 699 708 A1 describe unas masas de moldeo ignífugas de poliésteres, siendo aprestadas de modo ignífugo las masas de moldeo de poliésteres mediante la adición de unas sales de calcio o aluminio de ácidos fosfínicos o difosfínicos. Las sales antes mencionadas se obtienen por reacción de los correspondientes ácidos fosfínicos con hidróxido de calcio o de aluminio.

A causa de su alto contenido de fósforo y de su carácter bidentado, los ácidos difosfínicos se describen como agentes ignífugantes reactivos muy efectivos para poliésteres, p.ej. para usos textiles. Esto es válido en especial para el etilen-bis(ácido metil-fosfínico) especialmente en forma de su éster glicólico (documento DE 22 36 037 A1).

20 La preparación del etilen-bis(ácido metil-fosfínico) es técnicamente muy costosa y se efectúa por ejemplo mediante una reacción según Arbuzov del éster diisopropílico de ácido metil-fosfonoso preparado a partir del dicloruro de ácido metil-fosfonoso por reacción con unos alcoholes y con el bromuro de etileno [P. Mastalerz, Roczniki Chem 38 (1964), páginas 61-64] y un subsiguiente desdoblamiento del éster.

25 Los ácidos dialquil-fosfínicos son objeto de diversas disertaciones, así J.L. Montchamp en Journal of Organometallic Chemistry, tomo 690, n° 10, 16.05.2005, páginas 2.388 - 2.406 describe la síntesis de unos derivados de ácidos fosfínicos, partiendo de unos compuestos hipofosforosos. En este caso – de un modo catalizado por paladio - unas olefinas con por lo menos 8 átomos de C reaccionan por adición con el compuesto hipofosforoso en un sistema líquido.

30 De un modo similar, según S. Depréle y colaboradores, J. Am. Chem. Soc., tomo 124, n° 32, 01.01.2002, página 9.387, el ácido hipofosforoso en una forma acuosa se hace reaccionar con unas olefinas, que tienen por lo menos 8 átomos de C, o con unos alquinos, que tienen asimismo por lo menos 8 átomos de C, para dar los correspondientes compuestos de P, que contienen entonces asimismo por lo menos 8 átomos de C.

35 En Tetrahedron Lett., tomo 48, n° 33, 19.07.2007, páginas 5.755 – 5.759 (Bravo-Altamirano y colaboradores) se describe la preparación catalizada por paladio de unos ácidos fosfínicos, que contienen grupos alilo, en cuyo caso unos alquinos o respectivamente alquenos con más de 7 átomos de C se hacen reaccionar con ácido fosforoso.

40 La reacción de exclusivamente el ácido hipofosforoso en una forma líquida con unos compuestos de carbono, que tienen por lo menos 8 átomos de C, y que contienen un compuesto de $C = C$ ó $C \equiv C$, ha sido descrita por S. Depréle y colaboradores, en Org. Lett., tomo 6, n° 21, 01.01.2004, páginas 3.805 - 3.808. Se obtienen unos compuestos de P, que tienen un grupo alquilo con por lo menos 8 átomos de C.

45 P. Ribière y colaboradores, J. Org. Chem., tomo 70, n° 10, 01.01.2005, páginas 4.064 - 4.072 describen la hidrofosforilación catalizada por níquel de ácidos fosfínicos con diferentes olefinas, en particular con 1-octeno, así como la síntesis de unos alquenil-H-fosfinatos, que tienen un enlace $C = C$.

50 El documento DE 23 02 523 A1 describe la reacción de unos ésteres de ácidos alquil-fosfonosos con etino (acetileno) y el subsiguiente desdoblamiento del diéster resultante con HCl mediando formación de cloruros de alquilo. También los ésteres de ácidos alquil-fosfonosos que aquí se emplean son preparados a partir de los correspondientes dihalogenuros de ácidos fosfonosos.

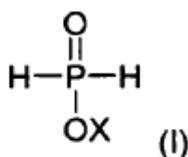
55 Los procedimientos antes mencionados tienen, entre otras, la desventaja de que ellos como última etapa prevén el desdoblamiento técnicamente difícil de los correspondientes ésteres y por consiguiente se pueden llevar a cabo solamente de una manera muy costosa. Además, se forman unos productos secundarios que contienen halógenos, los cuales, tal como en parte también los propios productos de partida antes mencionados, son tóxicos, autoinflamables y/o corrosivos, es decir altísimamente indeseados.

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

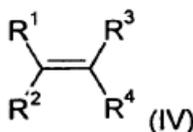
El problema planteado por esta misión es resuelto mediante un procedimiento para la preparación de ácidos etilen-dialquil-fosfínicos o de sus ésteres y sales, caracterizado por que

se hace reaccionar

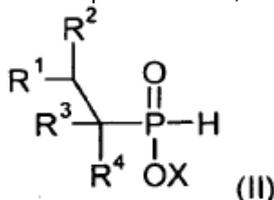
a) una fuente de ácido fosfínico (I)



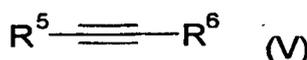
con unas olefinas (IV)



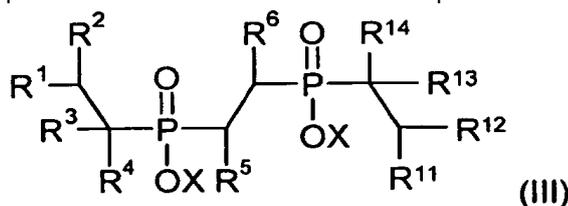
en presencia de un catalizador A para dar un ácido alquil-fosfonoso, o una/o de sus sales o ésteres (II)



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



en presencia de un catalizador B para dar el derivado de ácido etilen-dialquil-fosfínico (III)



el ácido alquil-fosfonoso, obtenido después de la etapa a), y/o el ácido alquilen-dialquil-fosfínico, o una de sus sales y ésteres (III), que se ha obtenido después de la etapa b), y/o la solución de reacción en cada caso resultante a partir de esto, se esterifica con un óxido de alquileo o con un alcohol M-OH y/o M'-OH, y el éster de ácido alquil-fosfonoso (II) y/o el éster de ácido etilen-dialquil-fosfínico (III) en cada caso resultante, se somete a la etapa de reacción b) ulterior, siendo los R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} iguales o diferentes y significando, independientemente unos de otros, H, alquilo de C_1 - C_{18} , arilo de C_6 - C_{18} , aralquilo de C_6 - C_{18} , alquil-arilo de C_6 - C_{18} , pudiendo los grupos arilo de C_6 - C_{18} , aralquilo de C_6 - C_{18} y alquil-arilo de C_6 - C_{18} estar sustituidos con SO_3X_2 , $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$, OH, CH_2OH , NH_2 , NO_2 , OCH_3 , SH y/o $\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$, o significando CN, CHO, $\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN}$, $\text{CH}(\text{OH})\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, 9-antraceno, 2-pirrolidona, $(\text{CH}_2)_m\text{OH}$, $(\text{CH}_2)_m\text{NH}_2$, $(\text{CH}_2)_m\text{NCS}$, $(\text{CH}_2)_m\text{NC}(\text{S})\text{NH}_2$, $(\text{CH}_2)_m\text{SH}$, $(\text{CH}_2)_m\text{S}$ -2-tiazolina, $(\text{CH}_2)_m\text{SiMe}_3$, $\text{C}(\text{O})\text{R}^7$, $\text{CH}=\text{CH}-\text{R}^7$, $\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{R}^7$ y representando R^7 alquilo de C_1 - C_8 o arilo de C_6 - C_{18} y significando m un número entero de 0 a 10, y representando X H, alquilo de C_1 - C_{18} , arilo de C_6 - C_{18} , aralquilo de C_6 - C_{18} , alquil-arilo de C_6 - C_{18} , $(\text{CH}_2)_k\text{OH}$, $\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$, $(\text{CH}_2)_k\text{O}(\text{CH}_2)_k\text{H}$, $(\text{CH}_2)_k-\text{CH}(\text{OH})-(\text{CH}_2)_k\text{H}$, $(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_k\text{H}$, $(\text{CH}_2-\text{C}[\text{CH}_3]\text{HO})_k\text{H}$, $(\text{CH}_2-\text{C}[\text{CH}_3]\text{HO})_k(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_k\text{H}$, $(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_k(\text{CH}_2-\text{C}[\text{CH}_3]\text{HO})_k\text{H}$, $(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_k$ -alquilo, $(\text{CH}_2-\text{C}[\text{CH}_3]\text{HO})_k$ -alquilo, $(\text{CH}_2-\text{C}[\text{CH}_3]\text{HO})_k(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_k$ -alquilo, $(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_k(\text{CH}_2-\text{C}[\text{CH}_3]\text{HO})_k$ -alquilo, $(\text{CH}_2)_k-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_k\text{H}$, $(\text{CH}_2)_k\text{NH}_2$ y/o $(\text{CH}_2)_k\text{N}[(\text{CH}_2)_k\text{H}]_2$, siendo k un número entero de 0 a 10, y/o representando X Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Zn, Ce, Bi, Sr, Mn, Cu, Ni, Li, Na, K, H y/o una base nitrogenada protonada, y tratándose en el caso del catalizador A de unos metales de transición y/o de unos compuestos de metales de

transición y/o de unos sistemas de catalizadores, que se componen de un metal de transición y/o de un compuesto de un metal de transición y de por lo menos un ligando, y tratándose en el caso del catalizador B de unos compuestos que forman peróxidos y/o de unos compuestos con peroxo y/o de unos compuestos azoicos.

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

10 De manera preferida, los R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} son iguales o diferentes y significan, independientemente unos de otros, H, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo y/o fenilo.

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

15 De manera preferida, en el caso de los metales de transición y/o de los compuestos de metales de transición se trata de los de los grupos secundarios séptimo y octavo (de la Tabla Periódica de los Elementos Químicos).

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

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

De manera preferida, en el caso de los compuestos acetilénicos (V) se trata de acetileno, metil-acetileno, 1-butino, 1-hexino, 2-hexino, 1-octino, 4-octino, 1-butin-4-ol, 2-butin-1-ol, 3-butin-1-ol, 5-hexin-1-ol, 1-octin-3-ol, 1-pentino, fenil-acetileno y/o trimetilsilil-acetileno.

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

35 El invento se refiere también a la preparación de ácidos etilen-dialquil-fosfínicos, o de sus ésteres y sales de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 9, y a la subsiguiente utilización de estos productos como un producto intermedio para síntesis ulteriores, como agentes aglutinantes, como agentes reticulantes o aceleradores al endurecer resinas epoxídicas, poliuretanos, resinas de poliésteres insaturados, como agentes estabilizadores de polímeros, como agentes fitoprotectores, como agentes secuestrantes, como un aditivo para aceites minerales, como agentes protectores contra la corrosión, en usos de agentes de lavado y limpieza y en usos electrónicos.

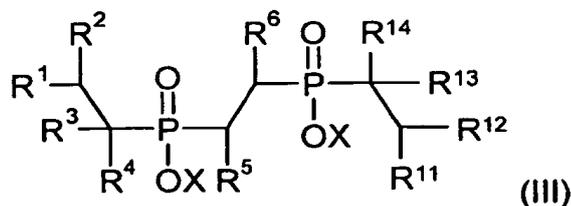
40 El invento se refiere asimismo a la preparación de ácidos etilen-dialquil-fosfínicos o de sus sales y ésteres (III) de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 9, y a la subsiguiente utilización de estos productos como agentes ignifugantes, en particular como agentes ignifugantes para barnices transparentes y revestimientos intumescentes, como agentes ignifugantes para maderas y otros productos que contienen celulosas, como agentes ignifugantes reactivos y/o no reactivos para polímeros, para la producción de masas de moldeo poliméricas ignifugadas, para la producción de cuerpos moldeados poliméricos— ignifugados y/o para el apresto ignifugante de tejidos puros y mixtos de poliésteres y celulosas, por impregnación.

45 El invento se refiere también a la preparación de ácidos etilen-dialquil-fosfínicos, o de sus ésteres y sales, preparados de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 9, y a la subsiguiente utilización de estos productos como agentes ignifugantes en el caso de la preparación o del endurecimiento de resinas epoxídicas, poliuretanos y resinas de poliésteres insaturados para usos electrónicos.

50 De manera preferida, las resinas epoxídicas, los poliuretanos y las resinas de poliésteres insaturados se presentan como cuerpos moldeados poliméricos.

De manera preferida, los cuerpos moldeados poliméricos contienen además unos agentes endurecedores, unos agentes estabilizadores de rayos UV (ultravioletas), unos agentes flexibilizadores y/u otros aditivos.

De manera preferida, los ácidos etilen-dialquil-fosfínicos corresponden a la fórmula (III)



en donde los $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}$ son iguales o diferentes e, independientemente unos de otros, significan H, o alquilo de C_1-C_{18} y X tiene el mismo significado que en la reivindicación 1.

- 5 De manera especialmente preferida, en el caso del ácido etilen-dialquil-fosfínico se trata del ácido etilen-dietil-fosfínico.

El invento se refiere también a una masa de moldeo polimérica termoplástica o termoestable (= duroplástica) ignifugada, que contiene de 0,5 a 45 % en peso de ácidos etilen-dialquil-fosfínicos, o de sus sales o ésteres (III) que se habían preparado de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, de 0,5 a 99 % en peso de un polímero termoplástico o termoestable o de unas mezclas de tales polímeros, de 0 a 55 % en peso de unos aditivos y de 0 a 55 % en peso de un material de carga o de materiales de refuerzo, siendo de 100 % en peso la suma de los componentes.

Finalmente, el invento se refiere además a unos cuerpos moldeados, unas películas, unos hilos y unas fibras de poliméricos termoplásticos o termoestables ignifugados, que contienen de 0,5 a 45 % en peso de ácidos etilen-dialquil-fosfínicos (III), que se habían preparado de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, de 0,5 a 99 % en peso de un polímero termoplástico o termoestable o de unas mezclas de tales polímeros, de 0 a 55 % en peso de unos aditivos y de 0 a 55 % en peso de un material de carga o de materiales de refuerzo, siendo de 100 % en peso la suma de los componentes.

De manera preferida m = es de 1 hasta 10 y k es = de 2 hasta 10.

- 20 De manera preferida, el sistema de catalizadores A se forma por reacción de un metal de transición y/o de un compuesto de un metal de transición y de por lo menos un ligando.

Todas las reacciones antes mencionadas se pueden realizar también de un modo escalonado; asimismo en las diferentes etapas de procedimiento se pueden también emplear las respectivas soluciones de reacción resultantes.

De manera preferida $R^{11} = R^1, R^{12} = R^2, R^{13} = R^3$ y $R^{14} = R^4$.

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

De manera preferida m significa de 1 hasta 10 y k significa de 2 hasta 10.

- 30 De manera preferida, en el caso del ácido etilen-dialquil-fosfínico se trata de etilen-bis(ácido etil-fosfínico), etilen-bis(ácido propil-fosfínico), etilen-bis(ácido i-propil-fosfínico), etilen-bis(ácido butil-fosfínico), etilen-bis(ácido sec.-propil-fosfínico), etilen-bis(ácido i-propil-fosfínico), etilen-bis(ácido i-butil-fosfínico) o etilen-bis(ácido 2-fenil-etil-fosfínico).

- 35 De manera preferida, en el caso de los ésteres de ácidos etilen-dialquil-fosfínicos se trata de un éster de ácido propiónico, metilo, etilo; i-propilo; butilo, fenilo; 2-hidroxi-etilo, 2-hidroxi-propil, 3-hidroxi-propil, 4-hidroxi-butilo y/o 2,3-dihidroxi-propilo de los ácidos etilen-dialquil-fosfínicos más arriba mencionados.

De manera preferida en el caso de la sal del ácido etilen-dialquil-fosfínico se trata de una sal de aluminio(III), calcio(II), magnesio(II), cerio(III), ti(IV) y/o zinc(II) de los ácidos etilen-dialquil-fosfínicos más arriba mencionados.

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

De manera preferida, como fuente de los metales de transición y de los compuestos de metales de transición se utilizan sus sales metálicas. Unas sales apropiadas son las de unos ácidos inorgánicos (= minerales), que contienen los aniones de fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorato, clorato, bromato, yodato, fluorito, clorito, bromito, yodito, hipofluorito, hipoclorito, hipobromito, hipoyodito, perfluorato, perclorato, perbromato, peryodato, cianuro, cianato, 5 nitrato, nitruro, nitrito, óxido, hidróxido, borato, sulfato, sulfito, sulfuro, persulfato, tiosulfato, sulfamato, fosfato, fosfito, hipofosfito, fosfuro, carbonato y sulfonato, tales como, por ejemplo, los de metanosulfonato, clorosulfonato, fluorosulfonato, trifluorometanosulfonato, bencenosulfonato, naftilsulfonato, toluenosulfonato, t-butil-sulfonato, 2-hidroxi-propanosulfonato y unas resinas intercambiadoras de iones sulfonadas; y/o unas sales orgánicas, tales como, por ejemplo, acetil-acetonatos y sales de un ácido carboxílico con hasta 20 átomos de carbono, tales como, 10 por ejemplo, los formiatos, acetatos, propionatos, butiratos, oxalatos, estearatos y citratos, inclusive de unos ácidos carboxílicos halogenados con hasta 20 átomos de carbono, tales como por ejemplo trifluoroacetatos o tricloroacetatos.

Otra fuente de los metales de transición y de los compuestos de metales de transición la constituyen unas sales de los metales de transición con aniones de tetrafenilborato y de tetrafenilboratos halogenados, tales como por ejemplo el de perfluoro-fenilborato.

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

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

De manera preferida, el metal de transición se utiliza en una forma metálica o como una aleación con otros metales, prefiriéndose en este caso boro, zirconio, tantalio, wolframio, renio, cobalto, iridio, níquel, paladio, platino y/u oro. En este caso, el contenido del metal de transición en la aleación empleada es de manera preferida de 45 - 99,95 % en peso.

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

De manera preferida, el metal de transición se utiliza soportado sobre un óxido metálico tal como, por ejemplo, óxido de aluminio, dióxido de silicio, dióxido de titanio, dióxido de zirconio, óxido de zinc, óxido de níquel, óxido de vanadio, óxido de cromo, óxido de magnesio, Celite[®], tierra de diatomeas (kieselgur), sobre un carbonato de metal tal como, por ejemplo, carbonato de bario, carbonato de calcio, carbonato de estroncio, sobre un sulfato de metal tal como, por ejemplo, sulfato de bario, sulfato de calcio, sulfato de estroncio, sobre un fosfato de metal, tal como, por ejemplo, fosfato de aluminio, fosfato de vanadio, sobre un carburo de metal, tal como, por ejemplo, carburo de silicio, sobre un aluminato de metal, tal como, por ejemplo, aluminato de calcio, sobre un silicato de metal, tal como, por ejemplo, silicato de aluminio, gredas, zeolitas, una bentonita, una montmorillonita, una hectorita, sobre silicatos funcionalizados, geles de sílice funcionalizados, tales como, por ejemplo, SiliaBond[®], QuadraSil[™], sobre unos polisiloxanos funcionalizados, tales como, por ejemplo, Deloxan[®], sobre un nitruro de metal, sobre carbón, carbón activo, mullitas, bauxitas, antimonitas, scheelitas, perovskitas, hidrotalcitas, heteropolianiones, sobre celulosas funcionalizadas y sin funcionalizar, sobre quitosán, queratina, heteropolianiones, sobre unos intercambiadores de iones, tales como, por ejemplo, Amberlite[™], Amberjet[™], Ambersep[™], Dowex[®], Lewatit[®], ScavNet[®], sobre unos polímeros funcionalizados tales como, por ejemplo, Chelex[®], QuadraPure[™], Smopex[®], PolyOrgs[®], sobre unos fosfanos combinados con polímeros, óxidos de fosfanos, fosfinatos, fosfonatos, fosfatos, aminas, sales de amonio, amidas, tioamidas, ureas, tioureas, triazinas, imidazoles, pirazoles, piridinas, pirimidinas, pirazinas, tioles, tiol-éteres, ésteres tiólicos, alcoholes, alcóxidos, éteres, ésteres, ácidos carboxílicos, acetatos, acetales, péptidos, hetarenos, una mezcla de una poli(etilenimina) y dióxido de silicio y/o dendrímeros.

Unas fuentes adecuadas de sales metálicas y/o de metales de transición las constituyen de manera preferida asimismo sus compuestos complejos. Los compuestos complejos de las sales metálicas y/o de los metales de transición se componen de las sales metálicas o respectivamente de los metales de transición y de uno o varios agentes formadores de complejos. Unos adecuados agentes formadores de complejos son p.ej. olefinas, diolefinas, nitrilos, dinitrilos, monóxido de carbono, fosfinas, difosfinas, fosfitos, difosfitos, dibencilidienacetona, ciclopentadienilo, indenilo o estireno. Unos adecuados compuestos complejos de las sales metálicas y/o de los metales de transición pueden estar soportados sobre los materiales de soporte más arriba mencionados.

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

65

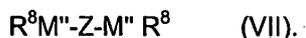
Unas fuentes adecuadas de metales de transición y de compuestos de metales de transición son, por ejemplo, paladio, platino, níquel, rodio; paladio, platino, níquel o rodio, sobre alúmina, sobre sílice, sobre carbonato de bario, sobre sulfato de bario, sobre carbonato de calcio, sobre carbonato de estroncio, sobre carbón, sobre carbón activo; una aleación de platino, paladio y oro, de aluminio y níquel, de hierro y níquel, de un lantanoide y níquel, de zirconio y níquel, de platino e iridio, y de platino y rodio; níquel Raney[®], óxido de níquel, zinc y hierro; paladio(II)-, níquel(II)-, platino(II)- o rodio-cloruro, -bromuro, -yoduro, -fluoruro, -hidruro, -óxido, -peróxido, -cianuro, -sulfato, -nitrato, -fosfuro, -boruro, -cromoóxido, -cobaltoóxido, -carbonatohidróxido, -ciclohexanobutirato, -hidróxido, -molibdato, -octanoato, -oxalato, -perclorato, -ftalocianina, -5,9,14,18,23,27,32,36-octabutoxi-2,3-naftalocianina, -sulfamato, -perclorato, -tiocianato, -bis(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato), -propionato, -acetato, -estearato, -2-etil-hexanoato, -acetilacetato, -hexafluoro-acetilacetato, -tetrafluoroborato, -tiosulfato, -trifluoroacetato, -sal de tetrasodio de ácido ftalocianinatetrasulfónico, -metilo, -ciclopentadienilo, -metil-ciclopentadienilo, -etil-ciclopentadienilo, -pentametil-ciclopentadienilo, -2,3,7,8,12,13,17,18-octaetil-21H,23H-porfina, -5,10,15,20-tetrafenil-21H,23H-porfina, -bis(5-[[4-(dimetilamino)fenil]imino]-8(5H)-quinolinona), -2,11,20,29-tetra-terc.-butil-2,3-naftalocianina, -2,9,16,23-tetrafenoxi-29H,31H-ftalocianina o -5,10,15,20-tetrakis(pentafluorofenil)-21H,23H-porfina, y sus compuestos complejos con 1,4-bis(difenil-fosfino)-butano, 1,3-bis(difenil-fosfino)propano, 2-(2'-di-terc.-butil-fosfino)bifenilo, acetonitrilo, benzonitrilo, etilendiamina, cloroformo, 1,2-bis(fenilsulfinil)etano, 1,3-bis(2,6-diisopropil-fenil)-imidazoliden(3-cloro-piridilo), 2'-(dimetilamino)-2-bifenililo, dinorbornil-fosfina, 2-(dimetilamino-metil)ferroceno, alilo, bis(difenil-fosfino)butano, (N-succinimidil)bis(trifenil-fosfina), dimetilfenil-fosfina, metildifenil-fosfina, 1,10-fenantrolina, 1,5-ciclooctadieno, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, trifenil-fosfina, tri-o-tolil-fosfina, triciclohexil-fosfina, tributil-fosfina, trietil-fosfina, 2,2'-bis(difenil-fosfino)-1,1'-binaftilo, 1,3-bis(2,6-diisopropil-fenil)imidazol-2-ilideno, 1,3-bis(mesitil)imidazol-2-ilideno, 1,1'-bis(difenil-fosfino)ferroceno, 1,2-bis(difenil-fosfino)etano, N-metil-imidazol, 2,2'-bipiridina, (biciclo[2.2.1]-hepta-2,5-dieno)-, bis(di-terc.-butil-(4-dimetilamino-fenil)fosfina), bis(terc.-butil-isocianuro), 2-metoxi-etil-éter, etilenglicol-dimetil-éter, 1,2-dimetoxi-etano, bis(1,3-diamino-2-propanol), bis(N,N-dietiletilen-diamina), 1,2-diamino-ciclohexano, piridina, 2,2':6',2"-terpiridina, sulfuro de dietilo, etileno y amina; potasio-, sodio- y amonio-hexacloropaladato(IV), potasio-, sodio- y amonio-tetracloropaladato(II), un dímero de bromo-(tri-terc.-butil-fosfino)paladio(I), un dímero de (2-metil-alil)paladio(II)-cloruro, bis(dibencilidenacetona)paladio(0), tris(dibencilidenacetona)dipaladio(0), tetrakis(trifenil-fosfina)paladio(0), tetrakis(triciclohexil-fosfina)paladio(0), bis[1,2-bis(difenil-fosfino)etano]-paladio(0), bis(3,5,3',5'-dimetoxi-dibencilidenacetona)paladio(0), bis(tri-terc.-butil-fosfina)paladio(0), meso-tetrafenil-tetrabenzoporfina paladio, tetrakis(metil-difenil-fosfina)paladio(0), la sal de nonasodio de tris(3,3',3"-fosfinidin-tris(bencenosulfonato)paladio(0), 1,3-bis(2,4,6-trimetil-fenil)-imidazol-2-iliden(1,4-naftoquinona)paladio(0), 1,3-bis(2,6-diisopropil-fenil)-imidazol-2-iliden(1,4-naftoquinona)paladio(0), y su compuesto complejo con cloroformo; un dímero de alil-níquel(II)-cloruro, amonio-níquel(II)-sulfato, bis(1,5-ciclooctadieno)-níquel(0), bis(trifenil-fosfina)dicarbonil-níquel(0), tetrakis(trifenil-fosfina)-níquel(0), tetrakis(fosfito de trifenilo)-níquel(0), potasio-hexafluoroniquelato(IV), potasio-tetracianoniquelato(II), potasio-níquel(IV)-paraperyodato, dilíteo-tetrabromoniquelato(II), potasio-tetracianoniquelato(II); platino (IV)-cloruro, -óxido y -sulfuro, potasio-, sodio- y amonio-hexacloroplatinato(IV), potasio- y amonio-tetracloroplatinato(II), potasio-tetracianoplatinato(II), trimetil(metilciclopentadienil)platino(IV), cis-diammina-tetracloroplatinato(IV), potasio-tricloro(etilen)platino(II), sodio-hexahidroxiplatino(IV), tetraaminoplatinato(II)-tetracloroplatinato(II), tetrabutilamonio-hexacloroplatinato(IV), etilenbis(trifenil-fosfino)platino(0), platino(0)-1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildisiloxano, platino(0)-2,4,6,8-tetrametil-2,4,6,8-tetravinil-clotetrasiloxano, tetrakis(trifenil-fosfino)platino(0), platino-octaetilporfirina, ácido cloroplatinico, carboplatinato; un dímero de cloro-bis(etilen)rodio, hexarrodio-hexadecacarbonilo, un dímero de cloro(1,5-ciclooctadieno)rodio, un dímero de cloro(norbornadieno)-rodio y un dímero de cloro(1,5-hexadieno)rodio.

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

45
$$\text{PR}_3^6 \quad (\text{VI})$$
 en la que los radicales R^6 representan, independientemente unos de otros, hidrógeno, alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, alquilarilo de $\text{C}_6\text{-C}_{20}$, alqueno de $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, alquino de $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, carboxilato de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, alcoxi de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, alquenoiloxi de $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, alquinoiloxi de $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, (alcoxi de $\text{C}_2\text{-C}_{20}$)-carbonilo, (alquil de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$)-tio, (alquil de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$)-sulfonilo y (alquil de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$)-sulfonilo lineales, ramificados o cíclicos, sililo y/o sus derivados y/o fenilo sustituido con por lo menos un grupo R^9 o naftilo sustituido con por lo menos un grupo R^9 . Los R^9 representan, independientemente unos de otros, hidrógeno, fluoro, cloro, bromo, yodo, NH_2 , nitro, hidroxilo, ciano, formilo, alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, alcoxi de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, HN(alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$), N(alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$)₂, $-\text{CO}_2$ -(alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$), $-\text{CON}$ -(alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$), $-\text{OCO}$ -(alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$), NHCO -(alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$) y acilo de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ lineales, ramificados o cíclicos, $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^{12})\text{M}$, $-\text{CO}_2\text{M}$, $-\text{PO}_3\text{M}_2$, $-\text{AsO}_3\text{M}_2$, $-\text{SiO}_2\text{M}$, $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OM}$ ($\text{M} = \text{H}, \text{Li}, \text{Na}$ ó K), significando los R^{10} hidrógeno, fluoro, cloro, bromo, yodo, alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, alqueno de $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, alquino de $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, carboxilato de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, alcoxi de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, alquenoiloxi de $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, alquinoiloxi de $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, (alcoxi de $\text{C}_2\text{-C}_{20}$)-carbonilo, (alquil de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$)-tio, (alquil de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$)-sulfonilo y (alquil de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$)-sulfonilo lineales, ramificados o cíclicos, sililo y/o sus derivados, arilo, arilalquilo de $\text{C}_6\text{-C}_{20}$, alquil-arilo de $\text{C}_6\text{-C}_{20}$, fenilo y/o bifenilo. De manera preferida, todos los grupos R^9 son idénticos.

60 Unas fosfinas (VI) adecuadas son, por ejemplo, trimetil-, trietil-, tripropil-, triisopropil-, tributil-, triisobutil-, triisopentil-, trihexil-, triciclohexil-, triocil-, tridecil-, trifenil-, difenilmetil-, fenildimetil-, tri(o-tolil)-, tri(p-tolil)-, etildifenil-, diciclohexilfenil-, 2-piridildifenil-, bis(6-metil-2-piridil)-fenil-, tri-(p-clorofenil)-, tri-(p-metoxifenil)-, difenil(2-sulfonato-fenil)-fosfina; las sales de potasio, sodio y amonio de difenil(3-sulfonato-fenil)fosfina, bis(4,6-dimetil-3-sulfonato-fenil)(2,4-dimetil-fenil)fosfina, bis(3-sulfonato-fenil)fenil-fosfinas, tris(4,6-dimetil-3-sulfonato-fenil)fosfinas, tris(2-sulfonato-fenil)fosfinas, tris(3-sulfonato-fenil)fosfinas; yoduro de 2-bis(difenil-fosfinoetil)-trimetilamonio, una sal de sodio de 2'-diciclohexil-fosfino-2,6-dimetoxi-3-sulfonato-1,1'-bifenilo, fosfito de trimetilo y/o fosfito de trifenilo.

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



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

10 Cada grupo R^8 representa, independientemente unos de otros, los radicales descritos bajo la fórmula (VI). De manera preferida, todos los grupos R^8 son idénticos.

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

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

20 Unos grupos Z preferidos son $-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$, $-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-$, $-CH_2-C(C_2H_5)-CH_2-$, $-CH_2-Si(CH_3)_2-CH_2-$, $-CH_2-O-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH(C_2H_5)-CH_2-$, $-CH_2-CH(n-Pr)-CH$ y $-CH_2-CH(n-Bu)-CH_2-$, unos radicales 1,2-fenilo, 1,2-ciclohexilo, 1,1'- o 1,2-ferrocenilo sustituidos o sin sustituir, unos radicales 2,2'-(1,1'-bifenilo), 4,5-xanteno y/o oxi-di-2,1-fenileno.

25 Unos adecuados ligandos bidentados de fosfinas (VII) son, por ejemplo, 1,2-bis(dimetil-), 1,2-bis(dietil-), 1,2-bis(dipropil-), 1,2-bis(diisopropil-), 1,2-bis(dibutil-), 1,2-bis(di-terc.-butil-), 1,2-bis(di-ciclohexil-) y 1,2-bis(difenil-fosfino)etano; 1,3-bis(diciclohexil-), 1,3-bis(diisopropil-), 1,3-bis(di-terc.-butil-) y 1,3-bis(difenil-fosfino)propano; 1,4-bis(diisopropil-) y 1,4-bis(difenil-fosfino)butano; 1,5-bis(diciclohexil-fosfino)pentano; 1,2-bis(di-terc.-butil-), 1,2-bis(di-fenil-), 1,2-bis(di-ciclohexil-), 1,2-bis(di-ciclo-pentil-), 1,3-bis(di-terc.-butil-), 1,3-bis(di-fenil-), 1,3-bis(di-ciclohexil-) y 1,3-bis(di-ciclopentil-fosfino)benceno; 9,9-dimetil-4,5-bis(difenil-fosfino)xanteno, 9,9-dimetil-4,5-bis(difenil-fosfino)-2,7-di-terc.-butil-xanteno, 9,9-dimetil-4,5-bis(di-terc.-butil-fosfino)xanteno, 1,1'-bis(difenil-fosfino)ferroceno, 2,2'-bis(difenil-fosfino)-1,1'-binaftilo, 2,2'-bis(di-p-tolil-fosfino)-1,1'-binaftilo, (oxi-di-2,1-fenil)bis(di-fenil-fosfina), 2,5-(diisopropil-fosfolano)benceno, 2,3-O-isopropiliden-2,3-dihidroxi-1,4-bis(difenil-fosfino)butano, 2,2'-bis(di-terc.-butil-fosfino)-1,1'-bifenilo, 2,2'-bis(diciclohexil-fosfino)-1,1'-bifenilo, 2,2'-bis(difenil-fosfino)-1,1'-bifenilo, 2-(di-terc.-butil-fosfino)-2'-(N,N-dimetilamino)bifenilo, 2-(diciclohexil-fosfino)-2'-(N,N-dimetilamino)bifenilo, 2-(difenil-fosfino)-2'-(N,N-dimetilamino)bifenilo, 2-(difenil-fosfino)etil-amina, 2-[2-(difenil-fosfino)etil]piridina; las sales de potasio, sodio y amonio de 1,2-bis(di-4-sulfonato-fenil-fosfino)-benceno, (2,2'-bis[[bis(3-sulfonato-fenil)fosfino]metil]-4,4',7,7'-tetrasulfonato-1,1'-binaftilo, (2,2'-bis[[bis(3-sulfonato-fenil)-fosfino]metil]-5,5'-tetrasulfonato-1,1'-bifenilo, (2,2'-bis[[bis(3-sulfonato-fenil)fosfino]metil]-1,1'-binaftilo, (2,2'-bis[[bis(3-sulfonato-fenil)fosfino]metil]-1,1'-bifenilo, 9,9-dimetil-4,5-bis(difenil-fosfino)-2,7-sulfonato-xanteno, 9,9-dimetil-4,5-bis(di-terc.-butil-fosfino)-2,7-sulfonato-xanteno, 1,2-bis(di-4-sulfonato-fenil-fosfino)benceno, meso-tetrakis(4-sulfonato-fenil)porfina, meso-tetrakis(2,6-dicloro-3-sulfonato-fenil)porfina, meso-tetrakis(3-sulfonato-mesitil)porfina, tetrakis(4-carboxi-fenil)porfina y 5,11,17,23-sulfonato-25,26,27,28-tetrahidroxi-calix[4]areno.

45 Además de esto, los ligandos de las fórmulas (VI) y (VII) pueden estar unidos a través de los radicales R^8 y/o el grupo de puenteo a un polímero o un substrato inorgánico adecuado.

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

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

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

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

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

5 Unos órganos mezcladores adecuados son p.ej. agitadores de anclas, de hojas (de paletas planas), de MIG (acrónimo de Mehrstufen - Impuls - Gegenstrom = de múltiples etapas, de impulsos en contracorriente), de hélices propulsoras, de hélices impulsoras, de turbinas y en cruz, discos dispersadores, agitadores huecos (de gaseo), mezcladores de rotor y estator, mezcladores estáticos, toberas de tipo Venturi y bombas de Mammut.

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

De manera preferida, se efectúa una intensa mezcladura a fondo de los respectivos participantes en la reacción, etc., mediando una entrada de energía de 0,080 a 10 kW/m³, de manera preferida de 0,30 - 1,65 kW/m³.

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

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

De manera preferida, el catalizador que en cada caso actúa de una manera heterogénea actúa durante la reacción en forma de una suspensión o fijado a una fase sólida.

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

30 Unos disolventes adecuados son agua, unos alcoholes, tales como p.ej. metanol, etanol, iso-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. Por lo demás se prefieren unos glicoles tales como p.ej. etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, di(etilenglicol), etc.; unos hidrocarburos alifáticos tales como pentano, hexano, heptano, octano y éter de petróleo, bencina de petróleo, queroseno, petróleo, un aceite de parafina etc.; unos hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno, mesitileno, etil-benceno, dietil-benceno etc.; unos hidrocarburos halogenados tales como cloruro de metileno, cloroformo, 1,2-dicloro-etano, clorobenceno, tetracloruro de carbono, tetrabromoetileno etc.; unos hidrocarburos alicíclicos tales como ciclopentano, ciclohexano y metil-ciclohexano etc.; unos éteres tales como anisol (metil-fenil-éter), t-butil-metil-éter, dibencil-éter, dietil-éter, dioxano, difenil-éter, metil-vinil-éter, tetrahidrofurano, triisopropil-éter, etc.; unos éteres de glicoles tales como di(etilenglicol)-dietil-éter, di(etilenglicol)-dimetil-éter (diglima), di(etilenglicol)-monobutil-éter, di(etilenglicol)-monometil-éter, 1,2-dimetoxi-etano (DME, monoglisma), etilenglicol-monobutil-éter, tri(etilenglicol)-dimetil-éter (triglisma), tri(etilenglicol)-monometil-éter, etc.; unas cetonas tales como acetona, diisobutil-cetona, metil-n-propil-cetona; metil-etil-cetona, metil-iso-butil-cetona, etc.; unos ésteres tales como formiato de metilo, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de n-propilo y acetato de n-butilo, etc.; unos ácidos carboxílicos tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, etc.; individualmente o en combinación de unos con otros.

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

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

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

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

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

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

5 De manera preferida, la reacción se efectúa en una relación molar del ácido fosfínico al catalizador de 1:1 a 1:0,0000001, de manera especialmente preferida en una de 1:0,01 hasta 1:0,000001.

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

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

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

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

25 El agente auxiliar 1 es de manera preferida agua y/o por lo menos un representante de la familia de los captadores de metales (en inglés "Metal Scavenger"). Unos captadores de metales preferidos son unos óxidos de metales tales como óxido de aluminio, dióxido de silicio, dióxido de titanio, dióxido de zirconio, óxido de zinc, óxido de níquel, óxido de vanadio, óxido de cromo, óxido de magnesio, Celite[®], tierra de infusorios (Kieselgur); unos carbonatos de metales, tales como, por ejemplo, carbonato de bario, carbonato de calcio, carbonato de estroncio; unos sulfatos de metales tales como, por ejemplo, sulfato de bario, sulfato de calcio, sulfato de estroncio; unos fosfatos de metales tales como, por ejemplo, carburo de silicio; unos aluminatos de metales tales como, por ejemplo, aluminato de calcio; unos silicatos de metales, tales como, por ejemplo, silicato de aluminio, gredas, zeolitas, una bentonita, una montmorillonita, una hectorita; unos silicatos funcionalizados, unos geles de sílice funcionalizados, tales como, por ejemplo, SiliaBond[®], QuadraSil[™]; unos polisiloxanos funcionalizados tales como, por ejemplo, Deloxan[®]; unos nitruros de metales, carbón, carbón activo, mullitas, bauxitas, antimonitas, scheelitas, perovskitas, hidrotalcitas, unas celulosas funcionalizadas y no funcionalizadas, quitosán, queratina, heteropolianiones, unos intercambiadores de iones tales como, por ejemplo, Amberlite[™], Amberjet[™], Ambersep[™], Dowex[®], Lewatit[®], Scavnet[®]; unos polímeros funcionalizados tales como, por ejemplo, Chelex[®], QuadraPure[™], Smopex[®], PolyOrgs[®]; unos fosfanos combinados con polímeros, unos óxidos de fosfanos, fosfinatos, fosfonatos, fosfatos, aminas, sales de amonio, amidas, tioamidas, ureas, tioureas, triazinas, imidazoles, pirazoles, piridinas, pirimidinas, pirazinas, tioles, tiol-éteres, ésteres 35 tiólicos, alcoholes, alcóxidos, éteres, ésteres, ácidos carboxílicos, acetatos, acetales, péptidos, hetarenos, mezclas de una poli(etilenimina) y dióxido de silicio y/o unos dendrímeros.

40 De manera preferida, el agente auxiliar 1 se añade en unas proporciones que corresponden a una carga de 0,1 - 40 % en peso del metal sobre el agente auxiliar 1.

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

De manera preferida, el período de tiempo de permanencia de los agentes auxiliares 1 es de 0,5 - 360 minutos.

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

55 La esterificación del ácido etilen-dialquil-fosfínico (III) o respectivamente del derivado de ácido alquil-fosfonoso (II) así como de la fuente de ácido fosfínico (I) para dar los correspondientes ésteres se puede conseguir, por ejemplo, por reacción con unos alcoholes que hierven a temperaturas más altas mediando eliminación del agua formada mediante una destilación azeotrópica o por reacción con unos epóxidos (unos óxidos de alquileo).

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

65 De manera preferida los M-OH son unos alcoholes primarios, secundarios o terciarios con una longitud de las cadenas de carbono de C₁-C₁₈. Se prefieren especialmente metanol, etanol, propanol, isopropanol, n-butanol, 2-butanol, terc.-butanol, alcohol amílico y/o hexanol.

- De manera preferida los M'-OH son etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,4-butanodiol, 2,2-dimetilpropano-1,3-diol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, glicerol, tris-hidroxitmetil-etano, tris-hidroxitmetil-propano, pentaeritritol, sorbitol, manitol, α -naftol, unos poli(etilenglicoles), unos poli(propilenglicoles) y/o unos copolímeros de bloques de OE (acrónimo de óxido de etileno) y OP (acrónimo de óxido de propileno).
- 5 Como los M-OH y M'-OH se adecuan también unos alcoholes insaturados mono- o plurivalentes, con una longitud de las cadenas de carbono de C₁-C₁₈, por ejemplo, n-buten-2-ol-1, 1,4-butenodiol y alcohol alílico.
- 10 Como los M-OH y M'-OH se adecuan también unos productos de reacción de unos alcoholes monovalentes con una o varias moléculas de óxidos de alquileo, se prefieren especialmente óxido de etileno y/u 1,2-óxido de propileno. Se prefieren 2-metoxi-etanol, 2-etoxi-etanol, 2-n-butoxi-etanol, 2-(2'-etil-hexiloxi)-etanol, 2-n-dodecoxi-etanol, metil-diglicol, etil-diglicol, isopropil-diglicol, alcoholes grasos-poliglicol-éteres y aril-poliglicol-éteres.
- 15 De manera preferida, los M-OH y M'-OH son también unos productos de reacción de unos alcoholes plurivalentes con una o varias moléculas de un óxido de alquileo, en particular de diglicol y triglicol, así como los aductos de 1 a 6 moléculas de óxido de etileno u óxido de propileno con glicerol, tris-hidroxitmetil-propano o pentaeritritol.
- 20 Como los M-OH y M'-OH se pueden emplear también unos productos de reacción de agua con una o varias moléculas de un óxido de alquileo. Se prefieren unos poli(etilenglicoles) y unos poli-(1,2-propilenglicoles) con diferentes tamaños de las moléculas, con un peso molecular medio de 100 - 1.000 g/mol, de manera especialmente preferida de 150 - 350 g/mol.
- 25 Como los M-OH y M'-OH se prefieren también unos productos de reacción de óxido de etileno con unos poli(1,2-propilenglicoles) o con unos (alcohol graso)-propilenglicoles; asimismo, unos productos de reacción de 1,2-óxido de propileno con unos poli(etilenglicoles) o unos compuestos etoxilados de alcoholes grasos. Se prefieren los productos de reacción que tienen un peso molecular medio de 100 - 1.000 g/mol, de manera especialmente preferida de 150 - 450 g/mol.
- 30 También se pueden emplear como los M-OH y M'-OH unos productos de reacción de unos óxidos de alquileo con amoníaco, aminas primarias o secundarias, sulfuro de hidrógeno, mercaptanos, oxoácidos del fósforo y ácidos dicarboxílicos de C₂-C₆. Unos adecuados productos de reacción del óxido de etileno con compuestos nitrogenados son trietanol-amina, metil-dietanol-amina, n-butil-dietanol-amina, n-dodecil-dietanol-amina, dimetil-etanol-amina, n-butil-metil-etanol-amina, di-n-butil-etanol-amina, n-dodecil-metil-etanol-amina, tetrahidroxi-etil-etilen-diamina o pentahidroxi-etil-dietilen-triamina.
- 35 Unos óxidos de alquileo preferidos son óxido de etileno, 1,2-óxido de propileno, 1,2-epoxi-butano, 1,2-epoxi-etil-benceno, (2,3-epoxi-propil)benceno, 2,3-epoxi-1-propanol y 3,4-epoxi-1-buten-1-ol.
- 40 Unos disolventes adecuados son los disolventes mencionados en la etapa a) de procedimiento y también los alcoholes M-OH, M'-OH y los óxidos de alquileo que se emplean. Éstos ofrecen unas ventajas en forma de un más alto rendimiento de espacio-tiempo.
- 45 De manera preferida, la reacción se lleva a cabo bajo la presión de vapor propia del alcohol M-OH, M'-OH y del óxido de alquileo que se emplea y/o del disolvente.
- 50 De manera preferida, la reacción se efectúa a una presión parcial del alcohol M-OH, M'-OH y del óxido de alquileo que se emplea de 0,01 - 100 bares, de manera especialmente preferida a una presión parcial de la olefina de 0,1 - 10 bares.
- De manera preferida, la reacción se efectúa a una presión total de 1 a 100 bares.
- 55 De manera preferida, la reacción se efectúa en una relación molar del componente alcohol o respectivamente óxido de alquileo a la fuente de ácido fosfínico (I) o respectivamente al ácido alquil-fosfonoso (II) o respectivamente al ácido etilen-dialquil-fosfínico (III) de 10.000:1 a 0,001:1, de manera especialmente preferida en la relación de 1.000:1 a 0,01:1.
- 60 De manera preferida, la reacción se efectúa en una relación molar de la fuente de ácido fosfínico (I) o respectivamente del ácido alquil-fosfonoso (II) o respectivamente del ácido etilen-dialquil-fosfínico (III) al disolvente de 1:10.000 a 1:0, de manera especialmente preferida en una relación molar del ácido fosfínico al disolvente de 1:50 a 1:1.
- 65 Unos catalizadores B especialmente preferidos, tales como los que se emplean en la etapa b) de procedimiento son unos compuestos peroxidicos tales como ácido peroxomono-sulfúrico, monopersulfato de potasio

(peroxomonosulfato de potasio), Caroot™, Oxone™, ácido peroxodisulfúrico, persulfato de potasio (peroxodisulfato de potasio), persulfato de sodio (peroxodisulfato de sodio), persulfato de amonio (peroxodisulfato de amonio).

5 Unos catalizadores B especialmente preferidos son por lo demás unos compuestos, que en el sistema de disolventes pueden formar unos peróxidos tales como peróxido de sodio, peróxido de sodio diperoxohidrato, peróxido de sodio diperoxohidratohidrato, peróxido de sodio dihidrato, peróxido de sodio octahidrato, peróxido de litio, peróxido de litio monoperoxohidratotrihidrato, peróxido de calcio, peróxido de estroncio, peróxido de bario, peróxido de magnesio, peróxido de zinc, hiperóxido de potasio, peróxido de potasio-diperoxohidrato, peroxoborato de sodio tetrahidrato, peroxoborato de sodio trihidrato, peroxoborato de sodio monohidrato, peroxoborato de sodio anhidro, peroxoborato de potasio peroxohidrato, peroxoborato de magnesio, peroxoborato de calcio, peroxoborato de bario, peroxoborato de estroncio, peroxoborato de potasio, ácido peroxomonofosfórico, ácido peroxodifosfórico, peroxidifosfato de potasio, peroxidifosfato de amonio, peroxidifosfatos de potasio y amonio (sal doble), carbonato de sodio peroxohidrato, urea peroxohidrato, peróxido de oxalato de amonio, peróxido de bario peroxohidrato, peróxido de bario peroxohidrato, peróxidos de hidrógeno y calcio, peróxido de calcio peroxohidrato, trifosfato de amonio diperoxofosfato hidrato, fluoruro de potasio peroxohidrato, fluoruro de potasio triperoxohidrato, fluoruro de potasio diperoxohidrato, pirofosfato de sodio diperoxohidrato, pirofosfato de sodio diperoxohidratoctahidrato, acetato de potasio peroxohidrato, fosfato de sodio peroxohidrato y silicato de sodio peroxohidrato.

20 Unos catalizadores B preferidos son también peróxido de hidrógeno, ácido per fórmico, ácido peracético, peróxido de benzoílo, peróxido de di-terc.-butilo, peróxido de dicumilo, peróxido de 2,4-dicloro-benzoílo, peróxido de decanoílo, peróxido de laurilo, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de pineno, hidroperóxido de p-mentano, hidroperóxido de terc.-butilo, peróxido de acetyl-acetona, peróxido de metil-etil-cetona, peróxido de ácido succínico, peroxidicarbonato de dicetilo, peroxiacetato de terc.-butilo, ácido terc.-butil-peroximaleico, peroxibenzoato de terc.-butilo y peróxido de acetyl-ciclohexil-sulfonilo.

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

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

45 De manera preferida, el catalizador B se emplea en unas proporciones de 0,05 a 5 % en moles, referidas al respectivo compuesto acetilénico (V).

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

50 De manera preferida, el catalizador B se añade dosificadamente de manera continua durante la reacción.

De manera preferida, el catalizador B se añade dosificadamente de manera continua durante la reacción en forma de una solución en compuesto acetilénico (V).

55 De manera preferida, el catalizador B se añade dosificadamente de manera continua durante la reacción en forma de una solución en el disolvente utilizado.

60 De manera preferida, en el caso de los compuestos acetilénicos (V) se trata de acetileno, metil-acetileno, 1-butino, 1-hexino, 2-hexino, 1-octino, 4-octino, 1-butin-4-ol, 2-butin-1-ol, 3-butin-1-ol, 5-hexin-1-ol, 1-octin-3-ol, 1-pentino, fenil-acetileno y/o trimetilsilil-acetileno.

Unos disolventes adecuados son los disolventes mencionados para la etapa a).

65 De manera preferida, la reacción de los ácidos alquil-fosfonosos (II) con el compuesto acetilénico (V) se efectúa a una temperatura de 0 a 250 °C, de manera especialmente preferida a una temperatura de 20 hasta 200 °C y en particular a una temperatura de 50 hasta 150 °C.

- De manera preferida, la atmósfera en el caso de la reacción con el compuesto acetilénico (V) se compone de 50 hasta 99,9 % en peso de unos componentes del disolvente y del compuesto acetilénico (V), de manera preferida de 70 - 95 %.
- 5 De manera preferida, la reacción se efectúa durante la adición del compuesto acetilénico (V) a una presión de 1 - 20 bares.
- El objeto del presente invento comprende en particular también un procedimiento, en el que se hace reaccionar un ácido alquil-fosfonoso (II) con un compuesto acetilénico (V) en presencia de un catalizador B y éste se elimina de modo continuo desde la mezcla de reacción mediante filtración con recirculación y asimismo de manera continua el ácido alquil-fosfonoso (II) consumido se reemplaza por uno de nueva aportación.
- 10 En otra forma de realización del procedimiento, la mezcla de productos que se ha obtenido después de las etapas a) y/o b) de procedimiento se somete a tratamiento.
- En otra forma de realización del procedimiento, la mezcla de productos que se ha obtenido después de la etapa a) de procedimiento y después de esto los ácidos etilen-dialquil-fosfínicos y/o sus ésteres y sales de metales alcalinos, que se han obtenido después de la etapa b) de procedimiento, se hacen reaccionar en la etapa c) de procedimiento.
- 15 El ácido etilen-dialquil-fosfínico o una de sus sales (III) se puede hacer reaccionar a continuación para formar otras sales metálicas.
- De manera preferida, en el caso de los compuestos metálicos empleados en la etapa c) de procedimiento se trata de unos compuestos de los metales Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Zn, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K, de manera especialmente preferida Mg, Ca, Al, Ti, Zn, Sn, Ce, Fe.
- 20 Unos disolventes apropiados para la etapa c) de procedimiento son los que se emplean más arriba en la etapa a) de procedimiento.
- De manera preferida, la reacción de los compuestos en la etapa c) de procedimiento se efectúa en un medio acuoso.
- 25 De manera preferida, en la etapa c) de procedimiento los ácidos etilen-dialquil-fosfínicos o sus ésteres y/o sales de metales alcalinos (III) que se han obtenido después de la etapa b) de procedimiento, se hacen reaccionar con unos compuestos metálicos de Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce o Fe para dar las sales de ácidos etilen-dialquil-fosfínicos (III) de estos metales.
- La reacción se efectúa en tal caso en una relación molar del ácido etilen-dialquil-fosfínico o de un éster o una sal del mismo (III) al metal de 8 por 1 hasta 1 por 8 (para iones de metales tetravalentes o de metales con una etapa de oxidación tetravalente estable), de 6 por 1 hasta 1 por 6 (para iones de metales trivalentes o de metales con una etapa de oxidación trivalente estable), de 4 por 1 hasta 1 por 4 (para iones de metales divalentes o de metales con una etapa de oxidación divalente estable) y de 3 por 1 hasta 1 por 6 (para iones de metales monovalentes o de metales con una etapa de oxidación monovalente estable).
- 30 De manera preferida, un éster o una sal de ácido etilen-dialquil-fosfínico (III) que se ha obtenido en la etapa b) de procedimiento se transforma en el correspondiente ácido etilen-dialquil-fosfínico y en la etapa c) de procedimiento éste se hace reaccionar con unos compuestos metálicos de Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce o Fe para dar las sales de ácidos etilen-dialquil-fosfínicos (III) de estos metales.
- 35 De manera preferida, el ácido etilen-dialquil-fosfínico o uno de sus ésteres (III), que se obtenido en la etapa b) de procedimiento se transforma en una sal de metal alcalino de ácido etilen-dialquil-fosfínico y en la etapa c) de procedimiento ésta se transforma con unos compuestos metálicos de Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce o Fe para dar las sales de ácidos etilen-dialquil-fosfínicos (III) de estos metales.
- 40 De manera preferida, en el caso de los compuestos metálicos de Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce o Fe para la etapa c) de procedimiento se trata de unos metales o unos óxidos, hidróxidos, óxido-hidróxidos, boratos, carbonatos, hidroxocarbonatos, hidroxocarbonatos hidratos, hidroxocarbonatos mixtos, hidroxocarbonatos hidratos mixtos, fosfatos, sulfatos, sulfatos hidratos, hidroxosulfatos hidratos, hidroxosulfatos hidratos mixtos, oxisulfatos, acetatos, nitratos, fluoruros, fluoruro hidratos, cloruros, cloruros hidratos, oxiclорuros, bromuros, yoduros, yoduros hidratos, derivados de ácidos carboxílicos y alcóxidos de estos metales.
- 45 De manera preferida, en el caso de los compuestos metálicos se trata de cloruro de aluminio, hidróxido de aluminio, nitrato de aluminio, sulfato de aluminio, sulfato de titanilo, nitrato de zinc, óxido de zinc, hidróxido de zinc y/o sulfato de zinc.
- 50

- 5 Se adecuan también el aluminio metálico y las sales fluoruro, hidroxiclورو, bromuro, yoduro, sulfuro, seleniuro, fosfuro, hipofosfito, antimonio, nitruro; carburo, hexafluorosilicato; los hidruros hidruro, calcio-hidruro, borohidruro; y clorato de aluminio; sulfato de sodio y aluminio, sulfato de aluminio y potasio, y las sales sulfato, nitrato, metafosfato, fosfato, silicato, magnesio-silicato, carbonato, hidrotalcita, sodio-carbonato, borato; tiocianato; óxido, óxido-hidróxido, de aluminio y amonio, sus correspondientes hidratos y/o compuestos de polialuminio-hidroxi, que preferiblemente poseen un contenido de aluminio de 9 a 40 % en peso.
- 10 Se adecuan también unas sales de aluminio de ácidos mono-, di-, oligo- y policarboxílicos, tales como p.ej. las sales diacetato, aceto-tartrato, formiato, lactato, oxalato, tartrato, oleato, palmitato, estearato, trifluorometanosulfonato, benzoato, salicilato y 8-oxiquinolato de aluminio.
- 15 Se adecuan asimismo el zinc metálico elemental así como unas sales de zinc, tales como p.ej. halogenuros de zinc (fluoruro de zinc, cloruros de zinc, bromuro de zinc, yoduro de zinc).
- Se adecuan también las sales borato, carbonato, hidróxido-carbonato, silicato, hexafluorosilicato, estannato e hidroxí-estannato de zinc, hidróxido-carbonato de magnesio, aluminio y zinc; las sales nitrato, nitrito, fosfato, pirofosfato; sulfato, fosfuro, seleniuro, telururo de zinc y unas sales de zinc de los oxoácidos de los elementos del séptimo grupo principal (hipohalogenitos, halogenitos, halogenatos, p.ej. yodato de zinc, perhalogenatos, p.ej. perclorato de zinc); unas sales de zinc de los pseudohalogenuros (tiocianato, cianato y cianuro de zinc), y unos óxidos, peróxidos, hidróxidos de zinc o unos óxidos-hidróxidos de zinc mixtos.
- 20 Se prefieren unas sales de zinc de los oxoácidos de los metales de transición (por ejemplo, las sales cromato(VI)-hidróxido, cromito, permanganato y molibdato de zinc).
- 25 También se adecuan unas sales de zinc de unos ácidos mono-, di-, oligo- y policarboxílicos, tales como p.ej. las sales formiato, acetato, trifluoroacetato, propionato, butirato, valerato, caprilato, oleato, estearato, oxalato, tartrato, citrato, benzoato, salicilato, lactato, acrilato, maleato y succinato de zinc, unas sales de aminoácidos (de glicina), y de funciones hidroxí de carácter ácido (fenolato de zinc, etc.), y las sales p-fenolsulfonato, acetilacetato, estannato, dimetilditiocarbamato y trifluorometanosulfonato de zinc.
- 30 En el caso de los compuestos de titanio se adecuan el titanio metálico así como las sales cloruros, nitratos, sulfatos, formiatos, acetatos, bromuros, fluoruros, oxiclورuros, oxisulfatos, óxidos, n-propóxidos, n-butóxidos, isopropóxidos, etóxidos y 2-etil-hexil-óxidos de titanio(III) y/o (IV).
- 35 También se adecuan el estaño metálico así como unas sales de estaño (cloruros de estaño (II) y/o (IV)); unos óxidos de estaño y unos alcóxidos de estaño tales como p.ej. terc.-butóxido de estaño(IV).
- También se adecuan las sales fluoruro, cloruro y nitrato de cerio(III).
- 40 En el caso de los compuestos de zirconio se prefieren el zirconio metálico así como unas sales de zirconio tales como cloruro y sulfato de zirconio, acetato de zirconilo y cloruro de zirconilo. Por lo demás, se prefieren unos óxidos de zirconio así como terc.-butóxido de zirconio-(IV).
- 45 De manera preferida, la reacción en la etapa c) de procedimiento se efectúa con un contenido de materiales sólidos de las sales de ácidos etilen-dialquil-fosfínicos de 0,1 a 70 % en peso, de manera preferida de 5 a 40 % en peso.
- De manera preferida, la reacción en la etapa c) de procedimiento se efectúa a una temperatura de 20 a 250 °C, de manera preferida a 80 hasta 120 °C.
- 50 De manera preferida, la reacción en la etapa c) de procedimiento se efectúa a una presión comprendida entre 0,01 y 1.000 bares, de manera preferida a 0,1 hasta 100 bares.
- De manera preferida, la reacción en la etapa c) de procedimiento se efectúa durante un período de tiempo de reacción de $1 \cdot 10^{-7}$ a 1.000 h.
- 55 De manera preferida, la sal de ácido etilen-dialquil-fosfínico (III), que se ha separado desde la mezcla de reacción después de la etapa c) de procedimiento mediante filtración y/o centrifugación, es secada.
- De manera preferida, la mezcla de productos, que se ha obtenido después de la etapa b) de procedimiento, se hace reaccionar con los compuestos metálicos sin ninguna purificación adicional.
- Unos disolventes preferidos son los disolventes mencionados en la etapa a) de procedimiento.
- 60 Es preferida la reacción en las etapas b) y /o c) de procedimiento en el seno del sistema de disolventes dado en la etapa a) de procedimiento.

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

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

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

15 De manera preferida, la mezcla de productos, después de la etapa b) de procedimiento, es sometida a tratamiento, aislando los ácidos etilen-dialquil-fosfínicos y/o sus sales o ésteres (III) por eliminación del sistema de disolventes, p.ej. mediante una concentración por evaporación,

De manera preferida, la sal de ácido etilen-dialquil-fosfínico III de los metales Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce o Fe tiene facultativamente

20 una humedad residual de 0,01 a 10 % en peso, de manera preferida de 0,1 a 1 % en peso, un tamaño medio de partículas de 0,1 a 2.000 μm , de manera preferida de 10 a 500 μm , una densidad aparente de 80 a 800 g/l, de manera preferida de 200 a 700 g/l, y una capacidad de corrimiento según Pfrengle de 0,5 a 10, de manera preferida de 1 a 5.

25 De manera especialmente preferida, los cuerpos moldeados, las películas, los hilos y las fibras contienen de 5 a 30 % en peso de los ácidos etilen-dialquil-fosfínicos, o de sus ésteres o de sus sales, que se han preparado de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 9, de 5 a 80 % en peso de un polímero o de unas mezclas de tales polímeros, de 5 a 40 % en peso de unos aditivos y de 5 a 40 % en peso de un material de carga, siendo siempre de 100 % en peso la suma de los componentes.

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

35 Se prefiere un agente ignifugante, que contiene de 0,1 a 90 % en peso del ácido etilen-dialquil-fosfínico, o de uno/una de sus ésteres y sales (III) y de 0,1 a 50 % en peso de otros aditivos, de manera especialmente preferida unos dioles.

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

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

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

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

65 Unos poliésteres lineales sintéticos con una ignifugación permanente, se componen de unos componentes ácidos dicarboxílicos, de unos componentes diólicos de los ácidos etilen-dialquil-fosfínicos o de sus ésteres y sales, conformes al invento, o de los ácidos etilen-dialquil-fosfínicos o de sus ésteres y sales, que se han preparado según el procedimiento conforme al invento, como unos miembros de las cadenas que contienen fósforo. Los miembros de

las cadenas que contienen fósforo constituyen de 2-20 % del componente ácido dicarboxílico del poliéster. De manera preferida, el contenido resultante de fósforo en el poliéster es de 0,1-5 %, de manera preferida de 0,5-3 %.

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

De manera preferida, para la producción de la masa de moldeo partiendo del ácido dicarboxílico libre y de unos dioles, primeramente se esterifica de manera directa y luego se policondensa.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

65

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

Los ácidos, los ésteres y las sales de ácidos etilen-dialquil-fosfínicos, que se han preparado de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 10, se usan de manera preferida en unas masas de moldeo, que se pueden emplear ulteriormente para la producción de unos cuerpos moldeados poliméricos.

De manera especialmente preferida, la masa de moldeo ignifugada contiene de 5 a 30 % en peso de unos ácidos etilen-dialquil-fosfínicos, o de sus sales o ésteres, que se habían preparado de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 11, de 5 a 80 % en peso de un polímero o de mezclas de tales polímeros, de 5 a 40 % en peso de unos aditivos y de 5 a 40 % en peso de un material de carga, siendo siempre de 100 % en peso la suma de los componentes.

El invento se refiere también a unos agentes ignifugantes, que contienen los ácidos etilen-dialquil-fosfínicos, sus sales o ésteres, que se habían preparado de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 10.

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

El invento se ilustra mediante los siguientes Ejemplos.

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

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

Después de una desecación suficiente, las masas de moldeo se elaboraron en una máquina de moldeo por inyección (del tipo Aarburg Allrounder) a unas temperaturas de las masas de 240 a 270 °C (para un PBT GV = reforzado con fibras de vidrio) o respectivamente de 260 a 290 °C (para una PA 66 GV =reforzada con fibras de vidrio) para formar unos cuerpos de probetas de ensayo. Los cuerpos de probetas de ensayo se ensayan y clasifican con ayuda del ensayo UL 94 (de Underwriter Laboratories) en cuanto a su ininflamabilidad.

En unos cuerpos de probetas de ensayo procedentes de cada mezcla se determinó la clase de incendios según la norma UL 94 (de Underwriter Laboratories) en unos cuerpos de probetas de ensayo con un grosor de 1,5 mm.

La actividad del ácido etilen-dialquil-fosfínico (de la fórmula (III)) se investigó, desarrollando unas formulaciones, con las que se pueden producir cuerpos moldeados poliméricos. En lo esencial estas formulaciones contienen unas resinas epoxídicas modificadas con fósforo constituidas sobre la base de unos ácidos etilen-dialquil-fosfínicos, unos agentes endurecedores, imidazol como catalizador y opcionalmente unos materiales de carga u otras sustancias constituyentes.

Unas resinas epoxídicas empleadas de manera preferente para las formulaciones son unos bis(éteres glicidílicos) constituidos sobre la base de bisfenol A, bisfenol F y bisfenol S (productos de reacción de estos bisfenoles y de epiclorhidrina) o de sus oligómeros, y unos poli(éteres glicidílicos) de unas novolacas de fenol y formaldehído y/o de cresol y formaldehído, que se habían ajustado a carácter ininflamable por reacción con ácidos etilen-dialquil-fosfínicos de la fórmula (III).

Como agentes endurecedores para las resinas epoxídicas se pueden emplear por ejemplo unas aminas o poliaminas alifáticas, cicloalifáticas, aromáticas y heterocíclicas tales como unos derivados de diaminodifenilmetano, diaminodifenil-éter y diaminodifenil-sulfonas, tales como bis(4-amino-fenil)metano, resinas de anilina y formaldehído, bis(4-amino-fenil)sulfona, etilendiamina, propano-1,3-diamina, hexametildiamina, dietilentriamina, trietilentetraamina, aminoetilpiperazina, 2,2,4-trimetil-hexano-1,6-diamina, m-xililendiamina, bis(4-amino-ciclohexil)-metano, 2,2-bis(4-amino-ciclohexil)propano, 3-aminometil-3,5-trimetil-ciclohexilamina (isoforonadiamina),

5 poli(amidoaminas), unas cianoguanidinas, tales como diciandiamida, unos polifenoles, tales como 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A), novolacas de cresol, novolacas de fenol y novolacas de bisfenol A, ácidos policarboxílicos y sus anhídridos, tales como por ejemplo anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido tetrahidrofáltico. En los siguientes Ejemplos se emplearon de manera preferida novolacas de bisfenol A y novolacas de fenol como agentes endurecedores para la resina epoxídica modificada con fósforo.

10 Unos preferidos catalizadores o agentes aceleradores para la producción de cuerpos moldeados poliméricos son unos imidazoles tales como 1-metil-imidazol, 2-metil-imidazol, 2-etil-4-metil-imidazol, 2-fenil-imidazol, 2-heptadecil-imidazol y unas aminas tales como bencil-dimetil-amina o N-alquil-piridinas. En los siguientes Ejemplos se utilizó de manera preferida el 2-fenil-imidazol como agente acelerador.

Un preferido ácido etilen-dialquil-fosfínico de la fórmula (III) es el ácido etilen-dietil-fosfínico.

15 De manera preferida, las formulaciones de resinas epoxídicas ininflamables investigadas en el invento contienen de 0,1 a 25 partes en masa del ácido etilen-dietil-fosfínico de la fórmula (III) por cada 100 partes en masa de una resina epoxídica.

20 Por lo demás, la formulación puede contener adicionalmente por lo menos un material de carga. El material de carga puede ser inorgánico tal como caolín, talco, polvo fino de cuarzo, dióxido de silicio, cristobalita, greda, unos silicatos estratificados tales como, por ejemplo, bentonitas o montmorillonitas, polvo de mica, polvo de vidrio, perlas de vidrio, fibras de vidrio pulverizadas, óxido de aluminio, wollastonita e hidróxido de magnesio, u orgánico tales como poliamidas, polietilenos, poliésteres o resinas epoxídicas endurecidas. Se pueden utilizar asimismo otros agentes ignífugos tales como trihidróxido de aluminio, melamina, derivados de melamina del ácido cianúrico, derivados de melamina del ácido isocianúrico, sales de melamina tales como fosfato de melamina, un polifosfato de melamina o difosfato de melamina o un polifosfato de amonio.

25 La formulación conforme al invento puede contener también otros aditivos, que se emplean habitualmente en las formulaciones de resinas específicas, tales como pigmentos, colorantes y agentes estabilizadores.

Según la norma UL 94 resultan las siguientes clases de incendios:

30 V-0: ninguna combustión posterior que dure más de 10 segundos, la suma de los períodos de tiempo de combustión posterior en el caso de 10 flameados no es mayor que 50 segundos, no hay ningún escurrimiento ardiente, ninguna combustión total de la muestra, ni ninguna incandescencia posterior de las muestras que dure más de 30 segundos después del final del flameado

35 V-1: ninguna combustión posterior que dure más de 30 segundos después del final del flameado, la suma de los períodos de tiempo de combustión posterior en el caso de 10 flameados no es mayor que 250 segundos, no hay ninguna incandescencia posterior de las muestras que dure más de 60 segundos después del final del flameado, los demás criterios son como en el caso de V-0

V-2: inflamación de la guata de algodón mediante escurrimiento ardiente, los demás criterios son como en el caso de V-1.

40 No clasificable (ncl) no cumple la clase de incendios V-2.

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

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

50 Agentes químicos empleados y abreviaturas
 Agua VE agua totalmente desalinizada
 AIBN azo-bis-(isobutironitrilo), (de la entidad WAKO Chemicals GmbH)
 WakoV65 2,2'-azo-bis(2,4-dimetil-valeronitrilo),
 55 (de la entidad WAKO Chemicals GmbH)
 Deloxan® THP II un captador de metales (de la entidad Evonik Industries AG)

Ejemplo 1

60 A la temperatura ambiente, en un matraz de tres bocas provisto de un agitador y un refrigerante intensivo se disponen previamente 188 g de agua y se desgasifican mediando agitación y haciendo pasar nitrógeno a su través. Luego, bajo nitrógeno, se añaden a esto 0,2 mg de sulfato de paladio(II) y 2,3 mg de la sal de trisodio de tris(3-sulfonil)fosfina y se agita, luego se añaden 66 g de ácido fosfínico en 66 g de agua. La solución de reacción se transfiere a un reactor de Büchi con una capacidad de 2 l y mediando agitación y bajo presión se carga con etileno, y

la mezcla de reacción se calienta a 80 °C. Después de una absorción de 28 g de etileno, se enfría y se deja salir el etileno libre. La mezcla de reacción es liberada del disolvente en un evaporador rotatorio. El residuo se mezcla con 100 g de agua VE, luego se filtra y el material filtrado se extrae con tolueno, después de esto se libera del disolvente en un evaporador rotatorio y se recoge el ácido etil-fosfonoso obtenido (92 g (98 % del valor teórico)).

Ejemplo 2

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

Ejemplo 3

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

Ejemplo 4

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

Ejemplo 5

En un matraz de 5 bocas con una capacidad de 1 l, provisto de una frita para la introducción de gases, un termómetro, un agitador, un refrigerante de reflujo y un sistema de adición dosificada de un agente iniciador, se disuelve una solución de 94,0 g de ácido etil-fosfonoso (preparado tal como en el Ejemplo 1) en 200 g de ácido acético glacial y se calienta a aproximadamente 90 °C. Mediando agitación se añade dosificadamente a lo largo de un período de tiempo de 5 h una solución de 11,4 g de peroxodisulfato de amonio en 30 g de agua. Al mismo tiempo se conducen a través de la solución, por medio de la frita para la introducción de gases, aproximadamente 10 l/h de acetileno. La temperatura de reacción se mantiene en este caso a aproximadamente 100 °C. Después de una eliminación del acetileno mediante conducción de nitrógeno a su través, se deja enfriar, precipitando el etilen-bis(ácido etil-fosfínico) en forma de cristales incoloros. Éste se separa por filtración y se lava con ácido acético. Rendimiento: 86,7 g (81 % del valor teórico).

Ejemplo 6

En un matraz de 5 bocas con una capacidad de 1 l, provisto de una frita para la introducción de gases, un termómetro, un agitador, un refrigerante de reflujo y un sistema de adición dosificada de un agente iniciador, se disuelve una solución de 188,0 g de ácido etil-fosfonoso (preparado tal como en el Ejemplo 1) en 200 g de ácido acético glacial y se calienta a aproximadamente 90 °C. Mediando agitación se añade dosificadamente a lo largo de un período de tiempo de 6 h una solución de 19 g de 2,2'-azo-bis(2-metil-butironitrilo) en 100 g de ácido acético glacial. Al mismo tiempo se conducen a través de la solución, por medio de la frita para la introducción de gases, aproximadamente 15 l/h de acetileno. La temperatura de reacción se mantiene en este caso a aproximadamente 100 °C. Después de una eliminación del acetileno mediante conducción de nitrógeno a su través, se deja enfriar, precipitando el etilen-bis(ácido etil-fosfínico). Éste se separa por filtración y se lava con ácido acético. Rendimiento: 177,6 g (83 % del valor teórico).

Ejemplo 7

321 g (1,5 moles) de etilen-bis(ácido etil-fosfínico) (preparado tal como en el Ejemplo 5) se disuelven a 85 °C en 400 ml de tolueno y se mezclan con 888 g (12 moles) de butanol. A una temperatura de reacción de aproximadamente 100 °C el agua formada se elimina mediante destilación azeotrópica. Después de una purificación por cromatografía se obtienen 401 g (83 % del valor teórico) de etilen-bis(éster butílico de ácido etil-fosfínico).

Ejemplo 8

321 g (1,5 moles) de etilen-bis(ácido etil-fosfínico) (preparado tal como en el Ejemplo 6) se disuelven a 85 °C en 400 ml de tolueno y se mezclan con 409 g (6,6 moles) de etilenglicol y se esterifican en un equipo de destilación provisto de un dispositivo separador de agua a aproximadamente 100 °C durante 4 h. Después de haberse terminado la

esterificación el tolueno y el etil-glicol en exceso se separan en vacío. Se obtienen 448 g (99 % del valor teórico) de etilen-bis(éster 2-hidroxi-etílico de ácido etil-fosfínico) como un aceite incoloro.

Ejemplo 9

5 A 326 g (1 mol) de etilen-bis(éster butílico de ácido etil-fosfínico) (preparado según el Ejemplo 7) se les añaden 155 g (2,5 moles) de etilenglicol y 0,4 g de titanil-oxalato de potasio y se agita durante 2 h a 200 °C. Mediante una lenta puesta en vacío se separan por destilación las porciones fácilmente volátiles. Se obtienen 296 g (98 % del valor teórico) de etilen-bis(éster 2-hidroxi-etílico de ácido etil-fosfínico).

10 Ejemplo 10

En un matraz de cinco bocas con una capacidad de 500 ml provisto de un tubo para la introducción de gases, un termómetro, un agitador intensivo y un refrigerante de reflujo con un dispositivo de combustión de gases, se disponen previamente 214 g (1 mol) de etilen-bis(ácido etil-fosfínico) (preparado tal como en el Ejemplo 6). A la temperatura ambiente se introduce óxido de etileno. Mediando enfriamiento se ajusta una temperatura de reacción de 70 °C y se hace reaccionar posteriormente todavía durante una hora a 80 °C. La absorción de óxido de etileno es de 64,8 g. El índice de acidez del producto es más pequeño que 1 mg de KOH/g. Se obtienen 257 g (95 % del valor teórico) de etilen-bis(éster 2-hidroxi-etílico de ácido etil-fosfínico) como un líquido incoloro, transparente como el agua.

Ejemplo 11

20 642 g (3 moles) de etilen-bis(ácido etil-fosfínico) (preparado tal como en el Ejemplo 5) se disuelven en 860 g de agua y se disponen previamente en un matraz de cinco bocas con una capacidad de 5 l provisto de un termómetro, un refrigerante de reflujo, un agitador intensivo y un embudo de goteo, y se neutralizan con aproximadamente 960 g (12 moles) de una solución al 50 % de hidróxido de sodio. A 85 °C se añade una mezcla de 2.583 g de una solución acuosa al 46 % de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14 H_2O$. A continuación, el material sólido obtenido se separa por filtración, se lava con agua caliente y se seca a 130 °C en vacío. Rendimiento: 642 g (93 % del valor teórico) de la sal de aluminio(III) de etilen-bis(ácido etil-fosfínico) como una sal incolora.

Ejemplo 12

214 g (1 mol) de etilen-bis(ácido etil-fosfínico) (preparado tal como en el Ejemplo 6) y 170 g de tetrabutolato de titanio se calientan a reflujo en 500 ml de tolueno durante 40 horas. El butanol resultante en tal caso se separa por destilación de vez en cuando con unas porciones de tolueno. La solución resultante se libera a continuación del disolvente. Se obtienen 229 g de una sal de titanio de etilen-bis(ácido etil-fosfínico).

Ejemplo 13

35 A 39,1 g de etilen-bis(éster 2-hidroxi-etílico de ácido etil-fosfínico) (preparado tal como en el Ejemplo 10) se les añaden 290 g de ácido tereftálico, 188 g de etilenglicol y 0,34 g de acetato de zinc y se calienta durante 2 h a 200 °C. Luego, se añaden a esto 0,29 g de fosfato de trisodio anhidrato y 0,14 g de óxido de antimonio(III), se calienta a 280 °C y después de ello se pone en vacío. A partir de la masa fundida obtenida (363 g, contenido de fósforo: 2,2 %) se moldean por inyección unos cuerpos de probeta de ensayo con un grosor de 1,6 mm para la medición del índice de oxígeno (LOI) según la norma ISO 4589-2 así como también para el ensayo de incendio UL 94 (Underwriter Laboratories). Los cuerpos de probeta de ensayo producidos de esta manera dieron un LOI de 42 y cumplieron según el UL 94 la clase de incendios V-O. Unos correspondientes cuerpos de probeta de ensayo sin el etilen-bis(éster 2-hidroxi-etílico de ácido etil-fosfínico) dieron un LOI de solamente 31 y cumplieron según el UL 94 solamente la clase de incendios V-2. El cuerpo moldeado de poliéster que contiene el etilen-bis(éster 2-hidroxi-etílico de ácido etil-fosfínico) muestra por consiguiente unas propiedades inequívocamente ignífugas.

45 Ejemplo 14

A 19,6 g de etilen-bis(ácido etil-fosfínico) (preparado de una manera análoga a la del Ejemplo 5) se les añaden 12,9 g de 1,3-propilenglicol y a 160 °C se retira el agua formada durante la esterificación. Luego se añaden 378 g de tereftalato de dimetilo, 192 g de 1,3-propanodiol, 0,22 g de titanato de tetrabutilo y 0,05 g de acetato de litio y la mezcla se calienta en primer lugar a 130 hasta 180 °C mediando agitación, y después de esto con depresión a 270 °C. El polímero (418 g) contiene 1,4 % de fósforo, el LOI es de 38.

Ejemplo 15

55 A 19,7 g de etilen-bis(ácido etil-fosfínico) (preparado tal como en el Ejemplo 6) se les añaden 367 g de tereftalato de dimetilo, 238 g de 1,4-butanodiol, 0,22 g de titanato de tetrabutilo y 0,05 g de acetato de litio y la mezcla se calienta en primer lugar a 130 hasta 180 °C mediando agitación, y después de esto con depresión a 270 °C. El polímero (432 g) contiene 1,3 % de fósforo, el LOI es de 34, y el del poli(tereftalato de butileno) es de solamente 23.

Ejemplo 16

En un matraz de cinco bocas con una capacidad de 250 ml provisto de un refrigerante de reflujo, un agitador, un termómetro y un dispositivo para la introducción de nitrógeno, 100 g de bis-glicidil-éter de bisfenol A con un índice de epóxido de 0,55 mol/100 g (Beckopox EP 140, de la entidad Solutia) y 13,9 g (0,13 moles) de etilen-bis(ácido etil-

fosfínico) (preparado de una manera análoga a la del Ejemplo 5) se calientan mediando agitación a como máximo 150 °C. Después de 30 min se establece una masa fundida transparente. Después de haber agitado durante una hora más a 150 °C la masa fundida es enfriada y triturada con un mortero. Se obtienen 117,7 g de un polvo de color blanco con un contenido de fósforo de 3,5 % en peso.

5

Ejemplo 17

En un matraz con una capacidad de 2 l provisto de un agitador, un dispositivo separador de agua, un termómetro, un refrigerante de reflujo y un dispositivo para la introducción de nitrógeno, 29,4 g de anhídrido de ácido ftálico, 19,6 g de anhídrido de ácido maleico, 24,8 g de propilenglicol, 14,4 g de etilen-bis(éster 2-hidroxi-etílico de ácido etil-(2-hidroxi-etil)-fosfínico) (preparado tal como en el Ejemplo 10), 20 g de xileno y 50 mg de hidroquinona se calientan a 100 °C mediando agitación y haciendo pasar nitrógeno a su través. Al iniciarse la reacción exotérmica se retira la calefacción. Después de haberse extinguido la reacción, se continúa agitando a aproximadamente 190 °C. Después de que se hubieron separado 14 g de agua, el xileno se separa por destilación y la masa fundida polimérica se enfría. Se obtienen 86,2 g de un polvo de color blanco con un contenido de fosforo de 4,8 % en peso.

10

15

Ejemplo 18

Una mezcla de 50 % en peso de un poli(tereftalato de butileno), 20 % en peso de la sal de aluminio(III) de etilen-bis(ácido etil-fosfínico) (preparada tal como en el Ejemplo 11) y 30 % en peso de fibras de vidrio se formula en una extrusora de doble husillo (del tipo Leistritz LSM 30/34) a unas temperaturas de 230 a 260 °C para dar una masa de moldeo polimérica. El cordón polimérico homogeneizado se retira, se enfría en un baño de agua y a continuación se granula. Después de una desecación, las masas de moldeo se elaboran en una máquina de moldeo por inyección (del tipo Aarburg Allrounder) a 240 hasta 270 °C para dar unos cuerpos moldeados poliméricos, y se determina una clasificación según UL-94 de V-0.

20

25

Ejemplo 19

Una mezcla de 53 % en peso de una poliamida 6.6, 30 % en peso de fibras de vidrio y 17 % en peso de una sal de titanio de etilen-bis(ácido etil-fosfínico) (preparada tal como en el Ejemplo 12) se formula en una extrusora de doble husillo (del tipo Leistritz LSM 30/34) para dar unas masas de moldeo poliméricas. El cordón polimérico homogeneizado se retira, se enfría en un baño de agua y a continuación se granula. Después de una desecación, las masas de moldeo se elaboran en una máquina de moldeo por inyección (del tipo Aarburg Allrounder) a 260 hasta 290 °C para dar unos cuerpos moldeados poliméricos, y se obtiene una clasificación según UL-94 de V-0.

30

35

Con las formulaciones de resinas epoxídicas que se han descrito con anterioridad se produjeron unos denominados cuerpos moldeados poliméricos. Para esto, los componentes individuales se pesan y se mezclan entre sí en un recipiente cerrado con una alta velocidad de agitación. Unas resinas sólidas a la temperatura ambiente se funden precedentemente. Después de la mezcladura, por aplicación de un vacío la mezcla de resinas se desgasifica.

La mezcla de resinas terminada se vierte en un molde de colada apropiado y se endurece a la temperatura ambiente o en una estufa de desecación. El grosor de los cuerpos moldeados poliméricos producidos estaba situado en 3 mm o respectivamente en 1,6 mm.

40

Junto a la clase de combustibilidad según UL 94, con los cuerpos moldeados poliméricos producidos se ensayaron de manera preferida la tenacidad a los golpes según Charpy y la estabilidad frente a la hidrólisis.

Para la determinación de la estabilidad frente a la hidrólisis, unos cuerpos moldeados poliméricos se almacenaron en 80 ml de agua durante 24 h a 100 °C. Después del almacenamiento se determinó el contenido de fósforo del agua.

45

En el caso de las investigaciones realizadas se encontró que el ácido etilen-dietil-fosfínico, junto con el efecto ignífugante muy bueno, también disminuye la fragilidad de la matriz de resina epoxídica endurecida y no se hidroliza durante el almacenamiento en agua.

Seguidamente se explica el, resultado mediante unos Ejemplos adicionales:

Para la producción de las formulaciones de resinas epoxídicas ignífugas, se emplearon los siguientes compuestos:

50

- Beckopox® EP 140 (resina BPA-EP, de Solutia, Estados Unidos de América)
- PF® 0790 K04 (novolaca de fenol, de Hexion Chemical, Estados Unidos de América)
- 2-fenil-imidazol (de la entidad Degussa/Trostberg, Alemania)
- TS®-601 (trihidróxido de aluminio, de Martinswerk, Alemania)
- DOPO®-HQ (10-óxido de (2,5-dihidroxi-fenil)-10H-9-oxa-10-fosfa-fenantreno, Sanko Co., Ltd., Japón)

Ejemplo 20:

a) Preparación de una resina epoxídica modificada con fósforo, constituida sobre la base de ácido etilen-dietil-fosfínico

5 En un matraz de cuatro bocas, provisto de un refrigerante de reflujo, un termoelemento, una conducción para la aportación de nitrógeno y un agitador se disponen previamente 100 g de Beckopox® EP 140, con un índice de EP (epóxido) de 180 g/mol. Mediando agitación se calienta a 110 °C y bajo un vacío se elimina el agua restante, y luego se ventila con nitrógeno seco. Después de esto, la temperatura en el matraz se aumenta hasta 130 °C y se añaden 11,7 g del ácido etano-bis-(etil-fosfínico) mediando agitación y con reflujo del nitrógeno. La temperatura de la mezcla de reacción se aumenta a 160 °C y se mantiene durante 1 h. El producto es a continuación moldeado por colada en caliente y enfriado. Se obtuvo una resina epoxídica modificada con fósforo que tenía un contenido de P de 3 % y un índice EP_A de 267 g/mol.

10 La proporción de fósforo en la resina epoxídica se hizo variar de un modo correspondiente por medio de diferentes cantidades de ácido etilen-bis(etil-fosfínico) durante la síntesis (Ejemplos 20 a) 1 - a)4).

15 b) Preparación de una resina epoxídica modificada con fósforo constituida sobre la base de DOPO-HCA (Ejemplo comparativo, 20 b))

20 En un matraz de cuatro bocas, provisto de un refrigerante de reflujo, un termoelemento, una conducción para la aportación de nitrógeno y un agitador se disponen previamente 100 g de Beckopox® EP 140, con un índice de EP de 180 g/mol. Mediando agitación se calienta a 110 °C y bajo un vacío se elimina el agua restante, y luego se ventila con nitrógeno seco. Después de esto la temperatura en el matraz se aumenta hasta 130 °C y se añaden 19 g de DOPO(HCA-HQ) mediando agitación y con reflujo del nitrógeno. La temperatura de la mezcla de reacción se aumenta a 160 °C y se mantiene en este valor durante 2,5 h. El producto, a continuación, es moldeado por colada en caliente y enfriado.

Se obtuvo una resina epoxídica modificada con fósforo que tenía un contenido de P de 1,5 % y un índice de EP_A de 286 g/mol.

25 La Tabla 1 muestra la combinación del ácido etano-bis-(etil-fosfínico) con una novolaca de bisfenol A como agente endurecedor, así como, en un Ejemplo, con un agente ignífugo adicional. Como agente acelerador se utilizó el 2-fenil-imidazol.

30 Tal como se puede deducir a partir de la Tabla 1, con una concentración de la resina en P se alcanzó una clasificación V0 con un grosor tanto de 3 mm como también de 1, 6 mm. Las tenacidades a los golpes de los cuerpos moldeados poliméricos producidos con estas formulaciones estaban situadas siempre a un nivel más alto en comparación con el Ejemplo de referencia. En el agua utilizada para la hidrólisis no se encontró además nada de fósforo. Por consiguiente, el ácido etano-bis-(etil-fosfínico) no se hidroliza durante el almacenamiento en agua y a continuación se separa por lavado a partir de la red termoestable.

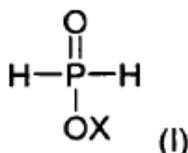
Tabla 1

		Ejemplo 20				
		a) 1	a) 2	a) 3	a) 4	b) (V)*
Formulación de resina	Resina EP modificada con P sobre la base de etano-bis(ácido etil-fosfínico)	100	100	100	100	-
	Resina EP modificada con P sobre la base de DOPO-HQ	-	-	-	-	100
	Novolaca de fenol	34	43	46	46	37
	2-fenil-imidazol	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
	Trihidróxido de aluminio (TS601)	-	-	-	25	-
Propiedades del cuerpo moldeado polimérico	Contenido de P en la placa de ensayo [%]	2,6	1,8	1,3	1,3	1,1
	Tenacidad a los golpes según Charpy [kJ/cm ²]	50	44	35	30	26
	Contenido de P en el agua después de un almacenamiento a 100 °C [ppm]	<1	<1	<1	<1	<1
	UL 94	V0	V0	V1	V0	V0

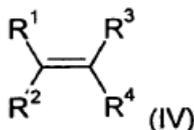
35 *(V) = Ejemplo comparativo

REIVINDICACIONES

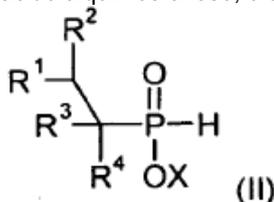
1. Procedimiento para la preparación de ácidos etilen-dialquil-fosfínicos o de sus ésteres y sales, caracterizado por que
 5 se hace reaccionar
 a) una fuente de ácido fosfínico (I)



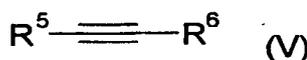
con unas olefinas (IV)



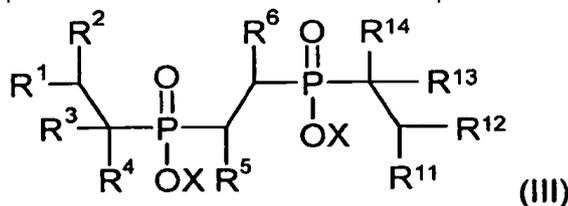
- 10 en presencia de un catalizador A para dar un ácido alquil-fosfonoso, o una/o de sus sales o ésteres (II)



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



- 15 en presencia de un catalizador B para dar el derivado de ácido etilen-dialquil-fosfínico (III)



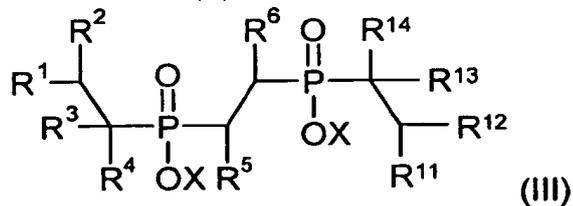
- 20 o el ácido alquil-fosfonoso, su sal o su ester (II) obtenido después de la etapa a), y/o el ácido etilen-dialquil-fosfínico, o una/uno de sus sales y ésteres (III), que se ha obtenido después de la etapa b) y/o la solución de reacción en cada caso resultante a partir de esto se esterifica con un óxido de alquileo o con un alcohol M-OH y/o M'-OH, y el éster de ácido alquil-fosfonoso (II) y/o el éster de ácido etilen-dialquil-fosfínico (III) en cada caso resultante, se somete a la etapa de reacción b) ulterior, siendo los R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} iguales o diferentes y significando, independientemente unos de otros, H, alquilo de C_1 - C_{18} , arilo de C_6 - C_{18} , aralquilo de C_6 - C_{18} , alquil-arilo de C_6 - C_{18} , pudiendo los grupos arilo de C_6 - C_{18} , aralquilo de C_6 - C_{18} y alquil-arilo de C_6 - C_{18} pudiendo estar sustituidos con $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$, OH, CH_2OH , NH_2 , NO_2 , OCH_3 , SH y/o $\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$, o significando CN, CHO, $\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN}$, $\text{CH}(\text{OH})\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, 9-antraceno, 2-pirrolidona, $(\text{CH}_2)_m\text{OH}$, $(\text{CH}_2)_m\text{NH}_2$, $(\text{CH}_2)_m\text{NCS}$, $(\text{CH}_2)_m\text{NC}(\text{S})\text{NH}_2$, $(\text{CH}_2)_m\text{SH}$, $(\text{CH}_2)_m\text{S}$ -2-tiazolina, $\text{C}(\text{O})\text{R}^7$, $\text{CH}=\text{CH}-\text{R}^7$, $\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{R}^7$ y representando R^7 alquilo de C_1 - C_8 o arilo de C_6 - C_{18} y significando m un número entero de 0 a 10, y representando X H, alquilo de C_1 - C_{18} , arilo de C_6 - C_{18} , aralquilo de C_6 - C_{18} , alquil-arilo de C_6 - C_{18} , $(\text{CH}_2)_k\text{OH}$, $\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$, $(\text{CH}_2)_k\text{O}(\text{CH}_2)_k\text{H}$, $(\text{CH}_2)_k-\text{CH}(\text{OH})-(\text{CH}_2)_k\text{H}$, $(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_k\text{H}$, $(\text{CH}_2-\text{C}[\text{CH}_3]\text{HO})_k\text{H}$, $(\text{CH}_2-\text{C}[\text{CH}_3]\text{HO})_k(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_k\text{H}$, $(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_k(\text{CH}_2-\text{C}[\text{CH}_3]\text{HO})\text{H}$, $(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_k$ -alquilo, $(\text{CH}_2-\text{C}[\text{CH}_3]\text{HO})_k$ -alquilo, $(\text{CH}_2-\text{C}[\text{CH}_3]\text{HO})_k(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_k$ -alquilo, $(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_k(\text{CH}_2-\text{C}[\text{CH}_3]\text{HO})\text{O}$ -alquilo, $(\text{CH}_2)_k-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_k\text{H}$, $(\text{CH}_2)_k\text{NH}_2$ y/o $(\text{CH}_2)_k\text{N}[(\text{CH}_2)_k\text{H}]_2$, siendo k un número entero de 0 a 10, y/o representando Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Zn, Ce, Bi, Sr, Mn, Cu, Ni, Li, Na, K, H y/o una base nitrogenada protonada, y tratándose en el caso del catalizador A de unos metales de transición y/o de unos compuestos de metales de transición y/o de unos sistemas de catalizadores, que se componen de un metal de transición y/o de un compuesto de un metal de transición y de por lo menos un ligando, y tratándose en el caso del catalizador B de unos compuestos que forman peróxidos y/o de unos compuestos con peroxo y/o de unos compuestos azoicos.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el ácido etilen-dialquil-fosfínico o una/uno de sus sales o ésteres (III), que se ha obtenido después de la etapa b) se hace reaccionar a continuación, en una

etapa c), con unos compuestos metálicos de Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Zn, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K y/o con una base nitrogenada protonada, para dar las correspondientes sales de ácidos etilen-dialquil-fosfínicos (III) de estos metales y/o con un compuesto nitrogenado.

- 5 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^{11} , R^{12} , R^{13} y R^{14} son iguales o diferentes e, independientemente unos de otros, significan H, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.- butilo y/o fenilo.
4. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado por que X significa H, Ca, Mg, Al, Zn, Ti, Mg, Ce, Fe, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.- butilo, fenilo, etilenglicol, propil-glicol, butil-glicol, pentil-glicol, hexil-glicol, alilo y/o glicerol.
- 10 5. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado por que en los casos de los metales de transición y/o de los compuestos de metales de transición se trata de los de los grupos secundarios séptimo y octavo del Sistema Periódico de los Elementos Químicos.
- 15 6. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizado por que en el caso de los metales de transición y/o de los compuestos de metales de transición se trata de rodio, níquel, paladio, platino y/o rutenio.
- 20 7. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizado por que en el caso del catalizador B se trata de peróxido de hidrógeno, peróxido de sodio, peróxido de litio, persulfato de potasio, persulfato de sodio, persulfato de amonio, peroxodisulfato de sodio, peroxoborato de potasio, ácido peracético, peróxido de benzoílo, peróxido de di-t-butilo y/o ácido peroxodisulfúrico y/o de azodiisobutironitrilo, dihidrocloruro de 2,2'-azo-bis(2-amidino-propano) y/o dihidrocloruro de 2,2'-azo.bis(N,N'-dimetilen-isobutiramidina).
- 25 8. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 7, caracterizado por que en el caso de los compuestos acetilénicos (V) se trata de acetileno, metil-acetileno, 1-butino, 1-hexino, 2-hexino, 1-octino, 4-octino, 1-butin-4-ol, 2-butin-1-ol, 3-butin-1-ol, 5-hexin-1-ol, 1-octin-3-ol, 1-pentino, fenil-acetileno y/o trimetilsilil-acetileno.
- 30 9. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 8, caracterizado por que en el caso del alcohol de la fórmula general M-OH se trata de unos alcoholes orgánicos monovalentes lineales o ramificados, saturados e insaturados, 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 unos alcoholes orgánicos plurivalentes lineales o ramificados saturados e insaturados, con una longitud de la cadena de carbonos de C_1 - C_{18} .
- 35 10. Preparación de ácidos etilen-dialquil-fosfínicos y de sus ésteres y sales de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 9 y una subsiguiente utilización de estos productos como un producto intermedio para posteriores síntesis, como agente aglutinante, como agente reticulante o respectivamente agente acelerador al efectuar el endurecimiento de resinas epoxídicas, poliuretanos y resinas de poliésteres insaturados, como agentes estabilizadores de polímeros, como agentes fitoprotectores, como agentes secuestrantes, como un aditivo para aceites minerales, como agentes protectores contra la corrosión, en usos de agentes de lavado y limpieza y en usos electrónicos.
- 40 11. Preparación de ácidos etilen-dialquil-fosfínicos y de sus ésteres y sales de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 9 y una subsiguiente utilización de estos productos como agentes ignifugantes, en particular como agentes ignifugantes para barnices transparentes y revestimientos intumescentes, como agentes ignifugantes para maderas y otros productos que contienen celulosas, como agentes ignifugantes reactivos y/o no reactivos para polímeros, para la producción de masas de moldeo poliméricas ignifugadas, para la producción de cuerpos moldeados poliméricos ignifugados y/o para el apresto ignifugante de tejidos puros y mixtos de poliésteres y celulosas, por impregnación.
- 45 12. Preparación de ácidos etilen-dialquil-fosfínicos y de sus ésteres y sales de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 9 y una subsiguiente utilización de estos productos como agentes ignifugantes, en el caso de la preparación o el endurecimiento de resinas epoxídicas, poliuretanos y resinas de poliésteres insaturados para usos electrónicos.
- 50 13. Preparación de acuerdo con la reivindicación 12, caracterizada por que las resinas epoxídicas, los poliuretanos y las resinas de poliésteres insaturados se presentan en forma de unos cuerpos moldeados poliméricos.
- 55 14. Preparación de acuerdo con la reivindicación 12 ó 13, caracterizada por que los cuerpos moldeados poliméricos contienen además unos agentes endurecedores, unos agentes estabilizadores de los rayos UV (ultravioletas), unos agentes flexibilizadores y otros aditivos.
- 60

15. Preparación de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 12 hasta 14, caracterizada por que los ácidos etilen-dialquil-fosfínicos corresponden a la fórmula (III)



5 en la que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} son iguales o diferentes e, independientemente unos de otros, significan H o alquilo de C_1 - C_{18} y X tiene el mismo significado que en la reivindicación 1.

16. Preparación de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 12 hasta 15, caracterizada por que en el caso del ácido etilen-dialquil-fosfínico se trata del ácido etilen-dietil-fosfínico.