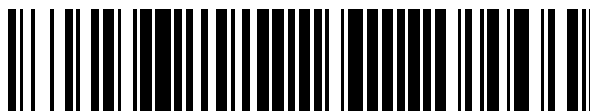


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 448 577**

51 Int. Cl.:

C07F 9/30 (2006.01)

C07F 9/48 (2006.01)

C08K 5/53 (2006.01)

C09K 21/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.10.2009 E 09778836 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2013 EP 2373667**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxi y de sus ésteres y sales mediante unos ésteres vinílicos de un ácido carboxílico y su utilización**

30 Prioridad:

02.12.2008 DE 102008060036

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

14.03.2014

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;
DIETZ, MATHIAS;
KRAUSE, WERNER y
SICKEN, MARTIN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 448 577 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxi y de sus ésteres y sales mediante unos ésteres vinílicos de un ácido carboxílico y su utilización

5 El invento se refiere a un procedimiento para la preparación de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxi y de sus ésteres y sales mediante unos ésteres vinílicos de un ácido carboxílico y a su utilización.

10 Hasta ahora faltan procedimientos para la preparación de unos ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxi, 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 unos procedimientos, en los que los productos finales se puedan obtener o respectivamente aislar fácilmente, o que también se puedan preparar de una manera deliberada y deseada en unas condiciones deliberadas de reacción (tales como, por ejemplo, las de una transesterificación).

20 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.

25 De un modo similar, según S. Depréle y colaboradores, J. Am. Chem. Soc., tomo 124, n° 32, 01.01.2002, página 9.387, se hace reaccionar el ácido hipofosforoso en una forma acuosa 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.

30 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.

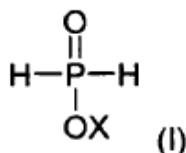
35 La reacción de exclusivamente el ácido hipofosforoso en una forma líquida con unos compuestos de carbono, que tienen por lo menos 8 átomos de C, y que contienen un compuesto de C = C ó C ≡ C, ha sido descrita por S. Depréle y colaboradores, en Org. Lett., tomo 6, n° 21, 01.01.2004, páginas 3.805 -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

40 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 alquenoil-H-fosfinatos, que tienen un enlace C = C.

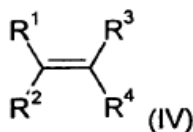
Un procedimiento para la preparación de ácidos dialquil-fosfínicos por reacción de acetato de etenilo con el éster etílico del ácido fosforoso y el etoxilato de sodio ha sido descrito por Pudovik y colaboradores in Zhurnal Obshchei Khimii, tomo 26, 1956, páginas 3.110 – 3.111 (accesible a través de la base de datos de Beilstein).

45 El problema planteado por esta misión se resuelve mediante un procedimiento para la preparación de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxi, y de sus ésteres y sales, caracterizado por que se hace reaccionar

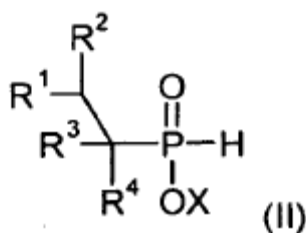
a) una fuente de ácido fosfínico (I)



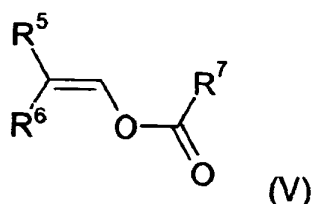
50 con unas olefinas (IV)



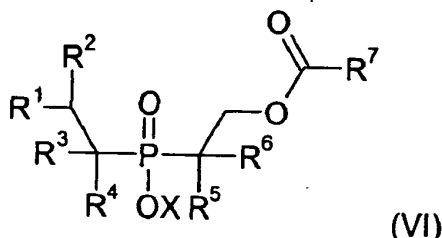
en presencia de un catalizador A para dar un ácido alquil-fosfonoso, o una/o de sus sales o ésteres (II)



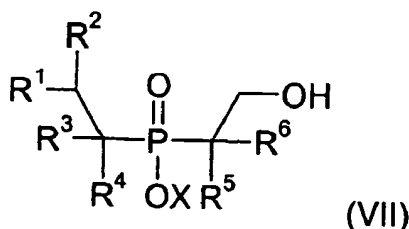
b) el ácido alquil-fosfonoso, o una/o de sus sales o ésteres (II), resultante de esta manera, se hace reaccionar con un éster vinílico de un ácido carboxílico (V)



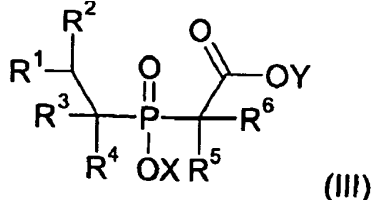
5 en presencia de un catalizador B para dar el derivado de ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado (VI)



10 c) el derivado de ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado (VI) se convierte químicamente en presencia de un catalizador C en el derivado de ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado (VII) y



15 d) el derivado de ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado (VII) se hace reaccionar con un agente de oxidación o con un agente de oxidación y agua o en presencia de un catalizador D con oxígeno y agua para dar el ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con carboxi (III)



20 o el ácido alquil-fosfonoso, o una/o de sus sales o ésteres (II), que se ha obtenido después de la etapa a), y/o el ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado, o una/o de sus sales o ésteres (VI), que se ha obtenido después de la etapa b), y/o el ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado o una/o de sus sales o ésteres (VII), que se ha obtenido después de la etapa c), y/o el ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con carboxi o una/o de sus sales o ésteres (III), que se ha obtenido después de la etapa d) y/o la solución de reacción de éstos/as, resultante en cada caso, 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 los ésteres de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados (VI) y/o (VII) y/o los ésteres de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxi (III), resultantes en cada caso, se somete(n) a las ulteriores etapas b), c) o d) de reacción, siendo los R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ iguales o diferentes y significando, independientemente unos de otros, H, alquilo de C₁-C₁₈, arilo de C₆-C₁₈, aralquilo de C₆-C₁₈, alquil-arilo de C₆-C₁₈, CN, CHO, OC(O)CH₂CN, CH(OH)C₂H₅, CH₂CH(OH)CH₃, 9-antraceno, 2-pirrolidona, (CH₂)_mOH, (CH₂)_mNH₂, (CH₂)_mNCS, (CH₂)_mNC(S)NH₂,

25

(CH₂)_mSH, (CH₂)_mS-2-tiazolina, (CH₂)_mSiMe₃, C(O)R⁹, CH=CH-R⁹ y/o CH=CH-C(O)R⁹, y pudiendo los grupos arilo de C₆-C₁₈, aralquilo de C₆-C₁₈ y alquil-arilo de C₆-C₁₈ estar sustituidos con COCH₃, OH, CH₂OH, NH₂, NO₂, OCH₃, SH y/o OC(O)CH₃, y representando R⁹ alquilo de C₁-C₈ o arilo de C₆-C₁₈, y significando m un número entero de 0 a 10, y siendo X e Y iguales o diferentes y representando, independientemente unos de otros, H, alquilo de C₁-C₁₈, arilo de C₆-C₁₈, aralquilo de C₆-C₁₈, alquil-arilo de C₆-C₁₈, (CH₂)_kOH, CH₂-CHOH-CH₂OH, (CH₂)_kO(CH₂)_kH, (CH₂)_k-CH(OH)-(CH₂)_kH, (CH₂-CH₂O)_kH, (CH₂-C[CH₃]HO)_kH, (CH₂-C[CH₃]HO)_k(CH₂-CH₂O)_kH, (CH₂-CH₂O)_k(CH₂-C[CH₃]HO)H, (CH₂-CH₂O)_k-alquilo, (CH₂-C[CH₃]HO)_k-alquilo, (CH₂-C[CH₃]HO)_k(CH₂CH₂O)_k-alquilo, (CH₂-CH₂O)_k(CH₂-C[CH₃]HO)O-alquilo, (CH₂)_k-CH=CH(CH₂)_kH, (CH₂)_kNH₂ y/o (CH₂)_kN[(CH₂)_kH]₂, significando 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 de los catalizadores A y D de unos metales de transición y/o de unos compuestos de metales de transición y/o de unos sistemas de catalizadores, que se componen de un metal de transición y/o de un compuesto de un metal de transición y de por lo menos un ligando, y tratándose en el caso del catalizador B de unos compuestos que forman peróxidos y/o de unos compuestos peroxídicos y/o de unos compuestos azoicos y tratándose en el caso del catalizador C de un ácido o una base.

De manera preferida, el ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con carboxi o una/uno de sus sales o ésteres (III), obtenido/a después de la etapa d), se hace reaccionar a continuación en una etapa e) 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 dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxi (III) de estos metales y/o un compuesto nitrogenado.

De manera preferida los R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷ son iguales o diferentes y significan, independientemente unos de otros, en cada caso H, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo y/o fenilo.

De manera preferida, X e Y son iguales o diferentes y significan en cada caso 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.

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 primero, séptimo y octavo (de la Tabla Periódica de los Elementos Químicos).

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, platino, rutenio y/o oro.

De manera preferida, en el caso del catalizador B se trata de peróxido de hidrógeno, peróxido de sodio, peróxido de litio, persulfato de potasio, persulfato de sodio, persulfato de amonio, peroxodisulfato de sodio, peroxoborato de potasio, ácido peracético, peróxido de benzoílo, peróxido de di-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).

De manera preferida, en el caso del catalizador C se trata de unos metales, hidruros de metales, compuestos orgánicos de metales, alcoholatos de metales y ácidos inorgánicos (= minerales), por ejemplo los ácidos sulfúrico, nítrico, clorhídrico y fosfórico o unas mezclas de los mismos.

Unos preferidos agentes de oxidación y/o compuestos formadores de oxígeno son permanganato de potasio, dióxido de manganeso, trióxido de cromo, dicromato de potasio, dicromato de piridina, clorocromato de piridina, el reactivo de Collins, el reactivo de Jones, el reactivo de Corey-Gilman-Ganem, el peryodinano (de Dess-Martin), ácido o-yodoxi-benzoico, tetróxido de rutenio, dióxido de rutenio, perrutenato de tetra-n-propilo, una mezcla de tricloruro de rutenio y peryodato de sodio, una mezcla de dióxido de rutenio y peryodato de sodio, cloro, un hipoclorito y compuestos peroxídicos.

De manera preferida, en el caso de los ésteres vinílicos de un ácido carboxílico (V) se trata de un acetato, propionato, butirato, pivalato, benzoato, cinamato, estearato o laurato de vinilo, 1-propenilo o 1-butenilo.

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 e insaturados, con una longitud de las cadenas de carbono de C₁-C₁₈ y en el caso del alcohol de la fórmula general M'-OH se trata de unos alcoholes orgánicos plurivalentes, lineales o ramificados, saturados o insaturados, con una longitud de las cadenas de carbono de C₁-C₁₈.

El invento se refiere también a la preparación de unos ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxi, o de sus ésteres y sales (III) de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 11, y a la subsiguiente utilización de estos productos como agentes aglutinantes, como agentes reticulantes o respectivamente como agentes aceleradores en el caso del endurecimiento de resinas epoxídicas, poliuretanos y resinas de poliésteres insaturados, como agentes estabilizadores de polímeros, como agentes fitoprotectores, como agentes

secuestrantes, como un aditivo para aceites minerales, como agentes protectores contra la corrosión y en unos usos como agentes de lavado y limpieza.

5 El invento se refiere asimismo a la preparación de unos ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxi, o de sus ésteres y sales de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 11, y a la subsiguiente utilización de estos productos como agentes ignífugantes, en particular como agentes ignífugantes para barnices transparentes y revestimientos intumescentes, como agentes ignífugantes para maderas y otros productos que contienen celulosas, como agentes ignífugantes reactivos y/o no reactivos para polímeros, para la producción de
10 unas masas de moldeo poliméricas ignífugadas, para la producción de unos cuerpos moldeados poliméricos ignífugados y/o para el apresto ignífugante de unos tejidos puros y mixtos de poliésteres y de celulosas mediante impregnación.

De manera preferida, **m** es = de 1 hasta 13 y **k** es = de 2 hasta 10.

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

20 El invento se refiere además a unas masas de moldeo poliméricas, termoplásticas o termoestables, ignífugadas, que contienen de 0,5 a 45 % en peso de unos ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxi, o de sus sales o ésteres, que se habían preparado de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 11, de 0,5 a 95 % en peso de un polímero termoplástico o termoestable o de unas mezclas de tales polímeros, de 0 a 55 % en peso de unos aditivos y de 0 a 55 % en peso de un material de carga o respectivamente de unos materiales de refuerzo, siendo de 100 % en peso la suma de los componentes.

25 El invento se refiere finalmente a unos cuerpos moldeados, unas películas, unos hilos y unas fibras, poliméricos/as, termoplásticos/as o termoestables, ignífugados/as, que contienen de 0,5 a 45 % en peso de unos ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxi, o de sus sales o ésteres (III), que se habían preparado de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 11, de 0,5 a 95 % en peso de un polímero termoplástico o termoestable o de unas mezclas de tales polímeros, de 0 a 55 % en peso de unos aditivos y de 0 a 55 % en peso de un material
30 de carga o respectivamente de unos materiales de refuerzo, siendo de 100 % en peso la suma de los componentes.

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

Si en el caso de los ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxi (III) según la etapa d) se trata de un éster, entonces se puede llevar a cabo de manera preferida una hidrólisis en condiciones ácidas o básicas, con el fin de obtener el ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con carboxi o una de sus sales.

40 De manera preferida, en el caso del ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con carboxi se trata de ácido 2-(etilhidroxi-fosfinil)-acético, ácido 2-(propilhidroxi-fosfinil)-acético, ácido 2-(i-propilhidroxi-fosfinil)-acético, ácido 2-(butilhidroxi-fosfinil)-acético, ácido 2-(sec-butilhidroxi-fosfinil)-acético, ácido 2-(i-butilhidroxi-fosfinil)-acético, ácido 2-(2-feniletildroxi-fosfinil)-acético, ácido 2-(etilhidroxi-fosfinil)-1-metil-acético, ácido 2-(propilhidroxi-fosfinil)-1-metil-acético, ácido 2-(i-propilhidroxi-fosfinil)-1-metil-acético, ácido 2-(butilhidroxi-fosfinil)-1-metil-acético, ácido 2-(sec-butilhidroxi-fosfinil)-1-metil-acético, ácido 2-(i-butilhidroxi-fosfinil)-1-metil-acético y/o ácido 2-(2-fenil-etildroxi-fosfinil)-1-metil-acético.

45 De manera preferida, en el caso del éster de ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con carboxi se trata de un éster con ácido propiónico, metílico, etílico, iso-propílico; butílico, fenílico, 2-hidroxi-etílico, 2-hidroxi-propílico, 3-hidroxi-propílico, 4-hidroxi-butílico y/o 2,3-dihidroxi-propílico de los ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxi precedentemente mencionados.

50 De manera preferida, en el caso de la sal del ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con carboxi se trata de una sal de aluminio(III), calcio(II), magnesio(II), cerio(III), Ti(IV) y/o zinc(II) de los ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxi o de los ésteres de los ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxi precedentemente mencionados.

55 En este caso se consideran como compuestos dianas también los ésteres y las sales, en cuyos casos la esterificación o respectivamente la formación de sales se efectúa en el grupo de ácido fosfínico (en el caso de **X** en la fórmula (III)) o en el grupo de ácido propiónico (en el caso de **Y** en la fórmula (III)).

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

65

De manera preferida, como fuente de los metales de transición y de los compuestos de metales de transición se utilizan sus sales metálicas. Unas sales apropiadas son las de unos ácidos inorgánicos, que contienen los aniones de fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorato, clorato, bromato, yodato, fluorito, clorito, bromito, yodito, hipofluorito, hipoclorito, hipobromito, hipoyodito, perfluorato, perclorato, perbromato, peryodato, cianuro, cianato, nitrato, nitruro, 5 nitrato, 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-hidroxipropanosulfonato y unas resinas intercambiadoras de iones sulfonadas; y/o unas sales orgánicas, tales como, por ejemplo, acetil-acetonatos y sales de un ácido carboxílico con hasta 20 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, 10 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 15 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 20 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. 25

De manera preferida, el metal de transición se emplea 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. 30

De manera preferida, el metal de transición se emplea en una forma microdispersa (con un tamaño de partículas de 0,1 mm - 100 µm). 35

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, 40 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, 45 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. 50

Unas fuentes adecuadas de las sales metálicas y/o de los metales de transición las constituyen de manera preferida asimismo sus compuestos complejos. Los compuestos complejos de las sales metálicas y/o de los metales de transición se componen de las sales metálicas o respectivamente de los metales de transición y de uno o varios agentes formadores de complejos. Unos adecuados agentes formadores de complejos son p.ej. olefinas, diolefinas, nitrilos, dinitrilos, monóxido de carbono, fosfinas, difosfinas, fosfitos, difosfitos, dibencilidenacetona, ciclopentadienilo, indenilo o estireno. Unos 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. 55 60

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, -nitrito, -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, acetónitrilo, benzonitrilo, etilendiamina, cloroformo, 1,2-bis(fenilsulfonil)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'-tetrametil-etilendiamina, 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-metilimidazol, 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-dietil-etilen-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-(tr-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''-fofinidin-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, dilíftio-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-hexahidroxiplatinato(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-ciclotetrasiloxano, tetrakis(trifenil-fosfino)platino(0), platino-octaetilporfirina, ácido cloroplatínico, carboplatino; 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 (VIII)



en la que los radicales R^9 representan, independientemente unos de otros, hidrógeno, alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, alquilarilo de $\text{C}_6\text{-C}_{20}$, alquenilo de $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, alquinilo de $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, carboxilato de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, alcoxi de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, alquenilo de $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, alquinilo 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^{10} o naftilo sustituido con por lo menos un grupo R^{10} . Los R^{10} 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, -CO₂-(alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$), -CON(alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$), -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, -SO₃M, -SO₂N(R^{11})M, -CO₂M, -PO₃M₂, -AsO₃M₂, -SiO₂M, -C(CF₃)₂OM (M = H, Li, Na ó K), significando los R^{11} hidrógeno, fluoro, cloro, bromo, yodo, alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, alquenilo de $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, alquinilo de $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, carboxilato de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, alcoxi de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, alquenilo de $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, alquinilo 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^{11} son idénticos.

Unas fosfinas (VIII) adecuadas son, por ejemplo, trimetil-, trietil-, tripropil-, triisopropil-, tributil-, triisobutil-, trisopentil-, trihexil-, triciclohexil-, trioctil-, tridecil-, trifenil-, difenilmetil-, fenildimetil-, tri(o-tolil)-, tri(p-tolil)-, etildifenil-, diciclohexilfenil-, 2-piridildifenil-, bis(6-metil-2-piridil)-fenil-, tri-(p-clorofenil)-, tri-(p-metoxifenil)-, difenil(2-sulfonato-fenil)-fosfina; 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'-diciclohexilfosfino-2,6-dimetoxi-3-sulfonato-1,1'-bifenilo, fosfito de trimetilo y/o fosfito de trifenilo.

65

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



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

Cada grupo R^9 representa, independientemente unos de otros, los radicales descritos bajo la fórmula (VIII). De manera preferida, todos los grupos R^9 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.

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.

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.

Unos adecuados ligandos bidentados de fosfinas (IX) 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(difenil-), 1,2-bis(di-ciclohexil-), 1,2-bis(diciclo-pentil-), 1,3-bis(di-terc.-butil-), 1,3-bis(difenil-), 1,3-bis(di-ciclohexil-) y 1,3-bis(diciclo-pentil-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-tolilfosfino)-1,1'-binaftilo, (oxi-di-2,1-fenilen)bis(di-fenil-fosfina), 2,5-(diisopropil-fosfolano)benceno, 2,3-O-isopropropiliden-2,3-dihidroxi-1,4-bis(difenil-fosfino)butano, 2,2'-bis(di-terc.-butil-fosfino)-1,1'-bifenilo, 2,2'-bis(diciclohexil-fosfino)-1,1'-bifenilo, 2,2'-bis(difenil-fosfino)-1,1'-bifenilo, 2-(di-terc.-butil-fosfino)-2'-(N,N-dimetilamino)bifenilo, 2-(diciclohexil-fosfino)-2'-(N,N-dimetilamino)bifenilo, 2-(difenilfosfino)etil-amina, 2-[2-(difenilfosfino)etil]piridina; las sales de potasio, sodio y amonio de 1,2-bis(di-4-sulfonatofenil-fosfino)-benceno, (2,2'-bis[[bis(3-sulfonato-fenil)fosfino]metil]-4,4',7,7'-tetrasulfonato-1,1'-binaftilo, (2,2'-bis[[bis(3-sulfonatofenil)-fosfino]metil]-5,5'-tetrasulfonato-1,1'-bifenilo, (2,2'-bis[[bis(3-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.-butilfosfino)-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.

Además de esto, los ligandos de las fórmulas (VIII) y (IX) pueden estar unidos a través de los radicales R^9 y/o el grupo de puenteo a un polímero o un sustrato inorgánico adecuado.

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

El aislamiento de los productos y/o del metal de transición y/o del compuesto de un metal de transición, y/o del sistema de catalizadores, y/o del ligando y/o de los eductos según las etapas a), b), c), d) y e) 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.

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), c), d) y e) de procedimiento se efectúan facultativamente en columnas de absorción, torres de atomización, columnas de burbujas, recipientes con mecanismo agitador, reactores de lecho en corrimiento, tubos de circulación, reactores de bucles y/o amasadores.

Unos órganos mezcladores adecuados son p.ej. agitadores de anclas, de hojas (de 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.

5 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.

10 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 respectivo catalizador A o D 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.

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

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

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

25 Las reacciones conformes al invento se pueden llevar a cabo en una fase líquida, en la fase gaseosa o también en una fase hiper crítica. En este caso, el respectivo catalizador A o D 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 hiper crítico 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, monoglima), etilenglicol-monobutil-éter, tri(etilenglicol)-dimetil-éter (triglima), tri(etilenglicol)-monometil-éter, etc.; unas cetonas tales como acetona, diisobutil-cetona, metil-n-propil-cetona; metil-etil-cetona, metil-i-butil-cetona, etc.; unos ésteres tales como formiato de metilo, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de n-propilo y acetato de n-butilo, etc.; unos ácidos carboxílicos tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, etc.; individualmente o en combinación de unos con otros.

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.

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

De manera preferida, los R^1 , R^2 , R^3 y 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.

55 De manera preferida, también se emplean unas olefinas funcionalizadas tales como isotiocianato de alilo, metacrilato de alilo, 2-alil-fenol, N-alil-tiourea, 2-(alil-tio)-2-tiazolona, 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, -metil-estireno, 4-metil-estireno, acetato de vinilo, 9-vinil-antraceno, 2-vinil-piridina, 4-vinil-piridina y/o 1-vinil-2-pirrolidona.

60 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.

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

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

5 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 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 del agente auxiliar 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 dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con carboxi (III) o respectivamente del ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado 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 expone a continuación.

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

65 De manera preferida los M'-OH son etilen-glicol, 1,2-propilen-glicol, 1,3-propilen-glicol, 1,4-butanodiol, 2,2-dimetilpropano-1,3-diol, neopentil-glicol, 1,6-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, glicerol, trishidroximetil-etano,

trihidroximetil-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, trihidroximetil-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-buteno.

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.

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.

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

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

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 dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con carboxi (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 dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con carboxi (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 preferidos, tales como los que se emplean en la etapa b) de procedimiento para la reacción del ácido alquil-fosfonoso o de sus sales o ésteres (II) con un éster vinílico de un ácido carboxílico (V) para dar el ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con carboxi, o una/uno de sus sales o ésteres (VI), son unos compuestos peroxídicos tales como ácido peroxomono-sulfúrico, monopersulfato de potasio (peroxomonosulfato de potasio),

CaroatTM), OxoneTM, 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, sus hidratos, peróxido de litio, sus hidratos, peróxido de calcio, peróxido de estroncio, peróxido de bario, peróxido de magnesio, peróxido de zinc, hiperóxido de potasio, sus hidratos, peroxoborato de sodio, sus hidratos, peroxoborato de potasio peroxohidrato, peroxoborato de magnesio, peroxoborato de calcio, peroxoborato de bario, peroxoborato de estroncio, peroxoborato de potasio, ácido peroxomonofosfórico, ácido peroxodifosfórico, peroxodifosfato de potasio, peroxodifosfato de amonio, peroxodifosfatos de potasio y amonio, 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 diperoxohidratooctahidrato, acetato de potasio peroxohidrato, fosfato de sodio peroxohidrato y silicato de sodio peroxohidrato.

20 Unos catalizadores B preferidos son también peróxido de hidrógeno, ácido perfórmico, ácido peracético, peróxido de benzoílo, peróxido de di-terc.-butilo, peróxido de dicumilo, peróxido de 2,4-dicloro-benzoílo, peróxido de decanoílo, peróxido de 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 además 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-metil-propionato) 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-butyl-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-propionamidina] tetrahidrato, VA-061 2,2'-azo-bis[2-(2-imidazolin-2-il)propano], VA-080 2,2'-azo-bis[2-metil-N-[1,1-bis(hidroxi-metil)-2-hidroxi-etil]propionamida, VA-085 2,2'-azo-bis[2-metil-N-[2-(1-hidroxi-butyl)]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.

De manera preferida, el catalizador B se emplea en unas proporciones de 0,05 a 50 % en moles referidas al respectivo éster vinílico de un ácido carboxílico (V).

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

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

50 De manera preferida, el catalizador B es añadido dosificadamente de modo continuo durante la reacción.

De manera preferida, el catalizador B es añadido dosificadamente de modo continuo durante la reacción en forma de una solución en la olefina (IV).

55 De manera preferida, el catalizador B es añadido dosificadamente de modo continuo durante la reacción en forma de una solución en el disolvente utilizado.

Unos disolventes apropiados son los que se han empleado con anterioridad en la etapa a) de procedimiento.

60 De manera preferida, la reacción de los ácidos alquil-fosfonosos (II) con un éster vinílico de un ácido carboxílico (V) se efectúa a una temperatura de 0 a 250 °C, de manera especialmente preferida a 20 hasta 200 °C y en particular a 50 hasta 150 °C.

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

5 De manera preferida, la reacción durante la adición del éster vinílico de un ácido carboxílico (V) se efectúa a una presión de 1-20 bares.

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

10 En otra forma de realización del procedimiento, la mezcla de productos, que se ha obtenido después de la etapa a) de procedimiento, es sometida a tratamiento y, después de esto, los ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxi 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 La conversión química en el ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado, o en sus sales y ésteres (VII) se consigue mediante una hidrólisis en condiciones ácidas o alcalinas del ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado, o de sus sales o ésteres (VI) mediante utilización de ácidos o bases en presencia de agua.

20 Si se obtiene una sal de un ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado (VII), ésta se puede hacer reaccionar con un ácido inorgánico para dar el correspondiente ácido y esterificar con un alcohol M-OH o M'-OH o con un óxido de alquileo.

25 Si se obtiene un ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado (VII), éste se puede hacer reaccionar con una base para dar una sal de un ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado.

Unos apropiados ácidos inorgánicos son por ejemplo ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico o ácido fosfórico o unas mezclas de estos ácidos.

30 Unas bases apropiadas son metales, hidruros de metales, hidróxidos de metales y alcoholatos de metales tales como por ejemplo litio, hidruro de litio, hidruro de litio y aluminio, metil-litio, butil-litio, t-butil-litio, di-isopropil-amiduro de litio, sodio, hidruro de sodio, borohidruro de sodio, metanolato de sodio, etanolato de sodio o butilato de sodio, metanolato de potasio, etanolato de potasio o butilato de potasio y además de ello hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de litio e hidróxido de bario.

35 De manera preferida, la hidrólisis en condiciones ácidas o alcalinas se puede efectuar en presencia de agua y de un disolvente inerte. Unos apropiados disolventes inertes son los disolventes que se han mencionado en la etapa a) de procedimiento, se prefieren unos alcoholes de bajo peso molecular con 1 hasta 6 átomos de carbono. Se prefiere especialmente la utilización de unos alcoholes alifáticos saturados. Ejemplos de alcoholes apropiados son metanol, etanol, propanol, i-propanol, butanol, 2-metil-1-propanol, n-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol, 2-metil-2-butanol, 3-metil-2-butanol, 2-metil-3-butanol, 3-metil-1-butanol o 2-metil-1-butanol.

40 Unas bases preferidas (catalizador C) para la realización de la hidrólisis en condiciones alcalinas son metales, hidruros de metales, hidróxidos de metales y alcoholatos de metales tales como por ejemplo litio, hidruro de litio, hidruro de litio y aluminio, metil-litio, butil-litio, t-butil-litio, di-isopropil-amiduro de litio, sodio, hidruro de sodio, borohidruro de sodio, metanolato de sodio, etanolato de sodio o butilato de sodio, metanolato de potasio, etanolato de potasio o butilato de potasio y además de ello hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de litio e hidróxido de bario. Se emplean de manera preferida hidróxido de sodio, hidróxido de potasio e hidróxido de bario.

45 Unos ácidos inorgánicos preferidos (catalizador C) para la realización de la hidrólisis en condiciones ácidas son por ejemplo los ácidos sulfúrico, nítrico, clorhídrico y fosfórico o unas mezclas de los mismos. De manera preferida se emplea el ácido sulfúrico o clorhídrico.

50 En el caso de la realización de la hidrólisis es esencial la presencia de agua. La cantidad de agua puede extenderse desde el consumo estequiométrico como la cantidad mínima hasta un exceso.

55 De manera preferida, la hidrólisis se efectúa con una relación molar de fósforo a agua de 1:1 a 1:1.000, de manera especialmente preferida de 1:1 a 1:10.

60 De manera preferida, la hidrólisis se efectúa con una relación molar de fósforo a la base o respectivamente al ácido de 1:1 a 1:300, de manera especialmente preferida de 1:1 a 1:20.

65 La cantidad utilizada del alcohol es por lo general de 0,5 a 1,5 kg por kg del ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado, o de sus sales o ésteres (VI), de manera preferida de 0,6 a 1,0 kg.

La temperatura de reacción es de 50 °C a 140 °C, de manera preferida de 80 °C a 130 °C.

De manera preferida, la reacción se efectúa a una presión total de 1 a 100 bares, de manera especialmente preferida a una presión total de 1 a 10 bares.

- 5 De manera preferida, el período de tiempo de reacción es de 0,2 a 20 horas, de manera especialmente preferida 1 a 13 horas.

10 La reacción descrita en la etapa d) para dar el ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con carboxi o sus sales y ésteres (III) por oxidación selectiva del ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado, o sus sales o ésteres (VII) se consigue por medio de un agente de oxidación, de un agente de oxidación y agua o de oxígeno y agua en presencia de un catalizador D.

15 Unos adecuados agentes de oxidación son también unos perácidos, tales como p.ej. peróxido de hidrógeno, ácido performico y ácido peracético, unos radicales nitroxilo, tales como p.ej. el N-óxido de 2,2,6,6-tetrametil-piperidina (TEMPO).

De manera adicional a los antes mencionados agentes de oxidación y/o compuestos formadores de nitrógeno son apropiados también todos aquellos, que se han mencionado en la etapa b) de procedimiento como catalizador B.

- 20 De manera preferida la reacción se efectúa en una relación molar del ácido dialquil-fosfínico al agente de oxidación de 1:10 a 1:0,1, de manera especialmente preferida en una relación molar del ácido dialquil-fosfínico al agente de oxidación de 1:2 a 1:0,25.

25 El catalizador D, como se emplea para la etapa d) de procedimiento para la reacción del derivado de ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado (VII) con oxígeno y agua para dar el producto final, el derivado el derivado de ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con carboxi (III), puede ser de manera preferida el catalizador A.

30 De manera adicional de manera preferida en el caso de los metales de transición para el catalizador D se trata de unos elementos del primer subgrupo, tales como por ejemplo oro.

De manera adicional a las fuentes de los metales de transición y de los compuestos de metales de transición que se han enumerado dentro del catalizador A se pueden emplear también los siguientes metales de transición y compuestos de metales de transición:

35 oro, oro coloidal, rutenio, rutenio sobre carbón activo, sobre carbón, sobre alúmina, una aleación de platino, paladio y oro, de oro y níquel, de oro y germanio, de oro y platino, de oro y paladio, de oro y berilio, de platino y rutenio, de paladio y rutenio, oro(I)- y/o oro(III)-, rutenio (II)- y/o rutenio (III) y/o rutenio (IV)-cloruro, -bromuro, -yoduro, -óxido, -cianuro, -potasiocianuro, -sodiocianuro, -sulfuro, -sulfato, -hidruro, -nitrosilcloruro, -nitrosilnitrato, -sal de sodio de batofenantrolindisulfonato, -tiosulfato, -perclorato, -ciclopentadienilo, -etil-ciclopentadienilo, -pentametil-ciclopentadienilo, -indenilo, -2-metilalilo, -propionato, -acetato, -acetilacetato y sus complejos

40 -hexafluoroacetilacetato, -tetrafluoroborato, potasio-tiocianato, -sodiotiocianato, -trifluoroacetato, -bis(trifluorometanosulfonil)imidato, -hexafluoroantimoniato, -2-piridinacarboxilato, y sus complejos con 1,4-bis(difenilfosfino)butano, 1.3-bis(difenil-fosfino)propano, 2-(2'-di-terc.butil-fosfino)bifenilo, acetonitrilo, benzonitrilo, dinorbonillfosfina, 1,4-bis(di-fenil-fosfino)butano, dimetilfenil-fosfina, metildifenil-fosfina, trifenil-fosfina, tri-*o*-tolil-fosfina, triciclohexil-fosfina, tributil-fosfina, tri-terc.-butil-fosfina, trimetil-fosfina, trietil-fosfina, 2,2'-bis(difenil-fosfino)-1,1'-binaftilo, 1,3-bis(mesitil)-imidazol-2-ilideno, 1,1'-bis(difenil-fosfino)ferroceno-, (1,1'-Bifenil-2-il)di-terc.-butil-fosfina, 1,3-bis(2,6-diiso-propilfenil)imidazol-2-ilideno, 2-diciclohexil(2',4',6'-trisopropilbifenil)-fosfina, sulfuro de dimetilo-, fosfito de tris(2,4-di-terc.-butilfenilo), tris(para-trifluorometilfenil)fosfina, bis(difenil-fosfino)metano, 1,2-bis(difenil-fosfino)-etano, N-metil-imidazol, 1,10-fenantrolina, 4,7-difenil-1,10-fenantrolina, 1,5-ciclo-octadieno, 1,3,5-ciclooctatrieno, naftaleno, *p*-cimeno, 3-metil-2-butenilideno, bencilideno, piridina, 2,3,7,8,12,13,17,18-octaetil-21H,23H-porfina,

50 5,10,15,20-tetrafenil-21H,23H-porfina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, tri-*o*-tolil-fosfina, 2,2'-bis(difenil-fosfino)-1,1'-binaftilo, 1,1'-bis(difenil-fosfino)ferroceno, 2,2'-Bipiridina, (biciclo[2.2.1]hepta-2,5-dieno, bis(di-terc.-butil(4-dimetilaminofenil)-fosfina), 2-(di-terc.-butil-fosfino)-etilamina, (2-(difenil-fosfino)etilamina, 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidinilideno, 1,2-di-amino-ciclohexano, piridinas, carbonilo, etilendiamina, amina; dicianoaurato(I) de potasio, tetracloroaurato(III) de sodio, cloruro de potasio y oro(III), auro-tiomalato de sodio, tetrafluoroborato de tris(trifenilfosfino-oro)-oxonio, hidrógeno-tetrabromoaurato(III); hexacloro-rutenato(IV) de amonio, aquapentacloro-rutenato(III) de potasio, (1,5-ciclooctadien)-(1,3,5-ciclooctatrien)-rutenio, tri-rutenio-dodecacarbonilo, y el catalizador de Grubbs.

De manera preferida, la proporción del catalizador D referida al ácido dialquil-fosfínico monofuncionalizado (VII) empleado es de 0,00001 a 20 % en moles, de manera especialmente preferida de 0,0001 a 10 % en moles.

- 60 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 en una relación molar del ácido fosfínico al disolvente de 1:50 a 1:1.

De manera preferida, la oxidación se efectúa a unas temperaturas de 30 a 120 °C y de manera especialmente preferida a 50 hasta 90 °C.

- 65 De manera preferida, el período de tiempo de reacción es de 0,1 a 20 horas.

- De manera preferida, la reacción se efectúa a una presión total de 1 a 100 bares.
- 5 Unos disolventes adecuados para la etapa d) de procedimiento son los que se emplean más arriba en la etapa a) de procedimiento.
- De manera preferida, la reacción se efectúa a una presión parcial del oxígeno de 0,01 - 100 bares, de manera especialmente preferida a 0,1 - 10 bares.
- 10 La oxidación se puede llevar a cabo en una fase líquida, en la fase gaseosa o también en una fase supercrítica. En este caso, el catalizador en el caso de líquidos se emplea preferiblemente de manera homogénea o en forma de una suspensión, mientras que en el caso del modo de funcionamiento en fase gaseosa o supercrítica es ventajosa una disposición en lecho sólido.
- 15 De manera preferida, el pH de la solución de reacción por adición de unos compuestos de metales alcalinos y alcalino-térreos es mantenido en un intervalo de pH 6 a 12, de manera especialmente preferida en un intervalo de pH 6 a 9.
- 20 Unos preferidos metales alcalinos y alcalino-térreos son litio, sodio, potasio, magnesio, calcio y bario. Son especialmente preferidos sodio, potasio, calcio y bario.
- Unos preferidos compuestos de metales alcalinos y alcalino-térreos son sus óxidos, hidróxidos, carbonatos y carboxilatos.
- 25 Unos preferidos compuestos de metales alcalinos y alcalino-térreos son litio, hidróxido de litio, hidruro de litio, sodio, hidróxido de sodio, hidruro de sodio e hidróxido de potasio.
- De manera preferida, el oxígeno se utiliza en forma de oxígeno puro o alternativamente de una mezcla que contiene oxígeno, tal como por ejemplo aire o aire enriquecido con oxígeno.
- 30 De manera preferida, el oxígeno se utiliza en forma de unos compuestos formadores de oxígeno tales como por ejemplo peróxido de hidrógeno.
- De manera preferida, la relación del oxígeno al compuesto (VII) que contiene fósforo es de 1:1 a 1500:1.
- 35 El ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con carboxi o una de sus sales (III) se puede convertir químicamente a continuación en otras sales metálicas.
- De manera preferida, en el caso de los compuestos metálicos empleados en la etapa e) de procedimiento se trata de unos compuestos de Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Zn, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na y K, de manera especialmente preferida de Mg, Ca, Al, Ti, Zn, Sn, Ce y Fe.
- 40 Unos disolventes adecuados para la etapa e) de procedimiento son los que se han empleado más arriba en la etapa a) de procedimiento.
- 45 De manera preferida, la reacción se efectúa en la etapa e) de procedimiento en un medio acuoso.
- De manera preferida, en la etapa e) de procedimiento los ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxi, o sus ésteres y/o sales de metales alcalinos (III), que se han obtenido después de la etapa d) 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 dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxi (III) de estos metales.
- 50 La reacción se efectúa en este caso en una relación molar del ácido dialquil-fosfínico monofuncionalizado con carboxi (III) o de su éster o sal al metal de 8 por 1 hasta 1 por 3 (para unos iones de metales tetravalentes o unos metales con una etapa de oxidación tetravalente estable), de 6 por 1 hasta 1 por 3 (para unos iones de metales trivalentes o unos metales con una etapa de oxidación trivalente estable), de 4 por 1 hasta 1 por 3 (para unos iones de metales divalentes o unos metales con una etapa de oxidación divalente estable) y de 3 por 1 hasta 1 por 4 (para unos iones de metales monovalentes o unos metales con una etapa de oxidación monovalente estable).
- 55 De manera preferida, el ácido dialquil-fosfínico monofuncionalizado con carboxi (III) o su éster o sal, que se ha obtenido en la etapa d) de procedimiento, se transforma en el correspondiente ácido dialquil-fosfínico, y en la etapa e) de procedimiento, éste se hace reaccionar con unos compuestos metálicos de Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce o Fe para dar las sales de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxi (III) de estos metales.
- 60 De manera preferida, el ácido dialquil-fosfínico monofuncionalizado con carboxi o su éster (III), que se ha obtenido en la etapa d) de procedimiento, se transforma en una sal de un metal alcalino del ácido dialquil-fosfínico, y en la
- 65

etapa e) de procedimiento, ésta se hace reaccionar con unos compuestos metálicos de Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce o Fe para dar las sales de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxi (III) de estos metales.

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

10 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.

15 También se adecuan aluminio metálico, y fluoruro, hidroxicloruro, bromuro, yoduro, sulfuro, seleniuro de aluminio; fosfuro, hipofosfito, antimoniuro, nitruro; carburo, hexafluorosilicato; hidruro, calcio-hidruro, borohidruro; y clorato de aluminio; sodio-sulfato de aluminio, potasio-sulfato de aluminio, así como las sales amonio-sulfato, nitrato, metafosfato, fosfato, silicato, magnesio-silicato, carbonato, hidrotalcita, sodio-carbonato, borato; tiocianato; óxido y óxido-hidróxido de aluminio, sus correspondientes hidratos y/o compuestos de polialuminio-hidroxi, que poseen de manera preferida un contenido de aluminio de 9 a 40 % en peso.

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

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

30 También se adecuan borato, carbonato, hidróxido-carbonato, silicato, hexafluorosilicato, estannato, hidróxido-estannato de zinc, hidróxido-carbonato de zinc, magnesio y aluminio; nitrato, nitrito, fosfato, pirofosfato; sulfato, fosfuro, seleniuro y telururo de zinc y unas sales de zinc de los oxoácidos del séptimo grupo principal (hipohalogenitos, halogenitos, halogenatos, p.ej. yodato de zinc, perhalogenatos, p.ej. perclorato de zinc); sales de zinc de los pseudohalogenuros (tiocianato, cianato y cianuro de zinc); óxidos, peróxidos, hidróxidos de zinc o unos óxido-hidróxidos de zinc mixtos.

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

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

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

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

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

55 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).

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

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

65 De manera preferida, la reacción en la etapa e) de procedimiento se efectúa a una presión comprendida entre 0,01 y 1.000 bares, de manera preferida a 0,1 hasta 130 bares.

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

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

10 De manera preferida, la mezcla de productos, que se ha obtenido después de la etapa d) 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.

15 Es preferida la reacción en las etapas d) y /o e) de procedimiento en el sistema de disolventes dado por las etapas a), b) y/o c) de procedimiento.

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

En otra forma de realización del procedimiento, la mezcla de productos, obtenida después de las etapas a), b), c) y d) de procedimiento, es sometida a tratamiento.

25 En otra forma de realización del procedimiento, la mezcla de productos, obtenida después de la etapa d) de procedimiento, es sometida a tratamiento y después de esto, los ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxi y/o sus sales o ésteres (III) se hacen reaccionar con los compuestos metálicos en la etapa e) de procedimiento.

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

35 De manera preferida, la sal de ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con carboxi (III) de los metales Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce o Fe tiene facultativamente una humedad residual de 0,01 a 10 % en peso, de manera preferida de 0,1 a 1 % en peso, un tamaño medio de partículas de 0,1 a 2.000 μm , de manera preferida de 10 a 500 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 Pfrenge de 0,5 a 10, de manera preferida de 1 a 5.

40 De manera especialmente preferida, los cuerpos moldeados, las películas, los hilos y las fibras contienen de 5 a 30 % en peso de los ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxi, o de sus ésteres o de sus sales, que se han preparado de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 13, 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.

45 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.

50 Se prefiere un agente ignifugante, que contiene de 0,1 a 90 % en peso del ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con carboxi, 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.

55 Unos aditivos preferidos son también trihidrato de aluminio, óxido de antimonio, unos hidrocarburos aromáticos o cicloalifáticos bromados, fenoles, éteres, una cloroparafina, unos aductos de hexacloro-ciclopentadieno, 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.

60 En particular, el invento se refiere a la utilización del ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con carboxi 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.

65

Unos poliésteres adecuados se derivan de unos ácidos dicarboxílicos y de sus ésteres y dioles y/o de unos ácidos hidroxycarboxílicos 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.

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

10 Unos poliésteres lineales sintéticos con una ignifugación permanente, se componen de unos componentes ácidos dicarboxílicos, de unos componentes diólicos de los ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxi y de sus ésteres, conformes al invento, o de los ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxi y de sus ésteres, 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 %.

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

20 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.

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

30 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.).

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

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

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

45 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 diólico contienen predominantemente el etilenglicol.

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 % en peso, 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.

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

55 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. 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 copolímeros de estireno y de otro polímero distinto, tal como p.ej. de un poliacrilato, de un polímero de un dieno o de un terpolímero de etileno, propileno y un dieno; así como de 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.

60 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 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;

65

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.

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

También se adecuan unas poliamidas aromáticas, que parten de m-xileno, una diamina y ácido adípico; unas poliamidas, que se preparan a partir de hexametildiamina y los ácidos iso- y/o tereftálicos, y eventualmente con un elastómero como agente modificador, p.ej. una poli-(2,4,4-trimetil-hexametilen-tereftalamida) o una poli-(m-fenilen-isoftalamida), unos copolímeros de bloques de las poliamidas precedentemente mencionadas con unas poliolefinas, unos copolímeros de olefinas, unos ionómeros o unos elastómeros combinados químicamente o injertados, o con unos poliéteres, tales como p.ej. con un poli(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 dialquil-fosfínicos monofuncionalizados con carboxi, que se han preparado de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 13, 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 dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxi, o de sus sales o ésteres, que se habían preparado de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 13, de 5 a 90 % 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 dialquil-fosfínicos monofuncionalizados con carboxi, sus sales o ésteres, que se habían preparado de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 13.

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 dialquil-fosfínicos monofuncionalizados con carboxi (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 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 se ensayan y clasifican con ayuda del ensayo UL 94 (de Underwriter Laboratories) en cuanto a su ininflamabilidad (ignifugación).

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.

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

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

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

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

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

En el caso de algunas muestras investigadas se midió además el valor del LOI. El valor del LOI (del inglés "Limiting Oxygen Index", índice 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
20 LOI >36 especialmente ininflamable

Agentes químicos empleados y abreviaturas

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

Ejemplo 1

30 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 desgasifica mediando agitación y haciendo pasar nitrógeno a su través. Luego, bajo nitrógeno, se añaden a esto bajo nitrógeno 0,2 mg de sulfato de paladio(II) y 2,3 mg de la sal de trisodio de tris(3-sulfo-fenil)fosfina y se agita, luego se añaden 66 g de ácido fosfínico en 66 g de agua. La solución de
35 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. Se obtienen de esta manera
40 92 g (98 % del valor teórico) de ácido etil-fosfonoso.

Ejemplo 2

Tal como en el Ejemplo 1, se hacen reaccionar 99 g del ácido fosfínico, 396 g de butanol, 42 g de etileno, 6,9 mg de tris(dibencilidenacetona)dipaladio y 9,5 mg de 4,5-bis(difenil-fosfino)-9,9-dimetil-xanteno, luego, para realizar la purificación, éstos se hacen pasar a través de una columna cargada con Deloxan® THP II, y después de esto se
45 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. Se obtienen de esta manera 189 g (84 % del valor teórico) del éster butílico de ácido etil-fosfonoso.

Ejemplo 3

50 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
55 destilación azeotrópica. El producto (éster butílico del ácido etil-fosfonoso), 374 g (83 % del valor teórico) se purifica mediante destilación a una presión reducida.

Ejemplo 4

60 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 moles) del ácido etil-fosfonoso (preparado tal como en el Ejemplo 1). A la temperatura ambiente se introduce óxido de etileno. Mediando refrigeración se ajusta una temperatura de reacción de 70 °C y se deja reaccionar posteriormente todavía durante una hora a 80 °C. La absorción de óxido de etileno es de 65,7 g. El índice de acidez del producto es más pequeño que 1 mg de KOH/g. Se obtienen 129 g (94 % del valor teórico) (del éster 2-hidroxi-etílico del ácido etil-fosfonoso) como un producto transparente, incoloro.

Ejemplo 5

564 g (6 moles) del ácido etil-fosfonoso 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. Después de haber calentado la mezcla de reacción a 100 °C, se añaden gota a gota, en el transcurso, de 1 h, 602 g (1 moles) de acetato de vinilo y 500 g de una solución al 5 % de peroxodisulfato de sodio (1,5 % en moles referido al acetato de vinilo). A continuación, el agua es separada por destilación en vacío. El residuo se recoge en tetrahidrofurano y las sales insolubles se separan por filtración. El disolvente del material filtrado se separa en vacío. Después de una purificación por cromatografía, se obtienen 1.026 g (95 % del valor teórico) del ácido etil-(2-acetoxi-etil)fosfínico en forma de un aceite.

Ejemplo 6

94 g (1 moles) del ácido etil-fosfonoso (preparado tal como en el Ejemplo 1) y 86 g (1 moles) de acetato de vinilo se disponen previamente en 200 g de butanol en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas provisto de un agitador, un refrigerante de reflujo, un termómetro y un dispositivo para la entrada de nitrógeno en 200 ml de etanol y se calientan. En el transcurso de 1 h se añaden gota a gota a aproximadamente 100 °C 98,4 g de una solución al 5 % de AIBN en etanol. Después de esto el disolvente se separa por destilación en vacío. Después de una purificación por cromatografía, se obtienen 215 g (91 % del valor teórico) del ácido etil-(2-acetoxi-etil)fosfínico.

Ejemplo 7

150 g (1 moles) del éster butílico del ácido etil-fosfonoso, preparado según el Ejemplo 2, y 137 g (1,2 moles) de butirato de vinilo en 217 g ml de tolueno y a -78 °C se calientan a aproximadamente 100 °C. Mediando agitación se añaden dosificadamente 124 g de una solución al 10 % de WakoV65 en tolueno. El disolvente se separa por destilación en vacío. Después de una purificación por cromatografía se obtienen 227 g (86 % del valor teórico) del éster butílico del ácido etil-(2-hidroxi-etil)-fosfínico.

Ejemplo 8

En un equipo de agitación se disuelven 180 g (1 moles) del ácido etil-(2-acetoxi-etil)fosfínico (preparado tal como en el Ejemplo 6) in 200 ml (2 moles) de ácido clorhídrico concentrado. La mezcla se calentó mediando buena agitación a aproximadamente 90 °C y a esta temperatura se dejó reaccionar durante aproximadamente 8 horas. A continuación el agua es separada totalmente por destilación en vacío. El residuo se recoge en ácido acético y se extrae. El disolvente del material filtrado se separa por destilación en vacío. Se obtienen 143 g (94 % del valor teórico) del ácido etil-(2-hidroxi-etil)-fosfínico en forma de un aceite.

Ejemplo 9

En un equipo de agitación se disponen previamente 150 g de butanol, 65 g de agua, 150 g (3,75 moles) de hidróxido de sodio y 330 g (1,25 moles) del éster butílico del ácido etil-(2-hidroxi-etil)-fosfínico (preparado tal como en el Ejemplo 7). La mezcla se calentó mediando buena agitación a aproximadamente 120 °C y a esta temperatura se dejó reaccionar durante aproximadamente 6 horas. A continuación se añadieron 250 ml de agua y el butanol se elimina por destilación desde la mezcla de reacción. Después de la adición de 500 ml de agua la mezcla se neutralizó por adición de aproximadamente 184 g (1,88 moles) de ácido sulfúrico concentrado. A continuación el agua es separada por destilación en vacío. El residuo se recoge en tetrahidrofurano y se extrae. Las sales insolubles se separan por filtración. El disolvente del material filtrado es separado por destilación en vacío. Se obtienen 220 g (98 % del valor teórico) del ácido etil-(2-hidroxi-etil)-fosfínico en forma de un aceite.

Ejemplo 10

13,8 g (0,1 moles) del ácido etil-(2-hidroxi-etil)-fosfínico (preparado tal como en el Ejemplo 8) se disuelven en 150 ml de agua y con una solución 2 N de NaOH se llevan a un pH de 9. A continuación se añaden a esto 0,45 g de carbón activo con 5 % de Pt y 1 % de Bi, la suspensión se calienta a 70 °C y se conduce aire (1 l/h) a través de la suspensión. En este caso, el pH de la suspensión es mantenido en un pH de 9 por adición de una solución de NaOH 2 N. Después de haberse terminado la reacción, la solución de reacción es filtrada con respecto del catalizador, lavada, ajustada a carácter ácido con ácido clorhídrico, y el agua es separada por destilación en vacío. El residuo se recoge en tetrahidrofurano y se extrae. Las sales insolubles se separan por filtración. Se obtienen 14,0 g (92 % del valor teórico) del ácido 2-(etil-hidroxi-fosfinil)-acético como un material sólido incoloro.

Ejemplo 11

13,8 g (0,1 moles) del ácido etil-(2-hidroxi-etil)-fosfínico (preparado tal como en el Ejemplo 9) se disuelven en 150 ml de agua y con una solución 2 N de NaOH se llevan a un pH de 9. A continuación se añaden a esto 0,25 g de carbón activo con 5 % de Pd y 1 % de Bi, la suspensión se calienta a 70 °C y una solución al 30 % de peróxido de hidrógeno se conduce con un caudal de flujo de 1 equivalente molar por hora en la suspensión. En este caso, el pH de la suspensión es mantenido en un pH de 9 por adición de una solución de NaOH 2 N. Después de haberse terminado la reacción la solución de reacción es filtrada con respecto del catalizador, lavada, ajustada a carácter ácido con ácido clorhídrico, y el agua es separada por destilación en vacío. El residuo se recoge en tetrahidrofurano y se extrae. Las sales insolubles se separan por filtración. Se obtienen 14,0 g (92 % del valor teórico) del ácido 2-(etil-hidroxi-fosfinil)-acético como un material sólido incoloro.

Ejemplo 12

13,8 g (0,1 moles) del ácido etil-(2-hidroxi-etil)-fosfínico (preparado tal como en el Ejemplo 8) en 500 ml de acetona se mezclaron gota a gota con 0,11 moles del reactivo de Jones (12,7 g de trióxido de cromo en 36,7 ml de agua y 11,0 ml de ácido sulfúrico concentrado) a 0 °C. La mezcla de reacción se agitó todavía durante 3 ½ horas con refrigeración por hielo y durante 1 hora a la temperatura ambiente. Después de la adición de 12 ml de isopropanol se vierte sobre una mezcla de hielo y agua. A continuación los componentes fácilmente volátiles se separan por destilación en vacío. El residuo se recogió en tetrahidrofurano y extrajo. Las sales insolubles se separaron por filtración. El disolvente del material filtrado se separó en vacío y el residuo se recrystalizó a partir de acetona. Se obtuvieron 12,3 g (81 % del valor teórico) del ácido 2-(etil-hidroxi-fosfinil)-acético como un material sólido incoloro.

Ejemplo 13

Una solución acuosa de 304 g (2 moles) del ácido 2-(etil-hidroxi-fosfinil)-acético, preparado según el Ejemplo 10, se hace reaccionar con aproximadamente 160 g de una solución acuosa al 50 % de hidróxido de sodio y el agua se separa por destilación en vacío. Se obtuvieron 384 g (98 % del valor teórico) de la sal de sodio del ácido 2-(etil-hidroxi-fosfinil)-acético como un material sólido incoloro

Ejemplo 14

912 g (6 moles) del ácido 2-(etil-hidroxi-fosfinil)-acético (preparado tal como en el Ejemplo 12) 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 acuosa al 50 % de hidróxido de sodio. Bei 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 es separado por filtración, lavado con agua caliente y secado a 130 °C en vacío. Rendimiento: 958 g (95 % del valor teórico) de la sal de aluminio(III) del ácido 2-(etil-hidroxi-fosfinil)-acético como una sal incolora.

Ejemplo 15

152 g (1 mol) del ácido 2-(etil-hidroxi-fosfinil)-acético (preparado tal como en el Ejemplo 11) 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 es liberada a continuación del disolvente. Se obtienen 167 g (96 % del valor teórico) de la sal de titanio del ácido 2-(etil-hidroxi-fosfinil)-acético.

Ejemplo 16

456 g (3 moles) del ácido 2-(etil-hidroxi-fosfinil)-acético (preparado tal como en el Ejemplo 10) 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 es eliminada por destilación azeotrópica. El producto éster butílico del ácido 2-(etil-butoxi-fosfinil)-acético (705 g (89 % del valor teórico)) se purifica por destilación a presión reducida.

Ejemplo 17

456 g (3,0 moles) del ácido 2-(etil-hidroxi-fosfinil)-acético (preparado tal como en el Ejemplo 11) se disuelven a 80 °C en 400 ml de tolueno y se mezclan con 594 g (6,6 moles) de 1,4-butanodiol y se esterifican durante 4 h a aproximadamente 100 °C en un equipo de destilación con un dispositivo separador de agua. Después de haberse terminado la esterificación el tolueno es separado en vacío. Se obtienen 781 g (88 % del valor teórico) del éster 4-hidroxi-butílico del ácido 2-(etil-4-hidroxi-butil-fosfinil)-acético como un aceite incoloro.

Ejemplo 18

A 528 g (2 moles) del éster butílico del ácido 2-(etil-butoxi-fosfinil)-acético (preparado tal como en el Ejemplo 16) se les añaden 155 g (2,5 moles) de etilenglicol y 0,4 g de titanil-oxalato de potasio y se agitan durante 2 h a 200 °C. Mediante una lenta puesta en vacío se separan por destilación las porciones fácilmente volátiles. Se obtienen 494 g (98 % del valor teórico) del éster 2-hidroxi-etílico de ácido 2-(etil-2-hidroxi-etoxi-fosfinil)-acético, que contiene 12,2 % de fósforo.

Ejemplo 19

A 25,4 g del éster 2-hidroxi-etílico del ácido 2-(etil-2-hidroxi-etoxi-fosfinil)-acético (preparado tal como en el Ejemplo 18) se les añaden 290 g de ácido tereftálico, 188 g de etilenglicol y 0,34 g de acetato de zinc y se calientan durante 2 h a 200 °C. Luego se añaden a esto 0,29 g de fosfato de sodio anhidrato y 0,14 g de óxido de antimonio(III), se calientan a 280 °C y después de ello se ponen en vacío.

A partir de la masa fundida obtenida (349 g, contenido de fósforo 0,9 %) se moldean por inyección unos cuerpos de probeta 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 incendios UL 94 (de Underwriter Laboratories). Los cuerpos de probetas producidos de esta manera proporcionaron un LOI de 40 y, de acuerdo con la norma UL 94, cumplían la clase de incendios V-0. Unos correspondientes cuerpos de probetas sin el éster 2-hidroxi-etílico del ácido 2-(etil-2-hidroxi-etoxi-fosfinil)-acético proporcionaron un LOI de solamente 31 y de acuerdo con la norma UL 94, cumplían solamente la clase de incendios V-2. El cuerpo moldeado de un poliéster, que contenía el éster 2-hidroxi-etílico del ácido 2-(etil-2-hidroxi-etoxi-fosfinil)-acético, muestra por consiguiente unas propiedades inequívocamente ignífugas.

Ejemplo 20

5 A 12,8 g del ácido 2-(etil-hidroxi-fosfinil)-acético (preparado tal como en el Ejemplo 10) se les añaden 12,9 g de 1,3-propilenglicol y a 160 °C se elimina el agua formada al realizar la esterificación. Luego se añaden 378 g de tereftalato de dimetilo, 152 g de 1,3-propanodiol, 0,22 g de titanato de tetrabutilo y 0,05 g de acetato de litio y la mezcla se calienta primeramente durante 2 h mediando agitación a 130 hasta 180 °C, y después de esto a 270 °C. El polímero (434 g) contiene 0,6 % de fosforo, el valor del LOI es de 34.

Ejemplo 21

10 A 12,8 g del ácido 2-(etil-hidroxi-fosfinil)-acético (preparado tal como en el Ejemplo 12) se les añaden 367 g de tereftalato de dimetilo, 170 g de 1,4-butanodiol, 0,22 g de titanato de tetrabutilo y 0,05 g de acetato de litio y la mezcla se calienta primeramente durante 2 h mediando agitación a 130 hasta 180 °C, y después de esto a 270 °C con depresión. El polímero (424 g) contiene 0,6 % de fosforo, el LOI es de 34, y el del poli(tereftalato de butileno) no tratado es de 23..

15 **Ejemplo 22**
En un matraz de cinco bocas con una capacidad de 250 ml provisto de un refrigerante de reflujo, un agitador, un termómetro y un tubo para la introducción de nitrógeno, 100 g de un 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 19,8 g (0,13 moles) del ácido 2-(etil-hidroxi-fosfinil)-acético (preparado tal como en el Ejemplo 12) se calientan mediando agitación a como máximo 150 °C. Después de 30 min resulta 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 118,6 g de un polvo de color blanco con un contenido de fósforo de 3,3 % en peso.

Ejemplo 23

25 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, 17,7 g del éster 2-hidroxi-etílico de ácido 2-(etil-2-hidroxi-etoxi-fosfinil)-acético (preparado tal como en el Ejemplo 18), 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 88,7 g de un polvo de color blanco con un contenido de fosforo de 2,3 % en peso.

Ejemplo 24

35 Una mezcla de 50 % en peso de un poli(tereftalato de butileno), 20 % en peso la sal de aluminio(III) del ácido 2-(etil-hidroxi-fosfinil)-acético (preparada tal como en el Ejemplo 14) 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 fue retirado, enfriado en un baño de agua y a continuación granulado. 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.

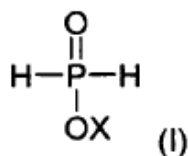
Ejemplo 25

45 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 del ácido 2-(etil-hidroxi-fosfinil)-acético. (preparada tal como en el Ejemplo 15) 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 fue retirado, enfriado en un baño de agua y a continuación granulado. Después de una desecación, las masas de moldeo se elaboran en una máquina de moldeo por inyección (del tipo Aarburg Allrounder) a 260 hasta 50 290 °C para dar unos cuerpos moldeados poliméricos, y se obtiene una clasificación según UL-94 de V-0.

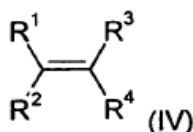
REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxi, y de sus ésteres y sales, caracterizado por que se hace reaccionar

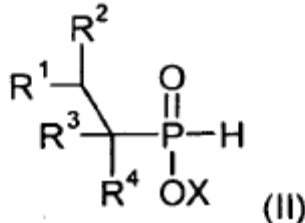
5 a) una fuente de ácido fosfínico (I)



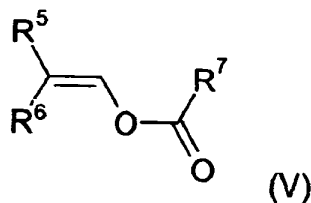
con unas olefinas (IV)



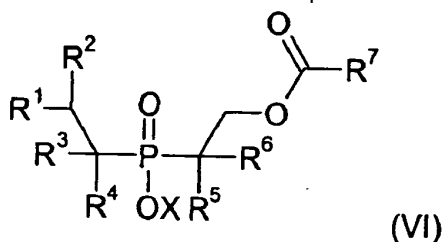
10 en presencia de un catalizador A para dar un ácido alquil-fosfonoso, o una/o de sus sales o ésteres (II)



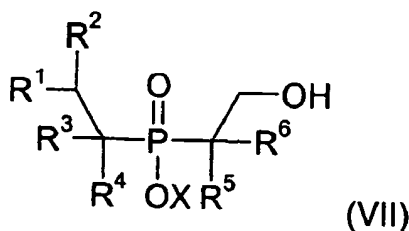
b) el ácido alquil-fosfonoso, o una/o de sus sales o ésteres (II), resultante de esta manera, se hace reaccionar con un éster vinílico de un ácido carboxílico (V)



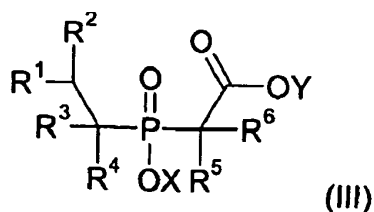
15 en presencia de un catalizador B para dar el derivado de ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado (VI)



20 c) el derivado de ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado (VI) se convierte químicamente en presencia de un catalizador C en el derivado de ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado (VII) y



d) el derivado de ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado (VII) se hace reaccionar con un agente de oxidación o con un agente de oxidación y agua o en presencia de un catalizador D con oxígeno y agua para dar el ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con carboxi (III)



o el ácido alquil-fosfonoso, o una/o de sus sales o ésteres (II), que se ha obtenido después de la etapa a), y/o el ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado, o una/o de sus sales o ésteres (VI), que se ha obtenido después de la etapa b), y/o el ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con carboxi o una/o de sus sales o ésteres (VII), que se ha obtenido después de la etapa c), y/o el ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con carboxi o una/o de sus sales o ésteres (III), que se ha obtenido después de la etapa d) y/o la solución de reacción de éstos/as, resultante en cada caso, 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), los ésteres de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados (VI) y/o (VII) y/o los ésteres de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxi (III), resultantes en cada caso, se somete(n) a las ulteriores etapas b), c) o d) de reacción, siendo los R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 iguales o diferentes y significando, independientemente unos de otros, H, alquilo de C_1 - C_{18} , arilo de C_6 - C_{18} , aralquilo de C_6 - C_{18} , alquil-arilo de C_6 - C_{18} , CN, CHO, OC(O)CH₂CN, CH(OH)C₂H₅, CH₂CH(OH)CH₃, 9-antraceno, 2-pirrolidona, (CH₂)_mOH, (CH₂)_mNH₂, (CH₂)_mNCS, (CH₂)_mNC(S)NH₂, (CH₂)_mSH, (CH₂)_mS-2-tiazolina, (CH₂)_mSiMe₃, C(O)R⁸, CH=CH-R⁸ y/o CH=CH-C(O)R⁸, y 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 COCH₃, OH, CH₂OH, NH₂, NO₂, OCH₃, SH y/o OC(O)CH₃, y representando R^8 alquilo de C_1 - C_8 o arilo de C_6 - C_{18} , y significando m un número entero de 0 a 10, y siendo X e Y iguales o diferentes y representando, 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} , (CH₂)_kOH, CH₂-CHOH-CH₂OH, (CH₂)_kO(CH₂)_kH, (CH₂)_k-CH(OH)-(CH₂)_kH, (CH₂-CH₂O)_kH, (CH₂-C[CH₃]HO)_kH, (CH₂-C[CH₃]HO)_k(CH₂-CH₂O)_kH, (CH₂-CH₂O)_k(CH₂-C[CH₃]HO)H, (CH₂-CH₂O)_k-alquilo, (CH₂-C[CH₃]HO)_k-alquilo, (CH₂-C[CH₃]HO)_k(CH₂-CH₂O)_k-alquilo, (CH₂-CH₂O)_k(CH₂-C[CH₃]HO)O-alquilo, (CH₂)_k-CH=CH(CH₂)_kH, (CH₂)_kNH₂ y/o (CH₂)_kN[(CH₂)_kH]₂, significando 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 de los catalizadores A y D de unos metales de transición y/o de unos compuestos de metales de transición y/o de unos sistemas de catalizadores, que se componen de un metal de transición y/o de un compuesto de un metal de transición y de por lo menos un ligando, y tratándose en el caso del catalizador B de unos compuestos que forman peróxidos y/o de unos compuestos peroxídicos y/o de unos compuestos azoicos y tratándose en el caso del catalizador C de un ácido o una base.

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

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

4. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado por que X e Y son iguales o diferentes y significan en cada caso 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.

5. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado por que en el caso de los metales de transición y/o de los compuestos de metales de transición se trata de los de los grupos secundarios primero, séptimo y octavo (de la Tabla Periódica de los Elementos Químicos).

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 los de rodio, níquel, paladio, platino, rutenio y/o oro.

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 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).

8. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 7, caracterizado por que en el caso del catalizador C se trata de unos metales, hidruros de metales, compuestos orgánicos de metales, alcoholatos de

metales y ácidos inorgánicos, por ejemplo los ácidos sulfúrico, nítrico, clorhídrico y fosfórico o unas mezclas de los mismos.

- 5 9. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 8, caracterizado por que en el caso de los agentes de oxidación permanganato de potasio, dióxido de manganeso, trióxido de cromo, dicromato de potasio, dicromato de piridina, clorocromato de piridina, el reactivo de Collins, el reactivo de Jones, el reactivo de Corey-Gilman-Ganem, el peryodinano (de Dess-Martin), ácido o-yodoxi-benzoico, tetróxido de rutenio, dióxido de rutenio, perrutenato de tetra-n-propilo, una mezcla de tricloruro de rutenio y peryodato de sodio, una mezcla de dióxido de rutenio y peryodato de sodio, cloro, un hipoclorito y compuestos peroxídicos.
- 10 10. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 9, caracterizado por que en el caso de los ésteres vinílicos de un ácido carboxílico (V) se trata de un acetato, propionato, butirato, pivalato, benzoato, cinamato, estearato o laurato de vinilo, 1-propènilo o 1-butenilo.
- 15 11. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 10, caracterizado por que en el caso alcohol de la fórmula general M-OH se trata de unos alcoholes orgánicos monovalentes, lineales o ramificados, saturados e insaturados, con una longitud de las cadenas de carbono de C₁-C₁₈ y en el caso del alcohol de la fórmula general M'-OH se trata de unos alcoholes orgánicos plurivalentes, lineales o ramificados, saturados o insaturados, con una longitud de las cadenas de carbono de C₁-C₁₈.
- 20 12. Preparación de unos ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxi o de sus ésteres y sales, de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 11 y una subsiguiente utilización de estos productos como agentes aglutinantes, como agentes reticulantes o respectivamente como agentes aceleradores en el caso del endurecimiento de resinas epoxídicas, poliuretanos y resinas de poliésteres insaturados, como agentes estabilizadores de polímeros, como agentes fitoprotectores, como agentes secuestrantes, como un aditivo para aceites minerales, como agentes protectores contra la corrosión, en unos usos como agentes de lavado y limpieza y en unos usos electrónicos.
- 25 13. Preparación de unos ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxi o de sus ésteres y sales, de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 11 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 unas masas de moldeo poliméricas ignifugadas, para la producción de unos cuerpos moldeados poliméricos ignifugados y/o para el apresto ignifugante
- 30 de unos tejidos puros y mixtos de poliésteres y de celulosas por impregnación.
- 35