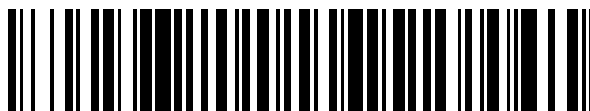


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 525 550**

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 09778834 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.09.2014 EP 2352740**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de ácidos, ésteres y sales dialquilfosfínicos mediante derivados del ácido acrílico y su uso**

30 Prioridad:

**07.11.2008 DE 102008065340**

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

**26.12.2014**

73 Titular/es:

**CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED (100.0%)  
Citco Building Wickhams Cay P.O. Box 662  
Road Town, Tortola, VG**

72 Inventor/es:

**HILL, MICHAEL;  
BAUER, HARALD;  
KRAUSE, WERNER y  
SICKEN, MARTIN**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 525 550 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de ácidos, ésteres y sales dialquilfosfínicos mediante derivados del ácido acrílico y su uso

5 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de ácidos, ésteres y sales dialquilfosfínicos mediante derivados del ácido acrílico, así como al uso de los ácidos, ésteres y sales dialquilfosfínicos preparados según el procedimiento de acuerdo con la invención.

10 De determinados ácidos dialquilfosfínicos, los denominados ácidos dialquilfosfínicos mono-carboxi-funcionalizados, tal como se definen más adelante, son accesibles hasta ahora casi exclusivamente los ésteres. Estos últimos pueden prepararse a través de varias etapas partiendo de dihaluros del ácido fosfonoso. A ellas pertenece la reacción de dihalogenofosfinas con compuestos olefínicos activados tal como ácido acrílico, seguido de la esterificación de los derivados de cloruro de ácido y anhídrido formados primeramente con alcoholes (V.K. Khairullin, R.R. Shagidullin, Zh, Obshch, Khim. 36, 289-296).

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

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

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

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

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

Compuestos del ácido fosfínico se encuentran también en la base de datos de Beilstein (Beilstein Inst. of Org. Chem. 1954), págs. 636 – 641 (autor: Pudvik et al.).

35 Ácidos dialquilfosfínicos en el sentido de la presente invención son, por lo tanto, siempre ácidos dialquilfosfínicos mono-carboxi-funcionalizados, aun cuando esto no se mencione expresamente. Esto incluye los correspondientes ésteres y sales.

40 Ésteres del ácido dialquilfosfínico de este tipo se obtienen también añadiendo ésteres del ácido fosfonoso en presencia de catalizadores peroxídicos a ésteres de ácidos carboxílicos  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturados (Houben-Weyl, tomo 1211, págs. 258-259). Los ésteres del ácido fosfonoso propiamente dichos se preparan a partir de dihaluros del ácido fosfonoso mediante reacción con alcoholes o bien hidrólisis y subsiguiente esterificación. Los haluros del ácido fosfonoso propiamente dichos, antes mencionados, se preparan en una síntesis compleja a partir de tricloruro de fósforo y cloruro de alquilo en presencia de cloruro de aluminio (Houben-Weyl, tomo 1211, pág. 306). La reacción es fuertemente exotérmica y técnicamente sólo difícil de controlar. Además, se forman diferentes productos secundarios que, al igual que también parte de los productos de partida antes mencionados, son venenosos y/o corrosivos, es decir, son altamente indeseados (en particular, dado que los productos no pueden prepararse libres de halógenos).

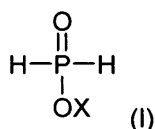
Otro procedimiento para la preparación de ésteres del ácido dialquilfosfínico mono-carboxi-funcionalizados se basa en la reacción de fósforo amarillo con cloruro de metilo, formándose ácido metilfosfonoso que luego se esterifica y, después de ello, se hace reaccionar con ésteres de ácido acrílico (documento DE-A-101 53 780).

Ésteres del ácido dialquilfosfínico mono-carboxi-funcionalizados también pueden obtenerse mediante reacción de bis(trimetilsilil)ésteres del ácido fosfonoso -  $\text{HP}(\text{OSiMe}_3)_2$  - con componentes de ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturados, subsiguiente alquilación con haluros de alquilo según la reacción de Arbuzov y alcoholisis (Kurdyumova, N.R.; Rozhko, L.F.; Ragulin, V.V.; Tsvetkov, E.N.; Russian Journal of General Chemistry (Traducción de Zhurnal Obschei Khimii (1997), 67(12), 1852-1856). El bis(trimetilsilil)éster de ácido fosfonoso se obtiene en este caso a partir de hipofosfito de potasio o amonio mediante reacción con hexametildisilazano.

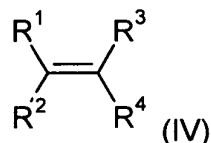
Hasta ahora faltan procedimientos para la preparación de ácidos, ésteres y sales dialquilfosfínicos mono-carboxi-funcionalizados a los que se pueda acceder de manera rentable y a gran escala y que permitan, en particular, un elevado rendimiento espacio/tiempo. También faltan procedimientos que sean lo suficientemente eficaces sin compuestos halogenados perturbadores como precursores y, además, de aquellos en los que los productos finales puedan obtenerse o bien aislarse de manera sencilla, o también puedan prepararse de manera establecida y deseada bajo condiciones de reacción preestablecidas (tal como, por ejemplo, una transesterificación).

Este problema se resuelve mediante un procedimiento para la preparación de ácidos, ésteres y sales dialquilfosfínicos mono-carboxi-funcionalizados, caracterizado por que

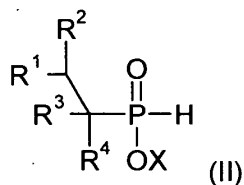
15 a) una fuente de ácido fosfínico (I)



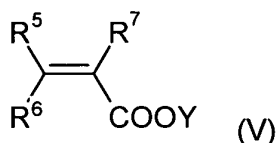
se hace reaccionar con olefinas (IV)



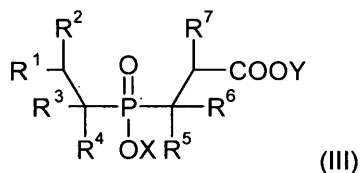
en presencia de un catalizador A para dar un ácido alquilfosfonoso, su sal o éster (II)



20 b) el ácido alquilfosfonoso, su sal o éster (II), así resultante, se hace reaccionar con un derivado de ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturado (V)



en presencia de un catalizador B para dar un derivado de ácido dialquilfosfínico mono-carboxi-funcionalizado (III)



25

o el ácido alquilfosfonoso, obtenido según la etapa a), su sal o éster (II) y/o el ácido dialquilfosfínico mono-carboxi-funcionalizado, obtenido según la etapa b), su sal o éster (III) y/o la disolución de reacción de los mismos que resulta en cada caso se esterifica con un óxido de alquileo o un alcohol M-OH y/o M'-OH, y el éster del ácido alquilfosfonoso (II) y/o éster del ácido dialquilfosfínico mono-carboxi-funcionalizado (III), en cada caso resultante, se somete a la etapa de reacción b) ulterior, siendo R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> iguales o diferentes y significando, independientemente uno de otro, H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, aralquilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, alquil C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-arilo, CN, CHO, OC(O)CH<sub>2</sub>CN, CH(OH)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>3</sub>, 9-antraceno, 2-pirrolidona, (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>OH, (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>NH<sub>2</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>NCS, (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>NC(S)NH<sub>2</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>SH, (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>S-2-tiazolina, (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>SiMe<sub>3</sub>, C(O)R<sup>8</sup>, CH=CH-R<sup>8</sup>, CH=CH-C(O)R<sup>8</sup>, y en donde R<sup>8</sup> representa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> o arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, y m significa un número entero de 0 a 10, y X e Y son iguales o diferentes e, independientemente uno de otro, representa H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, aralquilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, alquil C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-arilo, (CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>OH, CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>OH, (CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>H, (CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>-CH(OH)-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>H, (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O)<sub>k</sub>H, (CH<sub>2</sub>-C[CH<sub>3</sub>]HO)<sub>k</sub>H, (CH<sub>2</sub>-C[CH<sub>3</sub>]HO)<sub>k</sub>(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O)<sub>k</sub>H, (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O)<sub>k</sub>(CH<sub>2</sub>-C[CH<sub>3</sub>]HO)H, (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O)<sub>k</sub>-alquilo, (CH<sub>2</sub>-C[CH<sub>3</sub>]HO)<sub>k</sub>-alquilo, (CH<sub>2</sub>-C[CH<sub>3</sub>]HO)<sub>k</sub>(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O)<sub>k</sub>-alquilo, (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O)<sub>k</sub>(CH<sub>2</sub>-C[CH<sub>3</sub>]HO)O-alquilo, (CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>-CH=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>H, (CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>NH<sub>2</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>N[(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>H]<sub>2</sub>, en donde k es un número entero de 0 a 10 y/o representa Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Zn, Ce, Bi, Sr, Mn, Cu, Ni, Li, Na, K, H y/o una base nitrogenada protonada, y en el caso del catalizador A se trata de metales de transición y/o compuestos de metales de transición y/o sistemas de catalizador que se componen de un metal de transición y/o de un compuesto de metal de transición y al menos un ligando, y en el caso del catalizador B se trata de compuestos formadores de peróxidos y/o compuestos peroxo y/o de compuestos azo.

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

Preferiblemente, los grupos arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, aralquilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> y alquil C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-arilo están sustituidos con -C(O)CH<sub>3</sub>, OH, CH<sub>2</sub>OH, NH<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, OCH<sub>3</sub>, SH y/u OC(O)CH<sub>3</sub>.

Preferiblemente, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> son iguales o diferentes y significan, independientemente uno de otro, H, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo y/o fenilo.

Preferiblemente, X e Y son iguales o diferentes y significan en cada caso H, Ca, Mg, Al, Zn, Ti, Mg, Ce, Fe, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo, fenilo, etilenglicol, propilglicol, butilglicol, pentilglicol, hexilglicol, alilo y/o glicerol.

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

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

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

Preferiblemente, en el caso del derivado de ácido carboxílico α,β-insaturado (V) se trata de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido tiglico, ácido trans-2-pentenoico, ácido furan-2-carboxílico, ácido tiofen-2-carboxílico y/o sus ésteres metílico, etílico, propílico, butílico, hidroxietílico, hidroxipropílico e hidroxibutílico.

Preferiblemente, en el caso del alcohol de la fórmula general M-OH se trata de alcoholes orgánicos monovalentes, lineales o ramificados, saturados e insaturados, con una longitud de la cadena de carbonos de C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, y en el caso del alcohol de la fórmula general M'-OH se trata de alcoholes orgánicos polivalentes, lineales o ramificados, saturados e insaturados, con una longitud de la cadena de carbonos de C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>.

La invención se refiere también a la preparación de ácidos, ésteres y sales dialquilfosfínicos mono-carboxi-funcionalizados (III) según una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, y al subsiguiente uso de estos productos como aglutinantes, como reticulantes o bien aceleradores en el curado de resinas epoxídicas, poliuretanos, resinas de poliéster insaturadas, como estabilizadores de polímeros, como agentes fitoprotectores, como agentes secuestrantes, como aditivos de aceites minerales, como agentes anti-corrosión, en aplicaciones de detergentes y productos de limpieza, en aplicaciones de electrónica.

Los ácidos, sales y ésteres dialquilfosfínicos mono-carboxi-funcionalizados (III), preparados según una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, pueden utilizarse como ignífugos, en particular como ignífugos para barnices

transparentes y como revestimientos de intumescencia, como ignífugos para la madera y otros productos con contenido en celulosa, como ignífugo reactivo y/o no reactivo para polímeros, para la preparación de masas de moldeo poliméricas ignifugadas, para la producción de cuerpos moldeados poliméricos ignifugados y/o para el apresto anti-inflamable de poliéster y tejidos de celulosa puros y mixtos mediante impregnación.

5 La invención abarca también una masa de moldeo polimérica termoplástica o duroplástica, ignifugada, que contiene 0,5 a 45% en peso de ácidos, sales o ésteres dialquilfosfínicos mono-carboxi-funcionalizados (III) que se prepararon según una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, 0,5 a 95% en peso de polímero termoplástico o duroplástico o mezclas de los mismos, 0 a 55% en peso de aditivos y 0 a 55% en peso de cargas o bien materiales de refuerzo, siendo la suma de los componentes de 100% en peso.

10 Finalmente, la invención comprende, además, cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras poliméricos termoplásticos o duroplásticos, ignifugados, que contienen 0,5 a 45% en peso de ácidos, sales o ésteres dialquilfosfínicos mono-carboxi-funcionalizados (III) que se prepararon según una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, 0,5 a 95% en peso de polímero termoplástico o duroplástico o mezclas de los mismos, 0 a 55% en peso de aditivos y 0 a 55% en peso de cargas o bien materiales de refuerzo, siendo la suma de los componentes de 100% en peso.

15 Preferiblemente, m es 1 a 10 y k es 2 a 10.

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

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

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

25 Preferiblemente, en el caso del ácido dialquilfosfínico mono-carboxi-funcionalizado se trata de ácido 3-(etilhidroxifosfinil)-propiónico, ácido 3-(propilhidroxifosfinil)-propiónico, ácido 3-(i-propilhidroxifosfinil)-propiónico, ácido 3-(butilhidroxifosfinil)-propiónico, ácido 3-(sec.-butilhidroxifosfinil)-propiónico, ácido 3-(i-butilhidroxifosfinil)-propiónico, ácido 3-(feniletildihroxifosfinil)-propiónico, ácido 3-(etilhidroxifosfinil)-2-metilpropiónico, ácido 3-(propilhidroxifosfinil)-2-metilpropiónico, ácido 3-(i-propilhidroxifosfinil)-2-metilpropiónico, ácido 3-(butilhidroxifosfinil)-2-metilpropiónico, ácido 3-(i-butilhidroxifosfinil)-2-metilpropiónico, ácido 3-(i-butilhidroxifosfinil)-2-metilpropiónico, ácido 3-(2-feniletildihroxifosfinil)-2-metilpropiónico, ácido 3-(etilhidroxifosfinil)-3-fenilpropiónico, ácido 3-(propilhidroxifosfinil)-3-fenilpropiónico, ácido 3-(i-propilhidroxifosfinil)-3-fenilpropiónico, ácido 3-(butilhidroxifosfinil)-3-fenilpropiónico, ácido 3-(i-butilhidroxifosfinil)-3-fenilpropiónico, ácido 3-(sec.-butilhidroxifosfinil)-3-fenilpropiónico, ácido 3-(2-feniletildihroxifosfinil)-3-fenilpropiónico.

35 Preferiblemente, en el caso de los compuestos diana a preparar se trata también de ésteres del ácido dialquilfosfínico mono-carboxi-funcionalizados tales como ésteres del ácido propiónico, metílico, etílico; i-propílico, butílico, fenílico; 2-hidroxietílico, 2-hidroxipropílico, 3-hidroxipropílico, 4-hidroxibutílico y/o 2,3-dihidroxipropílico de los ácidos dialquilfosfínicos mono-carboxi-funcionalizados antes mencionados o mezclas de los mismos.

40 Preferiblemente, en el caso de los compuestos diana a preparar se trata también de sales del ácido dialquilfosfínico mono-carboxi-funcionalizado tales como sales de aluminio(III), calcio(II), magnesio(II), cerio(III), Ti(IV) y/o zinc(II) de los ácidos dialquilfosfínicos mono-carboxi-funcionalizados antes mencionados o de los ésteres de los ácidos dialquilfosfínico mono-carboxi-funcionalizados antes mencionados.

En este caso, como compuestos diana son válidos también aquellos ésteres y sales en los que la esterificación o bien la formación de sales tiene lugar en el grupo ácido fosfínico (en X en la fórmula (III)) o en el grupo ácido propiónico (en Y en la fórmula (III)).

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

50 Preferiblemente, como fuente de los metales de transición y compuestos de metales de transición se utilizan sus sales de metales. Sales adecuadas son las de ácidos minerales que contienen los aniones fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluoruro, clorato, bromato, yodato, fluorito, clorito, bromito, yodito, hipofluorito, hipoclorito, hipobromito, hipoyodito, perfluorato, perchlorato, perbromato, peryodato, cianuro, cianato, nitrato, nitruro, nitrito, óxido,

hidróxido, borato, sulfato, sulfito, sulfuro, persulfato, tiosulfato, sulfamato, fosfato, fosfito, hipofosfito, fosfuro, carbonato y sulfonato tal como, por ejemplo, metanosulfonato, clorosulfonato, fluorosulfonato, trifluorometanosulfonato, bencenosulfonato, naftil-sulfonato, toluenosulfonato, t-butilsulfonato, 2-hidroxiopropanosulfonato y resinas intercambiadoras de iones sulfonadas; y/o sales orgánicas tales como, por ejemplo, acetil-acetonatos, y sales de un ácido carboxílico con hasta 20 átomos de carbono tales como, por ejemplo, formato, acetato, propionato, butirato, oxalato, estearato y citrato, incluidos ácidos carboxílicos halogenados con hasta 20 átomos de carbono tales como, por ejemplo, trifluoroacetato, tricloroacetato.

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

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

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

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

Preferiblemente, el metal de transición se emplea de manera microdispersa (tamaño de partículas 0,1 mm – 10 µm).

Preferiblemente, el metal de transición se utiliza soportado sobre un óxido de metal tal como, por ejemplo, óxido de aluminio, óxido de silicio, dióxido de titanio, dióxido de zirconio, óxido de zinc, óxido de níquel, óxido de vanadio, óxido de cromo, óxido de magnesio, Celite®, tierra de diatomeas, sobre un carbonato de metal tal como, por ejemplo, carbonato de bario, carbonato de calcio, carbonato de estroncio, sobre un sulfato de metal tal como, por ejemplo, sulfato de bario, sulfato de calcio, sulfato de estroncio, sobre un fosfato de metal tal como, por ejemplo, fosfato de aluminio, fosfato de vanadio, sobre un carburo de metal tal como, por ejemplo, carburo de silicio, sobre un aluminato de metal tal como, por ejemplo, aluminato de calcio, sobre un silicato de metal tal como, por ejemplo, silicato de aluminio, gredas, zeolitas, bentonita, montmorillonita, hectorita, sobre silicatos funcionalizados, geles de sílice funcionalizados tales como, por ejemplo, SiliaBond®, QuadraSil™, sobre polisiloxanos funcionalizados tales como, por ejemplo, Deloxan®, sobre un nitruro de metal, sobre carbón, carbón activo, mullita, bauxita, antimonita, scheelita, perovskita, hidrotalcita, heteropolianiones, sobre celulosa funcionalizada y no funcionalizada, quitosano, queratina, heteropolianiones, sobre intercambiadores de iones tales como, por ejemplo, Amberlite™, Amberjet™, Ambersep™, Dowex®, Lewatit®, ScavNet®, sobre polímeros funcionalizados tales como, por ejemplo, Chelex®, QuadraPure™, Smopex®, PolyOrgs®, sobre fosfanos, óxidos de fosfano, fosfinatos, fosfonatos, fosfatos, aminas, sales de amonio, amidas, tioamidas, ureas, tioureas,

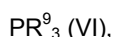
triazinas, imidazoles, pirazoles, piridinas, pirimidinas, pirazinas, tioleno, tioléter, tioléster, alcoholes, alcoxidos, éteres, ésteres, ácidos carboxílicos, acetatos, acetales, péptidos, hetarenos, polietilimina/óxido de silicio y/o dendrímeros. Fuentes adecuadas de las sales de metales y/o de los metales de transición las representan preferiblemente asimismo sus compuestos complejos. Compuestos complejos de las sales de metales y/o metales de transición se componen de las sales de metales o bien de metales de transición y de uno o varios formadores de complejos. Formadores de complejos adecuados son, p. ej., olefinas, diolefinas, nitrilos, dinitrilos, monóxido de carbono, fosfinas, difosfinas, fosfitos, difosfitos, dibencilidenacetona, ciclopentadienilo, indenilo o estireno. Compuestos complejos adecuados de las sales de metales y/o metales de transición pueden estar soportados sobre los materiales de soporte arriba mencionados.

Preferiblemente, el contenido en los metales de transición soportados mencionados es de 0,01 a 20% en peso, preferiblemente 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.

Fuentes adecuadas de metales de transición y compuestos de metales de transición son, por ejemplo, paladio, platino, níquel, rodio; paladio, platino, níquel o rodio sobre alúmina, sobre sílice, sobre carbonato de bario, sobre sulfato de bario, sobre carbonato de calcio, sobre carbonato de estroncio, sobre carbón, sobre carbón activo; aleación de platino-paladio-oro, de aluminio-níquel, de hierro-níquel, de lantanoide-níquel, de zirconio-níquel, de platino-iridio, de platino-rodio; níquel Raney®, óxido de níquel-zinc-hierro; cloruro, bromuro, yoduro, fluoruro, hidruro, óxido, peróxido, cianuro, sulfato, nitrato, fosfuro, boruro, cromóxido, cobaltóxido, carbonato-hidróxido,

ciclohexanbutirato, 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-etilhexanoato, acetilacetato, hexafluoroacetilacetato, tetrafluoroborato, tiosulfato, trifluoroacetato, sal tetrasódica de ácido ftalocianintetrasulfónico de paladio(II), níquel(II), platino(II), rodio, metilo-, ciclopentadienilo-, metilciclopentadienilo-, etilciclopentadienilo-, pentametilciclopentadienilo-paladio(II), níquel(II), -platino(II), -rodio, 2,3,7,8,12,13,17,18-octaetil-21H,23H-porfina, 5,10,15,20-tetrafenil-21H,23H-porfina, bis(5-[[4-(dimetilamino)fenil]imino]-8(5H)-quinolinona), 2,11,20,29-tetra-terc.-butil-2,3-naftalocianina, 2,9,16,23-tetrafenoxi-29H,31H-ftalocianina, 5,10,15,20-tetrakis(pentafluorofenil)-21H,23H-porfina de paladio(II), níquel(II), platino(II), rodio y sus complejos de 1,4-bis(difenilfosfin)-butano, 1,3-bis(difenilfosfina)propano, 2-(2'-di-terc.-butilfosfin)bifenilo, acetonitrilo, benzonitrilo, etilendiamina, cloroformo, 1,2-bis(fenilsulfonil)etano, 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazoliden)(3-cloropiridilo), 2'-(dimetilamino)-2-bifenililo, dinorbornilfosfina, 2-(dimetilamino-metil)ferroceno, alilo, bis(difenilfosfina)butano, (N-succinimidil)bis-(trifenilfosfina), dimetilfenilfosfina, metildifenilfosfina, 1,10-fenantrolina, 1,5-ciclooctadieno, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, trifenilfosfina, tri-*o*-tolilfosfina, triciclohexilfosfina, tributilfosfina, trietilfosfina, 2,2'-bis(difenilfosfina)-1,1'-binaftilo, 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilideno, 1,3-bis(mesitol)imidazol-2-ilideno, 1,1'-bis(difenilfosfina)ferroceno, 1,2-bis(difenilfosfina)etano, N-metilimidazol, 2,2'-bipiridina, (biciclo[2.2.1]-hepta-2,5-dieno), bis(di-terc.-butil(4-dimetilaminofenil)fosfina), bis(terc.-butilisocianuro), 2-metoxietiléter, etilenglicoldimetiléter, 1,2-dimetoxietano, bis(1,3-diamino-2-propanol), bis(N,N-dietiletildiamina), 1,2-diaminociclohexano, piridina, 2,2':6':2"-terpiridina, sulfuro de dietilo, etileno, amina; hexacloropaladato(IV) de potasio, sodio, amonio, tetracloropaladato(II) de potasio, sodio, amonio, dímero de bromo(tri-terc.-butilfosfin)paladio(I), dímero de cloruro de (2-metil-alil)paladio(II), bis(dibencilidenacetona)paladio(0), tris(di-bencilidenacetona)dipaladio(0), tetrakis(trifenilfosfina)paladio(0), tetrakis(triciclohexilfosfina)paladio(0), bis[1,2-bis(difenilfosfina)etano]-paladio(0), bis(3,5,3',5'-dimetoxidibencilidenacetona)paladio(0), bis(tri-terc.-butilfosfina)paladio(0), meso-tetrafeniltetrazobenzoporfina paladio, tetrakis(metildifenilfosfina)paladio(0), sal nonasódica de tris(3,3',3"-fosfinidin-tris(bencenosulfonato)paladio(0), 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-imidazol-2-ilideno(1,4-naftoquinona)paladio(0), 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)-imidazol-2-ilideno(1,4-naftoquinona)paladio(0) y su complejo de cloroformo; dímero de cloruro de alilníquel(II), sulfato de amonióníquel(II), bis(1,5-ciclooctadien)níquel(0), bis(trifenilfosfina)dicarbonilníquel(0), tetrakis(trifenilfosfina)níquel(0), tetrakis(trifenilfosfina)níquel(0), hexafluoroníquelato de potasio(IV), tetra-cianoníquelato de potasio(II), paraperyodato de potasio-níquel(IV), tetrabromoníquelato de dilitio(II), tetracianoníquelato de potasio(II); xloruro, óxido, sulfuro de platino(IV), hexacloroplatinato de potasio(II), amonio(II), tetracianoplatinato de potasio(II), trimetil(metilciclopentadienil)platino(IV), cis-diaminatetracloroplatinato(IV), tricloro(etilen)platino de potasio(II), hexahidroplatino de sodio(IV), tetracloroplatinato(II) de tetraamin-platino(II), hexacloroplatinato de tetrautilamonio(IV), etilenbis(trifenilfosfina)platino(0), platino(0)-1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametil-disiloxano, platino(0)-2,4,6,8-tetrametil-2,4,6,8-tetravinilciclotetrasiloxano, tetrakis(trifenilfosfina)platino(0), octaetilporfirina de platino, ácido cloroplatinico, carboplatinico; dímero de clorobis(etilen)rodio, hexarrodio-hexadecarbonilo, dímero de cloro(1,5-ciclooctadien)rodio, dímero de cloro(norbomadieno)-rodio, dímero de cloro(1,5-hexadieno)rodio.

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



en la que los radicales  $R^9$ , independientemente uno de otro, representan hidrógeno, alquilo  $C_1-C_{20}$  de cadena lineal, ramificado o cíclico, alquil  $C_1-C_{20}$ -arilo, alqueno  $C_2-C_{20}$ , alquino  $C_2-C_{20}$ , carboxiato  $C_1-C_{20}$ , alcoxi  $C_1-C_{20}$ , alqueno  $C_1-C_{20}$ -oxi, alquino  $C_1-C_{20}$ -oxi, alcoxi  $C_2-C_{20}$ -carbonilo, alquil  $C_1-C_{20}$ -tio, alquil  $C_1-C_{20}$ -sulfonilo, alquil  $C_1-C_{20}$ -sulfonilo, sililo y/o sus derivados, y/o fenilo sustituido con al menos un  $R^{10}$  o naftilo sustituido con al menos un  $R^{10}$ .  $R^{10}$  representa, independientemente uno de otro, hidrógeno, flúor, cloro, bromo, yodo,  $NH_2$ , nitro, hidroxilo, ciano, formilo, alquilo  $C_1-C_{20}$  de cadena lineal, ramificado o cíclico, alcoxi  $C_1-C_{20}$ ,  $HN$ (alquilo  $C_1-C_{20}$ ),  $N$ (alquilo  $C_1-C_{20}$ )<sub>2</sub>,  $-CO_2$ (alquilo  $C_1-C_{20}$ ),  $-CON$ (alquilo  $C_1-C_{20}$ )<sub>2</sub>,  $-OCO$ (alquilo  $C_1-C_{20}$ ),  $NHCO$ (alquilo  $C_1-C_{20}$ ), acilo  $C_1-C_{20}$ ,  $-SO_3M$ ,  $-SO_2N(R^{11})M$ ,  $-CO_2M$ ,  $-PO_3M_2$ ,  $-AsO_3M_2$ ,  $-SiO_2M$ ,  $-C(CF_3)_2OM$  ( $M = H, Li, Na$  o  $K$ ), en donde  $R^{11}$  significa hidrógeno, flúor, cloro, bromo, yodo, alquilo  $C_1-C_{20}$  de cadena lineal, ramificado o cíclico, alqueno  $C_2-C_{20}$ , alquino  $C_2-C_{20}$ , carboxiato  $C_1-C_{20}$ , alcoxi  $C_1-C_{20}$ , alqueno  $C_1-C_{20}$ -oxi, alquino  $C_1-C_{20}$ -oxi, alcoxi  $C_2-C_{20}$ -carbonilo, alquil  $C_1-C_{20}$ -tio, alquil  $C_1-C_{20}$ -sulfonilo, alquil  $C_1-C_{20}$ -sulfonilo, sililo y/o sus derivados, arilo, aril  $C_1-C_{20}$ -alquilo, alquil  $C_1-C_{20}$ -arilo, fenilo y/o bifenilo. Preferiblemente, todos los grupos  $R^9$  son idénticos.

Fosfinas (VI) adecuadas son, por ejemplo, trimetil-, trietil-, tripropil-, triisopropil-, tributil-, triisobutil-, triisopentil-, trihexil-, triciclohexil-, trioctil-, tridecil-, trifenil-, difenilmetil-, fenildimetil-, tri(otolil)-, tri(p-toli)-, etildifenil-, diciclohexilfenil-, 2-piridildifenil-, bis(6-metil-2-piridil)-fenil-, tri-(p-clorofenil)-, tri-(p-metoxifenil)-, difenil(2-sulfonatofenil)-fosfina; sales de potasio, sodio y amonio de difenil(3-sulfonatofenil)-fosfina, bis(4,6-dimetil-3-sulfonatofenil)(2,4-dimetilfenil)fosfina, bis(3-sulfonatofenil)fenilfosfinas, tris(4,6-dimetil-3-sulfonatofenil)fosfinas, tris(2-sulfonatofenil)fosfinas,

tris(3-sulfonatofenil)fosfinas; yoduro de 2-bis(difenilfosfinoetil)trimetilamonio, sal sódica de 2'-díciclohexilfosfino-2,6-dimetoxi-3-sulfonato-1,1'-bifenilo, fosfito de trimetilo y/o fosfito de trifenilo.

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

5



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

10 Cada uno de los grupos R<sup>9</sup> representa, independientemente uno de otro, los radicales descritos bajo la fórmula (VI). Preferiblemente, todos los grupos R<sup>9</sup> son idénticos.

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

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

20 Grupos Z preferidos son -CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-C(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(n-Pr)-CH y -CH<sub>2</sub>-CH(n-Bu)-CH<sub>2</sub>-, radicales 1,2-fenilo, 1,2-ciclohexilo, 1,1'- o 1,2-ferrocenilo no sustituidos o sustituidos, radicales 2,2'-(1,1'-bifenilo), 4,5-xanteno y/u oxidi-2,1-fenileno.

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

Además, los ligandos de las fórmulas (VI) y (VII) pueden estar unidos a través de los radicales R<sup>9</sup> y/o el grupo de puenteo puede estar unido a un polímero adecuado o a un sustrato inorgánico.

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

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



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

- 5 Conforme a la invención, disolventes, coadyuvantes y eventualmente otros componentes volátiles se separan, p. ej., mediante destilación, filtración y/o extracción.

Preferiblemente, las reacciones en las etapas a), b) y c) del procedimiento tienen lugar a elección en columnas de absorción, torres de pulverización, columnas de burbujas, calderas con agitador, reactor de lecho fluido, tubos de flujo, reactores de bucles y/o amasadores.

- 10 Órganos mezcladores adecuados son, p. ej., agitadores de ancla, de paletas, MIG, de propulsión, de impulsión, de turbinas, de cruceta, discos dispersantes, agitadores (de gasificación) huecos, mezcladores de rotor-estator, mezcladores estáticos, toberas Venturi y/o bombas mamut.

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

- 15 Preferiblemente, tiene lugar una mezcladura a fondo intensiva de los respectivos participantes en la reacción, etc., bajo una incorporación de energía de 0,080 a 10 kW/m<sup>3</sup>, preferiblemente 0,30 – 1,65 kW/m<sup>3</sup>.

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

- 20 Preferiblemente, el catalizador A se genera in situ antes de la reacción y/o al comienzo de la reacción y/o durante la reacción.

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

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

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

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

- 35 como benceno, tolueno, xileno, mesitileno, etilbenceno, dietilbenceno, etc.; hidrocarburos halogenados tales como cloruro de metileno, cloroformo, 1,2-dicloroetano, clorobenceno, tetracloruro de carbono, tetrabromoetileno, etc.; hidrocarburos alicíclicos tales como ciclopentano, ciclohexano y metilciclohexano, etc.; éteres tales como anisol (metilfeniléter), t-butilmetiléter, dibenciléter, dietiléter, dioxano, difeniléter, metilviniléter, tetrahidrofurano, triisopropiléter, etc.; glicoléteres tales como dietilenglicoldietiléter, dietilenglicoldimetiléter (diglima), dietilenglicolmonobutiléter, dietilenglicolmonometiléter, 1,2-dimetoxietano (DME monoglima), etilenglicolmonobutiléter, trietilenglicoldimetiléter (triglima), trietilenglicolmonometiléter, etc.; cetonas tales como acetona, diisobutilcetona, metil-n-propilcetona; metiletilcetona, metil-i-butilcetona, etc.; ésteres tales como formiato de metilo, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de n-propilo y acetato de n-butilo, etc.; ácidos carboxílicos tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, etc.; individualmente o en combinación entre sí.

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

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

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

- Preferiblemente, se emplean también olefinas funcionalizadas tales como isotiocianato de alilo, metacrilato de alilo, 2-alilfenol, N-aliltiourea, 2-(aliltio)-2-tiazolina, aliltrimetilsilano, acetato de alilo, acetoacetato de alilo, alcohol alílico alilamina, alilbenceno, cianuro de alilo, (cianoacetato) de alilo, alilanol, trans-2-pental, cis-2-pentenitrilo, 1-penten-3-ol, 4-penten-1-ol, 4-penten-2-ol, trans-2-hexenal, trans-2-hexen-1-ol, cis-3-hexen-1-ol, 5-hexen-1-ol, estireno, -metilestireno, 4-metilestireno, acetato de vinilo, 9-vinilantraceno, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina y 1-vinil-2-pirrolidona.
- 5
- Preferiblemente, la reacción tiene lugar a una presión parcial de la olefina de 0,01-100 bar, de manera particularmente preferida a una presión parcial de la olefina de 0,1-10 bar.
- 10
- Preferiblemente, la reacción tiene lugar en una relación molar de ácido fosfínico-olefina de 1:10.000 y 1:0,001, de manera particularmente preferida en la relación de 1:30 a 1:0,01.
- Preferiblemente, la reacción tiene lugar en una relación molar de ácido fosfínico-catalizador de 1:1 a 1:0,00000001, de manera particularmente preferida a 1:0,01 hasta 1:0,000001.
- 15
- Preferiblemente, la reacción tiene lugar en una relación molar de ácido fosfínico-disolvente de 1:10.000 a 1:0, de manera particularmente preferida a 1:50 hasta 1:1.
- Un procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de compuestos de la fórmula (II) se caracteriza por que se hace reaccionar una fuente de ácido fosfínico con olefinas en presencia de un catalizador, y el producto (II) (ácido o bien sales, ésteres del ácido alquilfosfonoso) se libera del catalizador, metal de transición o bien compuesto de metal de transición, ligando, formador de complejos, sales y productos secundarios.
- 20
- De acuerdo con la invención, el catalizador, el sistema catalizador, el metal de transición y/o el compuesto de metal de transición se separa mediante la adición de un coadyuvante 1, y la separación del catalizador, del sistema de catalizador, del metal de transición y/o del compuesto de metal de transición mediante extracción y/o filtración.
- Conforme a la invención, el ligando y/o el formador de complejos se separa mediante extracción con coadyuvante 2 y/o destilación con coadyuvante 2.
- 25
- El coadyuvante 1 es preferiblemente agua y/o al menos un representante de la familia de los secuestrantes de metales (en inglés Metal Scavenger). Secuestrantes de metales preferidos son óxidos de metales tales como, por ejemplo, óxido de aluminio, dióxido de silicio, dióxido de titanio, dióxido de zirconio, óxido de zinc, óxido de níquel, óxido de vanadio, óxido de cromo, óxido de magnesio, Celite®, tierra de diatomeas; carbonatos de metales tales como, por ejemplo, carbonato de bario, carbonato de calcio, carbonato de estroncio; sulfatos de metales tales como, por ejemplo, sulfato de bario, sulfato de calcio, sulfato de estroncio; fosfatos de metales tales como, por ejemplo, fosfato de aluminio, fosfato de vanadio, carburos de metales tales como, por ejemplo, carburo de silicio; aluminatos de metales tales como, por ejemplo, aluminato de calcio; silicatos de metales tales como, por ejemplo, silicato de aluminio, gredas, zeolitas, bentonita, montmorillonita, hectorita; silicatos funcionalizados, geles de sílice funcionalizados tales como, por ejemplo, SiliaBond®, QuadraSil™; polisiloxanos funcionalizados tales como, por ejemplo, Deloxan®; nitruros de metales, carbón, carbón activo, mullita, bauxita, antimonita, scheelita, perovskita, hidrotalcita, celulosa funcionalizada y no funcionalizada, quitosano, queratina, heteropolianiones, intercambiadores de iones tales como, por ejemplo, Amberlite™, Amberjet™, Ambersep™, Dowex®, Lewatit®, ScavNet®; polímeros funcionalizados tales como, por ejemplo, Chelex®, QuadraPure™, Smopex®, PolyOrgs®; fosfanos ligados a polímeros, óxidos de fosfano, fosfinatos, fosfonatos, fosfatos, aminas, sales de amonio, amidas, tioamidas, ureas, tioureas, triazinas, imidazoles, pirazoles, piridinas, pirimidinas, pirazinas, tioles, tioléteres, tiolésteres, alcoholes, alcóxidos, éteres, ésteres, ácidos carboxílicos, acetatos, acetales, péptidos, hetarenos, polietilenimina/dióxido de silicio y/o dendrímeros.
- 30
- 35
- 40
- Preferiblemente, el coadyuvante 1 se añade en cantidades que corresponden a una carga al 0,1 - 40% en peso del metal sobre el coadyuvante 1.
- 45
- Preferiblemente, el coadyuvante 1 se emplea a temperaturas de 20 - 90°C.
- Preferiblemente, el tiempo de permanencia del coadyuvante 1 asciende a 0,5 - 360 minutos.
- El coadyuvante 2 es preferiblemente el disolvente de acuerdo con la invención antes mencionado tal como se emplea preferiblemente en la etapa a) del procedimiento.
- 50
- La esterificación del ácido dialquilfosfínico mono-carboxi-funcionalizado (III) o bien de los derivados del ácido alquilfosfonoso (II), así como de la fuente de ácido fosfínico (I) para dar los correspondientes ésteres puede

alcanzarse, por ejemplo, mediante reacción con alcoholes de elevado punto de ebullición bajo separación del agua formada mediante destilación azeotrópica o mediante reacción con epóxidos (óxidos de alquileo).

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

Se prefieren alcoholes M-OH primarios, secundarios o terciarios con una longitud de la cadena de carbonos de C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>. Particularmente preferidos son metanol, etanol, propanol, isopropanol, n-butanol, 2-butanol, terc.-butanol, alcohol amílico y/o hexanol.

10 Preferiblemente, M'-OH son etilenglicol, 1,2-propilen-glicol, 1,3-propilenglicol, 1,4-butanodiol, 2,2-dimetilpropan-1,3-diol, neopentil-glicol, 1,6-hexanodiol, 1,4-ciclohexan-dimetanol, glicerol, trishidroximetiletano, trishidroximetilpropano, pentaeritrita, sorbita, manita, α-naftol, polietilenglicoles, polipropilenglicoles y/o copolímeros de bloques de OE-OP.

Como M-OH y M'-OH son también adecuados alcoholes monovalentes o polivalentes, insaturados, con una longitud de la cadena de carbonos de C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, por ejemplo n-buten-2-ol-1, 1,4-butenodiol y alcohol alílico.

15 Como M-OH y M'-OH son adecuados también productos de reacción de alcoholes monovalentes con una o varias moléculas de óxidos de alquileo, preferiblemente con óxido de etileno y/u óxido de 1,2-propileno. Se prefieren 2-metoxietanol, 2-etoxietanol, 2-n-butoxi-etanol, 2-(2'-etilhexiloxi)-etanol, 2-n-dodecoxietanol, metildiglicol, etildiglicol, isopropildiglicol, alcohol graso-poliglicol-éter y aril-poliglicol-éter.

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

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

25 Como M-OH y M'-OH se prefieren también productos de reacción de óxido de etileno con poli-1,2-propilen-glicoles o alcohol graso-propilenglicoles; asimismo, productos de reacción de óxido de 1,2-propileno con polietilenglicoles o etoxilatos de alcoholes grasos. Se prefieren los productos de reacción con un peso molecular medio de 100-1000 g/mol, de manera particularmente preferida de 150-450 g/mol.

30 Como M-OH y M'-OH se pueden emplear también productos de reacción de óxidos de alquileo con amoníaco, aminas primarias o secundarias, sulfuro de hidrógeno, mercaptanos, oxácidos del fósforo y ácidos dicarboxílicos C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>. Productos de reacción adecuados de óxido de etileno con compuestos nitrogenados son trietanolamina, metildietanolamina, n-butil-dietanolamina, n-dodecil-dietanolamina, dimetiletanolamina, n-butil-metil-etanolamina, di-n-butil-etanolamina, n-dodecilmetil-etanolamina, tetrahidroxietil-etilendiamina o pentahidroxietil-dietilentriamina.

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

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

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

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

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

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

Preferiblemente, la reacción tiene lugar en una relación molar del componente alcohol o bien óxido de alquileo a la fuente de ácido fosfínico (I) o bien ácido alquilosfosfonoso (II) o bien ácido dialquilosfosfínico mono-carboxi-funcionalizado (III) de 10.000:1 a 0,001:1, de manera particularmente preferida en la relación de 1.000:1 a 0,01:1.

5 Preferiblemente, la reacción tiene lugar en una relación molar de la fuente de ácido fosfínico (I) o bien ácido alquilosfosfonoso (II) o bien ácido dialquilosfosfínico mono-carboxi-funcionalizado (III) a disolvente de 1:10.000, a 1:0, de manera particularmente preferida en la relación de 1:50 a 1:1.

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

15 Catalizadores B particularmente preferidos son compuestos que pueden formar peróxidos en el sistema disolvente tales como peróxido de sodio, peróxido-diperoxohidrato de sodio, peróxido-diperoxohidrato-hidrato de sodio, peróxido-dihidrato de sodio, peróxido-octahidrato de sodio, peróxido de litio, peróxido-monoperoxohidrato-trihidrato de litio, peróxido de calcio, peróxido de estroncio, peróxido de bario, peróxido de magnesio, peróxido de zinc, hiperóxido de potasio, peróxido-diperoxohidrato de potasio, peroxoborato-tetrahidrato de sodio, peroxoborato-trihidrato de sodio, peroxoborato-monohidrato de sodio, peroxoborato de sodio anhidro, peroxoborato-peroxohidrato de potasio, peroxoborato de magnesio, peroxoborato de calcio, peroxoborato de bario, peroxoborato de estroncio, peroxoborato de potasio, ácido peroxomonofosfórico, ácido peroxodifosfórico, peroxodifosfato de potasio, peroxodifosfato de amonio, peroxodifosfatos de potasio y amonio (sal doble), carbonato-peroxohidrato de sodio, peroxohidrato de urea, oxalato-peróxido de amonio, peróxido-peroxohidrato de bario, peróxido-peroxohidrato de bario, hidrógeno-peróxido de calcio, peróxido-peroxohidrato de calcio, trifosfato-diperoxofosfato-hidrato de amonio, fluoruro-peroxohidrato de potasio, fluoruro-triperoxohidrato de potasio, fluoruro-diperoxohidrato de potasio, pirofosfato-diperoxohidrato de sodio, pirofosfato-diperoxohidrato-octahidrato de sodio, acetato-peroxohidrato de potasio, fosfato-peroxohidrato de sodio, silicato-peroxohidrato de sodio.

25 Catalizadores B preferidos son peróxido de hidrógeno, ácido perfórmico, ácido peracético, peróxido de benzoílo, peróxido de di-terc.-butilo, peróxido de dicumilo, peróxido de 2,4-diclorobenzoílo, peróxido de decanoílo, peróxido de laurilo, hidroperóxido de cumol, hidroperóxido de pineno, hidroperóxido de p-mentano, hidroperóxido de terc.-butilo, peróxido de acetilacetona, peróxido de metil-etil-cetona, peróxido de ácido succínico, peroxidicarbonato de dicetilo, peroxiacetato de terc.-butilo, ácido terc.-butilperoximaleico, peroxibenzoato de terc.-butilo, peróxido de acetilciclohexilsulfonilo.

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

45 Son adecuados también azo iniciadores tales como 2-terc.-butilazo-2-cianopropano, azodiisobutirato de dimetilo, azodiisobutironitrilo, 2-terc.-butilazo-1-cianociclohexano, 1-terc.-amilazo-1-cianociclohexano. Son preferidos, además, peracetales de alquilo tales como 2,2-bis-(terc.-butilperoxi)butano, 3,3-bis(terc.-butilperoxi)butirato de etilo, 1,1-di-(terc.-butilperoxi)ciclohexano.

50 Catalizadores B preferidos son también metales, hidruros de metales y alcoholatos de metales tales como, por ejemplo, litio, hidruro de litio, hidruro de litio y aluminio, metil-litio, butil-litio, terc.-butil-litio, diisopropilamiduro 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.

Preferiblemente, el catalizador B se emplea en cantidades de 0,05 a 5% en moles, referido a los derivados de ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturados V respectivos.

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

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

5 Preferiblemente, como derivados de ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturados (V) se emplean ácidos carboxílicos tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido trans-2,3-dimetilacrílico, ácido trans-2-pentenoico, ácido furan-2-carboxílico o ácido tiofen-2-carboxílico.

Preferiblemente, como derivados de ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturados (V) se emplean ésteres metílico, etílico; propílico, i-propílico; butílico, t-butílico, fenílico; bencílico, alílico, 2-hidroxi-etílico, 2-hidroxipropílico, 3-hidroxipropílico, 4-hidroxibutílico y/o 2,3-dihidroxipropílico de los ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados antes mencionados.

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

10 Preferiblemente, la reacción de los ácidos alquifosfonosos (II) tiene lugar con el derivado de ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturado (V) a una temperatura de 0 a 250°C, de manera particularmente preferida a una temperatura de 20 a 200°C y, en particular, a una temperatura de 50 a 150°C.

15 Preferiblemente, la atmósfera en la reacción el derivado de ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturado (V) se compone, en un 50 a 99,9% en peso, de componentes del disolvente y del derivado de ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturado (V), preferiblemente en un 70 a 95%.

Preferiblemente, la reacción tiene lugar durante la adición del derivado de ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturado (V) a una presión de 1-20 bar.

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

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

25 Objeto de la invención es, además, un procedimiento en la etapa b) para la preparación continua de ésteres de ácidos dialquifosfónicos mono-carboxi-funcionalizados (III) mediante reacción de ésteres del ácido alquifosfonoso (II) con derivados de ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturados (V) en presencia de alcoholatos de metales (catalizador B), el cual se caracteriza por que

30 a) en un reactor configurado para la conducción en circuito de la mezcla de reacción, en sí cerrado y provisto de dispositivos de refrigeración así como rebose, se dispone una cantidad en volumen correspondiente al volumen del reactor de los ésteres de ácidos dialquifosfónicos mono-carboxi-funcionalizados (III) a preparar, eventualmente en mezcla con el alcohol correspondiente al alcoholato de metal como disolvente, y se conduce en circuito; por que

35 b) en el reactor se introduce continuamente el éster de ácido alquifosfonoso (II), derivado de ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturado (V), así como una disolución alcohólica del alcoholato de metal bajo enfriamiento del contenido del reactor conducido en circuito y se hace reaccionar a una temperatura de aproximadamente cero a 80°C en el transcurso de aproximadamente 5-120 minutos, ascendiendo la relación molar del éster del ácido alquifosfonoso (II) al derivado de ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturado (V) aproximadamente a 1 hasta 0,9 - 2, y ascendiendo la cantidad del alcoholato de metal referido al éster de ácido alquifosfonoso (II), a aproximadamente 0,1 a 5% en moles; y por que

c) a través del rebose del reactor se retira continuamente una mezcla con contenido en producto del procedimiento, y a partir de la mezcla se separa mediante destilación el éster del ácido dialquifosfónico mono-carboxi-funcionalizado (III).

40 Una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención consiste en que la reacción de los componentes de la reacción se lleva a cabo a una temperatura de 20 a 50°C. La carga del reactor con los componentes de la reacción y la disolución de catalizador puede tener lugar, por ejemplo, de manera que

a) el éster de ácido alquifosfonoso (II), el derivado de ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturado (V), así como la disolución alcohólica del alcoholato de metal se introducen por separado en el reactor,

45 b) una mezcla del éster de ácido alquifosfonoso (II), con el derivado de ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturado (V) se introduce en el reactor, separada de la disolución alcohólica del alcoholato de metal, o

c) una mezcla del éster de ácido alquilfosfonoso (II), con la disolución alcohólica del alcoholato de metal se introduce en el reactor, separado del derivado de ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturado (V).

5 Los restos éster del éster de ácido alquilfosfonoso (II) y del derivado de ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturado (V) pueden ser iguales o diferentes. Además, es conveniente que el alcohol empleado como disolvente y/o el componente alcohólico del alcoholato de metal correspondan al componente alcohólico del éster de ácido alquilfosfonoso (II) y/o del derivado de ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturado (V).

10 Finalmente, características preferidas de la invención consisten en que la relación molar de éster de ácido alquilfosfonoso (II) a derivado de ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturado (V) asciende a 1-1,3, la cantidad de catalizador B, referida al éster de ácido alquilfosfonoso (II) asciende a 1-5% en moles y la cantidad del alcohol empleado como disolvente asciende a 0,1-1000 mol por mol de éster de ácido alquilfosfonoso (II).

En el caso del empleo de éster de ácido alquilfosfonoso (II) y derivado de ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturado (V) con diferentes restos éster, así como de una disolución de alcoholato de metal alcohólica correspondiente a estos restos éster se obtiene un producto mixto en calidad de producto del procedimiento.

15 Conforme al modo de proceder de acuerdo con la invención, es posible preparar a escala técnica de forma continua éster de ácido dialquilfosfínico mono-carboxi-funcionalizado (III) en un rendimiento hasta ahora no alcanzable de aprox. 90% de la teoría.

El ácido dialquilfosfínico mono-carboxi-funcionalizado o su sal (III) puede hacerse reaccionar a continuación para formar otras sales de metales.

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

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

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

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

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

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

40 Preferiblemente, el ácido/éster de ácido dialquilfosfínico mono-carboxi-funcionalizado (III), obtenido en la etapa b) del procedimiento, se transforma en una sal de metal alcalino de ácido dialquilfosfínico, y en la etapa c) del procedimiento ésta se hace reaccionar con compuestos de metales de Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce o Fe para dar las sales de ácidos dialquilfosfínicos mono-carboxi-funcionalizados (III) de estos metales.

45 Preferiblemente, en el caso de los compuestos de metales de Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce o Fe para la etapa c) del procedimiento se trata de metales, óxidos, hidróxidos, óxido-hidróxidos, boratos, carbonatos, hidroxocarbonatos, hidroxocarbonato-hidratos, hidroxocarbonatos mixtos, hidroxocarbonato-hidratos mixtos, fosfatos, sulfatos, sulfatos-hidratos, hidroxosulfato-hidratos, hidroxosulfato-hidratos mixtos, oxisulfatos, acetatos, nitratos, fluoruros, fluoruro-hidratos, cloruros, cloruro-hidratos, oxiclururos, bromuros, yoduros, yoduro-hidratos, derivados de ácido carboxílico y/o alcóxidos de metales.

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

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

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

- 15 Son asimismo adecuados zinc metálico elemental, así como sales de zinc tales como, p. ej., haluros de zinc (fluoruro de zinc, cloruros de zinc, bromuro de zinc, yoduro de zinc).

- 20 También es adecuado borato, carbonato, hidróxido-carbonato, silicato, hexafluorosilicato, estannato, hidróxido-estannato de zinc, hidróxido-carbonato; nitrato, nitrito, fosfato, pirofosfato; sulfato, fosfuro, selenuro, telurio de zinc-magnesio-aluminio y 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 pseudohaluros (tiocianato, cianato, cianuro de zinc); óxidos, peróxidos, hidróxidos de zinc u óxido-hidróxidos de zinc mixtos.

Se prefieren sales de zinc de los oxoácidos de los metales de transición (p. ej. cromato(VI)-hidróxido, cromito, molibdato, permanganato, molibdato de zinc).

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

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

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

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

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

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

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

Preferiblemente, la reacción en la etapa d) del procedimiento tiene lugar a una presión entre 0,01 y 1.000 bar, preferiblemente de 0,1 a 100 bar.

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

- 45 Preferiblemente, la sal del ácido dialquifosfínico mono-carboxi-funcionalizado (III), separada después de la etapa d) del procedimiento mediante filtración y/o centrifugación a partir de la mezcla de reacción, se seca.

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

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

- 5 Se prefiere la reacción en la etapa b) y/o c) del procedimiento en el sistema disolvente dado por la etapa a).

Se prefiere la reacción en la etapa c) del procedimiento en un sistema disolvente dado modificado. Para ello se añaden componentes de carácter ácido, solubilizantes, inhibidores de la espuma, etc.

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

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

- 15 Preferiblemente, la mezcla de productos se elabora según la etapa b) del procedimiento al aislar los ácidos dialquilosfínicos mono-carboxi-funcionalizados y/o sus sales o ésteres (III) mediante separación del sistema disolvente, p. ej. mediante concentración por evaporación.

- 20 Preferiblemente, la sal del ácido dialquilosfínico mono-carboxi-funcionalizado (III) de los metales Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce o Fe presenta, a elección, una humedad residual de 0,01 a 10% en peso, preferiblemente de 0,1 a 1% en peso, un tamaño medio de partículas de 0,1 a 2000  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 10 a 500  $\mu\text{m}$ , una densidad aparente de 80 a 800 g/l, preferiblemente de 200 a 700 g/l, una capacidad de fluencia según Pfrengle de 0,5 a 10, preferiblemente de 1 a 5.

- 25 De manera particularmente preferida, los cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras contienen 5 a 30% en peso del ácido/éster/sales dialquilosfínicos mono-carboxi-funcionalizados preparados según una o varias de las reivindicaciones 1 a 11, 5 a 90% en peso de polímero o mezclas de los mismos, 5 a 40% en peso de aditivos y 5 a 40% en peso de cargas, siendo la suma de los componentes siempre de 100% en peso.

- 30 Preferiblemente, en el caso de los aditivos se trata de antioxidantes, antiestáticos, agentes propulsores, ignífugos adicionales, estabilizadores térmicos, modificadores de la resistencia al impacto, coadyuvantes del proceso, agentes deslizantes, agentes fotoprotectores, agentes anti-goteo, compatibilizadores, sustancias de refuerzo, cargas, agentes de germinación, agentes nucleantes, aditivos para el marcaje por láser, estabilizadores de la hidrólisis, prolongadores de la cadena, pigmentos, suavizantes y/o agentes plastificantes.

Se prefiere un ignífugo que contiene 0,1 a 90% en peso del ácido dialquilosfínico mono-carboxi-funcionalizado, ésteres y sales (III) y 0,1 a 50% en peso de otros aditivos, de manera particularmente preferida dioles.

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

- 40 En particular, la invención se refiere al uso de los ácidos dialquilosfínicos mono-carboxi-funcionalizados, ésteres y sales (III) de acuerdo con la invención en calidad de ignífugos o bien como etapa intermedia para la producción de ignífugos para polímeros termoplásticos tales como poliésteres, poliestireno o poliamida, y para polímeros duroplásticos tales como resinas de poliéster insaturadas, resinas epoxídicas, poliuretanos o acrilatos.

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

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



- 5 Poliésteres lineales sintéticos con ignifugación permanente se componen de componentes de ácidos dicarboxílicos, componentes diol de los ácidos y ésteres dialquilosfosfínicos mono-carboxi-funcionalizados de acuerdo con la invención o de los ácidos y ésteres dialquilosfosfínicos mono-carboxi-funcionalizados preparados según el procedimiento de acuerdo con la invención en calidad de eslabones con contenido en fósforo. Los eslabones con contenido en fósforo suponen el 2-20% en peso del componente ácido dicarboxílico del poliéster. Preferiblemente, el contenido en fósforo resultante en el poliéster asciende a 0,1-5% en peso, de manera particularmente preferida 0,5-3% en peso.
- 10 Las siguientes etapas pueden realizarse con o bajo la adición de los compuestos preparados de acuerdo con la invención.
- Preferiblemente, para la preparación de la masa de moldeo partiendo de los ácidos dicarboxílicos libres y dioles, se esterifica primero directamente y luego se policondensa.
- Preferiblemente, partiendo de ésteres de ácidos dicarboxílicos, en particular ésteres dimetílicos, se transesterifica primeramente y luego se policondensa utilizando los catalizadores habituales para ello.
- 15 Preferiblemente, en el caso de la preparación de poliésteres pueden añadirse, junto a los catalizadores habituales, también aditivos habituales (agentes reticulantes, agentes de mateado y de estabilización, agentes nucleantes, colorantes y cargas, etc.).
- Preferiblemente, la esterificación y/o transesterificación en la preparación de los poliésteres tiene lugar a temperaturas de 100 - 300°C, de manera particularmente preferida a 150 - 250°C.
- 20 Preferiblemente, la policondensación en la preparación de los poliésteres tiene lugar a presiones entre 0,1 y 1,5 mbar y a temperaturas de 150 - 450°C, de manera particularmente preferida a 200 - 300°C.
- Las masas de moldeo de poliéster ignifugadas, preparadas de acuerdo con la invención, se emplean preferiblemente en cuerpos moldeados de poliéster.
- 25 Cuerpos moldeados de poliéster preferidos son hilos, fibras, películas y cuerpos moldeados que, como componente ácido dicarboxílico, contienen principalmente ácido tereftálico y como componente diol, contienen principalmente etilenglicol.
- Preferiblemente, el contenido en fósforo resultante en hilos y fibras producidos a partir de poliéster ignifugado asciende a 0,1 - 18, preferiblemente a 0,5 - 15, y en el caso de las películas a 0,2 - 15, preferiblemente a 0,9 - 12% en peso.
- 30 Poliestirenos adecuados son poliestireno, poli(p-metilestireno) y/o poli-(alfa-metilestireno).
- Preferiblemente, en el caso de los poliestirenos adecuados se trata de copolímeros de estireno o alfa-metilestireno con dienos o derivados acrílicos tales como, p. ej., estireno-butadieno, estireno-acrilonitrilo, estireno-metacrilato de alquilo, estireno-butadieno-acrilato y metacrilato de alquilo, estireno-anhídrido del ácido maleico, estireno-acrilonitrilo-acrilato de metilo; mezclas de elevada resistencia al impacto a base de copolímeros de estireno y otro polímero tal como, p. ej., un poliácilato, un polímero de dieno o un terpolímero de etileno-propileno-dieno; así como copolímeros de bloques del estireno tales como, p. ej., estireno-butadieno-estireno, estireno-isopreno-estireno, estireno-etileno/butileno-estireno o estireno-etileno/propileno-estireno.
- 35 Preferiblemente, en el caso de los poliésteres más adecuados se trata también de copolímeros de injerto de estireno o de alfa-metilestireno tales como, p. ej., estireno sobre polibutadieno, estireno sobre copolímeros de polibutadieno-estireno o polibutadieno-acrilonitrilo, estireno y acrilonitrilo (o bien metacrilonitrilo) sobre polibutadieno; estireno, acrilonitrilo y metacrilato de metilo sobre polibutadieno; estireno y anhídrido del ácido maleico sobre polibutadieno; estireno, acrilonitrilo y anhídrido del ácido maleico o imida del ácido maleico sobre polibutadieno; estireno e imida del ácido maleico sobre polibutadieno, estireno y acrilatos de metales alcalinos o bien metacrilatos de metales alcalinos sobre polibutadieno, estireno y acrilonitrilo sobre terpolímeros de etileno-propileno-dieno, estireno y acrilonitrilo sobre poliácilatos de metales alcalinos o polimetacrilatos de metales alcalinos, estireno y acrilonitrilo sobre copolímeros de acrilato-butadieno, así como sus mezclas tal como son conocidos, p. ej., como polímeros ABS, MBS, ASA o AES.
- 40 Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata también de poliamidas y copoliamidas que se derivan de diaminas y ácidos dicarboxílicos y/o de ácidos aminocarboxílicos o de las correspondientes lactamas tales como poliamida 2,12, poliamida 4, poliamida 4,6, poliamida 6, poliamida 6,6, poliamida 6,9, poliamida 6,10, poliamida 6,12,
- 45

poliamida 6,66, poliamida 7,7, poliamida 8,8, poliamida 9,9, poliamida 10,9, poliamida 10,10, poliamida 11, poliamida 12, etc. Poliamidas de este tipo son conocidas, p. ej., bajo los nombres comerciales Nylon<sup>®</sup>, razón social DuPont, Ultramid<sup>®</sup>, razón social BASF, Akulon<sup>®</sup> K122, razón social DSM, Zytel<sup>®</sup> 7301, razón social DuPont, Durethan<sup>®</sup> B29, razón social Bayer y Grillamid<sup>®</sup>, razón social Ems Chemie, entre otros.

- 5 Son también adecuadas poliamidas aromáticas partiendo de m-xileno, diamina y ácido adípico; poliamidas preparadas a partir de hexametildiamina y ácido isoftálico y/o tereftálico y, eventualmente, un elastómero como modificador, p. ej. poli-2,4,4-trimetilhexametileno-tereftalamida o poli-m-fenilisoftalamida, copolímeros de bloques de las poliamidas precedentemente mencionadas con poliolefinas, copolímeros de olefinas, ionómeros o elastómeros químicamente unidos o injertados, o con poliéteres tales como, p. ej., con polietilenglicol, polipropilenglicol o politetrametilenglicol. Además, poliamidas o copoliamidas modificadas con EPDM o ABS, así como poliamidas condensadas durante el tratamiento ("sistemas de poliamida RIM").
- 10

Los ácidos/ésteres/sales dialquilfosfínicos mono-carboxi-funcionalizados, preparados según una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, se aplican preferiblemente en masas de moldeo que se emplean ulteriormente para la creación de cuerpos moldeados poliméricos.

- 15 De manera particularmente preferida, la masa de moldeo ignifugada contiene 5 a 30% en peso de ácidos, sales o ésteres dialquilfosfínicos mono-carboxi-funcionalizados que se prepararon según una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, 5 a 90% en peso de polímero o mezclas de los mismos, 5 a 40% en peso de aditivos y 5 a 40% en peso de cargas, siendo la suma de los componentes siempre igual a 100% en peso.

- 20 La invención se refiere también a ignífugos que contienen los ácidos, sales o ésteres dialquilfosfínicos mono-carboxi-funcionalizados que se prepararon según una o varias de las reivindicaciones 1 a 10.

Además, la invención se refiere a masas de moldeo poliméricas, así como a cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras poliméricos que contienen las sales del ácido dialquilfosfínico mono-carboxi-funcionalizadas (III) de los metales Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce o Fe preparadas de acuerdo con la invención.

La invención se explica mediante los siguientes Ejemplos.

- 25 Preparación, elaboración y examen de masas de moldeo poliméricas ignifugadas y cuerpos moldeados poliméricos ignifugados

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

Después de un secado suficiente, las masas de moldeo se elaboraron en una máquina de colada por inyección (tipo Aarburg Allrounder) a temperaturas de masa de 240 a 270°C (PBT-GV) o bien de 260 a 290°C (PA 66-GV) para dar probetas. Las probetas se examinaron y clasificaron con ayuda del ensayo UL 94 (Underwriter Laboratories) en cuanto a la resistencia a la llama (ignifugancia).

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

Según UL 94, resultan las siguientes clases de fuego:

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

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

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

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

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

5

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

10 Productos químicos empleados y abreviaturas

Agua VE	agua totalmente desalada
AIBN	azo-bis-(isobutironitrilo), (razón social WAKO Chemicals GmbH)
WakoV65	2,2'-azobis(2,4-dimetil-valeronitrilo), (razón social WAKO Chemicals GmbH)
Deloxan® THP II	secuestrante de metales (razón social Evonik Industries AG)

15 Ejemplo 1

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

20

25

Ejemplo 2

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

30

Ejemplo 3

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

35

40 Ejemplo 4

En un matraz de cinco bocas de 500 ml con tubo de introducción de gas, termómetro, agitador intenso y refrigerador de reflujo con combustión de gas, se disponen 94 g (1 mol) de ácido etilfosfonoso (preparado como en el Ejemplo 1). A la temperatura ambiente se introduce óxido de etileno. Bajo enfriamiento se ajusta una temperatura de reacción de 70°C y se continúa haciendo reaccionar todavía durante una hora a 80°C. La absorción de óxido de etileno asciende

40

a 65,7 g. El índice de acidez del producto es menor que 1 mg de KOH/g. Se obtienen 129 g (94% del teórico) de (éster 2-hidroxietílico del ácido etilfosfonoso) en forma de un producto incoloro y transparente como el agua.

#### Ejemplo 5

5 564 g (6 mol) de ácido etilfosfonoso (preparado como en el Ejemplo 1) se disuelven en 860 g de agua y se disponen en un matraz de cinco bocas de 5 l con termómetro, refrigerador de reflujo, agitador intensivo y embudo de goteo. Después de calentar la mezcla de reacción hasta 100°C, se añaden gota a gota, a la presión normal y en el espacio de 1 h, 504 g (7 mol) de ácido acrílico y 500 g de una disolución de peroxodisulfato de sodio al 5% (1,5% en moles referido al ácido acrílico). A continuación, el agua se separa por destilación en vacío. El residuo se recoge en tetrahidrofurano y se extrae. Las sales insolubles se separan por filtración. El disolvente del filtrado se separa en  
10 vacío y el residuo se recristaliza en acetona. Se obtienen 807 g (81% de la teoría) de ácido 3-(etilhidroxifosfinil)-2-metil-propiónico en forma de un sólido incoloro.

#### Ejemplo 6

15 94 g (1 mol) de ácido etilfosfonoso (preparado como en el Ejemplo 1) y 114 g (1 mol) de éster etílico del ácido metacrílico se disponen en un matraz redondo de cuatro bocas con agitador, refrigerador de reflujo, termómetro y entrada de nitrógeno en 200 ml de etanol y se calientan. En el espacio de 1 h, se añaden gota a gota, a aprox. 100°C, 98,4 g de una disolución al 5% de AIBN en etanol. Después, el disolvente se separa por destilación en vacío. Rendimiento: 206 g de éster etílico del ácido 3-(etilhidroxifosfinil)-2-metil-propiónico.

#### Ejemplo 7

20 149 g (1 mol) del éster butílico del ácido etilfosfonoso (preparado como en el Ejemplo 2) y 86 g (1,2 mol) de ácido acrílico en 217 g de tolueno se calientan hasta aprox. 100°C. Bajo agitación se aportan dosificadamente 124 g de una disolución al 10% de WakoV65 en tolueno. El disolvente se separa por destilación en vacío. Se obtienen 201 g (91% de la teoría) de ácido 3-(etilbutoxifosfinil)-propiónico.

#### Ejemplo 8

25 552 g (2 mol) de éster butílico del ácido 3-(etilbutoxifosfinil)-propiónico, preparado según el Ejemplo 5, se disponen en un matraz de cinco bocas de 1 l con termómetro, refrigerador de reflujo, agitador intensivo y embudo de goteo. A 160°C se incorporan dosificadamente, durante 4 h, 500 ml de agua y se separa por destilación una mezcla de butanol-agua. El residuo sólido se recristaliza en acetona. Se obtienen 309 g (93% de la teoría) de ácido 3-(etilhidroxifosfinil)-propiónico en forma de un sólido incoloro.

#### Ejemplo 9

30 498 g (3 mol) de ácido 3-(etilhidroxifosfinil)-propiónico (preparado como en el Ejemplo 5) se disuelven a 85°C en 400 ml de tolueno y se mezclan con 888 g (12 mol) de butanol. A una temperatura de reacción de aprox. 100°C, el agua formada se separa por destilación azeotrópica. El producto éster butílico del ácido 3-(etilhidroxifosfinil)-propiónico se purifica a presión reducida mediante destilación.

#### Ejemplo 10

35 540 g (3,0 mol) de ácido 3-(etilhidroxifosfinil)-2-metil-propiónico (preparado análogamente al Ejemplo 5) se disuelven a 80°C en 400 ml de tolueno y se mezclan con 594 g (6,6 mol) de 1,4-butanodiol y se esterifican en un sistema de aparatos de destilación con separador de agua a aprox. 100°C durante 4 h. Después de finalizada la esterificación, el tolueno se separa en vacío. Se obtienen 856 g (92% de la teoría) de éster 4-hidroxibutílico del ácido 3-(etil-4-hidroxibutil-fosfinil)-2-metil-propiónico en forma de un aceite incoloro.

#### Ejemplo 11

40 498 g (3,0 mol) de ácido 3-(etilhidroxifosfinil)-propiónico (preparado como en el Ejemplo 8) se disuelven a 85°C en 400 ml de tolueno y se mezclan con 409 g (6,6 mol) de etilenglicol y se esterifican en un sistema de aparatos de destilación con separador de agua a aprox. 100°C durante 4 h. Después de finalizada la esterificación, el tolueno y el etilglicol en exceso se separan en vacío. Se obtienen 678 g (89% de la teoría) de éster 2-hidroxietílico del ácido 3-(etil-2-hidroxietilfosfinil)-propiónico en forma de un aceite incoloro.  
45

#### Ejemplo 12

5 664 g (4,0 mol) de ácido 3-(etilhidroxifosfinil)-propiónico (preparado como en el Ejemplo 5) se disuelven a 80°C en 400 ml de tolueno y se mezclan con 1003 g (8,5 mol) de 1,6-hexanodiol y se esterifican en un sistema de aparatos de destilación con separador de agua a aprox. 100°C durante 4 h. Después de finalizada la esterificación, el tolueno se separa en vacío. Se obtienen 980 g (67% de la teoría) de éster 6-hidroxihexílico del ácido 3-(etil-6-hidroxietilfosfinil)-propiónico en forma de un aceite incoloro.

#### Ejemplo 13

10 A 276 g (2 mol) de éster butílico del ácido 3-(etilbutoxifosfinil)-propiónico, preparado según el Ejemplo 5, se añaden 155 g (2,5 mol) de etilenglicol y 0,4 g de titaniloxalato de potasio y se agita durante 2 h a 200°C. Mediante un vacío lento se separan por destilación las partes fácilmente volátiles. Se obtienen 244 g (98% de la teoría) de éster 2-hidroxietílico del ácido 3-(etil-2-hidroxietoxifosfinil)-propiónico.

#### Ejemplo 14

15 996 g (6 mol) de ácido 3-(etilhidroxifosfinil)-propiónico (preparado como en el Ejemplo 5) se disuelven en 860 g de agua y se disponen en un matraz de cinco bocas de 5 l con termómetro refrigerador de reflujo, agitador intensivo y embudo de goteo y se neutralizan con aprox. 960 g (12 mol) de disolución de hidróxido de sodio al 50%. A 85°C se agrega una mezcla de 2583 g de una disolución acuosa al 46% de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ . A continuación, el sólido obtenido se separa por filtración, se lava con agua caliente y se seca en vacío a 130°C. Rendimiento: 1026 g (94% de la teoría) de sal de aluminio(III) del ácido 3-(etilhidroxifosfinil)-propiónico en forma de una sal incolora.

#### Ejemplo 15

20 177 g (1 mol) de éster metílico del ácido 3-(etilhidroxifosfinil)-2-metilpropiónico (preparado como en el Ejemplo 6) y 140 g de tetrabutolato de titanio se calientan bajo reflujo durante 40 horas en 500 ml de tolueno. El butanol que resulta en este caso se separa por destilación de vez en cuando con partes de tolueno. La disolución resultante se libera a continuación del disolvente. Se obtienen 196 g de la sal de titanio del éster metílico del ácido 3-(etilhidroxifosfinil)-2-metilpropiónico.

#### Ejemplo 16

25 442 g (2 mol) de ácido 3-(etilbutoxifosfinil)-propiónico (preparado como en el Ejemplo 11) y 340 g (1 mol) de tetrabutolato de titanio se calientan durante 4 horas hasta 130-140°C bajo reflujo del butanol resultante. La disolución resultante se incorpora a continuación en 2,5 l de agua y se calienta hasta ebullición. La mezcla de reacción resultante se libera a continuación del disolvente, y se aísla la sal de titanio del ácido 3-(etilbutoxifosfinil)-propiónico.

#### Ejemplo 17

30 A 15,2 g de ácido 3-(etilhidroxifosfinil)-2-metilpropiónico (preparado análogamente al Ejemplo 5) se añaden 12,9 g de 1,3-propilenglicol, y a 160°C se retira el agua formada durante la esterificación. Después se añaden 378 g de tereftalato de dimetilo, 152 g de 1,3-propanodiol, 0,22 g de titanato de tetrabutilo y 0,05 g de acetato de litio, y la mezcla se calienta durante 2 h bajo agitación hasta 130 a 180°C, y después a depresión hasta 270°C. El polímero (438 g) contiene fósforo al 0,6%, el LOI asciende a 34.

#### Ejemplo 18

A 14 g de ácido 3-(etilhidroxifosfinil)-propiónico (preparado como en el Ejemplo 5), se añaden 367 g de tereftalato de dimetilo, 170 g de 1,4-butanodiol, 0,22 g de titanato de tetrabutilo y 0,05 g de acetato de litio y la mezcla se calienta primeramente durante 2 h bajo agitación hasta 130 a 180°C y después a depresión hasta 270°C. El polímero (427 g) contiene fósforo al 0,6%, el LOI asciende a 34, del poli(tereftalato de butileno) no tratado a 23.

#### Ejemplo 19

45 En un matraz de cinco bocas de 250 ml con refrigerador de reflujo, agitador, termómetro y conducto de introducción de nitrógeno se calientan bajo agitación, a como máximo 150°C, 100 g de un bisfenol A-bisglicidiléter con un índice de epóxido de 0,55 mol/100 g (Beckopox EP 140, razón social Solutia) y 24,1 g (0,13 mol) de ácido 3-(etilhidroxifosfinil)-2-metilpropiónico (preparado análogamente al Ejemplo 5). Al cabo de 30 min resulta una masa fundida transparente. Después de otra hora de agitación a 150°C, la masa fundida se enfría y se machaca con el mortero. Se obtienen 118,5 g de un polvo blanco con un contenido en fósforo de 3,3% en peso.

Ejemplo 20

5 Una mezcla de 50% en peso de poli(tereftalato de butileno), 20% en peso de sal de aluminio(III) del ácido 3-(etilhidroxifosfinil)-propiónico, (preparada como en el Ejemplo 14) y 30% en peso de fibras de vidrio se combinan en una extrusora de doble tornillo sinfín (tipo Leistritz LSM 30/34) a temperaturas de 230 a 260°C para formar una masa de moldeo polimérica. El cordón polímero homogeneizado se retiró, se enfrió en un baño de agua y a continuación se granuló.

Después del secado, las masas de moldeo se elaboran en una máquina de colada por inyección (tipo Aaburg Allrounder) a 240 hasta 270°C para formar cuerpos moldeados poliméricos y se determina una clasificación según UL-94 de V-0.

10 Ejemplo 21

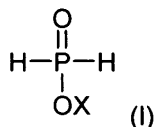
Una mezcla de 53% en peso de poliamida 6,6, 30% en peso de fibras de vidrio, 17% en peso de sal de titanio del ácido 3-(etilhidroxifosfinil)-2-metil-propiónico, (preparada como en el Ejemplo 15) y se combinan en una extrusora de doble tornillo sinfín (tipo Leistritz LSM 30/34) para formar masas de moldeo poliméricas. El cordón polímero homogeneizado se retiró, se enfrió en un baño de agua y a continuación se granuló.

15 Después del secado, las masas de moldeo se elaboran en una máquina de colada por inyección (tipo Aaburg Allrounder) a 260 hasta 290°C para formar cuerpos moldeados poliméricos y se determina una clasificación según UL-94 de V-0.

## REIVINDICACIONES

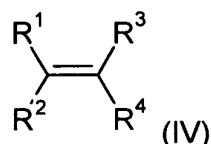
1. Procedimiento para la preparación de ácidos, ésteres y sales dialquifosfínicos mono-carboxi-funcionalizados, caracterizado por que

a) una fuente de ácido fosfínico (I)

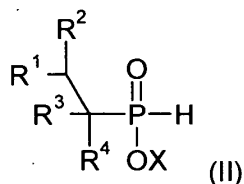


5

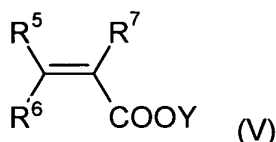
se hace reaccionar con olefinas (IV)



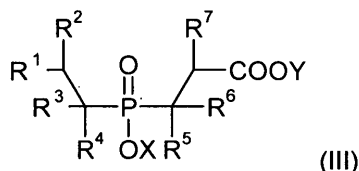
en presencia de un catalizador A para dar un ácido alquifosfonoso, su sal o éster (II)



10 b) el ácido alquifosfonoso, su sal o éster (II), así resultante, se hace reaccionar con un derivado de ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturado (V)



en presencia de un catalizador B para dar un derivado de ácido dialquifosfínico mono-carboxi-funcionalizado (III)



15 o el ácido alquifosfonoso, obtenido según la etapa a), su sal o éster (II) y/o el ácido dialquifosfínico mono-carboxi-funcionalizado, obtenido según la etapa b), su sal o éster (III) y/o la disolución de reacción de los mismos que resulta en cada caso se esterifica con un óxido de alqueno o un alcohol M-OH y/o M'-OH, y el éster del ácido alquifosfonoso (II) y/o éster del ácido dialquifosfínico mono-carboxi-funcionalizado (III), en cada caso resultante, se somete a la etapa de reacción b) ulterior, siendo R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> iguales o diferentes y significando, independientemente uno de otro, H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, aralquilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, alquil C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-arilo, CN, CHO, OC(O)CH<sub>2</sub>CN, CH(OH)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>3</sub>, 9-antraceno, 2-pirrolidona, (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>OH, (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>NH<sub>2</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>NCS, (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>NC(S)NH<sub>2</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>SH, (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>S-2-tiazolina, (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>SiMe<sub>3</sub>, C(O)R<sup>8</sup>, CH=CH-R<sup>3</sup>, CH=CH-C(O)R<sup>8</sup>, y en donde R<sup>8</sup> representa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> o arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, y m significa un número entero de 0 a 10, y X e Y son iguales o diferentes e, independientemente uno de otro, representa H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, aralquilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, alquil C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-arilo,

20

- (CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>OH, CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>OH, (CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>H, (CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>-CH(OH)-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>H, (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O)<sub>k</sub>H, (CH<sub>2</sub>-C[CH<sub>3</sub>]HO)<sub>k</sub>H, (CH<sub>2</sub>-C[CH<sub>3</sub>]HO)<sub>k</sub>(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O)<sub>k</sub>H, (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O)<sub>k</sub>(CH<sub>2</sub>-C[CH<sub>3</sub>]HO)<sub>k</sub>H, (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O)<sub>k</sub>-alquilo, (CH<sub>2</sub>-C[CH<sub>3</sub>]HO)<sub>k</sub>-alquilo, (CH<sub>2</sub>-C[CH<sub>3</sub>]HO)<sub>k</sub>(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O)<sub>k</sub>-alquilo, (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O)<sub>k</sub>(CH<sub>2</sub>-C[CH<sub>3</sub>]HO)O-alquilo, (CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>-CH=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>H, (CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>NH<sub>2</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>N[(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>H]<sub>2</sub>, en donde k es un número entero de 0 a 10 y/o representa Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Zn, Ce, Bi, Sr, Mn, Cu, Ni, Li, Na, K, H y/o una base nitrogenada protonada, y en el caso del catalizador A se trata de metales de transición y/o compuestos de metales de transición y/o sistemas de catalizador que se componen de un metal de transición y/o de un compuesto de metal de transición y al menos un ligando, y en el caso del catalizador B se trata de compuestos formadores de peróxidos y/o compuestos peroxo y/o de compuestos azo.
- 5
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el ácido dialquilosfosfínico mono-carboxi-funcionalizado, su sal o éster (III), obtenido según la etapa b), se hace reaccionar a continuación, en una etapa c), con compuestos de metales de Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Zn, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K y/o de una base nitrogenada protonada para dar las correspondientes sales de ácido dialquilosfosfínico mono-carboxi-funcionalizado (III) de estos metales y/o un compuesto nitrogenado.
- 10
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que los grupos arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, aralquilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> y alquil C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-arilo están sustituidos con -C(O)CH<sub>3</sub>, OH, CH<sub>2</sub>OH, NH<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, OCH<sub>3</sub>, SH y/u OC(O)CH<sub>3</sub>.
- 15
4. Procedimiento según unas o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> son iguales o diferentes y significan, independientemente uno de otro, H, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo y/o fenilo.
- 20
5. Procedimiento según unas o varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que X e Y son iguales o diferentes y significan en cada caso H, Ca, Al, Zn, Ti, Mg, Ce, Fe, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo, fenilo, etilenglicol, propilglicol, butilglicol, pentilglicol, hexilglicol, alilo y/o glicerol.
- 25
6. Procedimiento según unas o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que en el caso de los metales de transición y/o de los compuestos de los metales de transición se trata de los de los grupos secundarios séptimo y octavo.
7. Procedimiento según unas o varias de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que en el caso de los metales de transición y/o compuestos de metales de transición se trata de rodio, níquel, paladio, rutenio y/o platino.
- 30
8. Procedimiento según unas o varias de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que en el caso del catalizador B se trata de peróxido de hidrógeno, peróxido de sodio, peróxido de litio, persulfato de potasio, persulfato de sodio, persulfato de amonio, peroxodisulfato de sodio, peroxoborato de potasio, ácido peracético, peróxido de benzoilo, peróxido de di-t-butilo y/o ácido peroxodisulfúrico y/o de azodiisobutironitrilo, dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-amidinopropano).
- 35
9. Procedimiento según unas o varias de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que en el caso del derivado de ácido carboxílico α,β-insaturado (V) se trata de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido tiglico, ácido trans-2-pentenoico, ácido furan-2-carboxílico, ácido tofen-2-carboxílico y/o sus ésteres metílico, etílico, propílico, butílico, hidroxietílico, hidroxipropílico e hidroxibutílico.
- 40
10. Procedimiento según unas o varias de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que en el caso del alcohol de la fórmula general M-OH se trata de alcoholes orgánicos monovalentes, lineales o ramificados, saturados e insaturados, con una longitud de la cadena de carbonos de C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, y en el caso del alcohol de la fórmula general M'-OH se trata de alcoholes orgánicos polivalentes, lineales o ramificados, saturados e insaturados, con una longitud de la cadena de carbonos de C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>.
- 45
11. Preparación de ácidos, ésteres y sales dialquilosfosfínicos mono-carboxi-funcionalizados según una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, y subsiguiente uso de estos productos como aglutinantes, como reticulantes o bien aceleradores en el curado de resinas epoxídicas, poliuretanos y resinas de poliéster insaturadas, como estabilizadores de polímeros, como agentes fitoprotectores, como agentes secuestrantes, como aditivos de aceites minerales, como agentes anti-corrosión, en aplicaciones de detergentes y productos de limpieza, en aplicaciones de electrónica.