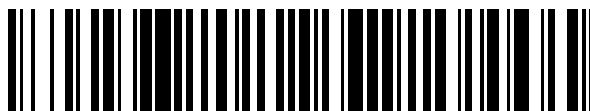


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 532 548**

51 Int. Cl.:

C07F 9/30 (2006.01)

C07F 9/48 (2006.01)

C08K 5/53 (2006.01)

C09K 21/12 (2006.01)

C07F 9/38 (2006.01)

C07F 9/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.10.2009 E 09778842 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.01.2015 EP 2379570**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de ácidos alquil-fosfónicos y de sus ésteres y sales, mediante oxidación de ácidos alquil-fosfonosos, y su utilización**

30 Prioridad:

18.12.2008 DE 102008063668

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

27.03.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 532 548 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 alquil-fosfónicos y de sus ésteres y sales, mediante oxidación de ácidos alquil-fosfonosos, y su utilización

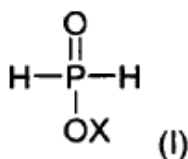
El invento se refiere a un procedimiento para la preparación de ácidos alquil-fosfónicos y de sus ésteres y sales mediante oxidación de ácidos alquil-fosfonosos, y a su utilización.

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

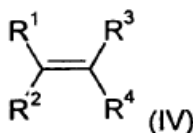
Hasta ahora faltan procedimientos para la preparación de unos ácidos alquil-fosfónicos y de sus ésteres y sales, que sean accesibles de una manera rentable y a gran escala técnica, y que hagan posible en particular un alto rendimiento de espacio/tiempo. También faltan unos procedimientos, que sean suficientemente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

El problema planteado por esta misión se resuelve mediante un procedimiento para la preparación de ácidos alquil-fosfónicos y de sus ésteres y sales, caracterizado por que

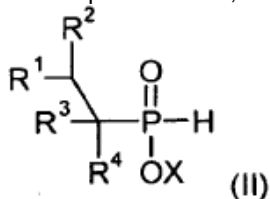
a) una fuente de ácido fosfínico (I)



se hace reaccionar con unas olefinas (IV)

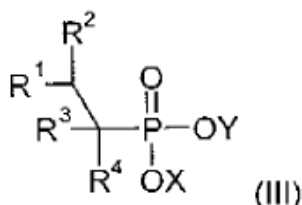


en presencia de un catalizador A para dar un ácido alquil-fosfonoso, o de sus sales o ésteres (II)



y

b) el ácido alquil-fosfonoso o una/o de sus sales o ésteres (II), que ha resultado de esta manera, se hace reaccionar con un agente de oxidación o con un agente de oxidación y agua, realizándose que en el caso de los agentes de oxidación se trata del dióxido de manganeso, del trióxido de cromo, del dicromato de potasio, del dicromato de piridina, del clorocromato de piridina, del reactivo de Collins, del reactivo de Jones, del reactivo de Corey-Gilman-Ganem, del periodinano de (Dess-Martin), del ácido o-yodoxi-benzoico, del tetróxido de rutenio, del dióxido de rutenio, del perrutenato de tetra-n-propilo, de una mezcla del tricloruro de rutenio y peryodato de sodio, de una mezcla de dióxido de rutenio y peryodato de sodio, del cloro, de un hipoclorito, de unos perácidos y/o de unos compuestos peroxídicos, o se hace reaccionar en presencia de un catalizador B con oxígeno y agua para dar el derivado del ácido alquil-fosfónico (III)



el ácido alquil-fosfonoso o una/o de sus sales o ésteres (II), que se ha obtenido después de la etapa a), y/o el ácido alquil-fosfónico o una/o de sus sales o ésteres (III), que se ha obtenido después de la etapa b), y/o la solución de reacción de éstos/as, que ha resultado en cada caso, se esterifica con un óxido de alquileo o con un alcohol M-OH y/o M'-OH, y el éster de ácido alquil-fosfonoso (II) y/o el éster de ácido alquil-fosfónico (III), que han resultado en cada caso, se somete(n) a la otra etapa de reacción b), siendo los R¹, R², R³, R⁴ iguales o diferentes y significando, independientemente unos de otros, H, alquilo de C₁-C₁₈, arilo de C₆-C₁₈, aralquilo de C₆-C₁₈, alquil-arilo de C₆-C₁₈, y pudiendo los grupos arilo de C₆-C₁₈, aralquilo de C₆-C₁₈, y alquil-arilo de C₆-C₁₈ estar sustituidos con C(O)CH₃, OH, CH₂OH, NH₂, NO₂, OCH₃, SH y/o OC(O)CH₃, y siendo X e Y iguales o diferentes y representando, independientemente uno de otro, H, alquilo de C₁-C₁₈, arilo de C₆-C₁₈, aralquilo de C₆-C₁₈, alquil-arilo de C₆-C₁₈, y/o representando Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Zn, Ce, Bi, Sr, Mn, Cu, Ni, Li, Na, K, y/o una base nitrogenada protonada, y tratándose en el caso de los catalizadores A y B de unos metales de transición y/o de unos compuestos de unos metales de transición y/o de unos sistemas de catalizadores, que se componen de un metal de transición y/o de un compuesto de un metal de transición y de por lo menos un ligando.

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

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

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

De manera preferida, en el caso de los metales de transición y/o de los compuestos de metales de transición se trata de unos elementos de los grupos secundarios primero, séptimo y octavo de la tabla periódica de los elementos.

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

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

El invento se refiere también a la preparación de unos ácidos alquil-fosfónicos, o de sus ésteres y sales (III), de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 7, y a la subsiguiente utilización de estos productos como un producto intermedio para otras síntesis, como agentes aglutinantes, como agentes reticulantes o respectivamente como agentes aceleradores en el caso del endurecimiento de resinas epoxídicas, poliuretanos y resinas de poliésteres insaturados, como agentes estabilizadores de polímeros, como agentes fitoprotectores, como agentes secuestrantes, como un aditivo para aceites minerales, como agentes protectores contra la corrosión, como agentes captadores de ácidos, como agentes ignífugantes, en unos usos como agentes de lavado y limpieza, y en unos usos en la electrónica.

El invento se refiere asimismo a la preparación de unas sales de ácidos alquil-fosfónicos (III), de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 7, y a la subsiguiente utilización de estos productos como agentes captadores de ácidos en un polímero y en una proporción de 0,0001 a 5 % en peso, de manera preferida de 0,01 a 2 % en peso, de manera aún más preferida de 0,025 a 1 % en peso y de manera especialmente preferida de 0,05 a 0,5 % en peso, referida al respectivo polímero.

El invento se refiere asimismo a la preparación de unas sales de ácidos alquil-fosfónicos (III), de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 7, y a la subsiguiente utilización de estos productos en unas mezclas con unos "clásicos agentes captadores de ácidos" como agentes captadores de ácidos en un polímero y en una proporción de la mezcla de 0,0001 a 5 % en peso, de manera preferida de 0,01 a 2 % en peso, de manera aún más preferida de 0,025 a 1 % en peso y de manera especialmente preferida de 0,05 a 0,5 % en peso, referida al respectivo polímero.

El invento se refiere asimismo a la producción de unos cuerpos moldeados, unas masas moldeadas, unas películas, unos hilos y unas fibras termoplásticos/as o termoestables, ignífugados/as, que contienen de 5 a 30 % en peso de unos ácidos alquil-fosfónicos, sus sales o ésteres (III), que se habían preparado de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 7, de 5 a 80 % en peso de un polímero o de unas mezclas de tales polímeros, de 5 a 40 % en peso de unos aditivos y de 5 a 40 % en peso de un material de carga, siendo de 100 % en peso la suma de los componentes.

De manera preferida, el sistema de catalizadores A y B se forma en cada caso mediante una conversión química de un metal de transición y/o de un compuesto de un metal de transición y de por lo menos un ligando.

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

10 Si en el caso del ácido alquil-fosfónico (III) después de la etapa b) se trata de un éster, entonces, de manera preferida, se puede llevar a cabo una hidrólisis en condiciones ácidas o básicas, con el fin de obtener el ácido alquil-fosfónico libre o una de sus sales.

De manera preferida, en el caso del ácido alquil-fosfónico se trata de los ácidos etil-, propil-, i-propil-, butil-, sec-butil-, i-butil-, pentil-, hexil-, heptil-, octil-, decil-, dodecil-, hexadecil-, heptadecil-, octadecil- y/o eicosil-fosfónicos.

15 De manera preferida, en el caso de los ésteres de ácidos alquil-fosfónicos se trata de unos ésteres de los ácidos mono- o dipropiónico, metílico, etílico, i-propílico, butílico, fenílico, 2-hidroxietílico, 2-hidroxipropílico, 3-hidroxipropílico, 4-hidroxibutílico y/o 2,3-dihidroxi-propílico de los ácidos alquil-fosfónicos o de sus mezclas que precedentemente se han mencionado.

20 De manera preferida, en el caso de la sal del ácido alquil-fosfónico se trata de una sal de sodio, potasio, magnesio, calcio, bario, aluminio(III), cerio(III), Ti(IV) y/o zinc(II) de los ácidos alquil-fosfónicos precedentemente mencionados o de sus ésteres.

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

30 De manera preferida, como fuentes de los metales de transición y de los compuestos de metales de transición se utilizan sus sales metálicas. Unas sales apropiadas son las de unos ácidos inorgánicos, que contienen los aniones de fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorato, clorato, bromato, yodato, fluorito, clorito, bromito, yodito, hipofluorito, hipoclorito, hipobromito, hipoyodito, perfluorato, perclorato, perbromato, peryodato, cianuro, cianato, nitrato, nitruro, nitrito, óxido, hidróxido, borato, sulfato, sulfito, sulfuro, persulfato, tiosulfato, sulfamato, fosfato, fosfito, hipofosfito, fosfuro, carbonato y sulfonato, tales como, por ejemplo, los de metanosulfonato, clorosulfonato, fluorosulfonato, trifluorometanosulfonato, bencenosulfonato, naftilsulfonato, toluenosulfonato, t-butil-sulfonato, 2-hidroxipropanosulfonato y unas resinas intercambiadoras de iones sulfonadas; y/o unas sales orgánicas, tales como, por ejemplo, los acetil-acetonatos y unas sales de un ácido carboxílico con hasta 20 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, las de formiato, acetato, propionato, butirato, oxalato, estearato y citrato, inclusive unos ácidos carboxílicos halogenados con hasta 20 átomos de carbono, tales como las de trifluoroacetato y tricloroacetato.

40 Otra fuente de los metales de transición y de los compuestos de metales de transición la constituyen unas sales de los metales de transición con aniones de tetrafenilborato y tetrafenilboratos halogenados, tales como un perfluorofenilborato.

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

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

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

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

65 De manera preferida, el metal de transición se utiliza soportado sobre un óxido metálico tal como, por ejemplo, el óxido de aluminio, el dióxido de silicio, el dióxido de titanio, el dióxido de zirconio, el óxido de zinc, el óxido de níquel, el óxido de vanadio, el óxido de cromo, el óxido de magnesio, el Celite[®], una tierra de diatomeas (kieselgur), sobre un carbonato de metal tal como, por ejemplo, el carbonato de bario, el carbonato de calcio, el carbonato de estroncio, sobre un sulfato de metal tal como, por ejemplo, el sulfato de bario, el sulfato de calcio, el sulfato de estroncio, sobre un fosfato de metal, tal como, por ejemplo, el fosfato de aluminio, el fosfato de vanadio, sobre un

carburo de metal, tal como, por ejemplo, el carburo de silicio, sobre un aluminato de metal, tal como, por ejemplo, el aluminato de calcio, sobre un silicato de un metal, tal como, por ejemplo, el silicato de aluminio, unas gredas, unas zeolitas, una bentonita, una montmorillonita, una hectorita, sobre unos silicatos funcionalizados, unos geles de sílice funcionalizados, tales como por ejemplo un SiliaBond®, un QuadraSil™, sobre unos polisiloxanos funcionalizados tales como, por ejemplo, un Deloxan®, sobre un nitrato de un metal, sobre carbón, carbón activo, mullitas, bauxitas, antimonitas, scheelitas, perovskitas, hidrotalcitas, heteropolianiones, sobre una celulosa funcionalizada y sin funcionalizar, sobre un quitosano, una queratina, unos heteropolianiones, sobre unos intercambiadores de iones tales como, por ejemplo, un Amberlite™, un Amberjet™, un Ambersep™, un Dowex®, un Lewatit®, un ScavNet®, sobre unos polímeros funcionalizados tales como, por ejemplo, un Chelex®, un QuadraPure™, un Smopex®, unos PolyOrgs®, sobre unos fosfanos combinados con polímeros, unos óxidos de fosfanos, unos fosfinatos, unos fosfonatos, unos fosfatos, aminas, unas sales de amonio, unas amidas, unas tioamidas, unas ureas, unas tioureas, unas triazinas, unos imidazoles, unos pirazoles, unas piridinas, unas pirimidinas, unas pirazinas, unos tioles, unos tiol-éteres, unos ésteres tiólicos, unos alcoholes, unos alcóxidos, unos éteres, unos ésteres, unos ácidos carboxílicos, unos acetatos, unos acetales, unos péptidos, unos hetarenos, una mezcla de una poli(etilenimina) y el dióxido de silicio y/o unos dendrímeros.

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

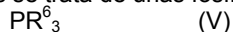
De manera preferida, el contenido de los mencionados metales de transición soportados es de 0,01 a 20 % en peso, de manera preferida de 0,1 a 10 % en peso, en particular de 0,2 a 5 % en peso, referido a la masa total del material de soporte.

Unas fuentes adecuadas de metales de transición y de compuestos de metales de transición son, por ejemplo, paladio, platino, níquel, rodio; paladio, platino, níquel o rodio, sobre alúmina, sobre sílice, sobre carbonato de bario, sobre sulfato de bario, sobre carbonato de calcio, sobre carbonato de estroncio, sobre carbón, sobre carbón activo; una aleación de platino, paladio y oro, de aluminio y níquel, de hierro y níquel, de un lantanoide y níquel, de zirconio y níquel, de platino e iridio, y de platino y rodio; níquel Raney®, un óxido de níquel, zinc y hierro; paladio(II)-, níquel(II)-, platino(II)- o rodio-cloruro, -bromuro, -yoduro, -fluoruro, -hidruro, -óxido, -peróxido, -cianuro, -sulfato, -nitrato, -fosfuro, -boruro, -cromoóxido, -cobaltoóxido, -carbonatohidróxido, -ciclohexanobutirato, -hidróxido, -molibdato, -octanoato, -oxalato, -perclorato, -ftalocianina, -5,9,14,18,23,27,32,36-octabutoxi-2,3-naftalocianina, -sulfamato, -perclorato, -tiocianato, -bis(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato), -propionato, -acetato, -estearato, -2-etil-hexanoato, -acetilacetato, -hexafluoroacetilacetato, -tetrafluoroborato, -tiosulfato, -trifluoroacetato, -sal de tetrasodio de ácido ftalocianinatetrasulfónico, -metilo, -ciclopentadienilo, -metilciclopentadienilo, -etilciclopentadienilo, -pentametil-ciclopentadienilo, -2,3,7,8,12,13,17,18-octaetil-21H,23H-porfina, -5,10,15,20-tetrafenil-21H,23H-porfina, bis(5-[[4-(dimetilamino)fenil]imino]-8(5H)-quinolinona), -2,11,20,29-tetra-terc.-butil-2,3-naftalocianina, -2,9,16,23-tetrafenoxi-29H,31H-ftalocianina, 5,10,15,20-tetrakis(pentafluorofenil)-21H,23H-porfina, y sus compuestos complejos con 1,4-bis(difenilfosfina)-butano, 1,3-bis(difenilfosfina)propano, 2-(2'-di-terc.-butilfosfina)bifenilo, acetonitrilo, benzonitrilo, etilendiamina, cloroformo, 1,2-bis(fenilsulfonil)etano, 1,3-bis(2,6-diisopropil-fenil)-imidazoliden(3-cloropiridilo), 2'-(dimetilamino)-2-bifenililo, dinorbornil-fosfina, 2-(dimetilamino-metil)ferroceno, alilo, bis(difenilfosfina)-butano, (N-succinimidil)bis(trifenilfosfina), dimetil-fenilfosfina, metildifenil-fosfina, 1,10-fenantrolina, 1,5-ciclo-octadieno, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, trifenilfosfina, tri-o-tolilfosfina, triciclohexilfosfina, tributilfosfina, trietilfosfina, 2,2'-bis(difenilfosfina)-1,1'-binaftilo, 1,3-bis(2,6-diisopropil-fenil)imidazol-2-ilideno, 1,3-bis(mesitil)-imidazol-2-ilideno, 1,1'-bis(difenilfosfina)ferroceno, 1,2-bis(difenilfosfina)etano, N-metilimidazol, 2,2'-bipiridina, (biciclo[2.2.1]-hepta-2,5-dieno)-, bis(di-terc.-butil-(4-dimetilamino-fenil)fosfina), bis(terc.-butil-isocianuro), 2-metoxi-etil-éter, etilenglicol-dimetil-éter, 1,2-dimetoxi-etano, bis(1,3-diamino-2-propanol), bis(N,N-dietiletildiamina), 1,2-diamino-ciclohexano, piridina, 2,2':6',2"-terpiridina, sulfuro de dietilo, etileno y amina; potasio-, sodio- y amonio-hexacloropaladato(IV), potasio-, sodio- y amonio-tetracloropaladato(II), dímero de bromo-(tri-terc.-butilfosfina)paladio(I), dímero de (2-metil-alil)paladio(II)-cloruro, bis(dibencilidenacetona)paladio(0), tris(dibencilidenacetona)dipaladio(0), tetrakis(trifenil-fosfina)paladio(0), tetrakis(triciclohexilfosfina)paladio(0), bis[1,2-bis(difenilfosfina)etano]-paladio(0), bis(3,5,3',5'-dimetoxidibencilidenacetona)paladio(0), bis(tri-terc.-butilfosfina)-paladio(0), meso-tetrafeniltetrabenzoporfina paladio, tetrakis(metil-difenil-fosfina)paladio(0), la sal de nonasodio de tris(3,3',3"-fosfinidin-tris(bencenosulfonato)paladio(0), 1,3-bis(2,4,6-trimetil-fenil)-imidazol-2-iliden(1,4-naftoquinona)-paladio(0), 1,3-bis(2,6-diisopropil-fenil)-imidazol-2-iliden-(1,4-naftoquinona)paladio(0), y su compuesto complejo con cloroformo; dímero de alil-níquel(II)-cloruro, amonio-níquel(II)-sulfato, bis(1,5-ciclooctadieno)-níquel(0), bis(trifenilfosfina)-dicarbonil-níquel(0), tetrakis(trifenil-fosfina)-níquel(0), tetrakis(trifenilfosfina)-níquel(0), potasio-hexafluoroniquelato(IV), potasio-tetracianoniquelato(II), potasio-níquel(IV)-para-peryodato, dilíftio-tetrabromoniquelato(II), potasio-tetracianoniquelato(II);

platino (IV)-cloruro, -óxido y -sulfuro, potasio-, sodio- y amonio-hexacloroplatinato(IV), potasio- y amonio-tetracloroplatinato(II), potasio-tetracianoplatinato(II), trimetil(metilciclopentadienil)platino(IV), cis-diammina-tetracloroplatinato(IV), potasio-tricloro(etilen)platino(II), sodio-hexahidroxiplatino(IV), tetraaminoplatinato(II)-tetracloroplatinato(II), tetrabutilamonio-hexacloroplatinato(IV),

etilenbis-(trifenilfosfino)-platino(0), platino(0)-1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildisiloxano, platino(0)-2,4,6,8-tetrametil-2,4,6,8-tetravinil-ciclotetrasiloxano, tetrakis(trifenilfosfino)platino(0), platino-octaetilporfirina, ácido cloroplatínico, carboplatino; dímero de cloro-bis(etilen)rodio, hexarrodio-hexadecacarbonilo, dímero de cloro(1,5-ciclooctadieno)rodio, dímero de cloro(norbornadieno)-rodio, y dímero de cloro(1,5-hexadieno)rodio.

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



en la que los radicales R^6 representan, independientemente unos de otros, hidrógeno, alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, alquilarilo de $\text{C}_6\text{-C}_{20}$, alquenilo de $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, alquinilo de $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, carboxilato de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, alcoxi de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, alqueniloxi de $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, alquiniloxi de $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, (alcoxi de $\text{C}_2\text{-C}_{20}$)-carbonilo, (alquil de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$)-tio, (alquil de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$)-sulfonilo y (alquil de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$)-sulfínilo lineales, ramificados o cíclicos, sililo y/o sus derivados y/o fenilo sustituido con por lo menos un grupo R^7 o naftilo sustituido con por lo menos un grupo R^7 . Los R^7 representan, independientemente unos de otros, hidrógeno, fluoro, cloro, bromo, yodo, NH_2 , nitro, hidroxilo, ciano, formilo, alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, alcoxi de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, HN (alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$), N (alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$), -CO_2 (alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$), -CON (alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$), -OCO (alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$), NHCO (alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$) y acilo de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ lineales, ramificados o cíclicos, $\text{-SO}_3\text{M}$, $\text{-SO}_2\text{N}(\text{R}^{13})\text{M}$, $\text{-CO}_2\text{M}$, $\text{-PO}_3\text{M}_2$, $\text{-AsO}_3\text{M}_2$, $\text{-SiO}_2\text{M}$, $\text{-C}(\text{CF}_3)_2\text{OM}$ ($\text{M} = \text{H, Li, Na ó K}$), significando los R^8 hidrógeno, fluoro, cloro, bromo, yodo, alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, alquenilo de $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, alquinilo de $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, carboxilato de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, alcoxi de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, alqueniloxi de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, alquiniloxi de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, (alcoxi de $\text{C}_2\text{-C}_{20}$)-carbonilo, (alquil de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$)-tio, (alquil de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$)-sulfonilo y (alquil de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$)-sulfínilo lineales, ramificados o cíclicos, sililo y/o sus derivados, arilo, arilalquilo de $\text{C}_6\text{-C}_{20}$, alquilarilo de $\text{C}_6\text{-C}_{20}$, fenilo y/o bifenilo. De manera preferida, todos los grupos R^6 son idénticos.

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

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



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

Cada grupo R^6 representa, independientemente uno de otro, los radicales descritos bajo la fórmula (V). De manera preferida, todos los grupos R^6 son idénticos.

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

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

Unos grupos Z preferidos son $\text{-CH}_2\text{-}$, $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$, $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$, $\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-}$, $\text{-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-}$, $\text{-CH}_2\text{-C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-CH}_2\text{-}$, $\text{-CH}_2\text{-Si}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-}$, $\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-}$, $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$, $\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-CH}_2\text{-}$, $\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{n-Pr})\text{-CH}$ y $\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{n-Bu})\text{-CH}_2\text{-}$, unos radicales 1,2-fenilo, 1,2-ciclohexilo, 1,1'- o 1,2-ferrocenilo sustituidos o sin sustituir, unos radicales 2,2'-(1,1'-bifenilo), 4,5-xanteno y/o oxi-di-2,1-fenileno.

Unos adecuados ligandos bidentados de fosfina (VI) 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(di-ciclohexil-), 1,2-bis(di-ciclopentil-), 1,3-bis(di-terc.-butil-), 1,3-bis(di-fenil-), 1,3-bis(di-ciclohexil-) y 1,3-bis(di-ciclopentilfosfino)benceno; 9,9-dimetil-4,5-bis(difenilfosfino)xanteno, 9,9-dimetil-4,5-bis(difenilfosfino)-2,7-di-terc.-butil-xanteno, 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, (oxi-di-2,1-fenilen)bis(difenilfosfino), 2,5-(diisopropilfosfolano)-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-(díciclohexilfosfino)-2'-(N,N-dimetilamino)bifenilo, 2-(difenilfosfino)-2'-(N,N-dimetilamino)-bifenilo, 2-(difenilfosfino)etilamina, 2-[2(difenilfosfino)etil]piridina; las sales de potasio, sodio y amonio de 1,2-bis(di-4-sulfonatofenilfosfino)-benceno, (2,2'-bis[[bis(3-sulfonatofenil)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-sulfonato-xanteno, 9,9-dimetil-4,5-bis(di-terc.-butilfosfino)-2,7-sulfonatoxanteno, 1,2-bis(di-4-sulfonatofenil-fosfino)benceno, meso-tetrakis(4-sulfonatofenil)porfina, meso-tetrakis(2,6-dicloro-3-sulfonatofenil)porfina, meso-tetrakis(3-sulfonato-mesitol)porfina, tetrakis(4-carboxifenil)porfina y 5,11,17,23-sulfonato-25,26,27,28-tetrahidroxicalix[4]areno.

- 10 Además de esto, los ligandos de las fórmulas (V) y (VI) pueden estar unidos a través de los radicales R^6 y/o del grupo de puenteo a un adecuado polímero o un substrato inorgánico.

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

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

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

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

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

- 30 Unos órganos mezcladores adecuados son p.ej. unos agitadores de anclas, de hojas, de MIG (acrónimo de Mehrstufen - Impuls - Gegenstrom = de múltiples etapas, de impulsos en contracorriente), de hélices propulsoras, de hélices impulsoras, de turbinas y cruzados, unos discos dispersores, agitadores (de gaseo) huecos, unos mezcladores de rotor y estator, unas toberas de tipo Venturi y unas bombas mamut.

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

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

- 45 De manera preferida, el respectivo catalizador A o B actúa durante la reacción de una manera homogénea y/o heterogénea. Por lo tanto, el catalizador que actúa en cada caso heterogéneamente actúa durante la reacción como una suspensión, o fijado a una fase sólida.

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

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

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

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

- 65 Unos disolventes adecuados son agua, unos alcoholes, tales como p.ej. el metanol, el etanol, el i-propanol, el n-propanol, el n-butanol, el i-butanol, el t-butanol, el alcohol n-amílico, el alcohol i-amílico, el alcohol t-amílico, el n-hexanol, el n-octanol, el i-octanol, el n-tridecanol, el alcohol bencílico, etc. Además, se prefieren unos glicoles tales como p.ej. el etilenglicol, el 1,2-propanodiol, el 1,3-propanodiol, el 1,3-butanodiol, el 1,4-butanodiol, el

di(etilenglicol), etc.; unos hidrocarburos alifáticos tales como el pentano, el hexano, el heptano, el octano y un éter de petróleo, una bencina de petróleo, un queroseno, un petróleo, un aceite de parafina etc.; unos hidrocarburos aromáticos tales como el benceno, el tolueno, el xileno, el mesitileno, el etil-benceno, el dietil-benceno, etc.; unos hidrocarburos halogenados tales como el cloruro de metileno, el cloroformo, el 1,2-dicloro-etano, el clorobenceno, el tetracloruro de carbono, el tetrabromoetileno etc.; unos hidrocarburos alicíclicos tales como el ciclopentano, el ciclohexano y el metil-ciclohexano, etc.; unos éteres tales como el anisol (metil-fenil-éter), el t-butil-metil-éter, el dibencil-éter, el dietil-éter, el dioxano, el difenil-éter, el metil-vinil-éter, el tetrahidrofurano, el triisopropil-éter, etc.; unos éteres de glicoles tales como el di(etilenglicol)-dietil-éter, el di(etilenglicol)-dimetil-éter (diglima), el di(etilenglicol)-monobutil-éter, el di(etilenglicol)-monometil-éter, el 1,2-dimetoxi-etano (DME, monoglima), el etilenglicol-monobutil-éter, el tri(etilenglicol)-dimetil-éter (triglima), el tri(etilenglicol)-monometil-éter, etc.; unas cetonas tales como la acetona, la diisobutil-cetona, la metil-n-propil-cetona; la metil-etil-cetona, la metil-iso-butil-cetona, etc.; unos ésteres tales como el formiato de metilo, el acetato de metilo, el acetato de etilo, el acetato de n-propilo y el acetato de n-butilo, etc.; unos ácidos carboxílicos tales como el ácido fórmico, el ácido acético, el ácido propiónico, en ácido butírico, etc.; individualmente o en una combinación de unos con otros.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

El agente auxiliar 1 es de manera preferida agua y/o por lo menos un representante de la familia de los agentes captadores de metales (en inglés "Metal Scavenger"). Unos preferidos agentes captadores de metales son unos óxidos de metales tales como el óxido de aluminio, el dióxido de silicio, el dióxido de titanio, el dióxido de zirconio, el óxido de zinc, el óxido de níquel, el óxido de vanadio, el óxido de cromo, el óxido de magnesio, Celite®, tierra de diatomeas; unos carbonatos de metales, tales como el carbonato de bario, el carbonato de calcio, el carbonato de estroncio; unos sulfatos de metales tales como el sulfato de bario, el sulfato de calcio, el sulfato de estroncio; unos fosfatos de metales tales como, por ejemplo, el fosfato de aluminio, el fosfato de vanadio, unos carburos de metales tales como, por ejemplo, el carburo de silicio; unos aluminatos de metales tales como el aluminato de calcio; unos silicatos de metales, tales como por ejemplo, el silicato de aluminio, gredas, zeolitas, una bentonita, una montmorillonita, una hectorita; unos silicatos funcionalizados, unos geles de sílice funcionalizados, tales como por

ejemplo un SiliaBond[®], un QuadraSilTM; unos polisiloxanos funcionalizados tales como por ejemplo el Deloxan[®]; unos nitruros metálicos, carbón, carbón activo, unas mullitas, bauxitas, antimonitas, scheelitas, perovskitas e hidrotalcitas, una celulosa funcionalizada y no funcionalizada, un quitosano, una queratina, unos heteropolianiones, unos intercambiadores de iones tales como por ejemplo un AmberliteTM, un AmberjetTM, un AmbersepTM, un Dowex[®], un Lewatit[®], un Scavnet[®]; unos polímeros funcionalizados tales como por ejemplo un Chelex[®], un QuadraPureTM, un Smopex[®], unos PolyOrgs[®]; unos fosfanos combinados con polímeros, unos óxidos de fosfanos, unos fosfinatos, unos fosfonatos, unos fosfatos, unas aminas, unas sales de amonio, unas amidas, unas tioamidas, unas ureas, unas tioureas, unas triazinas, unos imidazoles, unos pirazoles, unas piridinas, unas pirimidinas, unas pirazinas, unos tioles, unos tiol-éteres, unos ésteres tiólicos, unos alcoholes, unos alcóxidos, unos éteres, unos ésteres, unos ácidos carboxílicos, unos acetatos, unos acetales, unos péptidos, unos hetarenos, unas mezclas de poli(etileniminas) y dióxido de silicio y/o unos dendrímeros.

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

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

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

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

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

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

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

De manera preferida los M'-OH son el etilenglicol, el 1,2-propilenglicol, el 1,3-propilenglicol, el 1,4-butanodiol, el 2,2-dimetil-propano-1,3-diol, el neopentilglicol, el 1,6-hexanodiol, el 1,4-ciclohexanodimetanol, el glicerol, el trishidroximetil-etano, el trishidroximetil-propano, el pentaeritritol, el sorbitol, el manitol, el α-naftol, unos poli(etilenglicoles), unos poli(propilenglicoles) y/o unos copolímeros de bloques de OE (acrónimo de óxido de etileno) y OP (acrónimo de óxido de propileno).

Como los M-OH y M'-OH se adecuan también unos alcoholes mono- o plurivalentes, insaturados, con una longitud de las cadenas de carbono de C₁-C₁₈, por ejemplo, el n-buten-2-ol-1, el 1,4-butenodiol y el alcohol alílico.

Como los M-OH y M'-OH se adecuan también los productos de reacción de unos alcoholes monovalentes con una o varias moléculas de óxidos de alquileo, se prefieren especialmente el óxido de etileno y/o el 1,2-óxido de propileno. Se prefieren el 2-metoxi-etanol, el 2-etoxi-etanol, el 2-n-butoxi-etanol, el 2-(2'-etil-hexiloxi)-etanol, el 2-n-dodecoci-etanol, el metil-diglicol, el etil-diglicol, el isopropil-diglicol, unos (alcohol graso)-poliglicol-éteres y unos aril-poliglicol-éteres.

De manera preferida los M-OH y M'-OH son también unos productos de reacción de unos alcoholes plurivalentes con una o varias moléculas de un óxido de alquileo, en particular el diglicol y el triglicol, así como unos aductos de 1 a 6 moléculas de óxido de etileno u óxido de propileno con el glicerol, el trishidroximetil-propano o el pentaeritritol.

Como los M-OH y M'-OH se pueden emplear también unos productos de reacción de agua con una o varias moléculas de un óxido de alquileo. Se prefieren unos poli(etilenglicoles) y unos poli-(1,2-propilenglicoles) con diferentes tamaños de las moléculas, que tienen un peso molecular medio de 100 - 1.000 g/mol, de manera especialmente preferida de 150 - 350 g/mol.

Como los M-OH y M'-OH se prefieren también unos productos de reacción del óxido de etileno con unos poli-(1,2-propilenglicoles) o con unos (alcohol graso)-propilenglicoles; asimismo se prefieren unos productos de reacción del 1,2-óxido de propileno con unos poli(etilenglicoles) o unos compuestos etoxilados de alcoholes grasos. Se prefieren unos productos de reacción que tienen un peso molecular medio de 100 - 1.000 g/mol, de manera especialmente preferida de 150 - 450 g/mol.

También se pueden emplear como los M-OH y M'-OH unos productos de reacción de unos óxidos de alquileo con amoníaco, aminas primarias o secundarias, sulfuro de hidrógeno, mercaptanos, oxoácidos del fósforo y ácidos dicarboxílicos de C₂-C₆. Unos adecuados productos de reacción del óxido de etileno con compuestos nitrogenados son la trietanol-amina, la metil-dietanol-amina, la n-butil-dietanol-amina, la n-dodecil-dietanol-amina, la dimetil-etanol-amina, la n-butil-metil-etanol-amina, la di-n-butil-etanol-amina, la n-dodecil-metil-etanol-amina, la tetrahidroxi-etil-etilen-diamina o la pentahidroxi-etil-dietilen-triamina.

Unos óxidos de alquileo preferidos son el óxido de etileno, el 1,2-óxido de propileno, el 1,2-epoxi-butano, el 1,2-epoxi-etil-benceno, el (2,3-epoxi-propil)benceno, el 2,3-epoxi-1-propanol y el 3,4-epoxi-1-buteno.

Unos disolventes adecuados son los disolventes que se han mencionado en la etapa a) de procedimiento y también los alcoholes empleados M-OH, M'-OH y unos óxidos de alquileo. Estos ofrecen unas ventajas en forma de un más alto rendimiento de espacio-tiempo.

De manera preferida, la reacción se lleva a cabo bajo la propia presión de vapor de los alcoholes empleados M-OH, M'-OH y del óxido de alquileo y/o del disolvente.

De manera preferida, la reacción se efectúa a una presión parcial de los alcoholes empleados M-OH, M'-OH y del óxido de alquileo de 0,01 - 100 bares, de manera especialmente preferida a una presión parcial de la olefina de 0,1 - 10 bares.

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

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

De manera preferida, la reacción se efectúa en una relación molar del componente alcohol o respectivamente óxido de alquileo a la fuente del ácido fosfínico (I) o respectivamente del ácido alquil-fosfonoso (II) o respectivamente del ácido alquil-fosfónico (III) de 10.000:1 a 0,001:1, de manera especialmente preferida en la relación de 1.000:1 a 0,01:1.

De manera preferida, la reacción se efectúa en una relación molar de la fuente de ácido fosfínico (I) o respectivamente del ácido alquil-fosfonoso (II) o respectivamente del ácido alquil-fosfónico (III) de 1:10.000 a 1:0, de manera especialmente preferida en una relación molar del ácido fosfínico al disolvente de 1:50 a 1:1.

La reacción para dar el ácido alquil-fosfónico, o sus sales y ésteres (III), que se ha descrito en la etapa b), se consigue mediante una oxidación selectiva del ácido alquil-fosfonoso, de sus sales y ésteres (II), por medio de un agente de oxidación, de un agente de oxidación y agua, o por medio de oxígeno y agua en presencia de un catalizador B.

Unos agentes de oxidación y/o unos agentes formadores de oxígeno preferidos son el permanganato de potasio, el dióxido de manganeso, el trióxido de cromo, el dicromato de potasio, el dicromato de piridina, el clorocromato de piridina, el reactivo de Collins, el reactivo de Jones, el reactivo de Corey-Gilman-Ganem, el periodinano de (Dess-Martin), el ácido o-yodoxi-benzoico, el tetróxido de rutenio, el dióxido de rutenio, el perrutenato de tetra-n-propilo, una mezcla del tricloruro de rutenio y del peryodato de sodio, una mezcla del dióxido de rutenio y del peryodato de sodio, el cloro, un hipoclorito, unos perácidos, tales como p.ej. el peróxido de hidrógeno, el ácido perbórmico y el ácido peracético, unos radicales de nitroxilo, tales como p.ej. el N-óxido de 2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TEMPO).

Adicionalmente a los agentes de oxidación y/o a los agentes formadores de oxígeno, que más arriba se han mencionado, se adecuan también unos compuestos peroxídicos tales como el ácido peroxomono-sulfúrico, el monopersulfato de potasio (peroxomonosulfato de potasio), un caratoTM, un oxoneTM, el ácido peroxodisulfúrico, el persulfato de potasio (peroxodisulfato de potasio), el persulfato de sodio (peroxodisulfato de sodio), o el persulfato de amonio (peroxodisulfato de amonio).

Unos agentes de oxidación y/o unos agentes formadores de oxígeno especialmente preferidos son unos compuestos, que en el sistema de disolventes pueden formar peróxidos, tales como el peróxido de sodio, y sus hidratos, el peróxido de sodio-diperoxohidrato, el peróxido de litio, y sus hidratos, el peróxido de calcio, el peróxido de estroncio, el peróxido de bario, el peróxido de magnesio, el peróxido de zinc, el hiperóxido de potasio, y sus hidratos, el peroxoborato de sodio, y sus hidratos, el peroxoborato de potasio peroxohidrato, el peroxoborato de magnesio, el peroxoborato de calcio, el peroxoborato de bario, el peroxoborato de estroncio, el peroxoborato de potasio, el ácido peroxomonofosfórico, el ácido peroxodifosfórico, el peroxodifosfato de potasio, el peroxodifosfato de amonio, los peroxodifosfatos de potasio y amonio, el carbonato de sodio peroxohidrato, el urea peroxohidrato, el peróxido de oxalato de amonio, el peróxido de bario peroxohidrato, el peróxido de bario peroxohidrato, los peróxidos de hidrógeno y calcio, el peróxido de calcio peroxohidrato, el (trifosfato de amonio)-diperoxofosfato hidrato, el fluoruro de potasio peroxohidrato, el fluoruro de potasio triperoxohidrato, el fluoruro de potasio diperoxohidrato,

pirofosfato de sodio diperoxohidrato, el pirofosfato de sodio diperoxohidrato octahidrato, el acetato de potasio peroxohidrato, el fosfato de sodio peroxohidrato y el silicato de sodio peroxohidrato.

Unos agentes de oxidación y/o unos agentes formadores de oxígeno preferidos son el peróxido de hidrógeno, el ácido perbórmico, el ácido peracético, el peróxido de benzoílo, el peróxido de di-terc.-butilo, el peróxido de dicumilo, el peróxido de 2,4-dicloro-benzoílo, el peróxido de decanoílo, el peróxido de lauroílo, el hidroperóxido de cumeno, el hidroperóxido de pineno, el hidroperóxido de p-mentano, el hidroperóxido de terc.-butilo, el peróxido de acetyl-acetona, el peróxido de metil-etil-cetona, el peróxido de ácido succínico, el peroxidicarbonato de dicetilo, el peroxiacetato de terc.-butilo, el ácido terc.-butil-peroximaleico, el peroxibenzoato de terc.-butilo y el peróxido de acetyl-ciclohexil-sulfonilo.

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

El catalizador B, tal como se emplea en la etapa b) de procedimiento para la reacción del derivado de ácido alquil-fosfonoso (II) con oxígeno y agua para dar el producto final, es decir el derivado de ácido alquil-fosfonoso (III), puede ser de manera preferida el catalizador A.

Adicionalmente, en el caso de los metales de transición para el catalizador C se trata de manera preferida de unos elementos del primer grupo secundario, tal como, por ejemplo, oro.

Adicionalmente a las fuentes enumeradas dentro del catalizador A de metales de transición y de compuestos de metales de transición, se pueden emplear también los siguientes metales de transición y compuestos de metales de transición:

oro, oro coloidal, rutenio, rutenio sobre carbón activo, sobre carbón, sobre alúmina, una aleación de platino, paladio y oro, de oro y níquel, de oro y germanio, de oro y platino, de oro y paladio, de oro y berilio, de platino y rutenio, de paladio y rutenio, de oro(I)- y/u oro(III)-, de rutenio(II)- y/o rutenio(III)- y/o el rutenio(IV)-cloruro, bromuro, yoduro, óxido, cianuro, -cianuro de potasio, -cianuro de sodio, sulfuro, sulfato, hidruro, -nitrosilcloruro, nitrosilnitrato, -sal de sodio de batofenantrolina-disulfonato, -tiosulfato, -perclorato, -ciclopentadienilo, -etilciclopentadienilo, -pentametilciclopentadienilo, -indenilo, 2-metilalilo, -propionato, -acetato, -acetilacetato, -hexafluoroacetilacetato, -tetrafluoroborato, -potasio-tiocianato, -sodio-tiocianato, -trifluoroacetato, -bis(trifluorometanosulfonil)imidato, -hexafluoroantimonato, 2-piridina-carboxilato y sus compuestos complejos con 1,4-bis(difenilfosfino)-butano, 1,3-bis(difenilfosfino)propano, 2-(2'-di-terc.-butilfosfin)bifenilo, acetonitrilo, benzonitrilo, dinorbornilfosfina, 1,4-bis(di-fenilfosfino)butano, dimetilfenilfosfina, metildifenilfosfina, trifenilfosfina, tri-o-tolilfosfina, triciclohexilfosfina, tributilfosfina, tri-terc.-butilfosfina, trimetilfosfina, trietilfosfina, 2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftil-, 1,3-bis(mesitil)imidazol-2-ilideno, 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno, (1,1'-bifenil-2-il)di-terc.-butilfosfina, 1,3-bis(2,6-diisopropil-fenil)imidazol-2-ilideno, 2-diciclohexil(2',4',6'-triisopropilbifenil)fosfina, dimetilsulfuro, tris(2,4-di-terc.-butilfenil)fosfita, tris(paratrilfluorometil-fenil)fosfina, bis(difenilfosfino)metano, 1,2-bis(difenilfosfino)etano, N-metilimidazol, 1,10-fenantrolina, 4,7-difenil-1,1-o-fenantrolina, 1,5-ciclooctadieno, 1,3,5-ciclooctatrieno, naftaleno, p-cimeno, 3-metil-2-butenilideno, bencilideno, piridina, 2,3,7,8,12,13,17,18-octaetil-21H,23H-porfina, 5,10,15,20-tetrafenil-21H,23H-porfina, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, tri-o-tolilfosfina, 2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftil-, 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno, 2,2'-bipiridina, (biciclo[2.2.1]hepta-2,5-dieno), bis(di-terc.-butil(4-dimetilamino-fenil)fosfina), 2-(di-terc.-butilfosfino)etil-amina, (2-(difenilfosfino)etil-amina, 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidinilideno, 1,2-di-aminociclohexano, piridina, carbonilo, etilendiamina, amina; dicianoaurato(I) de potasio, tetracloroaurato(III) de sodio, cloruro de potasio-oro(III), aurotiomalato de sodio, tetrafluoroborato de tris(fenilfosfina)oxonio, hidrógenotetrabromoaurato(III); amonio-hexaclororutenato(IV), potasio-aquapentaclororutenato(III), (1,5-ciclooctadien)-(1,3,5-ciclooctatrien)rutenio, triruteniododecacarbonilo y el catalizador de Grubbs.

De manera preferida, la proporción del catalizador B, referida al ácido alquil-fosfonoso (II) es de 0,00001 a 20 % en moles, de manera especialmente preferida de 0,0001 a 10 % en moles.

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

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

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

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

Unos disolventes apropiados para la etapa b) de procedimiento son los que se emplean anteriormente en la etapa a) de procedimiento.

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

5 La oxidación se puede llevar a cabo en una fase líquida, en la fase gaseosa o también en una fase supercrítica. En este caso, el catalizador se emplea, en el caso de líquidos, de manera preferida homogéneamente o como una suspensión, mientras que en el caso del modo de proceder en fase gaseosa o supercrítico es ventajosa una disposición de lecho fijo.

10 De manera preferida, el valor del pH de la solución de reacción se mantiene dentro de un intervalo de pH 6 a 12 mediante la adición de unos compuestos de metales alcalinos o alcalino-térreos, de manera especialmente preferida en un intervalo de pH 6 a 9.

Unos preferidos metales alcalinos y/o alcalino-térreos son litio, sodio, potasio, magnesio, calcio y bario.

15 Unos preferidos compuestos de metales alcalinos y/o alcalino-térreos son sus óxidos, hidróxidos, carbonatos y carboxilatos.

20 Unos preferidos compuestos de metales alcalinos y/o alcalino-térreos son el hidróxido de litio, el hidruro de litio, el hidróxido de sodio, el hidruro de sodio y el hidróxido de potasio.

De manera preferida, el oxígeno se utiliza en forma de oxígeno puro o, alternativamente, como una mezcla que contiene oxígeno, tal como por ejemplo aire o un aire enriquecido con oxígeno.

25 De manera preferida, el oxígeno se utiliza en forma de unos agentes formadores de oxígeno tales como, por ejemplo, el peróxido de hidrógeno.

De manera preferida, la relación del oxígeno al compuesto fosforado (II) es de 1:1 a 1.500:1

30 El ácido alquil-fosfónico, y sus ésteres o sales (III) se pueden convertir químicamente a continuación en otras sales de metales.

De manera preferida, en el caso de los compuestos de metales que se emplean en la etapa c) de procedimiento se trata de unos compuestos de los metales Mg, Ca, Ba, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Zn, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na y K, de manera preferida de los metales Li, Na, K, Mg, Ca, Al, Ti, Zn y Fe.

35 Unos disolventes adecuados para la etapa c) de procedimiento son los que se han empleado más arriba en la etapa a) de procedimiento.

40 De manera preferida, la reacción de la etapa c) de procedimiento se realiza en un medio acuoso.

De manera preferida, en la etapa c) de procedimiento, los ácidos alquil-fosfónicos, que se han obtenido en la etapa b) de procedimiento, o sus ésteres y/o sales (III), se convierten químicamente con unos compuestos metálicos de Li, Na, K, Mg, Ca, Al, Ti, Zn o Fe en las sales de ácidos alquil-fosfónicos (III) de estos metales.

45 La reacción se efectúa en este caso en una relación molar del ácido alquil-fosfónico o del éster del ácido alquil-fosfónico o de la sal del ácido alquil-fosfónico (III) al metal de 8 por 1 a 1 por 3 (para iones de metales tetravalentes o unos metales con un grado de oxidación tetravalente estable), de 6 por 1 a 1 por 3 (para unos iones de metales trivalentes o unos metales con un escalón de oxidación trivalente estable), de 4 por 1 a 1 por 3 (para unos iones de metales bivalentes o unos metales con un escalón de oxidación bivalente estable), y de 3 por 1 a 1 por 4 (para unos iones de metales monovalentes o unos metales con un escalón de oxidación monovalente).

50 De manera preferida, el éster de ácido alquil-fosfónico o la sal del ácido alquil-fosfónico (III) que se ha obtenido en la etapa b) de procedimiento, se transforma en el correspondiente ácido alquil-fosfónico, y en la etapa c) de procedimiento éste se hace reaccionar con unos compuestos metálicos de Li, Na, K, Mg, Ca, Al, Ti, Zn o Fe para dar las sales de ácidos alquil-fosfónicos (III) de estos metales.

55 De manera preferida, el ácido alquil-fosfónico o el éster de ácido alquil-fosfónico que se ha obtenido en la etapa b) de procedimiento se transforma en una sal de metal alcalino de ácido alquil-fosfónico, y en la etapa c) de procedimiento éste se hace reaccionar con unos compuestos metálicos de Li, Na, K, Mg, Ca, Al, Ti, Zn o Fe para dar las sales de ácidos alquil-fosfónicos (III) de estos metales.

60 De manera preferida, en el caso de los compuestos metálicos de Li, Na, K, Mg, Ca, Al, Ti, Zn o Fe para la etapa c) de procedimiento se trata de unos metales o de unos óxidos, hidróxidos, óxido-hidróxidos, boratos, carbonatos, hidroxocarbonatos, hidroxocarbonatos-hidratos, hidroxocarbonatos mixtos, hidroxocarbonatos hidratos mixtos, fosfatos, sulfatos, sulfato hidratos, hidroxosulfato hidratos, hidroxosulfato hidratos mixtos, oxisulfatos, acetatos,

65

nitratos, fluoruros, fluoruro hidratos, cloruros, cloruro hidratos, oxiclорuros, bromuros, yoduros, yoduro hidratos, derivados de ácidos carboxílicos y/o alcóxidos de estos metales.

- 5 De manera preferida, la reacción, en la etapa c) de procedimiento, de los ácidos alquil-fosfónicos y/o de sus sales con unos compuestos metálicos de Li, Na, K, Mg, Ca, Al, Ti, Zn o Fe para dar las sales de ácidos alquil-fosfónicos de estos metales se efectúa en el caso de un contenido de materiales sólidos de la sales de ácidos alquil-fosfónicos de estos metales de 0,1 a 95 % en peso, de manera preferida de 5 a 70 % en peso.
- 10 De manera preferida, la reacción en la etapa c) de procedimiento se lleva a cabo a una temperatura de 20 a 250 °C, de manera preferida a una temperatura de 80 a 120 °C.
- De manera preferida, la reacción en la etapa c) de procedimiento se efectúa a una presión comprendida entre 0,01 y 1.000 bares, de manera preferida de 0,1 a 100 bares.
- 15 De manera preferida, la reacción en la etapa c) de procedimiento se efectúa durante un período de tiempo de reacción de $1 \cdot 10^{-7}$ a 1.000 h.
- De manera preferida, la sal de un ácido alquil-fosfónico, que se ha separado desde la mezcla de reacción mediante una filtración y/o una centrifugación después de la etapa c) de procedimiento, es secada.
- 20 De manera preferida, la mezcla de productos, que se ha obtenido después de la etapa b) de procedimiento, se hace reaccionar con los compuestos de metales sin ninguna purificación adicional.
- Unos disolventes preferidos son los disolventes que se han mencionado en la etapa a) de procedimiento.
- 25 Es preferida la reacción en las etapas b) y /o c) de procedimiento en el sistema de disolventes que se ha dado en la etapa a) de procedimiento.
- Es preferida la reacción en la etapa c) de procedimiento en un sistema de disolventes dado modificado. Para esto, se añaden unos componentes de carácter ácido, unos agentes solubilizantes, unos agentes inhibidores de la espuma, etc.
- 30 En otra forma de realización del procedimiento, la mezcla de productos, que se ha obtenido después de las etapas a) y/o b) y /o c) de procedimiento, es elaborada.
- 35 En otra forma de realización del procedimiento, la mezcla de productos, que se ha obtenido después de la etapa b) de procedimiento, es elaborada y, después de esto, los ácidos alquil-fosfónicos y/o sus sales o ésteres (III), que se han obtenido después de la etapa b) de procedimiento, se hacen reaccionar en la etapa c) de procedimiento con los compuestos de metales.
- 40 De manera preferida, la mezcla de productos es elaborada, después de la etapa b) de procedimiento, aislando los ácidos alquil-fosfónicos y/o sus sales o ésteres (III) mediante una eliminación del sistema de disolventes, p.ej. mediante un proceso de concentración por evaporación.
- De manera preferida, la sal de un ácido alquil-fosfónico (III) de los metales Li, Na, K, Mg, Ca, Al, Ti, Zn, o Fe tiene facultativamente una humedad residual de 0,01 a 10 % en peso, de manera preferida de 0,1 a 1 % en peso, un tamaño medio de partículas de 0,1 a 2.000 μm , de manera preferida de 10 a 500 μm , una densidad aparente de 80 a 800 g/l, de manera preferida de 200 a 700 g/l, y una capacidad de corrimiento según Pfrengle de 0,5 a 10, de manera preferida de 1 a 5.
- 50 En particular, el invento se refiere a la utilización de los ácidos alquil-fosfónicos, o de los ésteres de ácidos alquil-fosfónicos o de las sales de ácidos alquil-fosfónicos (III) como agentes captadores de ácidos.
- Si se emplean unas mezclas de las sales de ácidos alquil-fosfónicos (III) con unos "agentes captadores de ácidos clásicos", entonces los "agentes captadores de ácidos clásicos" son de manera preferida unas hidrotalcitas, unos carboxilatos de C_{12} - C_{36} , unos óxidos, unos hidróxidos y/o unos carbonatos de los metales Na, Mg, Ca o Zn, tales como por ejemplo una hidrotalcita, el estearato de sodio, el estearato de magnesio, el estearato de calcio, el estearato de zinc, el óxido de magnesio, el óxido de calcio, el óxido de zinc o el carbonato de calcio.
- 55 Unas mezclas de las sales de ácidos alquil-fosfónicos (III) con unos "agentes captadores de ácidos clásicos" se emplean en una relación de 5-95 % en peso de unas sales de ácidos alquil-fosfónicos (III) y de 95-5 % en peso de un "agente captador de ácidos clásico", de manera preferida de 20-80 % en peso de unas sales de ácidos alquil-fosfónicos (III) y de 80-20 % en peso de un "agente captador de ácidos clásico", de manera aún más preferida de 30-70 % en peso de unas sales de ácidos alquil-fosfónicos (III) y de 70-30 % en peso de un "agente captador de ácidos clásico", de manera especialmente preferida de 40-60 % en peso de unas sales de ácidos alquil-fosfónicos (III) y de 60-40 % en peso de un "agente captador de ácidos clásico".
- 60
- 65

Unas sales de ácidos alquil-fosfónicos (III) y unas mezclas de sales de ácidos alquil-fosfónicos (III) con unos "agentes captadores de ácidos clásicos" se añaden al polímero en una relación de 0,0001 a 5 % en peso, de manera preferida de 0,01 a 2 % en peso, de manera aún más preferida de 0,025 a 1 % en peso y de manera especialmente preferida de 0,05 a 0,5 % en peso, referida al respectivo polímero.

Las sales de ácidos alquil-fosfónicos (III) y las mezclas de las sales de ácidos alquil-fosfónicos (III) con unos "agentes captadores de ácidos clásicos" se añaden al polímero de manera preferida al final del proceso de preparación, al realizar el tratamiento y la elaboración ulterior, y al realizar la producción de unos cuerpos moldeados y de unas masas de moldeo.

Las sales de ácidos alquil-fosfónicos (III) y las mezclas de las sales de ácidos alquil-fosfónicos (III) con unos "agentes captadores de ácidos clásicos" se emplean de manera preferida como unos polvos, unos granulados, unos materiales compactados o extrudidos en una forma sólida, líquida, fundida, disuelta o dispersada, eventualmente en común con otros aditivos, tales como p.ej. unos agentes antioxidantes, unos agentes antiestáticos, unos agentes de expansión, otros agentes ignífugantes, unos agentes estabilizadores frente al calor, unos agentes modificadores de la resistencia a los golpes, unos agentes auxiliares de procesos, unos agentes de deslizamiento, unos agentes fotoprotectores, unos agentes contra el goteo, unos agentes compatibilizadores, unos agentes de refuerzo, unos materiales de carga, unos agentes formadores de núcleos, unos agentes de nucleación, unos aditivos para la marcación con rayos láser, unos agentes estabilizadores frente a la hidrólisis, unos agentes de prolongación de las cadenas, unos pigmentos cromáticos, unos agentes plastificantes ablandadores, unos agentes ignífugantes y/o unos agentes de plastificación y unos disolventes.

Las sales de ácidos alquil-fosfónicos (III) conformes al invento se acreditan como unos eficaces agentes captadores de ácidos para polímeros, teniendo ellas al mismo tiempo unas mejoradas propiedades de elaboración del polímero en lo que respecta a la homogeneidad, y no muestran ninguna señal de formación de eflorescencias, manchas, franjas o estrías. Además de esto, se minimiza la formación de deposiciones en herramientas para toberas y rodillos.

El invento se refiere además a la utilización de un ácido alquil-fosfónico, o de sus ésteres y sales (III) conformes al invento como agentes ignífugantes o respectivamente como una etapa intermedia para la producción de agentes ignífugantes para polímeros.

De manera preferida, los cuerpos moldeados, las masas de moldeo, las películas, los hilos y las fibras termoplásticos/as o termoestables, ignífugados/as, por un ácido alquil-fosfónico o sus ésteres y sales (III), contienen de 5 a 30 % en peso de un ácido alquil-fosfónico o de sus ésteres o sales (III), que se han producido de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 7, de 5 a 80 % en peso de un polímero o de unas mezclas de los mismos, de 5 a 40 % en peso de unos aditivos y de 5 a 40 % en peso de un material de carga, siendo la suma de los componentes siempre de 100 % en peso.

Se prefiere un agente ignífugante, que contiene de 0,1 a 90 % en peso de un ácido alquil-fosfónico, o de sus ésteres y sales (III) y de 0,1 a 50 % en peso de otros aditivos.

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

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

Unos ejemplos de polímeros preferidos son:

1. Unos polímeros de mono- y diolefinas (p.ej. los de etileno, propileno, iso-butileno, buteno, 4-metil-penteno, isopreno, butadieno o estireno), tal como p.ej. un polipropileno, un poliisobutileno, un poli(but-1-eno), un poli(4-metil-pent-1-eno), un poliestireno, un poli-(p-metilestireno) y/o un poli(alfa-metilestireno), un poliisopreno o un polibutadieno, y un polietileno (eventualmente reticulado), tal como p.ej. un polietileno de alta densidad (HDPE), un polietileno de alta densidad y alto peso molecular (HDPE-HMW), un polietileno de alta densidad y ultra alto peso molecular (HDPE-UHMW), un polietileno de mediana densidad (HMDPE), un polietileno de baja densidad (LDPE), un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), un polietileno de muy baja densidad (VLDPE), un polietileno ramificado de baja densidad (BLDPE), también unos polímeros de cicloolefinas, tales como p.ej. de ciclopenteno o norborneno.

2. Unas mezclas (mezclas preparadas) de los polímeros expuestos dentro de 1., tales como p.ej. de un polipropileno con un poliisobutileno, de un polietileno con un poliisobutileno, de un polipropileno con un polietileno (p.ej. mezclas de PP/HDPE/LDPE) y unas mezclas de diferentes tipos de polietilenos (p.ej. una mezcla de LDPE/HDPE).

3. Unos copolímeros de mono- y diolefinas unas con otras y de mono- y diolefinas con otros monómeros vinílicos, tales como p.ej. unos copolímeros de etileno y propileno; un LLDPE, un VLDPE y unas mezclas de éstos con un LDPE; unos copolímeros de propileno y but-1-eno, de propileno e iso-butileno, de etileno y but-1-eno, de etileno y hexeno, de etileno y metil-penteno, de etileno y hepteno, de etileno y octeno, de propileno y butadieno, de iso-butileno e isopreno, de etileno y acrilato de alquilo, de etileno y metacrilato de alquilo, de etileno y acetato de vinilo, de estireno o alfa-metil-estireno con unos dienos o derivados acrílicos, tales como p.ej. unos copolímeros de estireno y butadieno, de estireno y acrilonitrilo, de estireno y metacrilato de alquilo, de estireno, butadieno y un acrilato o de metacrilato de alquilo, estireno y anhídrido de ácido maleico, de estireno, acrilonitrilo y acrilato de metilo; unas mezclas con alta tenacidad a los golpes constituidas a base de unos copolímeros de estireno y de otro polímero distinto, tal como p.ej. de un poliácilato, de un polímero de un compuesto diénico o de un terpolímero de etileno, propileno y un compuesto diénico; así como unos copolímeros de bloques del estireno, tales como p.ej. los de estireno - butadieno - estireno, los de estireno - isopreno - estireno, los de estireno - etileno/butileno - estireno o los de estireno - etileno/propileno - estireno, también de unos copolímeros por injerto de estireno o alfa-metil-estireno, tales como p.ej. de estireno sobre un polibutadieno, de estireno sobre unos copolímeros de un polibutadieno y estireno o de un polibutadieno y acrilonitrilo, los de estireno sobre unos copolímeros de un polibutadieno y estireno o de un polibutadieno y acrilonitrilo, los de estireno y acrilonitrilo (o respectivamente metacrilonitrilo) sobre un polibutadieno; los de estireno, acrilonitrilo y metacrilato de metilo sobre un polibutadieno; los de estireno y anhídrido de ácido maleico sobre un polibutadieno; los de estireno, acrilonitrilo y anhídrido de ácido maleico o imida de ácido maleico sobre un polibutadieno; los de estireno e imida de ácido maleico sobre un polibutadieno, los de estireno y acrilatos de alquilo o respectivamente metacrilatos de alquilo sobre un polibutadieno, los de estireno y acrilonitrilo sobre unos terpolímeros de etileno, propileno y un compuesto diénico, los de estireno y acrilonitrilo sobre unos poli(acrilatos de alquilo) o unos poli(metacrilatos de alquilo), los de estireno y acrilonitrilo sobre unos copolímeros de acrilato y butadieno, así como sus mezclas, tal como son conocidas p.ej. en forma de los denominados polímeros de ABS, MBS, ASA o AES; también sus copolímeros con monóxido de carbono o unos copolímeros de etileno y ácido acrílico y sus sales (ionómeros) y también unos terpolímeros de etileno, propileno y un compuesto diénico, tal como p.ej. el hexadieno, el dicitlopentadieno o el etiliden-norborneno; y unas mezclas de tales copolímeros unos con otros y/o de los polímeros mencionados dentro de 1., p.ej. un copolímero de un polipropileno, etileno y propileno, de un LDPE, etileno y acetato de vinilo, de un LDPE, etileno y ácido acrílico, de un LLDPE, etileno y acetato de vinilo, de un LLDPE, etileno y ácido acrílico, unos copolímeros alternantes o estadísticos de un polialquileno y monóxido de carbono, y unas mezclas de éstos con otros polímeros, tales como por ejemplo unas poliamidas.

4. Unos polímeros de alcoholes o aminas insaturados/as o los derivados de acilo o de acetales de éstos/as, tales como p.ej. unos poli(alcoholes vinílicos), unos poli(acetatos de vinilo), unos poli(estearatos de vinilo), unos poli(benzoatos de vinilo), unos poli(maleatos de vinilo), unos poli(butiratos de vinilo), unos poli(ftalatos de alilo) o unas poli(alil-melaminas); y también sus copolímeros con las olefinas mencionadas dentro de 1.

5. Unos poliacetales tales como p.ej. un poli(oximetileno) y los poli(oximetilenos), que contienen unos comonómeros, tales como p.ej. de óxidos de etileno; también unos poliacetales modificados con unos poliuretanos, acrilatos o unos MBS termoplásticos.

6. Unos poli(óxidos y sulfuros de fenileno), unas mezclas de éstos con unos polímeros de estireno o unas poliamidas.

7. Unas poliamidas y copoliamidas, que se derivan de unas diaminas y de unos ácidos dicarboxílicos y/o de unos ácidos aminocarboxílicos, o de las correspondientes lactamas, tales como una poliamida 2,12, una poliamida 4, una poliamida 4,6, una poliamida 6, una poliamida 6,6, una poliamida 6,9, una poliamida 6,10, una poliamida 6,12, una poliamida 6,66, una poliamida 7,7, una poliamida 8,8, una poliamida 9,9, una poliamida 10,9, una poliamida 10,10, una poliamida 11, una poliamida 12; unas poliamidas aromáticas preparadas partiendo del m-xileno, de una diamina y del ácido adípico; unas poliamidas preparadas a partir de hexametilen-diamina y de los ácidos iso- y/o tereftálico y eventualmente un elastómero como agente modificador, p.ej. una poli(2,4,4-trimetil-hexametilen-tereftalamida) o una poli(m-fenilen-isoftalamida), unos copolímeros de bloques de las poliamidas precedentemente mencionadas con unas poliolefinas, unos copolímeros de olefinas, unos ionómeros o unos elastómeros combinados químicamente o injertados, o con unos poliéteres, tal como p.ej. con un poli(etilenglicol), un poli(propilenglicol) o un poli(tetrametilenglicol). Además unas poliamidas o copoliamidas modificadas con un EPDM o un ABS; así como unas poliamidas condensadas durante la elaboración (sistemas de poliamidas "RIM").

8. Unas poliureas, unas poliimidias, unas poli(amido-imidas), unas poli(éter-imidas), unas poli(éster-amidas), unas poli(hidantoínas) y unos poli(bencimidazoles)

9. Unos poliésteres, que se derivan de unos ácidos dicarboxílicos y de sus ésteres y compuestos diólicos y/o de unos ácidos hidroxicarboxílicos, de manera preferida del ácido tereftálico y del etilenglicol, del propano-1,3-diol y de

butano-1,3-diol, o de las correspondientes lactonas, tales como p.ej. un poli(tereftalato de etileno), un poli(tereftalato de butileno), un poli(tereftalato de 1,4-dimetilol-ciclohexano), unos poli(hidroxibenzoatos), así como unos poli(éter-ésteres) de bloques, que se derivan de unos poliéteres con grupos extremos hidroxilo situados en los extremos; además con unos policarbonatos o unos poliésteres modificados con un MBS.

10. Unos policarbonatos y unos poli(éster-carbonatos).

11. Unas polisulfonas, unas poli(éter-sulfonas) y unas poli(éter-cetonas).

12. Unos polímeros reticulados, que se derivan de unos aldehídos con unos fenoles, urea o melamina, tal como p.ej. una resina de fenol y formaldehído, una resina de urea y formaldehído y una resina de melaminas y formaldehído.

13. Unas resinas alquídicas.

14. Unas resinas de poliésteres insaturados, que se derivan de unos copoliésteres de unos ácidos dicarboxílicos saturados e insaturados con unos alcoholes plurivalentes y unos compuestos vinílicos como agentes de reticulación.

15. Unas mezclas (mezclas preparadas) de los polímeros precedentemente mencionados, tales como p.ej. las de un PP y un EPDM, las de una poliamida y un EPDM o ABS, las de un PVC y un EVA, de un PVC y un ABS, de un PVC y un MBS, de un PC y un ABS, de un PBTP y un ABS, de un PC y un ASA, de un PC y un PBT, de un PVC y un CPE, de un PVC y de unos acrilatos, de un POM y de un PUR termoplástico, de un PC y un PUR termoplástico, de un POM y de unos acrilatos, de un POM y un MBS, de un PPO y un MBS, de un PPO y un HIPS, de un PPO y una /PA 6.6 y sus copolímeros, las de una PA y un HDPE, de una PA y un PP, de una PA y un PPO, de un PBT y un ABS o de un PBT, un PET y un PC.

16. Unas sustancias orgánicas naturales o sintéticas, que forman unos monómeros puros, o unas mezclas de éstas, tales como p.ej. un aceite mineral, unas grasas, unos aceites y unas ceras de procedencia animal o vegetal, unas ceras y unas grasas, que se basan en unos ésteres sintéticos (p.ej. unos ftalatos, adipatos, fosfatos o trimelitatos), y también unas mezclas preparadas de unos ésteres sintéticos con unos aceites minerales en una composición deseada arbitraria.

El invento se ilustra mediante los siguientes Ejemplos.

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

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

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

En unos cuerpos de probetas procedentes de cada mezcla se determinaron las clases de incendios según la norma UL 94 (de Underwriter Laboratories) en unos cuerpos de probetas con un espesor de 1,5 mm.

Según la norma UL 94 se establecen las siguientes clases de incendios:

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

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

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

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

Agentes químicos empleados y abreviaturas

Agua VE agua totalmente desalinizada

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

Ejemplo 1

A la temperatura ambiente, en un matraz de tres bocas provisto de un agitador y un refrigerador intensivo se disponen previamente 188 g de agua y se desgasifican mediando agitación y haciendo pasar nitrógeno a su través. Luego, bajo nitrógeno, se añaden a esto 0,2 mg del sulfato de paladio(II) y 2,3 mg de la sal de trisodio de la tris(3-sulfo-fenil)fosfina y se agitan, luego se añaden 66 g de ácido fosfínico en 66 g de agua. La solución de reacción se transfiere a un reactor Büchi con una capacidad de 2 l y mediando agitación y bajo presión se carga con etileno, y la mezcla de reacción se calienta a 80 °C. Después de una absorción de 28 g de etileno, se enfría y se deja salir el etileno libre. La mezcla de reacción se libera del disolvente en el evaporador rotatorio. El residuo se mezcla con 100 g de agua VE y se agita a la temperatura ambiente bajo nitrógeno, luego se filtra y el material filtrado se extrae con tolueno, después de esto se libera del disolvente en el evaporador rotatorio y se recoge el ácido etil-fosfonoso obtenido. Se obtienen (92 g (98 % del valor teórico)) del ácido etil-fosfonoso.

Ejemplo 2

Análogamente al Ejemplo 1, se hacen reaccionar 99 g del ácido fosfínico, 63 g del propeno, 6,9 mg del tris(dibencilidenacetona)dipaladio y 9,5 mg del 4,5-bis(difenilfosfino)-9,3-dimetil-xanteno en 400 g de tetrahidrofurano. Se obtienen 157 g (97 % del valor teórico) del ácido propil-fosfonoso.

Ejemplo 3

Análogamente al Ejemplo 1, se hacen reaccionar 99 g del ácido fosfínico, 84 g del buteno, 8,7 mg del bis(dibenciliden-acetona)paladio y 9,1 mg del 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno en 400 g de butanol. Se obtienen 173 g (96 % del valor teórico) del ácido butil-fosfonoso.

Ejemplo 4

Análogamente al Ejemplo 1, se hacen reaccionar 99 g del ácido fosfínico, 156 g del estireno, 8,7 mg del bis(dibenciliden-acetona)paladio y 5,7 mg de la 4,6-bis(difenilfosfino)fenoxazina en 400 g de acetonitrilo. Se obtienen 240 g (94 % del valor teórico) del ácido 2-fenil-etil-fosfonoso.

Ejemplo 5

Análogamente al Ejemplo 1, se hacen reaccionar 99 g del ácido fosfínico, 84 g del i-buteno, 8,7 mg del bis(dibenciliden-acetona)paladio y 9,5 mg del 4,5-bis(difenilfosfino)-9,9-dimetil-xanteno en 400 g de butanol. Se obtienen 151 g (84 % del valor teórico) del ácido i-butil-fosfonoso.

Ejemplo 6

99 g (0,75 moles) del ácido fosfínico, 86 g (0,76 moles) del octeno, 34 mg del tris(dibenciliden-acetona)dipaladio y 48 mg del 4,5-bis(difenilfosfino)-9,9-dimetil-xanteno se hacen reaccionar en 750 g de tetrahidrofurano en el transcurso de 9 horas a aproximadamente 70 °C, luego éstos se hacen pasar a través de una columna cargada con Deloxan® THP II para realizar la purificación y se liberan del disolvente en el evaporador rotatorio. El residuo se mezcla con 500 g de agua VE y se agita, luego se filtra y el material filtrado se extrae con acetato de etilo. Después de esto se libera en el evaporador rotatorio con respecto del disolvente. Se obtienen 117 g (84 % del valor teórico) del ácido octil-fosfonoso.

Ejemplo 7

Análogamente al Ejemplo 6 se hacen reaccionar 66 g (0,5 moles) del ácido fosfínico, 114,5 g (0,5 moles) del hexadeceno, 23 mg del tris(dibencilidenacetona)dipaladio y 32 mg del 4,5-bis(difenilfosfino)-9,9-dimetil-xanteno en 500 g de tetrahidrofurano, se añaden a través de una columna cargada con Deloxan® THP II para realizar la purificación y se liberan del disolvente en el evaporador rotatorio. El residuo se mezcla con 500 g de agua VE y se agita, luego se filtra y el residuo se lava con agua fría y acetona. Se obtienen 127 g (81 % del valor teórico) del ácido hexadecil-fosfonoso.

Ejemplo 8

Análogamente al Ejemplo 7 se hacen reaccionar 66 g (0,5 moles) del ácido fosfínico, 140,0 g (0,5 moles) del octadeceno, 23 mg del tris(dibenciliden-acetona)dipaladio y 32 mg del 4,5-bis(difenilfosfino)-9,9-dimetil-xanteno en 500 g de tetrahidrofurano y se elaboran. Se obtienen 157 g (85 % del valor teórico) del ácido octadecil-fosfonoso.

Ejemplo 9

Tal como en el Ejemplo 1 se hacen reaccionar 99 g del ácido fosfínico, 396 g del butanol, 42 g del etileno, 69 mg del tris(dibenciliden-acetona)dipaladio y 9,5 mg del 4,5-bis(difenilfosfino)-9,9-dimetil-xanteno, luego, para realizar la purificación, se hacen pasar a través de una columna cargada con Deloxan® THP II, y después de esto, se añade una vez más el n-butanol. A una temperatura de reacción de 80 - 110 °C el agua formada se elimina por una destilación azeotrópica. El producto (éster butílico del ácido etil-fosfonoso) se purifica mediante una destilación a una presión reducida. Rendimiento: 189 g (84 % del valor teórico).

Ejemplo 10

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

Ejemplo 11

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

Ejemplo 12

9,4 g (0,1 moles) del ácido etil-fosfonoso (preparado tal como en el Ejemplo 1) se disuelven en 150 ml de agua y se llevan a un pH de 9 con NaOH 2 N. A continuación, se añaden 0,45 de carbón activo con 5 % de Pt y 1 % de Bi, la suspensión se calienta a 70 °C y se hace pasar aire (10 l/h) a través de la suspensión. En este caso, el valor del pH de la suspensión se mantiene a un pH = 9 mediante la adición de una solución 2 N de NaOH. Después de haberse terminado la reacción, la solución de reacción se filtra con respecto del catalizador, se lava, se ajusta a carácter ácido con ácido clorhídrico, y el agua se elimina por destilación en vacío. El residuo se recoge en tetrahidrofurano y se extrae. Las sales insolubles se separan por filtración. Se obtienen 10,7 g (97 % del valor teórico) del ácido etil-fosfonoso como un material sólido incoloro.

Ejemplo 13

29,0 g (0,1 moles) del ácido hexadecil-fosfonoso (preparado tal como en el Ejemplo 7) se suspenden en 150 ml de agua y a aproximadamente 30 °C se conduce a la suspensión una solución de peróxido de hidrógeno con un caudal de flujo de 1 equivalente molar por hora. Después de haberse terminado la reacción, después de 6 horas se filtra la solución de reacción y el residuo se seca en vacío. Se obtienen 29,7 g (97 % del valor teórico) del ácido hexadecil-fosfónico como un material sólido incoloro.

Ejemplo 14

15,0 g (0,1 moles) del ácido i-butil-fosfonoso (preparado tal como en el Ejemplo 5) se mezclan gota a gota en 500 ml de acetona con 0,11 moles del reactivo de Jones (12,7 g del trióxido de cromo en 36,7 ml de agua y 11,0 ml de ácido sulfúrico concentrado) a 0 °C. La mezcla de reacción se agita todavía durante 3 1/2 horas mediando enfriamiento con hielo y durante 1 hora a la temperatura ambiente. Después de la adición de 12 ml de isopropanol, se vierte sobre una mezcla de hielo y agua. A continuación, los componentes volátiles se separan por destilación en vacío. El residuo se recoge en tetrahidrofurano y se extrae. Las sales insolubles se separan por filtración y el disolvente del material filtrado se separa en vacío. Después de una purificación por cromatografía, se obtienen 13,8 g (83 % del valor teórico) del ácido i-butil-fosfónico como un aceite.

Ejemplo 15

Una solución acuosa de 220 g (2 moles) del ácido etil-fosfonoso (preparado tal como en el Ejemplo 12) se hace reaccionar con aproximadamente 160 g de una solución acuosa al 50 % de hidróxido de sodio y el agua se elimina por destilación en vacío. Se obtuvieron 302 g (98 % del valor teórico) de la sal de disodio del ácido etil-fosfonoso como un material sólido incoloro.

Ejemplo 16

306 g (1 mol) del ácido hexadecil-fosfonoso (preparado tal como en el Ejemplo 13) se suspenden en 1,5 l de hexano y se añaden a esto 200 ml de una solución 10 molar de hidróxido de sodio; la suspensión se calienta durante 2 horas bajo reflujo y el agua se elimina por destilación azeotrópica. La solución de reacción se filtra y el residuo se lava con agua y hexano y se seca en vacío. Se obtienen 340 g (97 % del valor teórico) de la sal de disodio del ácido hexadecil-fosfonoso como un material sólido incoloro.

Ejemplo 17

Análogamente al Ejemplo 16, se hacen reaccionar 306 g (1 mol) del ácido hexadecil-fosfonoso (preparado tal como en el Ejemplo 13) y 100 ml de una solución 10 molar de hidróxido de sodio en 1,5 l de hexano. Se obtienen 320 g (98 % del valor teórico) de la sal monosódica del ácido hexadecil-fosfónico como un material sólido incoloro.

Ejemplo 18

306 g (1 mol) del ácido hexadecil-fosfonoso (preparado tal como en el Ejemplo 13) se suspenden en 1,5 l de hexano y se añaden a esto 200 ml de una solución 10 molar de hidróxido de sodio y la suspensión se calienta durante 2 horas bajo reflujo. A continuación, se añaden a esto 500 ml de una solución 1 molar de cloruro de calcio, la

suspensión se calienta durante 4 horas bajo reflujo y el agua se elimina por destilación azeotrópica. La solución de reacción se filtra y el residuo se lava con agua y hexano y se seca en vacío. Se obtienen 313 g (96 % del valor teórico) de la sal de calcio del ácido hexadecil-fosfonoso como un material sólido incoloro.

5 Ejemplo 19

660 g (6 moles) del ácido etil-fosfonoso (preparado tal como en el Ejemplo 12) se disuelven en 860 g de agua y se disponen previamente en un matraz de cinco bocas con una capacidad de 5 l provisto de un termómetro, un refrigerador de reflujo, un agitador intensivo y un embudo de goteo y se neutralizan con aproximadamente 960 g (12 moles) de una solución al 50 % de hidróxido de sodio. A 85 °C se añade una mezcla de 2.583 g de una solución acuosa al 46 % de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$. A continuación, el material sólido obtenido se separa por filtración, se lava con agua caliente y se seca a 130 °C en vacío. Rendimiento: 718 g (95 % del valor teórico) de la sal de aluminio(III) del ácido etil-fosfonoso como una sal incolora.

15 Ejemplo 20

165 g (1,5 moles) del ácido etil-fosfonoso (preparado tal como en el Ejemplo 12) se disuelven a 85 °C en 400 ml de tolueno y se mezclan con 444 g (6 moles) de butanol. A una temperatura de reacción de aproximadamente 100 °C, el agua que se ha formado se elimina por destilación azeotrópica. Se obtienen 296 g (89 % del valor teórico) del éster butílico del ácido etil-fosfonoso mediante una destilación bajo presión reducida.

20 Ejemplo 21

Las sales mono- y disódicas del ácido hexadecil-fosfonoso (agentes captadores de ácidos) se añaden, en las concentraciones indicadas en la Tabla que aparece más abajo, a una masa fundida de un LLDPE (obtenido mediante una polimerización de Ziegler-Natta) en forma de una suspensión en Isopar. El polímero obtenido se extrudió y granuló. Con el fin de representar el grado de acción del agente captador de ácidos, se determinaron la concentración de HCl en el gas de escape del proceso de producción del LLDPE mediante unos tubitos de Dräger, la acidez del polímero mediante una valoración alcalimétrica del polímero molido y la corrosividad del polímero en unas placas de acero mediante determinación del índice de corrosión.

Producto	Concentración del agente captador de ácidos [% en peso]	HCl en el gas de escape [ppm]	Acidez del polímero [ppm de HCl]	Índice de corrosión
Sal de disodio del ácido hexadecil-fosfónico, Ejemplo 16	0,05	19	0,05	0
Sal de disodio del ácido hexadecil-fosfónico, Ejemplo 16	0,10	3,5	0,05	0,03
Sal de monosodio del ácido hexadecil-fosfónico, Ejemplo 17	0,10	1,8	0,01	0
Sal de calcio del ácido hexadecil-fosfónico, Ejemplo 18	0,10	4,5	0,05	0,06
Estearato de calcio	0,10	32	0,2	0,3

30 Los resultados en lo que se refiere a la concentración de HCl en el gas de escape así como también en el polímero muestran inequívocamente que las sales de sodio del ácido hexadecil-fosfónico conformes al invento poseen, en comparación con el "agente captador de ácidos clásico" estearato de calcio, unas propiedades de neutralización significativamente mejores. Como se ilustra por los más bajos índices de corrosión, los equipos son protegidos de un modo manifiestamente mayor, en comparación con el estado de la técnica.

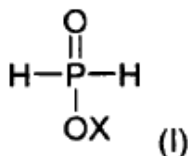
35 Ejemplo 22

Una mezcla de 50 % en peso de un poli(tereftalato de butileno), de 20 % en peso de la sal de aluminio(III) del ácido etil-fosfónico (preparada tal como en el Ejemplo 19) y de 30 % en peso de fibras de vidrio se formula en una extrusora de dos husillos (del tipo Leistritz LSM 30/34) a unas temperaturas de 230 a 260 °C para dar una masa de moldeo polimérica. El cordón polimérico homogeneizado se retiró, se enfrió en un baño de agua y a continuación se granuló. Después de haber secado, las masas de moldeo se elaboran en una máquina de moldeo por inyección (del tipo Aarburg Allrounder) a 240 hasta 270 °C para dar unos cuerpos moldeados poliméricos y se determina una clasificación de V-1 según UL-94.

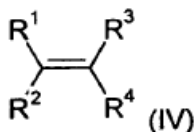
REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de ácidos alquil-fosfónicos y de sus ésteres y sales, caracterizado por que

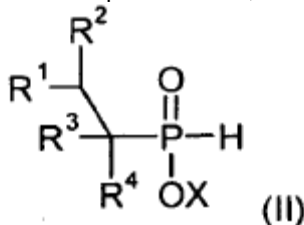
5 a) una fuente de ácido fosfínico (I)



se hace reaccionar con unas olefinas (IV)

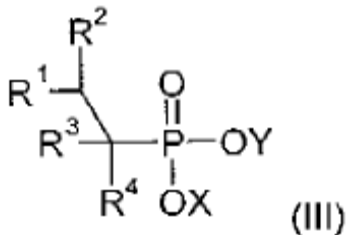


10 en presencia de un catalizador A para dar un ácido alquil-fosfonoso, o una/o de sus sales o ésteres (II)



y

b) el ácido alquil-fosfonoso, o una/o de sus sales o ésteres (II), resultante de esta manera, se hace reaccionar con un agente de oxidación o con un agente de oxidación y agua, realizándose que en el caso de los agentes de oxidación se trata del dióxido de manganeso, del trióxido de cromo, del dicromato de potasio, del dicromato de piridina, del clorocromato de piridina, del reactivo de Collins, del reactivo de Jones, del reactivo de Corey-Gilman-Ganem, del periodinano de (Dess-Martin), del ácido o-yodoxi-benzoico, del tetróxido de rutenio, del dióxido de rutenio, del perrutenato de tetra-n-propilo, de una mezcla del tricloruro de rutenio y peryodato de sodio, de una mezcla de dióxido de rutenio y peryodato de sodio, del cloro, de un hipoclorito, de unos perácidos y/o de unos compuestos peroxídicos, para dar el derivado de un ácido alquil-fosfónico (III)



o el ácido alquil-fosfonoso o una/o de sus sales o ésteres (II), que se ha obtenido después de la etapa a), y/o el ácido alquil-fosfónico o una/o de sus sales o ésteres (III), que se ha obtenido después de la etapa b), y/o la solución de reacción de éstos/as, resultante en cada caso, se esterifica con un óxido de alquileo o con un alcohol M'-OH y/o M'-OH, y el éster de ácido alquil-fosfonoso (II) y/o el éster de ácido alquil-fosfónico (III), resultantes en cada caso, se somete(n) a la ulterior etapa de reacción b), siendo los R¹, R², R³, R⁴ iguales o diferentes y significando, independientemente unos de otros, H, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo y/o fenilo, o siendo X e Y iguales o diferentes y significando, independientemente unos de otros, H, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo, fenilo, etilenglicol, propilglicol, butilglicol, pentilglicol, hexilglicol, alilo y/o glicerol, y/o representando Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Zn, Ce, Bi, Sr, Mn, Cu, Ni, Li, Na, K, y/o una base nitrogenada protonada, y tratándose en el caso de los catalizadores A y B de unos metales de transición y/o de unos compuestos de metales de transición y/o de unos sistemas de catalizadores, que se componen de un metal de transición y/o de un compuesto de un metal de transición y de por lo menos un ligando.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el ácido alquil-fosfónico, o una/o de sus sales o ésteres (III), que se ha obtenido después de la etapa b), se hace reaccionar a continuación en una etapa c) con unos compuestos metálicos de Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Zn, Ce, Bi, Sr, Mn, Ni, Li, Na, K, y/o con una

base nitrogenada protonada, para dar las correspondientes sales de ácidos alquil-fosfónicos (III) de estos metales y/o un compuesto nitrogenado.

- 5 3. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 2, caracterizado por que X e Y son iguales o diferentes y significan en cada caso H, Li, Na, K, Ca, Mg, Al, Zn, Ti y/o Fe.
- 10 4. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado por que en el caso de los metales de transición y/o de los compuestos de metales de transición se trata de los elementos de los grupos secundarios primero, séptimo y octavo de la tabla periódica de los elementos.
- 15 5. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado por que en el caso de los metales de transición y/o de los compuestos de metales de transición se trata de rodio, níquel, paladio, platino, rutenio y/u oro.
- 20 6. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizado por que en el caso del alcohol de la fórmula general M-OH se trata de unos alcoholes orgánicos monovalentes, lineales o ramificados, saturados o insaturados, con una longitud de las cadenas de carbono de C₁-C₁₈ y en el caso del alcohol de la fórmula general M'-OH se trata de unos alcoholes orgánicos plurivalentes, lineales o ramificados, saturados o insaturados, con una longitud de las cadenas de carbono de C₁-C₁₈.
- 25 7. Preparación de unos ácidos alquil-fosfónicos, de sus ésteres y sales de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 6, y una subsiguiente utilización de estos productos como productos intermedios para otras síntesis, como agentes aglutinantes, como agentes aglutinantes, como agentes reticulantes o respectivamente como agentes aceleradores en el caso del endurecimiento de resinas epoxídicas, poliuretanos y resinas de poliésteres insaturados, como agentes estabilizadores de polímeros, como agentes fitoprotectores, como agentes secuestrantes, como un aditivo para aceites minerales, como agentes protectores contra la corrosión, como agentes captadores de ácidos, como agentes ignifugantes, en unos usos como agentes de lavado y limpieza, y en unos usos en la electrónica.
- 30 8. Preparación de unas sales de ácidos alquil-fosfónicos (III) y de unas mezclas de las sales de ácidos alquil-fosfónicos (III) con unos "agentes captadores de ácidos clásicos" de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 6 y una subsiguiente utilización de estos productos como agentes captadores de ácidos en un polímero y en una relación de 0,0001 a 5 % en peso, referida al respectivo polímero.
- 35 9. Preparación de unos ácidos alquil-fosfónicos, de sus ésteres y de sus sales (III) de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 6, y una subsiguiente utilización de estos productos en unos cuerpos moldeados, unas masas de moldeo, unas películas, unos hilos y unas fibras, termoplásticos/as o termoeestables, ignifugados/as, en una relación de 5 a 30 % en peso del ácido alquil-fosfónico, de sus sales o de sus ésteres (III), de 5 a 80 % en peso de un polímero o de unas mezclas de tales polímeros, de 5 a 40 % en peso de unos aditivos y de 5 a 40 % en peso de un material de carga, siendo de 100 % en peso la suma de los componentes.
- 40