

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 562 226**

51 Int. Cl.:

**C07F 9/30** (2006.01)

**C07F 9/48** (2006.01)

**C08K 5/53** (2006.01)

**C09K 21/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.10.2009 E 09778844 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.12.2015 EP 2379572**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados y de sus ésteres y sales, y su utilización**

30 Prioridad:

**19.12.2008 DE 102008064003**

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

**03.03.2016**

73 Titular/es:

**CLARIANT INTERNATIONAL LTD (100.0%)  
Rothausstrasse 61  
4132 Muttenz, CH**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 562 226 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados y de sus ésteres y sales, y su utilización

5 El invento se refiere a un procedimiento para la preparación de unos ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados y de sus ésteres y sales, así como a su utilización

10 Unos ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados son accesibles de acuerdo con el estado de la técnica mediante una reacción por adición de unos compuestos insaturados con unos derivados del ácido fenil-fosfonoso o respectivamente a unos derivados del ácido metil-fosfonoso. Se conoce la reacción por adición de unos acetatos de alqueno con los compuestos mencionados en último lugar. Los derivados del ácido fenil-fosfonoso o respectivamente del ácido metil-fosfonoso eran accesibles hasta ahora solamente mediante la utilización de unos compuestos halogenados de fósforo (el tricloruro de fósforo), puesto que la adición directa de un partícipe en la  
15 reacción que contiene enlaces dobles (una olefina, un aldehído, una cetona, etc.) no conduce a estos representantes.

20 La reacción por adición escalonada de unas olefinas con el ácido hipofosforoso o con sus sales o derivados para dar unos ácidos dialquílicos asimétricos es poco conocida y no es preferida dado que la reacción por adición iniciada por radicales de unos ésteres de ácidos alquil- o aril-fosfínicos con unas alfa-olefinas no activadas proporciona unos rendimientos moderados y unos indeseados productos secundarios teloméricos. Además de esto, la reacción por adición no es selectiva escalonadamente, sino que conduce a la adición en dos veces de la misma olefina y a unas considerables proporciones de productos secundarios en forma de unos ácidos dialquil-fosfínicos simétricos.

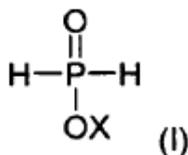
25 La adición de unos alquenos de cadenas más largas a unos materiales de partida que contienen fósforo mediante empleo de unos compuestos de metales transición escogidos se describe en la obra de MONTCHAMP J L: "Recent advances in phosphorus-carbon bond formation: synthesis of H-phosphinic acid derivatives from hypophosphorous compounds" [Progresos recientes en la formación de enlaces entre fósforo y carbono: síntesis de derivados de ácido H-fosfínicos a partir de compuestos hipofosforosos] (JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, tomo 690, n° 10, 16. Mayo 2005 (2005-05-16), páginas 2388-2406, XP004877374 ISSN: 0022-328X).  
30

35 Unas conversiones químicas de unos compuestos que contienen P con unas cetonas o unos aldehídos en presencia de unos determinados catalizadores, se describen en la DATABASE BEILSTEIN [Online], BEILSTEIN INSTITUTE FOR ORGANIC CHEMISTRY, FRANKFURT-MAIN, DE (Alemania); 1962, (N° de acceso a la base de datos Reacción ID 938840).

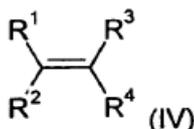
40 No se conocen derivados funcionales del ácido etilfosfínico preparados de un modo no iniciado por radicales ni tampoco derivados funcionalizados con amino del ácido etil-fosfínico.

Una misión del invento es poner a disposición un procedimiento exento de halógenos para la preparación de unos ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados y de sus ésteres y sales.

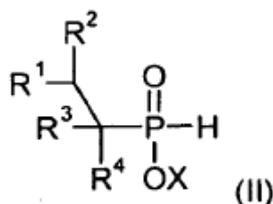
45 El problema planteado por esta misión se resuelve mediante un procedimiento para la preparación de unos ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados y de sus ésteres y sales, caracterizado por que  
a) una fuente de ácido fosfínico (I)



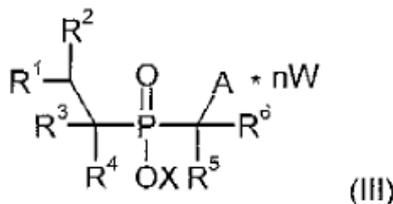
se hace reaccionar con unas olefinas (IV)



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



b) el ácido alquil-fosfonoso o una/o de sus sales o ésteres (II) resultante de esta manera, se hace reaccionar con unos compuestos que contienen enlaces dobles de C=C, C=O o C=N, para dar unos compuestos (III) del tipo



- 5 siendo los R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> iguales o diferentes y significando, independientemente unos de otros, H, alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, arilo de C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, aralquilo de C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, alquil-arilo de C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, y significando X H, Ca, Mg, Al, Zn, Ti, Fe, Ce, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo, fenilo, etilenglicol, propilglicol, butilglicol, pentilglicol, hexilglicol, alilo y/o glicerol, y significando A OH, NH<sub>2</sub> u O-CO-R<sup>6</sup>, y teniendo R<sup>6</sup> el mismo significado que R<sup>1</sup> hasta R<sup>6</sup>, y significando W ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido fosfínico, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido láctico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido malónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido ascórbico, trimetil-borano, trietil-borano, tributil-borano o trifenil-borano, representando n un número entero o fraccionario de 0 a 4, y tratándose, en el caso del catalizador A, de unos metales de transición y/o de unos compuestos de metales de transición y/o de unos sistemas de catalizadores, que se componen a base de un metal de transición y/o de un compuesto de un metal de transición y de por lo menos un ligando, y teniendo lugar el procedimiento en la etapa b) sin el empleo de ningún catalizador, o por que a partir de unos compuestos de la fórmula (III), cuando A significa O-CO-R<sup>6</sup>, en presencia de un catalizador B, se disocia la agrupación R<sup>6</sup>CO<sub>2</sub>Y, tratándose, en el caso del catalizador B, exclusivamente de litio, hidruro de litio, aluminio hidruro de litio, metil-litio, butil-litio, terc.-butil-litio, diisopropilamidiuro de litio, sodio, hidruro de sodio, borohidruro de sodio, hidróxido de sodio, metanolato de sodio o butilato de sodio, hidróxido de potasio, metanolato de potasio, metanolato de potasio o butilato de potasio.

De manera preferida, el ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado, 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 dialquil-fosfínicos mono-funcionalizadas (III) de estos metales y/o de un compuesto nitrogenado.

De manera preferida, el ácido alquil-fosfonoso, o una de sus sales o ésteres (II), que se ha obtenido después de la etapa a), y/o el ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado, o una de sus sales o ésteres (III), que se ha obtenido después de la etapa b), y/o la solución de reacción de éste/ésta, 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 dialquil-fosfínico mono-funcionalizado, que ha(n) resultado en cada caso, se somete(n) a las ulteriores etapas de reacción b) o c).

De manera preferida, los R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>8</sup> 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, en el caso de los metales de transición y/o de los compuestos de metales de transición se trata de los de rodio, níquel, paladio, platino y/o rutenio.

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 las cadenas de carbono de C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 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 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>.

El invento se refiere también a la preparación de unos ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados, o de sus ésteres y sales, de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 6, y a la subsiguiente utilización de estos productos como agentes aglutinantes, como agentes reticulantes o respectivamente como agentes aceleradores al efectuar el endurecimiento de resinas epoxídicas, poliuretanos, resinas de poliésteres insaturados, como agentes estabilizadores de polímeros, como agentes fitoprotectores, como agentes secuestrantes, como un aditivo para aceites minerales, como agentes protectores contra la corrosión, en unos usos como agentes de lavado

y limpieza, y en unos usos en la técnica electrónica, como un catalizador para la polimerización de poliésteres, como un agente ignifugante copolicondensable para fibras de poliésteres y poliamidas, como una tanda patrón de poliésteres, como un agente estabilizador frente al calor o frente a la luz para polímeros, para el tratamiento previo de fibras y para la modificación de las superficies de las fibras.

5 El invento se refiere también a la preparación de unos ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados, o de sus sales y ésteres, de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 6, y a la subsiguiente utilización de estos productos como agentes ignifugantes, en particular como agentes ignifugantes para barnices transparentes y revestimientos intumescentes, como agentes ignifugantes para madera y otros productos que contienen celulosa, como un agente ignifugante reactivo y/o no reactivo para polímeros, para la producción de unas masas de moldeo poliméricas ignifugadas, para la producción de unos cuerpos moldeados poliméricos ignifugados y/o para el apresto ignifugante de poliésteres y de unos tejidos puros y mixtos de poliésteres y de celulosa mediante impregnación.

10 De manera preferida, m es = de 1 a 10 y k es = de 2 a 10. De manera preferida, n representa 0, 1/4, 1/3, 1/2, 1, 2, 3 y 4.

Todas las reacciones 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 en cada caso.

20 Unos compuestos preferidos que tienen enlaces dobles de C=X son aquellos que tienen unos enlaces dobles de C=O, en este caso se prefieren unas cetonas del tipo  $R^6R^7C=O$  o unos aldehídos del tipo  $R^5CHO$ .

De manera preferida, en la etapa b) el ácido alquil-fosfonoso, su sal o su éster (II), que ha resultado de esta manera, se hace reaccionar en primer lugar con unos compuestos, que contienen enlaces dobles de C=C, C=O o C=N, y a continuación con  $NHR_2$ ,  $NH_2R$ ,  $NH_3$  o sus sales.

25 Alternativamente, en la etapa b) el ácido alquil-fosfonoso, su sal o su éster (II), que ha resultado de esta manera, se hace reaccionar al mismo tiempo con unos compuestos, que contienen enlaces dobles de C=C, C=O o C=N, y con  $NHR_2$ ,  $NH_2R$ ,  $NH_3$  o con sus sales.

30 De manera preferida, a partir de los compuestos de la fórmula (III), cuando A significa  $O-CO-R^8$ , la agrupación  $R^8CO_2Y$  se disocia en presencia de un catalizador B.

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

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

40 De manera preferida, W significa ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido fosfínico, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido láctico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido malónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido ascórbico, trimetil-borano, trietil-borano, tributil-borano y trifenil-borano.

45 De manera preferida, en el caso del catalizador B se trata de unos metales, unos hidruros de metales, unos hidróxidos de metales y/o unos alcoholatos de metales.

De manera preferida en el caso del catalizador B se trata de litio, hidruro de litio, aluminio hidruro de litio, metil-litio, butil-litio, terc.-butil-litio, diisopropil-amiduro de litio, sodio, hidruro de sodio, borohidruro de sodio, hidróxido de sodio, metanolato de sodio, etanolato de sodio o butilato de sodio, hidróxido de sodio, metanolato de potasio, etanolato de potasio o butilato de potasio.

50 El invento comprende también unas masas de moldeo poliméricas termoplásticas o termoestables ignifugadas, que contienen de 0,5 a 45 % en peso de unos ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados, o de sus sales o ésteres, que se habían preparado de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 6, de 0,5 a 99 % en peso de un polímero termoplástico o termoestable o de unas mezclas de tales tipos de polímeros, de 0 a 55 % en peso de unos aditivos y de 0 a 55 % en peso de un material de carga o respectivamente de unos materiales de refuerzo, siendo de 100 % en peso la suma de los componentes.

60 El invento se refiere finalmente todavía también a unos cuerpos moldeados, unas películas, unos hilos y unas fibras de polímeros termoplásticos o termoestables, ignifugados/as, que contienen de 0,5 a 45 % en peso de unos ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados, o de sus sales o ésteres, que se habían preparado de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 6, de 0,5 a 99 % en peso de un polímero termoplástico o termoestable o de unas mezclas de tales tipos de polímeros, de 0 a 55 % en peso de unos aditivos y de 0 a 55 % en peso de un material de carga o respectivamente de unos materiales de refuerzo, siendo de 100 % en peso la suma de los componentes.

65

Unos aldehídos apropiados son, por ejemplo, el acetaldehído, el bencil-glicerol-aldehído, el butiraldehído, el decanal, el formaldehído, el glutarodialdehído, el glioxal, el ácido glioxílico, el ácido glioxílico monohidrato, el hexanal, el isobutiraldehído, el aldehído láurico, el 3-metil-butiraldehído, el octanal, el enantaldehído, el paraformaldehído, el aldehído pelargónico, el 2-fenil-propionaldehído, el 3-fenil-propionaldehído, el propionaldehído, el 2,5,7,7-tetrametil-octanal, el undecanal, el valeraldehído, el citral, el citronelal, el crotonaldehído, el trans-2-hexenal, el aldehído alfa-metil-cinámico, el trans-2-pental, el aldehído cinámico, el 4-acetoxi-3-metoxi-benzaldehído, el 2-benciloxi-benzaldehído, el 2,4-dihidroxi-benzaldehído, el 2,3-dihidroxi-benzaldehído, el 2,5-dimetoxi-benzaldehído, la etil-vainillina, el 2-hidroxi-3-metoxi-benzaldehído, el 2-hidroxi-4-metoxi-benzaldehído, el 2-hidroxi-5-metoxi-benzaldehído, el 2-hidroxi-6-metoxi-benzaldehído, el 3-hidroxi-4-metoxi-benzaldehído, el aldehído salicílico, el benzaldehído, el 4-acetamido-benzaldehído, el 4-acetoxi-benzaldehído, el antraceno-9-carbaldehído, el bifenil-4-carbaldehído, el 4-dimetilamino-benzaldehído, el 2,4-dimetil-benzaldehído, el 3,5-dimetil-benzaldehído, el isoftaldialdehído, el 4-isopropil-benzaldehído, el 2-metil-benzaldehído, el 3-metil-benzaldehído, el 4-metil-benzaldehído, el naftaleno-1-carbaldehído, el naftaleno-2-carbaldehído, el ácido ftalaldehído, el ftaldialdehído, el ácido tereftalaldehído, el tereftaldialdehído, el 2,4,6-trimetil-benzaldehído, el furfural, el indeno-3-carbaldehído, el 1-metil-pirrol-2-carbaldehído, el piridina-2-carbaldehído, el piridina-3-carbaldehído, el piridina-4-carbaldehído y el pirrol-2-carbaldehído.

Unas cetonas preferidas son la acetona, la diisobutil-cetona, la metil-n-propil-cetona; la metil-etil-cetona y la metil-i-butil-cetona.

Unos aldehídos preferidos son el acetaldehído, el formaldehído, el paraformaldehído, el propionaldehído y el benzaldehído.

En una forma de realización alternativa del procedimiento, después de haberse efectuado la reacción en la etapa a), en una etapa b) se hace reaccionar el compuesto (II) con unos compuestos, que contienen enlaces dobles de  $C=X$ , en presencia de un catalizador B, en primer lugar para dar unos compuestos de la fórmula (III) - significando A en la fórmula (III) exclusivamente  $O-CO-R^8$  - y luego se disocia la agrupación  $R^8CO_2Y$ .

La disociación de  $R^8CO_2Y$  a partir del ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado, o de sus sales y ésteres (III), se consigue mediante una hidrólisis en condiciones ácidas o alcalinas mediando utilización de unos ácidos o unas bases en presencia de agua, representando Y H, Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Zn, Ce, Bi, Sr, Mn, Cu, Ni, Li, Na, K, H y/o una base nitrogenada protonada.

Para el caso de que los compuestos que tienen enlaces dobles de  $C=X$  sean aquellos que tienen unos enlaces dobles de  $C=C$ , se prefieren los del tipo de  $R^9R^{10}C=C(R^5)-O-CO(R^8)$ , siendo  $R^9$  y  $R^{10}$  iguales o diferentes y significando independientemente uno de otro, H, alquilo de  $C_1-C_{18}$ , arilo de  $C_6-C_{18}$ , aralquilo de  $C_6-C_{18}$ , alquil-arilo de  $C_6-C_{18}$ , CN, CHO,  $OC(O)CH_2CN$ ,  $CH(OH)C_2H_5$ ,  $CH_2CH(OH)CH_3$ , 9-antraceno, 2-pirrolidona,  $(CH_2)_mOH$ ,  $(CH_2)_mNH_2$ ,  $(CH_2)_mNCS$ ,  $(CH_2)_mNC(S)NH_2$ ,  $(CH_2)_mSH$ ,  $(CH_2)_mS-2$ -tiazolina,  $(CH_2)_mSiMe_3$ ,  $CHR^7(CH_2)_mCH_3$ ,  $C(O)R^7$ ,  $(CH_2)_mC(O)R^7$ ,  $CH=CHR^7$  y/o  $CH=CH-C(O)R^7$  y representando  $R^7$  H, alquilo de  $C_1-C_8$  o arilo de  $C_6-C_{18}$  y significando m un número entero de 0 a 10.

Unos compuestos preferidos que tienen enlaces dobles de  $C=C$  son los acetatos, propionatos, butiratos, pivalatos, benzoatos, cinamatos, estearatos y lauratos de vinilo, 1-propenilo y 1-butenilo.

De manera preferida, el catalizador B se emplea en unas proporciones de 0,05 a 110 % en moles, referidas a los respectivos compuestos que tienen enlaces dobles de  $C=C$ .

De manera preferida, el catalizador B se emplea en unas proporciones de 0,001 a 110 % en moles, referidas al compuesto fosforado (II).

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

De manera preferida, el catalizador B se añade dosificadamente con una velocidad de 0,01 a 110 % en moles del catalizador por hora, referida al compuesto fosforado (II).

De manera preferida, la reacción de los ácidos alquil-fosfonos (II) con unos compuestos que tienen enlaces dobles de  $C=C$  se efectúa a una temperatura de 0 a 250 °C, de manera especialmente preferida a 20 hasta 200 °C y en particular a 50 hasta 150 °C.

De manera preferida, la atmósfera, en el caso de la reacción con unos compuestos que tienen enlaces dobles de  $C=C$ , se compone de 50 a 99,9 % en peso de unos componentes del disolvente y de unos compuestos que tienen enlaces dobles de  $C=C$ , de manera preferida de 70-95 %.

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

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

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

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

- 15 Unas bases preferidas para la realización de la hidrólisis en condiciones alcalinas son unos metales, unos hidruros de metales y unos alcoholatos de metales, tales como, por ejemplo, litio, hidruro de litio, aluminio hidruro de litio, metil-litio, butil-litio, t-butil-litio, diisopropilamido de litio, sodio, hidruro de sodio, borohidruro de sodio, metanolato de sodio, etanolato de sodio o butilato de sodio, metanolato de potasio, etanolato de potasio o butilato de potasio, y además de ello hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de litio, hidróxido de bario e hidróxido de amonio. De manera preferida, se emplean el hidróxido de sodio, el hidróxido de potasio y el hidróxido de bario.

- 20 Unos ácidos inorgánicos preferidos para la realización de la hidrólisis en condiciones ácidas son, por ejemplo, los ácidos sulfúrico, nítrico, clorhídrico y fosfórico o unas mezclas de estos ácidos. De manera preferida se emplean el ácido sulfúrico o clorhídrico.

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

De manera preferida, la hidrólisis se efectúa en una relación molar del fósforo al agua de 1:1 hasta 1:1.000, de manera especialmente preferida de 1:1 hasta 1:10.

- 30 De manera preferida, la hidrólisis se efectúa en una relación molar del fósforo a la base o respectivamente al ácido de 1:1 hasta 1:300, de manera especialmente preferida de 1,1 hasta 1:20.

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

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

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

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

- 45 En otra variante del procedimiento, en la etapa b) la reacción de los compuestos (II) con unos compuestos que contienen enlaces dobles de C=X, se efectúa de una manera simultánea o consecutiva con  $\text{NHR}_2$ ,  $\text{NH}_2\text{R}$ ,  $\text{NH}_3$  o con sus sales.

- 50 Unas sales apropiadas se derivan de la reacción de  $\text{NHR}_2$ ,  $\text{NH}_2\text{R}$  o  $\text{NH}_3$  con ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico o ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido fosfínico, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido láctico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido malónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido ascórbico, trimetil-borano, trietil-borano, tributil-borano o trifenil-borano.

Unos representantes preferidos de  $\text{NH}_2\text{R}$  son  $\text{NH}_2\text{Et}$ ,  $\text{H}_2\text{NCH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  o sus sales.

- 55 De manera preferida, el grupo R se disocia a partir de los ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados, o de sus ésteres o sales (III), por reacción con unos ácidos inorgánicos o mediante una conversión química con hidrógeno en presencia de un catalizador C.

- 60 Unos ácidos inorgánicos preferidos para la disociación del grupo R son los ácidos inorgánicos mencionados con anterioridad.

- 65

La disociación catalítica preferida de R se efectúa por medio de hidrógeno en presencia de un catalizador C y eventualmente de un promotor.

5 El catalizador C, tal como se utiliza para la etapa b) del procedimiento para la reacción del derivado de un ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado (III) con hidrógeno y eventualmente con un promotor para dar los derivados de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados (III), puede ser de manera preferida el catalizador A.

Adicionalmente, a los ligandos enumerados bajo el epígrafe del catalizador A se pueden emplear también los siguientes compuestos:

10 Un fosfito de difenilo y de p-, -m- u -o-tolilo, un fosfito de di-p-, m- u o-tolilo y de fenilo, el fosfito de m-tolilo, o-tolilo y p-tolilo, un fosfito de o-tolilo, de p- ó -m-tolilo y de fenilo, un fosfito de di-p-tolilo y de m- u o-tolilo, un fosfito de di-m-tolilo y de p- u -o-tolilo, un fosfito de tri-m-, p- u o-tolilo, un fosfito de di-o-tolilo y de m- ó p-tolilo; los fosfitos de tris(2-etilhexilo), de tribencilo, de trilaurilo, de tri-n-butilo, de trietilo, de tri-neo-pentilo, de tri-i-propilo, de tris(2,4-di-t-butil-fenilo), de tris(2,4-di-terc.-butil-fenilo), de dietiltrimetil-sililo, de diisodecil-fenilo, de dimetiltrimetil-sililo, de trisododécilo, de tris(terc.-butil-dimetil-sililo), de tris(2-cloroetilo), de tris(1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propilo), de tris(nonil-fenilo), de tris(2,2,2-trifluoroetilo), de tris(trimetil-sililo), de 2,2-dimetil-trimetilen-fenilo, de trioctadécilo, de trimetilolpropano, de bencilo y dietilo, de (R)-binaftilo e isobutilo, de (R)-binaftilo y ciclopentilo, de (R)-binaftilo e isopropilo, de tris(2-tolilo), de tris(nonilfenilo) y de metilo y difenilo; (11aR)-(+)-10,11,12,13-tetrahidro-diindeno[7,1-d:1',7'-fg]-[1,3,2]dioxafosfocina-5-fenoxi, 4-etil-2,6,7-trioxa-1-fosfabiciclo[2.2.2]octano, (11bR,11'bR)-4,4'-(9,9-dimetil-9H-xanteno-4,5-diil)bis-dinafto[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxafosfepina, (11bR,11'bR)-4,4'-(oxidi-2,1-fenileno)bis-dinafto[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxafosfepina, (11bS,11'bS)-4,4'-(9,9-dimetil-9H-xanteno-4,5-diil)bis-dinafto[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxafosfepina, (11bS,11'bS)-4,4'-(oxidi-2,1-fenileno)bis-dinafto[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxafosfepina, 1,1'-bis[(11bR)- y 1,1'-bis[(11bS)-dinafto[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxafosfepin-4-il]ferroceno; fosfonito de dimetilo y de fenil, de dietilo y metilo y de dietilo y fenilo y de diisopropilo y fenilo; fosfinito de dimetilo y fenilo, de diisopropilo y fenilo, de etilo y difenilo y de metilo y difenilo.

Adicionalmente a los ligandos bidentados enumerados bajo el catalizador A se pueden emplear también los siguientes compuestos:

30 1,2-Bis(diadamantil-fosfino-metil)benceno, 1,2-bis(di-3,5-dimetil-adamantil-fosfino-metil)benceno, 1,2-bis(di-5-terc.-butil-adamantil-fosfino-metil)benceno, 1,2-bis(1-adamantil-terc.-butil-fosfino-metil)benceno, 1-(di-terc.-butil-fosfino-metil)- y 1-(diadamantil-fosfino-metil)-2-(fosfa-adamantil-fosfino-metil)benceno, 1,2-bis(di-terc.-butil-fosfino-metil)-ferroceno, 1,2-bis(diciclohexil-fosfino-metil)-ferroceno, 1,2-bis(di-isobutil-fosfino-metil)ferroceno, 1,2-bis(diciclopentil-fosfino-metil)ferroceno, 1,2-bis(dietil-fosfino-metil)-ferroceno, 1,2-bis(diisopropil-fosfino-metil)ferroceno, 1,2-bis(dimetil-fosfino-metil)ferroceno, 9,9-dimetil-4,5-bis(difenoxi-fosfino)xanteno, 9,9-dimetil-4,5-bis(di-p-metil-fenoxi-fosfino)xanteno, 9,9-dimetil-4,5-bis(di-o-metil-fenoxi-fosfino)xanteno, 9,9-dimetil-4,5-bis(di-1,3,5-trimetil-fenoxi-fosfino)xanteno, 9,9-dimetil-4,5-bis(difenoxi-fosfino)-2,7-di-terc.-butil-xanteno, 9,9-dimetil-4,5-bis(di-o-metil-fenoxi-fosfino)-2,7-di-terc.-butil-xanteno, 9,9-dimetil-4,5-bis(di-p-metil-fenoxi-fosfino)-2,7-di-terc.-butil-xanteno, 9,9-dimetil-4,5-bis(di-1,3,5-trimetil-fenoxi-fosfino)-2,7-di-terc.-butil-xanteno, 1,1'-bis(difenoxi-fosfino)ferroceno, 1,1'-bis(di-o-metil-fenoxi)ferroceno, 1,1'-bis(di-p-metil-fenoxi-fosfino)ferroceno, 1,1'-bis(di-1,3,5-trimetil-fenoxi-fosfino)ferroceno, 2,2'-bis(difenoxi-fosfino)-1,1'-binaftilo, 2,2'-bis(di-o-metil-fenoxi-fosfino)-1,1'-binaftilo, 2,2'-bis(di-p-metil-fenoxi-fosfino)-1,1'-binaftilo, 2,2'-bis(di-1,3,5-trimetil-fenoxi-fosfino)-1,1'-binaftilo, (oxidi-2,1-fenileno)bis(difenoxi-fosfino), (oxidi-2,1-fenileno)bis(di-o-metil-fenoxi-fosfino), (oxidi-2,1-fenileno)bis(di-p-metil-fenoxi-fosfino), (oxidi-2,1-fenileno)bis(di-1,3,5-trimetil-fenoxi-fosfino), 2,2'-bis(difenoxi-fosfino)-1,1'-bifenilo, 2,2'-bis(di-o-metil-fenoxi-fosfino)-1,1'-bifenilo, 2,2'-bis(di-p-metil-fenoxi-fosfino)-1,1'-bifenilo, 1,2-bis(di-(1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-2-fosfaadamantil-metil)ferroceno, 1-(terc.-butoxicarbonil)-(2S,4S)-2-[(difenil-fosfino)metil]-4-(dibenzofosfolil)pirrolidina, 1-(terc.-butoxicarbonil)-(2S,4S)-2-[(dibenzofosfolil)metil]-4-(difenilfosfino)pirrolidina, 1-(terc.-butoxicarbonil)-(2S,4S)-4-(dibenzofosfolil)-2-[(dibenzofosfolil)metil]-pirrolidina, BINAPHOS, Kellifit, Chirafit, bis-3,4-diazofosfolano; unos ligandos de bis(fosfolano), tales como bis(2,5-trans-dialquilfosfolano), bis(2,4-trans-dialquilfosfetano), 1,2-bis(fenoxi-fosfino)etano, 1,2-bis(3-metil-fenoxi-fosfino)etano, 1,2-bis(2-metil-fenoxi-fosfino)etano, 1,2-bis(1-metil-fenoxi-fosfino)etano, 1,2-bis(1,3,5-trimetil-fenoxi-fosfino)etano, 1,3-bis(fenoxi-fosfino)propano, 1,3-bis(3-metil-fenoxi-fosfino)propano, 1,3-bis(2-metil-fenoxi-fosfino)propano, 1,3-bis(1-metil-fenoxi-fosfino)propano, 1,3-bis(1,3,5-trimetil-fenoxi-fosfino)propano, 1,4-bis(fenoxi-fosfino)butano, 1,4-bis(3-metil-fenoxi-fosfino)butano, 1,4-bis(2-metil-fenoxi-fosfino)butano, 1,4-bis(1-metil-fenoxi-fosfino)butano y 1,4-bis(1,3,5-trimetil-fenoxi-fosfino)butano.

55 De manera preferida, la proporción del catalizador C, referida al ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado (III) empleado, es de 0,00001 a 20 % en moles, de manera especialmente preferida de 0,0001 a 10 % en moles.

60 De manera preferida, la reacción de hidrogenación se lleva a cabo en presencia de un promotor, prefiriéndose como promotores unos hidróxidos y alcoholatos de metales alcalinos y alcalino-térreos. Ejemplos de tales promotores son el NaOH, el KOH, el Mg(OH)<sub>2</sub>, el Ca(OH)<sub>2</sub>, el Ba(OH)<sub>2</sub> así como el metanolato de sodio o potasio, el etanolato de sodio o el butilato de sodio, prefiriéndose especialmente NaOH, KOH.

La relación de un promotor al catalizador es de manera preferida de aproximadamente 0,001:1 a 0,5:1, de manera más preferida de aproximadamente 0,01:1 a 0,2:1, de manera especialmente preferida de 0,04:1 a 0,1:1.

65

- De manera preferida, en primer lugar se añaden por lo menos una parte del promotor y luego la amina al catalizador y/o a la solución/suspensión que contiene el catalizador. De manera preferida, se añade en primer lugar por lo menos 10 % en peso, de manera preferida 20 % en peso y de manera especialmente preferida 50 % en peso del promotor.
- 5 De manera especialmente preferida, se añade 100 % en peso del promotor.
- De manera especialmente preferida, los metales de transición se emplean en su estado de valencia cero.
- 10 De manera preferida, el catalizador que actúa de un modo heterogéneo, actúa durante la reacción como una suspensión o de un modo fijado a una fase sólida.
- De manera preferida, la reacción se efectúa en el seno de un disolvente como un sistema de una sola fase en una mezcla homogénea o heterogénea y/o en la fase gaseosa.
- 15 Unos disolventes apropiados son los que se han citado más arriba en la etapa a) del procedimiento.  
De manera preferida, la reacción se efectúa en una relación molar del ácido dialquil-fosfínico al disolvente de 1:10.000 a 1:0, de manera especialmente preferida en una relación molar del ácido dialquil-fosfínico al disolvente de 1:50 a 1:1.
- 20 De manera preferida, la reacción se efectúa a unas temperaturas de 20 a 200 °C y de manera especialmente preferida de 40 a 150 °C, en particular de 60 a 100 °C.
- De manera preferida, el período de tiempo de reacción es de 0,1 a 20 horas.
- 25 De manera preferida, la reacción se lleva a cabo bajo la presión parcial del hidrógeno y/o del disolvente.
- La etapa de procedimiento del procedimiento conforme al invento se lleva a cabo de manera preferida a una presión parcial del hidrógeno de 0,1 a 100 bares, de manera especialmente preferida de 0,5 a 50 bares, en particular de 1 a 20 bares.
- 30 La etapa de procedimiento del procedimiento conforme al invento se lleva a cabo de manera preferida a una presión absoluta de 0,1 a 150 bares, de manera especialmente preferida de 0,5 a 70 bares, en particular de 1 a 30 bares.
- 35 La hidrogenación conforme al invento se puede llevar a cabo en una fase líquida, en la fase gaseosa o también en una fase hiper crítica. En este contexto, el catalizador 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 una fase gaseosa o hiper crítica, es ventajosa una disposición de lecho fijo.
- 40 Para el caso de que, en el caso de los compuestos que tienen enlaces dobles de C=X, se trate de unos enlaces dobles de C=N, se prefieren los del tipo  $R^5R^6C=NR^7$ .
- Unos compuestos preferidos del tipo  $R^5R^6C=NR^7$  son unas iminas, tales como la hexamina, la benzofenonimina, la 2,2,4,4-tetrametil-3-pentanonimina, la N-benciliden-metilamina y la N-trimetilsilil-benzaldimina.
- 45 De manera preferida el  $R^7$  se disocia a partir de los ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados, de sus ésteres o sales (III), mediante una reacción con unos ácidos inorgánicos o mediante una conversión química con hidrógeno en presencia de un catalizador C.
- 50 De manera preferida, en el caso de los metales de transición para el catalizador A se trata de unos elementos de los grupos secundarios séptimo y octavo (de acuerdo con la nomenclatura moderna un metal del grupo 7, 8, 9 o 10), tal como, por ejemplo, renio, rutenio, cobalto, rodio, iridio, níquel, paladio y platino.
- De manera preferida, como fuente de los metales de transición y de los compuestos de metales de transición se utilizan sus sales metálicas. Unas sales apropiadas son las de unos ácidos inorgánicos, 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, naftil-sulfonato, toluenosulfonato, terc.-butil-sulfonato, 2-hidroxi-propanosulfonato 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, los formiatos, acetatos, propionatos, butiratos, oxalatos, estearatos y citratos, inclusive unos ácidos carboxílicos halogenados con hasta 20 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, los trifluoroacetatos tricloroacetatos.
- 65

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 unos aniones de tetrafenilborato y de tetrafenilborato halogenado, tales como un perfluoro-fenilborato.

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

10 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.

15 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, tantalio, wolframio, renio, cobalto, iridio, níquel, paladio, platino y/u oro. En este caso, el contenido del metal de transición en la aleación empleada es de manera preferida de 45 - 99,95 % en peso.

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

25 De manera preferida, el metal de transición se utiliza soportado sobre un óxido metálico tal como, por ejemplo, óxido de aluminio, dióxido de silicio, dióxido de titanio, dióxido de zirconio, óxido de zinc, óxido de níquel, óxido de vanadio, óxido de cromo, óxido de magnesio, Celite<sup>®</sup>, tierra de diatomeas (kieselgur), sobre un carbonato de metal tal como, por ejemplo, carbonato de bario, carbonato de calcio, carbonato de estroncio, sobre un sulfato de metal tal como, por ejemplo, sulfato de bario, sulfato de calcio, sulfato de estroncio, sobre un fosfato de metal, tal como, por ejemplo, fosfato de aluminio, fosfato de vanadio, sobre un carburo de metal, tal como, por ejemplo, carburo de silicio, sobre un aluminato de metal, tal como, por ejemplo, aluminato de calcio, sobre un silicato de metal, tal como, por ejemplo, un silicato de aluminio, gredas, zeolitas, una bentonita, una montmorillonita, una hectorita, sobre silicatos funcionalizados, unos geles de sílice funcionalizados, tales como, por ejemplo, el SiliaBond<sup>®</sup>, el QuadraSil<sup>™</sup>, sobre unos polisiloxanos funcionalizados tales como, por ejemplo, el Deloxan<sup>®</sup>, sobre un nitruro de metal, sobre carbón, carbón activo, mullitas, bauxitas, antimonitas, scheelitas, perovskitas, hidrotalcitas, unos heteropolianiones, sobre celulosas funcionalizadas y no funcionalizadas, quitosano, queratina, unos heteropolianiones, sobre unos intercambiadores de iones tales como, por ejemplo, los Amberlite<sup>™</sup>, Amberjet<sup>™</sup>, Ambersep<sup>™</sup>, Dowex<sup>®</sup>, Lewatit<sup>®</sup>, ScavNet<sup>®</sup>, sobre unos polímeros funcionalizados tales como, por ejemplo, los Chelex<sup>®</sup>, QuadraPure<sup>™</sup>, Smopex<sup>®</sup>, PolyOrgs<sup>®</sup>, sobre unos fosfanos combinados con polímeros, unos óxidos de fosfanos, unos fosfinatos, unos fosfonatos, unos fosfatos, unas aminas, unas sales de amonio, unas amidas, unas tioamidadas, 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(etiliminina) y dióxido de silicio y/o unos dendrímeros.

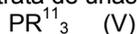
45 Unas fuentes adecuadas de sales metálicas y/o de metales de transición las constituyen de manera preferida asimismo sus compuestos complejos. Los compuestos complejos de las sales metálicas y/o de los metales de transición se componen de las sales metálicas o respectivamente de los metales de transición y de uno o varios agentes formadores de complejos. Unos adecuados 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.

50 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.

55 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<sup>®</sup>, un óxido de níquel, zinc y hierro; un 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 de paladio(II), níquel(II), platino(II) o rodio; paladio(II)-, níquel(II)-, platino(II)- o rodio-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(difenilfosfino)-butano, 1,3-bis(difenilfosfino)propano, 2-(2'-di-terc.-butilfosfino)bifenilo, acetonitrilo, benzonitrilo, etilendiamina, cloroformo, 1,2-bis(fenilsulfonil)etano, 1,3-bis(2,6-diisopropil-fenil)-imidazoliden(3-cloro-piridilo), 2'-(dimetilamino)-2-bifenililo, dinorbornil-fosfina, 2-(dimetilamino-metil)ferroceno, alilo, bis(difenilfosfino)-butano, (N-succinimidil)bis(trifenilfosfina), dimetil-fenilfosfina, metildifenil-fosfina, 1,10-fenantrolina, 1,5-ciclo-octadieno, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, 10, trifenilfosfina, tri-o-tolilfosfina, triciclohexilfosfina, tributilfosfina, trietilfosfina, 2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftilo, 1,3-bis(2,6-diisopropil-fenil)imidazol-2-ilideno, 1,3-bis(mesitil)imidazol-2-ilideno, 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno, 1,2-bis(difenilfosfino)etano, N-metil-imidazol, 2,2'-bipiridina, (biciclo[2.2.1]-hepta-2,5-dieno)-, bis(di-terc.-butil-(4-dimetilamino-fenil)fosfina), bis(terc.-butil-isocianuro), 2-metoxi-etil-éter, etilenglicol-dimetil-éter, 1,2-dimetoxi-etano, bis(1,3-diamino-2-propanol), bis(N,N-dietiletildiamina), 1,2-diamino-ciclohexano, piridina, 2,2':6',2"-terpiridina, 15, sulfuro de dietilo, etileno y amina; hexacloropadato(IV) de potasio-, sodio- y amonio, tetracloropadato(II) de potasio-, sodio- y amonio, un dímero de bromo-(tri-terc.-butilfosfino)paladio(I), un dímero de (2-metil-alil)paladio(II)cloruro, bis(dibencilidenacetona)paladio(0), tris(dibencilidenacetona)dipaladio(0), tetrakis(trifenilfosfino)paladio(0), tetrakis(triciclohexilfosfino)paladio(0), bis[1,2-bis(difenilfosfino)etano]-paladio(0), bis(3,5,3',5'-dimetoxidibencilidenacetona)paladio(0), bis(tri-terc.-butilfosfino)-paladio(0), meso-tetrafeniltetrabenzoporfina paladio, 20, tetrakis(metil-difenil-fosfino)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-ilideno(1,4-naftoquinona)-paladio(0), 1,3-bis(2,6-diisopropil-fenil)-imidazol-2-ilideno-(1,4-naftoquinona)paladio(0), y su compuesto complejo con cloroformo; un dímero de alil-níquel(II)-cloruro, amonio-níquel(II)-sulfato, bis(1,5-ciclooctadieno)-níquel(0), bis(trifenilfosfino)-dicarbonil-níquel(0), tetrakis(trifenil-fosfino)-níquel(0), tetrakis(trifenilfosfina)-níquel(0), 25, hexafluoroniquelato(IV) de potasio, tetracianoniquelato(II) de potasio, níquel(IV)-para-peryodato de potasio, tetrabromoniquelato(II) de dilítio, tetracianoniquelato(II) de potasio; cloruro, óxido y sulfuro de platino (IV), hexacloroplatinato(IV) de potasio, sodio y amonio, tetracloroplatinato(II) de potasio y amonio, 30, tetracianoplatinato(II) de potasio, trimetil(metilciclopentadienil)platino(IV), cis-diammina-tetracloroplatinato(IV), tricloro(etilen)platino(II) de potasio, hexahidroxiplatinato(IV) de sodio, tetracloroplatinato(II) de tetraaminoplatinato(II), hexacloroplatinato(IV) de tetrabutilamonio, 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 cloroplatinico, carboplatinico; un dímero de cloro-bis(etilen)rodio, hexarrodio-hexadecacarbonilo, un dímero de cloro(1,5-ciclooctadieno)rodio, un dímero de cloro(norbornadieno)-rodio 35 y un dímero de cloro(1,5-hexadieno)rodio.

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



en la que los radicales  $R^{11}$  representan, independientemente unos de otros, hidrógeno, alquilo de  $C_1-C_{20}$ , alquilarilo de  $C_6-C_{20}$ , alqueno de  $C_2-C_{20}$ , alquino de  $C_2-C_{20}$ , carboxilato de  $C_1-C_{20}$ , alcoxi de  $C_1-C_{20}$ , alquenoiloxi de  $C_2-C_{20}$ , alquinoiloxi de  $C_2-C_{20}$ , (alcoxi de  $C_2-C_{20}$ )-carbonilo, (alquil de  $C_1-C_{20}$ )-tio, (alquil de  $C_1-C_{20}$ )-sulfonilo y (alquil de  $C_1-C_{20}$ )-sulfonilo lineales, ramificados o cíclicos, sililo y/o sus derivados y/o fenilo sustituido con por lo menos un grupo  $R^{12}$  o naftilo sustituido con por lo menos un grupo  $R^{12}$ . Los  $R^{12}$  representan, independientemente unos de otros, hidrógeno, fluoro, cloro, bromo, yodo,  $NH_2$ , nitro, hidroxilo, ciano, formilo, alquilo de  $C_1-C_{20}$ , alcoxi de  $C_1-C_{20}$ , 45,  $HN$ (alquilo de  $C_1-C_{20}$ ),  $N$ (alquilo de  $C_1-C_{20}$ ),  $CO_2$ (alquilo de  $C_1-C_{20}$ ),  $CON$ (alquilo de  $C_1-C_{20}$ ),  $OCO$ (alquilo de  $C_1-C_{20}$ ),  $NHCO$ (alquilo de  $C_1-C_{20}$ ) y acilo de  $C_1-C_{20}$  lineales, ramificados o cíclicos,  $-SO_3M$ ,  $-SO_2N(R^{13})M$ ,  $-CO_2M$ ,  $-PO_3M_2$ ,  $-AsO_3M_2$ ,  $-SiO_2M$ ,  $-C(CF_3)_2OM$  ( $M = H, Li, Na$  ó  $K$ ), significando los  $R^{13}$  hidrógeno, fluoro, cloro, bromo, yodo, alquilo de  $C_1-C_{20}$ , alqueno de  $C_2-C_{20}$ , alquino de  $C_2-C_{20}$ , carboxilato de  $C_1-C_{20}$ , alcoxi de  $C_1-C_{20}$ , alquenoiloxi de  $C_1-C_{20}$ , alquinoiloxi de  $C_1-C_{20}$ , (alcoxi de  $C_2-C_{20}$ )-carbonilo, (alquil de  $C_1-C_{20}$ )-tio, (alquil de  $C_1-C_{20}$ )-sulfonilo y (alquil de  $C_1-C_{20}$ )-sulfonilo lineales, ramificados o cíclicos, sililo y/o sus derivados, arilo, aralquilo de  $C_6-C_{20}$ , alquilarilo de  $C_6-C_{20}$ , fenilo y/o bifenilo. De manera preferida, todos los grupos  $R^{11}$  son idénticos.

Unas fosfinas (V) adecuadas son, por ejemplo, las trimetil-, trietil-, tripropil-, triisopropil-, tributil-, triisobutil-, triisopentil-, trihexil-, triciclohexil-, trioctil-, tridecil-, trifenil-, difenilmetil-, fenildimetil-, tri(o-tolil)-, tri(p-tolil)-, etildifenil-, 55, diciclohexilfenil-, 2-piridildifenil-, bis(6-metil-2-piridil)-fenil-, tri-(p-clorofenil)-, tri-(p-metoxifenil)- o difenil(2-sulfonato-fenil)-fosfinas; 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, la sal de sodio de 2'-diciclohexilfosfino-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<sup>11</sup> representa, independientemente uno de otro, los radicales descritos bajo la fórmula (V). De manera preferida, todos los grupos R<sup>11</sup> son idénticos.

- 5 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.

15 Unos grupos Z preferidos son -CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-C(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(n-Pr)-CH y -CH<sub>2</sub>-CH(n-Bu)-CH<sub>2</sub>-, unos radicales 1,2-fenilo, 1,2-ciclohexilo, 1,1'- o 1,2-ferrocenilo sustituidos o sin sustituir, unos radicales 2,2'-(1,1'-bifenilo), 4,5-xanteno y/o oxi-di-2,1-fenileno.

Unos adecuados ligandos bidentados de fosfinas (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(difenil-fosfino)-etano; 1,3-bis(diciclohexil-), 1,3-bis(diisopropil-), 1,3-bis(di-terc.-butil-) y 1,3-bis(difenil-fosfino)-propano; 1,4-bis-(diisopropil-) y 1,4-bis(difenil-fosfino)butano; 1,5-bis(diciclohexil-fosfino)pentano; 1,2-bis(di-terc.-butil-), 1,2-bis(di-fenil-), 1,2-bis(di-ciclohexil-), 1,2-bis(di-ciclopentil-), 1,3-bis(di-terc.-butil-), 1,3-bis(di-fenil-), 1,3-bis(di-ciclohexil-) y 1,3-bis(di-ciclopentil-fosfino)benzeno; 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(difenilfosfina), 2,5-(diisopropilfosfolano)-benzeno, 2,3-O-isopropiliden-2,3-dihidroxi-1,4-bis(difenilfosfino)butano, 2,2'-bis(di-terc.-butilfosfino)-1,1'-bifenilo, 2,2'-bis(diciclohexilfosfino)-1,1'-bifenilo, 2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-bifenilo, 2-(di-terc.-butilfosfino)-2'-(N,N-dimetilamino)bifenilo, 2-(diciclohexilfosfino)-2'-(N,N-dimetilamino)bifenilo, 2-(difenilfosfino)-2'-(N,N-dimetilamino)-bifenilo, 2-(difenilfosfino)etilamina, 2-[2(difenilfosfino)etil]piridina; las sales de potasio, sodio y amonio de 1,2-bis(di-4-sulfonatofenilfosfino)-benzeno, (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)benzeno, meso-tetrakis(4-sulfonatofenil)porfina, meso-tetrakis(2,6-dicloro-3-sulfonatofenil)porfina, meso-tetrakis(3-sulfonato-mesitil)porfina, tetrakis(4-carboxifenil)porfina y 5,11,17,23-sulfonato-25,26,27,28-tetrahidroxicalix[4]areno.

40 Además de esto, los ligandos de las fórmulas (V) y (VI) pueden estar unidos a través de los radicales R<sup>11</sup> y/o del grupo de puenteo a un adecuado polímero o a un substrato inorgánico.

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

De manera preferida, las reacciones en las etapas a), b) y eventualmente c) del 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.

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

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

60 De manera preferida, las reacciones en las etapas a), b) y eventualmente c) del 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.

65 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, unos agitadores (con gaseo) huecos, unos mezcladores de rotor y estator, unas toberas de tipo Venturi y unas bombas mamut.

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

10 De manera preferida, se efectúa una intensa mezclado a fondo de los respectivos participantes en la reacción, etc., mediando una entrada de energía de 0,080 a 10 kW/m<sup>3</sup>, de manera preferida de 0,30 - 1,65 kW/m<sup>3</sup>.

De manera preferida, el respectivo catalizador A 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.

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

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

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

25 Las reacciones conformes al invento se pueden llevar a cabo en una fase líquida, en la fase gaseosa o en una fase hiper-crítica. 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 hiper-crítico es ventajosa una disposición en lecho fijo.

30 Unos disolventes adecuados para el procedimiento conforme al invento 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. Por lo demás, 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, el ácido butírico, etc.; individualmente o en una combinación de unos con otros.

50 Unos disolventes adecuados son también las olefinas y las fuentes de ácido fosfínico que se han empleado. 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 presión de vapor propia de la olefina y/o del disolvente.

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

60 De manera preferida, también se emplean unas olefinas funcionalizadas tales como 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 -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.

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

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

5 De manera preferida, la reacción se efectúa en una relación molar del ácido fosfínico al catalizador de 1:1 hasta 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.

10 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.

15 Conforme al invento, el catalizador, el sistema de catalizador, 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 catalizador, del metal de transición y/o del compuesto de un metal de transición mediante una extracción y/o una filtración.

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

25 El agente auxiliar 1 es de manera preferida agua y/o por lo menos un representante de la familia de los 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<sup>®</sup>, tierra de diatomeas (kieselgur); 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, por ejemplo, el aluminato de calcio; unos silicatos de metales, tales como, por ejemplo, el silicato de aluminio, unas gredas, unas zeolitas, una bentonita, una montmorillonita, una hectorita; unos silicatos funcionalizados, unos geles de sílice funcionalizados, tales como por ejemplo el SiliaBond<sup>®</sup>, el QuadraSil<sup>™</sup>; unos polisiloxanos funcionalizados tales como por ejemplo el Deloxan<sup>®</sup>; unos nitruros metálicos, carbón, carbón activo, unas mullitas, bauxitas, antimonitas, scheelitas, perovskitas e hidrotalcitas, unas celulosas funcionalizadas y no funcionalizadas, un quitosano, una queratina, unos heteropolianiones, unos intercambiadores de iones tales como por ejemplo un Amberlite<sup>™</sup>, un Amberjet<sup>™</sup>, un Ambersep<sup>™</sup>, un Dowex<sup>®</sup>, un Lewatit<sup>®</sup>, un Scavnet<sup>®</sup>; unos polímeros funcionalizados tales como por ejemplo un Chelex<sup>®</sup>, un QuadraPure<sup>™</sup>, un Smopex<sup>®</sup>, unos PolyOrgs<sup>®</sup>; 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.

45 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.

50 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.

55 En la etapa b), la relación molar de los compuestos que tienen enlaces dobles de C=X al ácido alquil-fosfonoso (II) es de desde 0,5 por 1 hasta 10 por 1, en particular de desde 1 por 1 hasta 5 por 1.

60 De manera preferida, la reacción en la etapa b) del procedimiento conforme al invento se lleva a cabo con una relación del disolvente al ácido alquil-fosfonoso (II) de desde 100 por 1 hasta 1 por 10.

65 La esterificación del ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado (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 medio de una reacción con unos alcoholes que hierven a temperaturas más altas mediando eliminación del agua formada por medio de una destilación azeotrópica o por medio de una reacción con unos epóxidos (óxidos de alquileo).

De manera preferida, los M-OH son unos alcoholes primarios, secundarios o terciarios con una longitud de las cadenas de carbono de C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>. Se prefieren especialmente el metanol, el etanol, el propanol, el isopropanol, el n-butanol, el 2-butanol, el terc.-butanol, el alcohol alílico y/o el hexanol. resultante

5 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).

10 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 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, por ejemplo el n-buten-2-ol-1, el 1,4-butenodiol y el alcohol alílico.

15 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, de manera preferida con 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-dodecoxietanol, el metil-diglicol, el etil-diglicol, el isopropil-diglicol, unos (alcohol graso)-poliglicol-éteres y unos aril-poliglicol-éteres.

20 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 del óxido de etileno o del óxido de propileno con el glicerol, el tris(hidroximetil)propano o el pentaeritritol.

25 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.

30 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.

35 Como los M-OH y M'-OH se pueden emplear también unos productos de reacción de unos óxidos de alquileo con el amoníaco, con unas aminas primarias o secundarias, con el sulfuro de hidrógeno, con unos mercaptanos, con unos oxoácidos del fósforo y con unos ácidos dicarboxílicos de C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>. Unos adecuados productos de reacción del óxido de etileno con unos 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.

40 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-etilbenceno, el (2,3-epoxi-propil)benceno, el 2,3-epoxi-1-propanol y el 3,4-epoxi-1-buteno.

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

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

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

60 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.

65 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 al ácido alquil-fosfonoso (II) o respectivamente al ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado (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 del ácido fosfínico (I) o respectivamente del ácido alquil-fosfonoso (II) o respectivamente del ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado (III) al disolvente de 1:10.000 a 1:0, de manera especialmente preferida en una relación molar del ácido fosfínico al disolvente de 1:50 a 1:1.

La funcionalidad de amino de los ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados, de sus sales y ésteres de la fórmula (III) se puede hacer reaccionar a continuación con unos ácidos inorgánicos, unos ácidos carboxílicos, unos ácidos de Lewis, unos ácidos orgánicos o unas mezclas de estos ácidos, para dar otras sales de amonio.

De manera preferida, la reacción se lleva a cabo a una temperatura de 0 a 150 °C, de manera especialmente preferida a una temperatura de 20 a 70 °C.

Unos disolventes apropiados son los que se han empleado con anterioridad en la etapa a) del procedimiento de los procedimientos 1 hasta 4.

Unos ácidos inorgánicos preferidos son, por ejemplo, el ácido clorhídrico, el ácido sulfúrico, el ácido nítrico o el ácido fosfórico, el ácido fosfónico y el ácido fosfínico.

Unos ácidos carboxílicos preferidos son, por ejemplo, el ácido fórmico, el ácido acético, el ácido propiónico, el ácido butírico, el ácido láctico, el ácido palmítico, el ácido esteárico, el ácido malónico, el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido tartárico, el ácido cítrico y el ácido ascórbico.

Unos ácidos de Lewis preferidos son unos boranos, tales como, por ejemplo, el diborano, un dialquil-borano, tal como por ejemplo el trimetil-borano, el trietil-borano, el tributil-borano, y un triaril-borano, tal como por ejemplo el trifenil-borano.

De manera especialmente preferida, en el caso de las sales de amonio se trata de unas sales de los ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con amino más arriba mencionados, y de sus sales y ésteres con ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido fosfínico, ácido acético, ácido cítrico, ácido ascórbico y trifenilborano.

El ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado o una de sus sales (III) se puede convertir químicamente a continuación en otras sales de metales.

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

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

De manera preferida, la reacción se efectúa en la etapa c) del procedimiento en un medio acuoso.

De manera preferida, en la etapa c) del procedimiento los ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados, sus ésteres y/o sales de metales alcalinos (III), que se han obtenido después de la etapa b) del procedimiento, se hacen reaccionar con unos compuestos metálicos de Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce o Fe para dar las sales de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados (III) de estos metales.

La reacción se efectúa en este caso en una relación molar del ácido / del éster / de la sal del ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado (III) al metal de 8 por 1 hasta 1 por 3 (para unos iones de metales tetravalentes o unos metales con una etapa de oxidación tetravalente estable), de 6 por 1 hasta 1 por 3 (para unos iones de metales trivalentes o unos metales con una etapa de oxidación trivalente estable), de 4 por 1 hasta 1 por 3 (para unos iones de metales divalentes o unos metales con una etapa de oxidación divalente estable) y de 3 por 1 hasta 1 por 4 (para unos iones de metales monovalentes o unos metales con una etapa de oxidación monovalente estable).

De manera preferida, el éster / la sal del ácido dialquil-fosfínico monofuncionalizado (III), que se ha obtenido en la etapa b) de los procedimientos 1 hasta 4, se transforma en el correspondiente ácido dialquil-fosfínico, y en la etapa c) del procedimiento, éste se hace reaccionar con unos compuestos metálicos de Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce o Fe para dar las sales de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados (III) de estos metales.

De manera preferida, el ácido / el éster de ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado (III), que se ha obtenido en la etapa b) de los procedimientos 1 hasta 4, se transforma en una sal de un metal alcalino de un ácido dialquil-fosfínico, y en la etapa c) del procedimiento ésta se hace reaccionar con unos compuestos metálicos de Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce o Fe para dar las sales de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados (III) de estos metales.

De manera preferida, en el caso de los compuestos metálicos de Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce o Fe para la etapa c) del 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, sulfatos hidratos, hidroxosulfatos hidratos, hidroxosulfatos hidratos mixtos, oxisulfatos, acetatos, nitratos, fluoruros, fluoruros hidratos, cloruros, cloruros hidratos, oxiclорuros, bromuros, yoduros, yoduros hidratos, derivados de ácidos carboxílicos y/o alcóxicos de estos metales.

De manera preferida, en el caso de los compuestos metálicos se trata de cloruro de aluminio, hidróxido de aluminio, nitrato de aluminio, sulfato de aluminio, sulfato de titanilo, nitrato de zinc, óxido de zinc, hidróxido de zinc y/o sulfato de zinc.

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

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

Asimismo, se adecuan el zinc metálico elemental, así como unas sales de zinc tales como p.ej. unos halógenos de zinc (el fluoruro de zinc, los cloruros de zinc, el bromuro de zinc o el yoduro de zinc).

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

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

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

Unos compuestos metálicos apropiados son unas sales de un elemento del primer grupo principal, de manera preferida un hidróxido de metal alcalino, un óxido-hidróxido de metal alcalino, un hidróxido-carbonato de metal alcalino, un alcoholato de metal alcalino, de manera especialmente preferida el hidróxido de litio, el hidróxido de sodio, el hidróxido de potasio, el metilato de sodio, el etilato de sodio, el n-propilato de sodio, el i-propilato de sodio, el n-butilato de sodio, el i-butilato de sodio, el terc.-butilato de sodio, el amilato de sodio y/o el glicolato de sodio.

Unos compuestos metálicos apropiados son unas sales de un elemento del segundo grupo principal y del segundo grupo secundario, de manera preferida un hidróxido de metal alcalino-térreo, un óxido-hidróxido de metal alcalino-térreo, un hidróxido-carbonato de metal alcalino-térreo, de manera especialmente preferida un hidróxido de magnesio (Magnifin<sup>®</sup> H5, Albermarle), unas hidrotalcitas ( $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot nH_2O$ ), una dihidrotalcita, un carbonato de magnesio o unos carbonatos de magnesio y calcio, y el hidróxido de calcio.

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

También se adecuan el estaño metálico así como unas sales de estaño (los cloruros de estaño(II) y/o (IV)); unos óxidos de estaño y unos alcóxicos de estaño, tales como p.ej. el terc.-butóxido de estaño(IV).

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

En el caso de los compuestos de zirconio se prefieren el zirconio metálico así como unas sales de zirconio tales como el cloruro y el sulfato de zirconio, el acetato de zirconilo y el cloruro de zirconilo. Por lo demás se prefieren unos óxidos de zirconio así como el terc.-butóxido de zirconio(IV).

- La reacción en la etapa c) del procedimiento se efectúa en el caso de un contenido de materiales sólidos de las sales de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados de 0,1 a 70 % en peso, de manera preferida de 5 a 40 % en peso.
- 5 De manera preferida, la reacción en la etapa c) del procedimiento se efectúa a una temperatura de 20 a 250 °C, de manera preferida a una temperatura de 80 a 120 °C.
- 10 De manera preferida, la reacción en la etapa c) del procedimiento se efectúa a una presión comprendida entre 0,01 y 1.000 bares, de manera preferida de 0,1 a 100 bares.
- De manera preferida, la reacción en la etapa c) del procedimiento se efectúa durante un período de tiempo de reacción de  $1 \cdot 10^{-7}$  a 1.000 h.
- 15 De manera preferida, la sal de ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado (III), que se ha separado desde la mezcla de reacción mediante filtración y/o centrifugación, se seca después de la etapa c) del procedimiento.
- De manera preferida, la mezcla de productos, que se ha obtenido después de la etapa b) del procedimiento, se hace reaccionar con los compuestos metálicos sin ninguna purificación adicional.
- 20 Unos disolventes preferidos son los disolventes que se han mencionado en la etapa a) del procedimiento.
- Es preferida la reacción en las etapas b) y /o c) del procedimiento en el sistema de disolventes que se ha dado en la etapa a) del procedimiento.
- 25 Es preferida la reacción en la etapa c) del 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, se elabora la mezcla de productos, que se ha obtenido después de las etapas a) y /o b) del procedimiento.
- En otra forma de realización del procedimiento, se elabora la mezcla de productos, que se ha obtenido después de la etapa b) del procedimiento y, después de esto, los ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados y/o sus sales o ésteres (III), que se han obtenido después de la etapa b) del procedimiento, se hacen reaccionar en la etapa c) del procedimiento con los compuestos metálicos.
- 35 De manera preferida, se elabora la mezcla de productos, que se ha obtenido después de la etapa b) del procedimiento, aislando los ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados y/o sus sales o ésteres (III) por eliminación del sistema de disolventes, p.ej. mediante una concentración por evaporación.
- 40 De manera preferida, la sal de un ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado (III) de los metales Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce o Fe tiene facultativamente una humedad residual de 0,01 a 10 % en peso, de manera preferida de 0,1 a 1 % en peso, un tamaño medio de partículas de 0,1 a 2.000  $\mu\text{m}$ , de manera preferida de 10 a 500  $\mu\text{m}$ , 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.
- 45 De manera especialmente preferida, los cuerpos moldeados, las películas, los hilos y las fibras contienen de 5 a 30 % en peso de los ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados (de sus ésteres / y de sus sales, que se han preparado de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 15, de 5 a 80 % en peso de un polímero o de unas mezclas de polímeros de este tipo, de 5 a 40 % en peso de unos aditivos y de 5 a 40 % en peso de un material de carga, siendo siempre de 100 % en peso la suma de los componentes.
- 50 De manera preferida, en el caso de los aditivos se trata de 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 de siembra, 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 reblandecedores y/o unos agentes de plastificación.
- 55 De manera preferida, en el caso de los aditivos se trata de 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 de siembra, 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 reblandecedores y/o unos agentes de plastificación.
- 60 Se prefiere un agente ignífugante, que contiene de 0,1 a 90 % en peso de los ésteres de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados, pobres en halógenos, y de 0,1 a 50 % en peso de otros aditivos, de manera especialmente preferida de unos dioles.
- 65

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 con el 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 ignifugantes, en particular unas sales de ácidos dialquil-fosfínicos.

En particular, el invento se refiere a la utilización de los ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados conformes al invento, y de sus ésteres y sales (III) como agentes ignifugantes o respectivamente como una etapa intermedia para la preparación de agentes ignifugantes para unos polímeros termoplásticos tales como un poliéster, un poliestireno o una poliamida, y para unos polímeros termoestables tales como unas resinas de poliésteres insaturados, unas resinas epoxídicas, unos poliuretanos o unos acrilatos.

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

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

Unos poliésteres lineales sintéticos con una ignifugación permanente, se componen de unos componentes de ácidos dicarboxílicos, de unos componentes dioles de C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> de los ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados conformes al invento y de sus ésteres y de los ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados y de sus ésteres preparados de acuerdo con el procedimiento conforme al invento como unos miembros de cadenas que contienen fósforo. Los ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados y sus ésteres conformes al invento son una parte de las cadenas de polímeros. Los miembros de las cadenas que contienen fósforo, constituyen 2 - 20 % del componente de ácido dicarboxílico del poliéster. De manera preferida, el contenido resultante de fósforo en el poliéster es de 0,1 - 5, de manera especialmente preferida de 0,5 - 3 %.

De manera preferida, el ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado monomérico, y uno de sus ésteres, se ha de añadir a unos componentes ácidos dicarboxílicos, unos componentes dioles de C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> y luego se ha de esterificar/transesterificar y policondensar.

De manera preferida, para la preparación de la masa de moldeo ignifugada partiendo de un ácido dicarboxílico libre y de unos dioles se esterifica en primer lugar directamente y luego se policondensa para dar un material precondensado no ignifugado.

De manera preferida, partiendo de unos ésteres de ácidos dicarboxílicos, en particular de unos ésteres dimetilicos, en primer lugar se transesterifica y luego, mediando utilización de los catalizadores usuales para ello, se policondensa para dar un material precondensado no ignifugado.

De manera preferida, entonces se añade el ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado monomérico, o su éster (III), y se completa la polimerización. El ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado monomérico o su éster, se incorpora entonces en la cadena polimérica, de manera preferida estadísticamente, entre las unidades de ácidos dicarboxílicos y de diglicoles.

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

De manera preferida, la relación de los ésteres de ácidos dicarboxílicos a los componentes diólicos, empleada para la esterificación y/o la transesterificación, es de 1:1 hasta 1:3 mol/mol.

Unos ácidos dicarboxílicos preferidos son unos ácidos aromáticos tales como el ácido tereftálico, el ácido isoftálico, el ácido 5-sulfo-isoftálico, el ácido difenil-para-dicarboxílico y el ácido para-fenilen-diacético.

Se prefieren además unos ácidos naftaleno-dicarboxílicos tales como el ácido 1,3-naftaleno-dicarboxílico, el ácido 1,4-naftaleno-dicarboxílico, el ácido 1,5-naftaleno-dicarboxílico, el ácido 2,6-naftaleno-dicarboxílico, el ácido 2,7-naftaleno-dicarboxílico; unos ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados tales como los ácidos oxálicos, el ácido malónico, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido pimélico, el ácido subérico, el ácido azelaico, el ácido sebáico, el ácido decano-dicarboxílico, el ácido dodecano-dicarboxílico, el ácido tetradecano-dicarboxílico, el ácido hexadecano-dicarboxílico, el ácido 1,3-ciclobutano-dicarboxílico, el ácido 1,3-ciclopentano-dicarboxílico, el ácido 1,2-ciclohexano-dicarboxílico, el ácido 1,3-ciclohexano-dicarboxílico, el ácido 1,4-ciclohexano-

dicarboxílico y el ácido 2,5-norbornano-dicarboxílico; unos ácidos dicarboxílicos alifáticos insaturados tales como el ácido fumárico, el ácido maleico y el ácido itacónico.

5 Unos alquilen-glicoles preferidos son el etilenglicol, el 1,3-propanodiol, el 1,4-butanodiol y unos homólogos de orden superior, el di(etilenglicol), el tri(etilenglicol), el neopentil-glicol, el 1,2-ciclohexanodiol, el 1,3-ciclohexanodiol, el 1,4-ciclohexanodiol, el 1,2-ciclohexano-dimetanol, el 1,3-ciclohexano-dimetanol, el 1,4-ciclohexano-dimetanol, el 1,4-ciclohexano-dietanol, el 1,10-decametilenglicol, el 1,12-dodecanodiol, un poli(etilenglicol), un poli(trimetilenglicol) y un poli(tetrametilenglicol); unos glicoles aromáticos tales como la hidroquinona, el 4,4'-dihidroxibisfenol, el 1,4-bis(hidroxi-etoxi)benzeno, la 1,4-bis(hidroxi-etoxifenil)sulfona, el bis(p-hidroxifenil)éter, la bis(p-hidroxifenil)sulfona, el bis(p-hidroxifenil)metano, el 1,2-bis(p-hidroxifenil)etano, el bisfenol A, el bisfenol C y el 2,5-naftalenodiol.

15 Por lo demás se prefieren unos poliésteres que están constituidos sobre la base de unos ácidos hidroxicarboxílicos, tales como el ácido láctico, el ácido cítrico, el ácido tartárico, el ácido hidroxiacético, el ácido 3-hidroxibutírico, el ácido p-hidroxibenzoico, el ácido p-(2-hidroxietoxi)benzoico y el ácido 4-hidroxiciclohexano-carboxílico.

De manera preferida, la esterificación y/o la transesterificación tiene(n) lugar, en el caso de la preparación de los poliésteres, a unas temperaturas de 100 - 300 °C, de manera especialmente preferida a 180 - 240 °C.

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

25 Se prefiere por lo demás condensar los ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados o sus ésteres (III) en primer lugar para dar un oligómero con la fórmula  $X-O-(P(=O)R-CH_2-O)_n-H$  con R = alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, alquilarilo de C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, aralquilo de C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, arilo de C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> y X = alquilo, hidroxialquilo, alquil-arilo, H así como n = de 2,0 a 100.

Otra forma de realización es una composición que contiene un monómero en 10 - 75 % en moles, un dímero en 10 - 75 % en moles y un trímero en 0 a 35 % en moles.

30 De manera preferida, el oligómero se ha de añadir a los componentes de ácidos dicarboxílicos, a los componentes diólicos de C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> y luego se ha de esterificar/transesterificar y policondensar. Entonces se prefieren unas concentraciones de P de 0,1 a 5 % en peso.

35 De manera preferida, este oligómero se ha de mezclar entonces con un material precondensado y completar la policondensación. Entonces se prefieren unas concentraciones de P de 0,1 a 5 % en peso.

40 Además se prefiere mezclar un ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado, monomérico, o uno de sus ésteres (III), o un oligómero, para dar un poliéster completamente condensado en unas condiciones de condensación (con 0,01 a 1.000 mbar, a 140 - 350 °C, durante 0,5 - 3 h). Entonces se prefieren unas concentraciones de P de 0,1 a 5 % en peso.

45 Por lo demás se prefiere condensar un ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado, monomérico u oligomérico, o uno de sus ésteres (III) con un prepolímero para dar una tanda patrón / un concentrado. Entonces se prefieren unas concentraciones de P de 0,1 a 25 % en peso, de manera especialmente preferida de 1 a 10 % en peso.

De manera preferida, la tanda patrón se mezcla en unas condiciones de extrusión con un polímero no ignifugado. Unos polímeros preferidos son un poli(tereftalato de etileno), un poli(tereftalato de trimetileno) y un poli(tereftalato de butileno), y unas poliamidas.

50 En el caso de la utilización de las tandas patrón es ventajoso el hecho de que, al realizar la adición de unas cantidades aumentadas del ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado, de sus ésteres o sales (III), no se establece ninguna fluctuación en la viscosidad en estado fundido de la masa de moldeo polimérica ignifugada, tal como la que puede aparecer al realizar la adición de otros agentes ignifugantes al material precondensado. Como consecuencia de unas fluctuaciones en la viscosidad en estado fundido, la viscosidad en estado fundido se puede regular difícilmente.

Las masas de moldeo ignifugadas de poliésteres, que se han preparado conforme al invento, se emplean de manera preferida en unos cuerpos moldeados de poliésteres ignifugados.

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

65 De manera preferida, el resultante contenido de fósforo en los hilos y las fibras, que se han producido a partir de unos poliésteres ignifugados, es de 0,1 - 18, de manera preferida de 0,5 - 15, y en el caso de las láminas, él es de 0,2 - 15, de manera preferida de 0,9 - 12 % en peso.

Se prefiere una masa de moldeo polimérica ignifugada en la que el producto de policondensación contiene por lo menos un ácido alquil-dicarboxílico, por lo menos una diamina y un ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado. La poliamida ignifugada de esta manera contiene de 0,1 a 1 % de fósforo. El ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado o uno de sus ésteres (III) se añade de manera preferida a las sales de monómeros en unas condiciones de condensación y se introduce por condensación en el polímero. Él está incorporado entonces estadísticamente en la secuencia de monómeros del ácido alquil-dicarboxílico y de la diamina.

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

De manera preferida, en el caso de los poliestirenos apropiados se trata de unos copolímeros del estireno o del alfa-metil-estireno con unos dienos o unos derivados acrílicos tales como p.ej. unos copolímeros de estireno y butadieno, de estireno y acrilonitrilo, de estireno y un metacrilato de alquilo, de estireno, butadieno y un acrilato o metacrilato de alquilo, de estireno y anhídrido de ácido maleico, de estireno, acrilonitrilo y acrilato de metilo; 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 poliacrilato, 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.

De manera preferida, en el caso de los poliestirenos apropiados se trata también de unos copolímeros por injerto del estireno o del 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.

De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de 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, etc. Tales poliamidas son conocidas p.ej. bajo los nombres comerciales Nylon<sup>®</sup>, de la entidad DuPont, Ultramid<sup>®</sup>, de la entidad BASF, Akulon<sup>®</sup> K122, de la entidad DSM, Zytel<sup>®</sup> 7301, de la entidad DuPont; Durethan<sup>®</sup> B 29, de la entidad Bayer y Grillamid<sup>®</sup>, de la entidad Ems Chemie.

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

Los ácidos / los ésteres / y las sales de ácidos dialquil-fosfínicos monofuncionalizados, que se han preparado de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 15, se usan de manera preferida en unas masas de moldeo, que se pueden emplear ulteriormente para la producción de cuerpos moldeados poliméricos.

De manera especialmente preferida, la masa de moldeo ignifugada contiene de 5 a 30 % en peso de unos ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados, de sus sales o ésteres, que se habían preparado de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 15, de 5 a 80 % en peso de un polímero o de unas mezclas de polímeros de este tipo, de 5 a 40 % en peso de unos aditivos y de 5 a 40 % en peso de un material de carga, siendo siempre de 100 % en peso la suma de los componentes.

El invento se refiere también a unos agentes ignifugantes, que contienen los ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados, sus sales o ésteres, que se habían preparado de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 15.

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

5 En particular, el invento se refiere a la utilización de las sales de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados que se han preparado conforme al invento como agentes ignifugantes para unos polímeros termoplásticos o como una etapa intermedia para la preparación de unos agentes ignifugantes para un poliéster, un poliestireno o una poliamida y para unos polímeros termoestables tales como unas resinas de poliésteres, unas resinas epoxídicas, unos poliuretanos o unos acrilatos.

10 El invento se ilustra mediante los siguientes Ejemplos.

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

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

20 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 en cuanto a su ininflamabilidad (ignifugación) con ayuda del ensayo UL 94 (de Underwriter Laboratories).

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

30 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, ninguna incandescencia posterior de las muestras que dure más de 30 segundos después del final del flameado

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

40 V-2: inflamación de la guata de algodón por 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.

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

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

#### Ejemplo 1

55 A la temperatura ambiente, en un matraz de tres bocas provisto de un agitador y un refrigerante intensivo se disponen previamente 295 g de agua y se "desgasifican" mediante agitación y haciendo pasar nitrógeno a su través durante 10 minutos. Luego, se añaden 0,3 mg de sulfato de paladio(II) y 3,6 mg de la sal de trisodio de tris(3-sulfonil)fosfina y se agita posteriormente durante 15 minutos. Mediando agitación se efectúa la adición de 103,4 g del ácido fosfínico en 103,4 g de agua. La solución de reacción se transfiere a un reactor de Büchi con una capacidad de 2 l y mediando agitación y bajo presión se carga con 2,5 bares de etileno, y la mezcla de reacción se calienta a 80 °C. Después de una absorción de 44 g de etileno, se enfría a la temperatura ambiente y se deja salir el etileno libre mediando combustión. La mezcla de reacción se libera del disolvente en el evaporador rotatorio a como máximo 60 °C. El residuo se mezcla con 160 g de agua VE y se agita durante 1 hora a la temperatura ambiente bajo una atmósfera de nitrógeno. El residuo resultante se filtra y el material filtrado se extrae con 100 ml de tolueno. La fase acuosa se libera del disolvente en el evaporador rotatorio. Se obtienen 147,2 g del ácido etil-fosfonoso (96,3 % del valor teórico). Éste se emplea con 147 g de agua desmineralizada y 47,6 g de paraformaldehído (al 95 %) en un

autoclave de laboratorio de la entidad Berghoff. Después de haber agitado durante seis horas a 150 °C, el producto bruto se concentra por evaporación preliminar en el Rotavapor y se obtienen 189,5 g del ácido etil-hidroximetil-fosfínico (91,8 % determinado por 31P-RMN). Esto corresponde a un rendimiento de 93 %.

5 Ejemplo 2

14,6 g del ácido etil-fosfonoso (preparado tal como en el Ejemplo 1) se mezclan con 21,2 g de agua, 207,3 g de etanol y 35,0 g de benzaldehído y se calientan durante 6 h a 110 °C en un matraz de múltiples bocas con un agitador de KPG (acrónimo de Kalibriertes Präzissions Glas = vidrio de precisión calibrado) colocado encima, un termómetro y un refrigerante de reflujo. En la solución de reacción se determinan por espectroscopía de 31P-RMN

10 65 % en moles del ácido etil-hidroximetil-fenil-fosfínico.

Ejemplo 3

15 48,8 g del ácido etil-fosfonoso (preparado tal como en el Ejemplo 1) se mezclan con 43 g de agua y 26,4 g de paraldehído y se calientan en un autoclave de laboratorio de la entidad Berghoff durante 12 h a 150 °C. En la solución de reacción se determinan por espectroscopía de 31P-RMN 77 % en moles del ácido etil-hidroxietil-fenil-fosfínico.

Ejemplo 4

20 Tal como en el Ejemplo 1, en un autoclave de laboratorio de la entidad Berghoff se emplean 100,1 g del ácido etil-fosfonoso (96,3 %) (preparado tal como en el Ejemplo 1), 100,1 g de agua desmineralizada y 34,0 g de paraformaldehído (al 95 %). Después de haber agitado durante seis horas a 170 °C, el producto en bruto se concentra por evaporación en el Rotavapor y después de esto se hace reaccionar con 88,7 g de óxido de etileno en un matraz de tres bocas provisto de un agitador de KPG colocado encima, un refrigerante de reflujo y un tubo para la introducción de gas. Se obtienen 229,5 g del éster glicólico con un contenido de P de 14,9 % y una señal de 31P-RMN a aproximadamente 59 ppm. El contenido de glicol libre es de 4 %.

25

Ejemplo 5

30 En un matraz de tres bocas con un agitador de KPG colocado encima, un refrigerante de reflujo y un embudo de goteo se disponen previamente 44,0 g de paraformaldehído (al 95 %), 105,5 g de agua desmineralizada y 233,4 g de hidrocloreuro de dietil-amina y se añaden 100,1 g del ácido etil-fosfonoso (al 96,3 %) (preparado tal como en el Ejemplo 1) durante 6 h a 110 °C mediando agitación. El valor del pH de la solución de reacción se ajusta a por debajo de 1 con 8 g de un ácido clorhídrico al 37 %. Se hierve a reflujo durante una hora y después de esto se obtiene una solución del ácido etil-dietil-aminometil-fosfínico.

35 Ejemplo 6

En un matraz de tres bocas con una capacidad de 4 l provisto de un agitador de KPG, un refrigerante de reflujo y un embudo de goteo se disponen previamente 1.094 g de agua desmineralizada, 502,1 g del ácido etil-dietil-aminometil-fosfínico (preparado tal como el Ejemplo 5) y se calienta a 90 °C. En el transcurso de 2 h se añaden gota a gota mediando agitación 224 g de una solución acuosa de sulfato de aluminio (con 4,3 % de Al). El material sólido que ha precipitado se separa por filtración y se lava con 1.000 g de agua desmineralizada, y después de esto se seca a 130 °C. Se obtienen 182 g del tris(bisdietil-aminometil-fosfinato) de aluminio que corresponden a un rendimiento de 91 %.

40

Ejemplo 7

45 En un matraz de tres bocas con una capacidad de 1 l provisto de un refrigerante de reflujo colocado encima, un refrigerante de KPG y un embudo de goteo se añaden bajo nitrógeno 48,8 g del ácido etil-fosfonoso (al 96,3 %) (preparado de acuerdo con el Ejemplo 1) y 22,0 g de paraldehído (un trímero de acetaldehído) en 125 g de agua y se calienta a reflujo. Luego se añade gota a gota una solución de 109,9 g del hidrocloreuro de difenil-metil-amina en 250 g de agua desmineralizada. Se agita posteriormente durante 2 h, se enfría, el material sólido se separa por filtración, se lava con acetona y se seca. Rendimiento: 132 g del ácido difenil-metil-amino-fosfínico (87 % del valor teórico).

50

Ejemplo 8

55 132 g del ácido difenil-metil-amino-fosfínico (preparado de acuerdo con el Ejemplo 7) se mezclan con 715 g del ácido sulfúrico al 20 % y se hierve a reflujo durante 2 h. Luego se concentra por evaporación hasta sequedad, se lava dos veces con 100 g del di-isopropil-éter y se concentra por evaporación una vez más. Se recoge con etanol y se mezcla con el óxido de propileno. El material sólido que ha precipitado se separa por filtración, se lava con etanol y se seca. Se obtienen 56 g del ácido (1-amino-1-metil)-metil-etil-fosfínico en un rendimiento de 87 %.

60 Ejemplo 9

En un matraz de tres bocas con una capacidad de 1 l provisto de un refrigerante de reflujo colocado encima, un refrigerante de KPG y un embudo de goteo se añade bajo nitrógeno una solución de 49,3 g del ácido etil-fosfonoso (al 96,3 %) (preparado de acuerdo con el Ejemplo 1) en 125 g de agua a una solución que hierve a reflujo de 91,6 g de la difenil-metil-amina, 22,0 g del paraldehído (un trímero de acetaldehído) y 25 g de un ácido sulfúrico al 98 % en 250 g de agua desmineralizada. Se agita posteriormente durante 2 h, se enfría, el material sólido se separa por

65

filtración, se lava con acetona y se seca. En un rendimiento de 82 %, se obtienen 125 g del ácido difenil-metil-amino-fosfínico.

Ejemplo 10

5 405,5 g del ácido etil-hidroxi-metil-fosfínico (preparado de acuerdo con el Ejemplo 1) se mezclan con 1.115 g de butanol y el agua de condensación se elimina hirviendo a reflujo a la presión normal con un separador de agua. Después de haberse terminado la esterificación, el butanol se separa en vacío y el residuo se destila en vacío a través de una columna de Vigreux. Se obtienen 392 g del éster n-butílico del ácido etil-hidroxi-metil-fosfínico en un rendimiento de 79 %.

10

Ejemplo 11

Tal como en el Ejemplo 1, en la primera etapa se prepara el ácido etil-fosfonoso. Mediante adición de butanol se prepara a partir de éste el éster n-butílico del ácido etil-fosfonoso análogamente al Ejemplo 10. En una segunda etapa se disponen previamente, mediando agitación y refrigeración a como máximo 60 °C, 37,5 g del éster n-butílico del ácido etil-fosfonoso y 10,8 g de acetato de vinilo, y se añade una solución de 0,6 g de butóxido de sodio en 20 g de butanol. La solución de reacción se destila en un vacío (de 0,5 mm de Hg) y se obtienen 23 g del éster n-butílico del ácido etil-(2-hidroxi-etil-acetato)-fosfínico (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-P(O)(O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)-CH(O-COCH<sub>3</sub>)-CH<sub>3</sub>). Éste se hace reaccionar con 9,9 g de ácido sulfúrico concentrado y 6,7 g de agua desmineralizada en 100 g de metanol y se obtienen 17,2 g del éster n-butílico del ácido etil-(1-hidroxi-etil)fosfínico.

15

20

Ejemplo 12

1.000 g del tereftalato de dimetilo y 800 g del etilenglicol se calientan hasta 220 °C en un autoclave en común con 230 mg del acetato de manganeso tetrahidrato (II) y el metanol resultante se separa por destilación. Luego se añaden 72 g de un éster glicólico obtenido de acuerdo con el Ejemplo 4 así como 400 mg del trióxido de antimonio y 400 mg del ácido fosfórico y se calienta en primer lugar con una presión de 1 Torr a 250 °C, y luego, con una presión de 0,2 Torr a 275 °C. Se obtiene una masa de moldeo ignifugada de un poliéster con un contenido de P de aprox. 1 %, que tiene una clasificación de V-0.

25

Ejemplo 13

30 El éster del Ejemplo 10 se mezcla en un reactor con sistema de agitación de envoltura doble con una capacidad de 1 l con 3 g del laurato de dibutil-estaño (como catalizador) y se calienta a 180 °C. En el transcurso de 14 h se disminuye la presión hasta 1 mm de Hg. El producto obtenido (231 g) es un homooligómero interno, que ha resultado mediando salida de butanol, del ácido etil-hidroximetil-fosfínico y posee un contenido de P de 29,2 g (29,2 % del valor teórico). En un autoclave con una capacidad de 1 l se funden durante 0,5 h 200 g del homooligómero así obtenido con 450 g de pedazos de PET (Polyclear 1101, de la entidad KoSa) a 290 °C y 100 mm de Hg mediando agitación. Después de esto, se enfría. El polímero ignifugado que se ha obtenido posee un contenido de P de 9 %, se elabora para dar unos cuerpos de probeta de UL y muestra una clasificación de V-0.

35

Ejemplo 14

40 En un aparato formulador de doble árbol se formulan 8.960 g de un granulado de PBT no ignifugado con 1.040 g de un oligómero de acuerdo con el Ejemplo 13 a 275 °C para dar un granulado de PBT ignifugado. El granulado tenía un contenido de P de 3,0 % y muestra una clasificación de V-0.

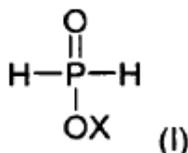
Ej.	R-P(=O) (OX)-H	Disolvente		Compuesto de C=X		Componente 2		Producto
	[g]	Tipo	[g]	Tipo	[g]	Tipo	[g]	
1	147,2	Agua	147,2	Formaldehído	47,6	-	-	189,5
2	14,6	Agua/etanol	21,2/207,3	Benzaldehído	35,0	-	-	-
3	48,8	Agua	43,0	Acetaldehído	26,4	-	-	-
4	100,1	Agua	100,1	Formaldehído	34,0	Óxido de etileno	88,7	229,5
5	100,1	Agua	105,5	Formaldehído	44,0	Dietil-amina	233,4	-
7	48,8	Agua	375,0	Acetaldehído	22,0	Difenil-metil-amina	91,6	132,0
9	48,8	Agua	375,0	Acetaldehído	22,0	Difenil-metil-amina	91,6	125,0
11	37,5	Butanol	20,0	Acetato de vinilo	10,8	-	-	23,0

45

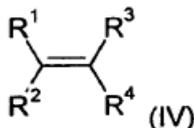
## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de unos ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados, de sus ésteres y sales, caracterizado por que

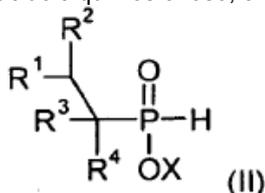
5 a) una fuente de ácido fosfínico (I)



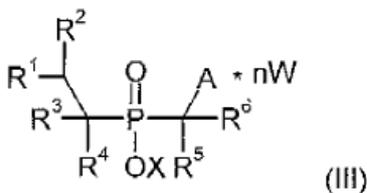
se hace reaccionar con unas olefinas (IV)



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



10 b) el ácido alquil-fosfonoso o una/o de sus sales o ésteres (II), resultante de esta manera, se hace reaccionar con unos compuestos que contienen enlaces dobles de C=C, C=O o C=N, para dar unos compuestos (III) del tipo



15 siendo los  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$  iguales o diferentes y significando independientemente unos de otros H, alquilo de  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ , arilo de  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{18}$ , aralquilo de  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{18}$ , alquil-arilo de  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{18}$ , y significando X H, Ca, Mg, Al, Zn, Ti, Fe, Ce, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo, fenilo, etilenglicol, propilglicol, butilglicol, pentilglicol, hexilglicol, alilo y/o glicerol, y significando A OH,  $\text{NH}_2$  u O-CO- $\text{R}^8$ , y teniendo  $\text{R}^8$  el mismo significado que  $\text{R}^1$  hasta  $\text{R}^6$ , y significando W ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido fosfínico, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido láctico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido malónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido ascórbico, trimetil-borano, trietil-borano, tributil-borano o trifenil-borano, representando n un número entero o fraccionario de 0 a 4, y tratándose, en el caso del catalizador A, de unos metales de transición y/o de unos compuestos de metales de transición y/o de unos sistemas de catalizadores, que se componen de un metal de transición y/o de un compuesto de un metal de transición y de por lo menos un ligando, y transcurriendo el procedimiento en la etapa b) sin el empleo de un catalizador, o por que a partir de unos compuestos de la fórmula (III), cuando A significa O-CO- $\text{R}^8$ , en presencia de un catalizador B se disocia la agrupación  $\text{R}^8\text{CO}_2\text{Y}$ , tratándose, en el caso del catalizador B, exclusivamente de litio, hidruro de litio, hidruro de litio y aluminio, metil-litio, butil-litio, terc.-butil-litio, diisopropilamiduro de litio, sodio, hidruro de sodio, borohidruro de sodio, hidróxido de sodio, metanolato de sodio o butilato de sodio, hidróxido de potasio, metanolato de potasio, etanolato de potasio o butilato de potasio.

20  
25  
30 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado, que se ha obtenido después de la etapa b), o su sal o su éster (III) 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 una base nitrogenada protonada para dar las correspondientes sales de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados (III) de estos metales y/o un compuesto nitrogenado.

35  
40 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el ácido alquil-fosfonoso que se ha obtenido después de la etapa a), o su sal o su éster (II) y/o el ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado, que se ha obtenido después de la etapa b), o su sal o su éster (III), y/o la solución de reacción 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 dialquil-fosfínico mono-funcionalizado (III), resultante(s) en cada caso, se somete(n) a las ulteriores etapas de reacción b) o c).

4. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado por que los R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>8</sup> son iguales o diferentes y significan, independientemente unos de otros, H, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo y/o fenilo.
- 5 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 y/o rutenio.
- 10 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 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, 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 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>.
- 15 7. Preparación de unos ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados, 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 agentes aglutinantes, como agentes reticulantes o respectivamente como agentes aceleradores en el caso del endurecimiento de resinas epoxídicas, poliuretanos y resinas de poliésteres insaturados, como agentes estabilizadores de polímeros, como agentes fitoprotectores, como agentes secuestrantes, como un aditivo para aceites minerales, como agentes protectores contra la corrosión, en unos usos como agentes de lavado y limpieza, y en unos usos en la electrónica, como un catalizador para la polimerización de poliésteres, como un agente ignifugante copolicondensable para fibras de poliésteres y poliamidas, como una tanda patrón de poliésteres, como un agente estabilizador frente al calor, como un agente estabilizador frente al calor para polímeros, para el tratamiento previo de fibras y para la modificación superficial de fibras.
- 20 25 8. Preparación de unos ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados, de sus sales y ésteres, de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 6, y una subsiguiente utilización de estos productos como agentes ignifugantes, en particular como agentes ignifugantes para barnices transparentes y revestimientos intumescentes, como agentes ignifugantes para madera y otros productos que contienen celulosas, como agentes ignifugantes reactivos y/o no reactivos para polímeros, para la producción de unas masas de moldeo poliméricas ignifugadas, para la producción de unos cuerpos moldeados poliméricos ignifugados y/o para el apresto ignifugante de unos tejidos puros y mixtos de poliésteres y de celulosas mediante impregnación.
- 30