

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 594 652**

51 Int. Cl.:

C07F 9/30 (2006.01)

C07F 9/50 (2006.01)

C01G 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.06.2007 PCT/CA2007/001043**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.12.2007 WO07143832**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.06.2007 E 07719959 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.07.2016 EP 2029613**

54 Título: **Novedosos ácidos fosfínicos y sus derivados de azufre y métodos para su preparación**

30 Prioridad:

14.06.2006 CA 2550557

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

21.12.2016

73 Titular/es:

**CYTEC CANADA INC. (100.0%)
9061 GARNER ROAD
NIAGARA FALLS, ONTARIO L2E 6T, CA**

72 Inventor/es:

**ZHOU, YUEHUI;
DYCK, JEFFREY CHARLES HENRY;
JAKOVLJEVIC, BOBAN;
BOURGET, CYRIL CHRISTIAN HENRI;
ROBERTSON, ALLAN JAMES y
NUCCIARONE, DONATO**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 594 652 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).

fosfina correspondiente, que posteriormente se deja reaccionar con azufre para producir el ácido monotiofosfínico correspondiente.

5 En otro aspecto, la presente invención proporciona un método de preparación de una fosfina secundaria de fórmula (II) en la que R^1 y R^2 son como se han definido anteriormente y R^2 es $-\text{CH}_2-\text{CHR}^3\text{R}^4$, en el que el método comprende dejar que una fosfina primaria de fórmula R^1PH_2 reaccione con una olefina de fórmula $\text{CH}_2=\text{CR}^3\text{R}^4$ bajo condiciones de radicales libres.

10 En otro aspecto, la presente invención proporciona un método de preparación de una fosfina secundaria de fórmula (II) en la que R^1 y R^2 son como se han definido anteriormente y R^2 es $-\text{CR}^3(\text{CH}_2\text{R}^5)\text{R}^6$, en el que el método comprende dejar que una fosfina primaria de fórmula R^1PH_2 reaccione en presencia de un catalizador de ácido con una olefina de fórmula $\text{HR}^5\text{C}=\text{CR}^3\text{R}^6$.

Algunos de los compuestos de fosfina secundaria de fórmula (II) son novedosos. Así, en realizaciones, la invención proporciona los siguientes compuestos de fosfina secundaria:

- (a) (2,4,4-trimetilpentil)(1,1,3,3-tetrametilbutil)fosfina;
- (b) (1,1,3,3-tetrametilbutil)(2-etilhexil)fosfina;
- 15 (c) (2,4,4-trimetilpentil)(2-etilhexil)fosfina;
- (d) (2,4,4-trimetilpentil)(1-metil-1-etilpentil)fosfina; y
- (e) (1-metil-1-etilpentil)(2-etilhexil)fosfina.

En otro aspecto, la presente invención proporciona el uso de un compuesto de fórmula (I) o una sal del mismo como extrayente metálico.

20 En otro aspecto, la invención proporciona un proceso para la extracción de un metal de una disolución que lleva metal, que comprende poner en contacto dicha disolución con un compuesto de fórmula (I), dejar que el compuesto de fórmula (I) forme un complejo con el metal, y recuperar el complejo. En realizaciones, un compuesto de fórmula (I) en la que X y Y son ambos O, o una sal del mismo, puede usarse para extraer selectivamente cobalto (II) de una disolución acuosa que comprende cobalto (II) y níquel (II).

25 DESCRIPCIÓN DETALLADA:

Los valores para R^1 y R^2 se eligen para dar compuestos de fórmula (I) que tienen bajos puntos de fusión. Para muchas aplicaciones, el compuesto de fórmula (I) se usa en su estado líquido. Por consiguiente, los compuestos de fórmula (I) que son líquidos a temperatura ambiente (por ejemplo, por encima de un intervalo de temperatura de entre aproximadamente 15 °C y aproximadamente 25 °C, más particularmente a una temperatura de aproximadamente 15 °C, aproximadamente 20 °C y aproximadamente 25 °C) son generalmente adecuados para aplicaciones que se llevan a cabo en o cerca de la temperatura ambiente, mientras que los compuestos de fórmula (I) que funden a baja temperatura (por ejemplo, a temperaturas inferiores a aproximadamente 30 °C, aproximadamente 40 °C, aproximadamente 50 °C, aproximadamente 60 °C, aproximadamente 80 °C, aproximadamente 100 °C, aproximadamente 150 °C) son generalmente adecuados para aplicaciones que se llevan a cabo a temperaturas ligeramente elevadas (es decir, por encima del punto de fusión del compuesto de fórmula (I)). Por tanto, los valores para R^1 y R^2 se eligen de forma que R^1 y R^2 sean diferentes, y que la asimetría resultante tienda a reducir el punto de fusión del compuesto.

La ramificación es otro determinante del punto de fusión. Específicamente, el punto de fusión tiende a reducirse a medida que aumenta el grado de ramificación de R^1 y R^2 . Por definición, cada uno de R^1 y R^2 está independientemente ramificado en el carbono alfa o beta, pero puede producirse ramificación adicional en el carbono alfa u omega o en cualquier punto intermedio. La ramificación en el carbono alfa y/o carbono beta puede mejorar la capacidad de un ácido organofosfínico para unirse al cobalto selectivamente con respecto al níquel y/o calcio, aumentando el impedimento estérico alrededor del átomo de fósforo central y así favoreciendo la coordinación del ácido fosfínico con el cobalto (II).

45 La presencia de uno o más centros quirales en R^1 y R^2 tiende a reducir el punto de fusión, proporcionando una mezcla de estereoisómeros.

El punto de fusión tiende a aumentar a medida que aumenta el número de átomos de carbono en el compuesto, así, R^1 y R^2 normalmente se eligen de forma que el compuesto de fórmula (I) no contenga más de aproximadamente 20 átomos de carbono. Sin embargo, para algunos fines (tales como la extracción metálica de disoluciones acuosas), se desean compuestos de fórmula (I) que son hidrófobos o "inmiscibles con agua". El término "inmiscible con agua" está previsto que describa compuestos que forman un sistema bifásico cuando se mezclan con agua, pero no excluye compuestos que se disuelven en agua ni compuestos que disuelven agua, a condición de que se forme el sistema bifásico. Para estos fines pueden ser útiles los compuestos de fórmula (I) que tienen un total de aproximadamente 12 átomos de carbono o más.

Para muchas aplicaciones (tales como aplicaciones de extracción metálica), R^1 y R^2 se eligen para dar compuestos que son miscibles (preferentemente en todas las proporciones) con un disolvente orgánico usado en la aplicación particular. La miscibilidad de los compuestos de fórmula (I) en el disolvente orgánico especificado puede determinarse fácilmente (por ejemplo, a simple vista), sin el ejercicio de habilidad inventiva.

- 5 R^1 y R^2 pueden contener heteroátomos (por ejemplo, el esqueleto de carbono puede interrumpirse por uno o más átomos seleccionados de N, O y S) o poseer sustituyentes adicionales (tales como grupos hidroxilo, halógeno, alcoxi, alquiltio, carboxi y acetilo), a condición de que los sustituyentes o heteroátomos no interfieran con la preparación o utilidad de los compuestos de la invención, como puede determinarse fácilmente por experimentación rutinaria que no requiere habilidad inventiva. Sin embargo, es probable que la presencia de heteroátomos y sustituyentes adicionales aumente los costes. Por tanto, para muchos fines, R^1 y R^2 no contendrán heteroátomos o poseerán sustituyentes adicionales.

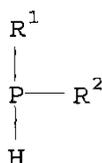
- 15 Así, para muchos fines, cada uno de R^1 y R^2 es independientemente un grupo alquilo o grupo cicloalquilo constituido de átomos de hidrógeno y de carbono solo, tales como: un grupo alquilo C_5-C_{16} , es decir, un grupo alquilo que tiene un total de entre 5 y 16 átomos de carbono (es decir, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15 o 16 átomos de carbono) y frecuentemente entre 6 y 10 átomos de carbono; o un grupo cicloalquilo C_5-C_{16} , por ejemplo, un anillo de cinco o seis miembros sustituido con al menos un grupo alquilo (es decir, R^3 y opcionalmente uno o más grupos alquilo adicionales), de forma que dicho grupo cicloalquilo tenga un total de entre 6 y 16 átomos de carbono (es decir, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15 o 16) y frecuentemente entre 6 y 10 átomos de carbono. En el presente documento, el término "alquilo" incluye radicales alquilo de cadena lineal y ramificada.

- 20 R^3 , R^4 , R^5 y R^6 se eligen para proporcionar los valores deseados para R^1 y R^2 . Por ejemplo, si R^1 es un alquilo C_5-C_{16} de fórmula $-CR^3(CH_2R^5)R^6$ y R^3 y R^5 son ambos metilo, entonces R^6 es alquilo C_1-C_{12} . R^4 , R^5 y R^6 pueden estar ramificados.

Así, valores adecuados para R^1 y R^2 incluyen: 2,4,4-trimetilpentilo; 1,1,3,3-tetrametilbutilo; 2-etilhexilo; y 1-metil-1-etilpentilo.

- 25 (I) MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE COMPUESTOS DE FÓRMULA (I):

Pueden prepararse compuestos de fórmula (I) usando reacciones químicas conocidas. Por ejemplo, una fosfina secundaria de fórmula (II)



(II)

- 30 en la que R^1 y R^2 son como se han definido anteriormente, puede prepararse añadiendo una fosfina primaria a una olefina tanto a modo de adición catalizada por ácido como bajo condiciones de radicales libres. Entonces, la fosfina secundaria puede hacerse reaccionar con: (i) un agente de oxidación, para producir ácido fosfínico; (ii) azufre, para producir ácido ditioposfínico; o (iii) una cantidad limitada de agente de oxidación, para producir un óxido de fosfina que posteriormente puede dejarse reaccionar con azufre para preparar ácido monotiofosfínico.

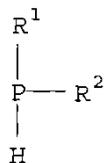
- 35 Las condiciones de radicales libres son útiles para preparar una fosfina secundaria que tenga un grupo R sustituido en el átomo de carbono beta, debido a que las condiciones de radicales libres favorecen la adición de fosfina a un átomo de carbono primario, tal como el átomo de carbono terminal de un 1-alqueno.

La catálisis con ácido es útil para preparar una fosfina secundaria que tenga un grupo R sustituido en el carbono alfa, debido a que la catálisis con ácido favorece la adición de la fosfina a un carbono terciario.

(A) PREPARACIÓN DE FOSFINAS SECUNDARIAS BAJO CONDICIONES DE RADICALES LIBRES

- 40 Se conocen métodos de adición de fosfinas a olefinas bajo condiciones de radicales libres. Por ejemplo, la patente de EE.UU. Número 4.374.780 describe un método de preparación de ácido bis(2,4,4-trimetilpentil)fosfínico por adición de radicales libres de dos moles de 2,4,4-trimetilpent-1-eno a fosfina, seguido de oxidación con peróxido de hidrógeno.

Así, un método de preparación de una fosfina secundaria de fórmula (II):



(I I)

en la que R^1 y R^2 son como se han definido anteriormente y R^2 es $-\text{CH}_2\text{-CHR}^3\text{R}^4$, comprende, por ejemplo, dejar que una fosfina primaria de fórmula $R^1\text{PH}_2$ reaccione con una olefina de fórmula $\text{CH}_2=\text{CR}^3\text{R}^4$ bajo condiciones de radicales libres.

- 5 Se conocen en la técnica iniciadores de radicales libres y el experto será capaz de seleccionar un iniciador de radicales libre adecuado para su uso en la reacción anteriormente descrita. Se hace mención de iniciadores de radicales libres de azobis, tales como azobisisobutilnitrilo.

10 La reacción de adición de fosfina no es a temperatura particularmente limitada y tendrá lugar durante un amplio intervalo de temperaturas. Por consiguiente, un intervalo de temperatura para llevar a cabo la reacción se elige generalmente basándose en la semivida del iniciador empleado. Por ejemplo, para azobisisobutilnitrilo, la reacción puede llevarse a cabo a temperaturas que oscilan de aproximadamente 40° a aproximadamente 110°C , preferentemente aproximadamente 60° a aproximadamente 90°C .

Para reducir la producción de fosfinas terciarias no deseadas, la reacción debería llevarse a cabo con un exceso molar de fosfina primaria.

- 15 Por ejemplo, puede prepararse (2,4,4-trimetilpentil)(2-etilhexil)fosfina mediante la adición de:

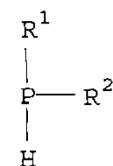
(a) (2,4,4-trimetilpentil)fosfina a 2-etilhex-1-eno o

(b) 2-etilhexilfosfina a (2,4,4-trimetil)pent-1-eno bajo condiciones de radicales libres como se ha descrito anteriormente.

(B) PREPARACIÓN DE FOSFINAS SECUNDARIAS POR ADICIÓN CATALIZADA POR ÁCIDO

- 20 Se conocen desde hace tiempo métodos de adición de fosfinas a olefinas mediante la adición catalizada por ácido (véase, por ejemplo, la patente de EE.UU. Número 2584112). Por ejemplo, la patente de EE.UU. Número 5.925.784 describe un método de preparación de ácido bis(1,1,3,3-tetrametilbutil)fosfínico por adición catalizada por ácido de fosfina a diisobutileno, seguido de oxidación con peróxido de hidrógeno.

Así, un método de preparación de una fosfina secundaria de fórmula (II):



(I I)

- 25 en la que R^1 y R^2 son como se han definido anteriormente y R^2 es $-\text{CR}^3(\text{CH}_2\text{R}^5)\text{R}^6$, comprende, por ejemplo, dejar que una fosfina primaria de fórmula $R^1\text{PH}_2$ reaccione en presencia de un catalizador de ácido con una olefina de fórmula $\text{HR}^5\text{C}=\text{CR}^3\text{R}^6$.

30 El etapa de adición catalizada por ácido puede llevarse a cabo convenientemente en presencia de un disolvente orgánico protonable (es decir, un disolvente orgánico que contiene un grupo hidroxilo (OH)), tal como un glicol o éter de glicol. Ejemplos de glicol o éteres de glicol adecuados para este fin incluyen: etilenglicol, glicerina y glima.

35 El catalizador de ácido puede ser cualquier ácido fuerte no oxidante. Se prefieren ácidos alquilsulfónicos (que incluyen, pero no se limitan a, ácido metanosulfónico y ácido toluenosulfónico) debido a su disponibilidad, bajo coste y compatibilidad con la mayoría de los aceros inoxidables (que comúnmente se usan para fabricar los reactores industriales). Sin embargo, pueden usarse otros ácidos fuertes no oxidantes tales como HCl y H_3PO_4 en el método de la invención, aunque el HCl requerirá que la reacción se lleve a cabo en un reactor resistente a haluros. La relación molar de catalizador de ácido con respecto a fosfina primaria es aproximadamente 1:1 a aproximadamente 5:1, preferentemente aproximadamente 1,5:1,0. Un exceso molar de catalizador de ácido puede mejorar el rendimiento, pero aumenta el coste del proceso.

En general, la etapa de adición catalizada por ácido puede llevarse a cabo añadiendo el catalizador de ácido a un recipiente que contiene la fosfina primaria y la olefina bajo una atmósfera inerte (tal como nitrógeno) a presión atmosférica y temperatura elevada (por ejemplo, aproximadamente 50° a aproximadamente 160 °C, preferentemente aproximadamente 75° a aproximadamente 125 °C), y dejando que la reacción avance durante entre aproximadamente 2 y aproximadamente 88 horas (preferentemente entre aproximadamente 8 y aproximadamente 20 horas). Temperaturas elevadas pueden mejorar el rendimiento y reducir el tiempo de reacción. El (Los) producto(s) de reacción puede(n) analizarse usando métodos convencionales, por ejemplo, cromatografía de gases (CG) y/o análisis de resonancia magnética nuclear (RMN).

La presencia de un exceso de olefina puede mejorar el rendimiento en la etapa de adición de fosfina, pero puede conducir a dímeros y trímeros de olefina. La alquilfosfina puede estar presente en exceso, pero el exceso de alquilfosfina debe normalmente eliminarse antes de la oxidación. Por tanto, en la mayoría de los casos, la reacción comprenderá olefina y la fosfina primaria en una relación molar que oscila de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 3:1, preferentemente aproximadamente 1,5:1,0.

Tras completarse la etapa de adición catalizada por ácido, la mezcla de reacción puede procesarse (por ejemplo, lavando con base acuosa, recuperando la fase orgánica y eliminando cualquier material de partida sin reaccionar y disolvente a vacío a temperatura elevada (por ejemplo aproximadamente 80 °C)), proporcionando una preparación de fosfina secundaria en bruto que puede usarse directamente en la etapa de oxidación, sin más purificación.

La olefina puede ser una especie individual o una mezcla de dos especies de olefina relacionadas, teniendo cada una un carbono doble terciario unido a un átomo de carbono vecino. Por ejemplo, el diisobutileno está generalmente comercialmente disponible como una mezcla de (2,4,4-trimetil)pent-1-eno y (2,4,4-trimetil)pent-2-eno. En presencia de un catalizador de ácido, una fosfina primaria puede añadirse a ambas de estas especies de olefina en su carbono beta, que es terciario.

Por ejemplo:

(a) puede prepararse (2,4,4-trimetilpentil)(1,1,3,3-tetrametil)fosfina dejando que la (2,4,4-trimetilpentil)fosfina reaccione con diisobutileno en presencia de un ácido catalizador;

(b) puede prepararse (1,1,3,3-tetrametilbutil)(2-etilhexil)fosfina dejando que la 2-etilhexilfosfina reaccione con diisobutileno en presencia de un catalizador de ácido;

(c) puede prepararse (2,4,4-trimetilpentil)(1-metil-1-etilpentil)fosfina dejando que la (2,4,4-trimetilpentil)fosfina reaccione con 2-etilhex-1-eno en presencia de un catalizador de ácido; y

(d) puede prepararse (1-metil-1-etilpentil)(2-etilhexil)fosfina dejando que la 2-etilhexilfosfina reaccione con 2-etilhex-1-eno en presencia de un catalizador de ácido.

(C) OXIDACIÓN DE UNA FOSFINA SECUNDARIA

Las fosfinas secundarias descritas anteriormente pueden oxidarse para preparar los ácidos fosfínicos correspondientes.

A un nivel molecular, la oxidación de la fosfina secundaria se produce en dos etapas. Primera, la fosfina secundaria se oxida a óxido de fosfina, que entonces se oxida para formar el ácido fosfínico. En la práctica, la oxidación completa de la fosfina secundaria puede llevarse a cabo en una única reacción. La fosfina secundaria puede oxidarse, por ejemplo, dejando que reaccione con un agente de oxidación (preferentemente peróxido de hidrógeno) en presencia de un catalizador de ácido (por ejemplo, ácido sulfúrico) y agua, a presión atmosférica y temperatura elevada (por ejemplo, aproximadamente 50 °C a aproximadamente 110 °C, preferentemente aproximadamente 80 °C a aproximadamente 100 °C) durante aproximadamente 4 a aproximadamente 16 horas o hasta que se complete. Temperaturas más bajas ralentizan la reacción, produciendo tiempos de reacción más largos. Sin embargo, temperaturas más altas tienden a eliminar un grupo alquilo, produciendo la formación de algo de producto secundario de ácido monoalquilfosfónico. El transcurso de la reacción puede seguirse, por ejemplo, por RMN ³¹P.

Agentes de oxidación adecuados incluyen peróxido de hidrógeno, que es un agente de oxidación barato y conveniente. La estequiometría de la reacción de oxidación dicta que dos equivalentes de peróxido de hidrógeno reaccionan con un equivalente de fosfina en esta reacción. Sin embargo, la presencia de un exceso de peróxido de hidrógeno puede mejorar el rendimiento (es decir, empujar la reacción de oxidación hacia la completitud) con poco coste adicional. Así, en muchos casos, el peróxido de hidrógeno estará presente superior a la fosfina secundaria, digamos en una relación de equivalentes que oscila de entre aproximadamente 2:1 y aproximadamente 4:1, preferentemente aproximadamente 3:1.

Tras completarse la reacción, la mezcla de reacción puede procesarse (por ejemplo, lavando con base acuosa (por ejemplo, hidróxido sódico), luego ácido acuoso (por ejemplo, ácido sulfúrico), luego secando a vacío a temperatura elevada (por ejemplo, aproximadamente 80 °C)), proporcionando un producto líquido que contiene el producto de ácido fosfínico deseado.

El método anterior generalmente proporciona un producto final líquido que contiene el ácido fosfínico deseado, además de ciertos productos secundarios. Cuando el proceso se lleva a cabo bajo condiciones adecuadas, el producto de ácido fosfínico deseada puede ser el principal componente (por ejemplo, 80-95 % o más en peso) del producto final líquido.

- 5 El producto final líquido del método indicado puede usarse en procesos de extracción de metal sin más purificación, ya que no se espera que la mayoría de los productos secundarios interfiera con el proceso de extracción de metal. Sin embargo, la etapa de oxidación puede producir la producción de productos secundarios de ácido fosfónico (es decir, $R^1PO(OH)_2$ y $R^2PO(OH)_2$), que pueden, por ejemplo, reducir la selectividad del producto final por el cobalto con respecto al calcio y níquel. Si se desea, las condiciones de reacción (especialmente temperatura, como se observa anteriormente) pueden elegirse para minimizar la producción de productos secundarios de ácido fosfónico. Si se desea, el producto final líquido puede lavarse con uno o más lavados con agua alcalina para reducir el nivel de ácidos monofosfónicos a un nivel aceptable, por ejemplo, aproximadamente el 1 % o menos.

(D) REACCIÓN DE FOSFINAS SECUNDARIAS U ÓXIDOS DE FOSFINA CON AZUFRE

- 15 Las fosfinas secundarias descritas anteriormente también pueden usarse como productos intermedios para preparar los ácidos monotiofosfónicos y ácidos ditionofosfónicos correspondientes.

Pueden prepararse ácidos ditionofosfónicos, por ejemplo, dejando que una fosfina secundaria reaccione con azufre, según métodos conocidos (por ejemplo, como se describen en la patente de EE.UU. Número 5925784 o el documento GB902802). Las fosfinas secundarias que se acaban de definir pueden hacerse reaccionar con azufre, agua y un reactivo de base, tal como hidróxido de amonio, para producir la sal del ácido ditionofosfónico secundario correspondiente, tal como la sal de amonio del mismo. Reacciones de este tipo se llevan a cabo generalmente a temperaturas en el intervalo de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 100 °C, preferentemente aproximadamente 15 °C a aproximadamente 75 °C. La sal así preparada puede hacerse reaccionar con un ácido, tal como HCl, ácido sulfúrico diluido o ácido metanosulfónico para producir el ácido ditionofosfónico secundario. Estas reacciones generalmente se hacen para tener lugar a temperaturas en el intervalo de aproximadamente -30 °C a aproximadamente 75 °C, preferentemente aproximadamente 10 °C a aproximadamente 50 °C.

Los ácidos monotiofosfónicos pueden prepararse, por ejemplo:

- (i) dejando que una fosfina secundaria reaccione con una cantidad limitante de un agente de oxidación, para producir un óxido de fosfina secundaria; y
- (ii) dejando que el óxido de fosfina secundaria reaccione con azufre para producir un ácido monotiofosfónico.

Un método adecuado para preparar ácidos monotiofosfónicos se describe en, por ejemplo, la patente de EE.UU. Número 4555368. Brevemente, la fosfina secundaria puede oxidarse para formar el óxido de diorganofosfina correspondiente, sin formar cantidades significativas del ácido diorganofosfónico correspondiente. Para lograr esto, la reacción de oxidación puede realizarse por la adición gradual o progresiva de agente de oxidación a una tasa que proporciona una temperatura controlada de aproximadamente 40 °C a aproximadamente 60°, y preferentemente de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 55 °C. La cantidad de agente de oxidación añadida debe ser suficiente para oxidar sustancialmente toda la fosfina secundaria y generalmente se usa una cantidad equimolar de agente de oxidación. El tiempo de adición puede variar dependiendo de las cantidades de partida de fosfina secundaria usada. Generalmente, la oxidación bajo condiciones de temperatura controlada puede completarse con adición gradual o progresiva del agente de oxidación durante un periodo de aproximadamente 1 a aproximadamente 3 horas.

La selección de un agente de oxidación particular no es crítica, mientras que sea eficaz para oxidar la fosfina secundaria al óxido de fosfina secundaria. El peróxido de hidrógeno es el agente de oxidación preferido para su uso en el presente documento, debido a que es barato, fácilmente disponible, y la temperatura y velocidad de la reacción de oxidación son fácilmente controladas con su uso.

45 Después de haberse convertido sustancialmente toda la fosfina secundaria en el óxido de fosfina secundaria correspondiente, la fosfina secundaria resultante puede calentarse a una temperatura elevada de entre aproximadamente 60 °C y aproximadamente 90 °C, y preferentemente de aproximadamente 65 °C a aproximadamente 75 °C, y un exceso de azufre y exceso de un compuesto de hidróxido añadido para convertir el óxido de fosfina secundaria en el compuesto de monotiofosfinato correspondiente. La reacción de sulfurización en presencia de base puede realizarse a temperaturas de entre aproximadamente 60 °C y aproximadamente 90 °C, y se deja que avance sustancialmente hasta la completitud. Generalmente, la reacción puede completarse en el plazo de un periodo de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 horas a temperaturas de 60 °C a 90 °C.

El ácido monotiofosfónico resultante puede someterse a tautomerización, convirtiéndose entre sí los siguientes tautómeros;



(II) UTILIDAD DE LOS COMPUESTOS DE FÓRMULA I

Se conoce en la técnica que los ácidos fosfínicos orgánicos pueden usarse para la extracción de metales, en particular la extracción de cobalto (II) (véanse, por ejemplo, las patentes de EE.UU. Números 4374780; 4353883; 4348367; y 5925784). Los ácidos fosfínicos orgánicos también son conocidos por ser útiles para la extracción de otros metales, tales como metales de tierras raras, actínidos y metales del grupo del platino.

También se ha encontrado que los ácidos mono- y ditio-fosfínicos orgánicos son útiles como extrayentes metálicos (véanse, por ejemplo, las patentes de EE.UU. Números 5028403 y 4721605). La acidez de estos ácidos que contienen fósforo aumenta al aumentar el contenido de azufre, que tiende a aumentar la capacidad del ácido para extraer metales de disoluciones que tienen un pH bajo, pero también tiende a aumentar la dificultad de arrastrar posteriormente el metal de las mismas.

Así, puede apreciarse que los compuestos de fórmula (I) pueden usarse como extrayentes metálicos (por ejemplo, para la recuperación de una variedad de metales de disoluciones acuosas que contienen tales metales solos o en combinación con otros metales menos deseables). En realizaciones, los compuestos de fórmula (I) pueden usarse en procesos de extracción de cobalto.

El ácido bis(2,4,4-trimetilpentil)-fosfínico (desvelado en la patente de EE.UU. Número 4374780 y comercializado por Cytec Industries, Inc. con el nombre CYANEX 272 se usa ampliamente para separar cobalto y/o níquel de tanto sulfato como medios con bajo cloruro. CYANEX 272 puede unirse al cobalto selectivamente, mientras que rechaza simultáneamente al calcio, magnesio y níquel, que frecuentemente están presentes en disoluciones acuosas que llevan cobalto (II). CYANEX 272 también se usa para la separación de metales pesados de las tierras raras y la separación selectiva de hierro y cinc de disoluciones de cobalto. Sin embargo, CYANEX 272 tiene ciertas limitaciones e inconvenientes. En particular, CYANEX 272 se vuelve cada vez más viscoso y es difícil de trabajar con él cuando se carga con cobalto, y como resultado, normalmente se carga a solo el 70-75 % de su máxima capacidad teórica en procesos industriales.

En los ejemplos descritos en el presente documento, se ha observado que el ácido (2,4,4-trimetilpentil)(1,1,3,3-tetrametilbutil)fosfínico (que es un compuesto de fórmula (I) ejemplificado en el presente documento) tiene una capacidad de carga de cobalto comparable a la del CYANEX 272, pero a diferencia del CYANEX 272, sin llegar a ser excesivamente viscoso incluso a carga de cobalto máxima. Por tanto, en realizaciones, el ácido (2,4,4-trimetilpentil)(1,1,3,3-tetrametilbutil)fosfínico permite carga de cobalto de hasta el 100 % de la capacidad teórica en procesos industriales, una mejora con respecto al CYANEX 272 del orden del 25-30 %, sin encontrarse con problemas de viscosidad. Una capacidad de carga de cobalto práctica mejorada y/o reducción en los problemas de viscosidad (como se ha observado con el ácido (2,4,4-trimetilpentil)(1,1,3,3-tetrametilbutil)fosfínico en los ejemplos descritos en el presente documento) puede mejorar la eficiencia y productividad global en ciertas aplicaciones, tales como procesos comerciales de extracción de cobalto (II).

En los ejemplos descritos en el presente documento, también se ha observado que el ácido (2,4,4-trimetilpentil)(1,1,3,3-tetrametilbutil)fosfínico es mejor que el CYANEX 272 en el rechazo de calcio. En los procesos comerciales de extracción de cobalto, el cobalto normalmente se recupera arrastrándolo de una fase orgánica con ácido sulfúrico. La co-extracción del calcio no es deseable, debido a que puede conducir a la formación de yeso en la interfase de la fase orgánica y la fase acuosa durante la etapa de arrastre de cobalto de la fase orgánica, y así puede interferir con y disminuir la productividad de la etapa de arrastre. Así, en realizaciones, un rechazo de calcio mejorado (como se ha observado con el ácido (2,4,4-trimetilpentil)(1,1,3,3-tetrametilbutil)fosfínico en los ejemplos descritos en el presente documento) puede reducir la cantidad de calcio que se co-extrae en los procesos de extracción de cobalto, que puede mejorar la productividad y eficiencia de la etapa de arrastre del cobalto.

Además, en los ejemplos descritos en el presente documento, se ha observado que el ácido (2,4,4-trimetilpentil)(1,1,3,3-tetrametilbutil)fosfínico es más selectivo por el cobalto con respecto al níquel que CYANEX 272.

La patente de EE.UU. Número 5925784 desvela el ácido bis(1,1,3,3-tetrametilbutil)fosfínico y enseña que este compuesto tiene utilidad como agente para separar cobalto y/o níquel. Sin embargo, ciertas propiedades del ácido bis(1,1,3,3-tetrametilbutil)fosfínico limitan su utilidad industrial; por ejemplo, es un sólido a temperatura ambiente y tiene solubilidad limitada en los disolventes aromáticos y alifáticos comúnmente usados en la industria para los procesos de extracción de cobalto. A diferencia, según la presente invención, los valores de R¹ y R² pueden elegirse proporcionando compuestos de fórmula (I) que son líquidos a temperatura ambiente y/o miscibles (preferentemente en todas las proporciones) con los disolventes aromáticos y alifáticos usados en la extracción del cobalto.

Los compuestos de fórmula (I) pueden usarse para la extracción de cobalto según métodos conocidos (por ejemplo, como se describe en las patentes de EE.UU. Números 5925784, 4353883 y 4348367). Por ejemplo, el ácido (2,4,4-trimetilpentil)(1,1,3,3-tetrametilbutil)fosfínico puede sustituirse directamente con CYANEX 272, aunque puede ser

necesario modificar algo el proceso para acomodar las diferencias entre las propiedades químicas y físicas de estos compuestos. Un experto en la materia puede adaptar tales métodos conocidos para incorporar el uso de compuestos de fórmula (I) usando experimentación rutinaria, sin el ejercicio de habilidad inventiva.

EJEMPLOS:

5 EJEMPLO 1: SÍNTESIS DEL ÁCIDO (2,4,4-TRIMETILPENTIL)(1,1,3,3-TETRAMETILBUTIL)FOSFÍNICO

El producto final de esta segunda síntesis del ácido (2,4,4-trimetilpentil)(1,1,3,3-tetrametilbutil)fosfínico se denomina en lo sucesivo "Lote 1".

(I) Síntesis de (2,4,4-trimetilpentil)(1,1,3,3-tetra-metilbutil)fosfina:

10 Se añadieron 2,4,4-trimetilpentilfosfina (302,7 g, 99 % de GC, 2,07 moles, 1,0 eq.), diisobutileno (una mezcla de 2,4,4-trimetil-pent-1-eno y 2,4,4-trimetil-pent-2-eno; 348,3 g, 3,11 moles, 1,5 eq.) y dietilenglicol (295 g, relación de peso ~0,97) dentro de un matraz de tres bocas bajo nitrógeno. La mezcla se calentó hasta 80 °C, momento en el que se añadió gota a gota lentamente ácido metanosulfónico (298,9 g, 3,11 moles, 1,5 eq.) dentro del matraz a través de un embudo de adición durante 50 minutos. La mezcla se calentó adicionalmente a reflujo a 120 °C y se digirió durante la noche (16 h).

15 Se enfrió la mezcla de reacción y se añadió tolueno (300 ml), seguido de la adición lenta de una disolución acuosa de NaOH (125 g en 500 g de agua, 3,11 moles, 1,5 eq.), de forma que la temperatura de la reacción siguió por debajo de 60 °C. Después de la mezcla vigorosa, el contenido se transfirió a un embudo de decantación para permitir una clara separación de fases. Entonces, la fase orgánica se recogió y el disolvente y los materiales de partida sin reaccionar se separaron por arrastre a vacío a 80 °C. El producto resultante (452 g, rendimiento del 85 %) fue un líquido incoloro claro y se analizó por RMN ³¹P y CG. Resultados: RMN ³¹P: δ -23,54 (doblete); y CG/EM: tiempo de retención (m/e) 12,70 min (258).

(II) Síntesis de ácido (2,4,4-trimetilpentil)(1,1,3,3-tetrametilbutil)fosfínico:

25 Se añadió agua (500 g, 1,0 de relación de peso con respecto al volumen de dialquifosfina) a un matraz redondo de tres bocas con una cantidad catalítica de ácido sulfúrico (5 g, 1 % con respecto al peso de agua). El matraz se cubrió con nitrógeno y se ajustó a un dispositivo de agitación mecánica. Se añadió (2,4,4-trimetilpentil)(1,1,3,3-tetrametilbutil)fosfina (443 g, 1,7 moles, 1,0 eq.; de la etapa (I) anterior) al recipiente de reacción para formar un sistema bifásico, en el que la capa superior es la fase orgánica. Entonces, la mezcla de reacción se calentó a 50 °C con agitación y nitrógeno. Se retiró la fuente de calor y se añadió gota a gota lentamente una disolución acuosa de ~25 % de peróxido de hidrógeno (700 g, 5,2 moles, 3,0 eq.) en la mezcla de reacción, asegurando que se produjera un aumento lento y estacionario en la temperatura mientras que se evitan cambios grandes y repentinos de temperatura. Después de añadir un equivalente de H₂O₂ (~50 min), se aplicó la fuente de calor externa para proporcionar una temperatura de reacción de ≥ 95 °C antes de añadir el segundo equivalente de H₂O₂, de modo similar (~45 min). En este momento se añadió el exceso de H₂O₂ para garantizar la oxidación completa del material de partida. La mezcla de reacción se digirió a ≥ 95 °C durante la noche (16 h), momento en el que se extrajo una muestra para análisis por RMN ³¹P, para determinar la completitud de la reacción. Resultados: Pico de RMN ³¹P: δ 63,53.

40 Tras completarse la reacción, se añadió tolueno (~ 200 ml) a la mezcla para reducir la viscosidad de la fase orgánica. La fase orgánica se lavó entonces con un volumen igual de agua. La fase orgánica se lavó entonces adicionalmente con una disolución acuosa de NaOH (100 g en 1 l de agua) para lograr un pH ~ 7-8. Se eliminó la fase acuosa y el ácido fosfínico se restauró con un lavado con ácido (H₂SO₄ en agua, 10 g/l). Entonces, el producto deseado se arrastró del agua y se secó a vacío a 80 °C proporcionando un líquido incoloro claro (405 g, rendimiento del 82 %).

Ejemplo 2: SÍNTESIS DEL ÁCIDO (2,4,4-TRIMETILPENTIL)(1,1,3,3-TETRAMETILBUTIL)FOSFÍNICO

45 El producto final de esta segunda síntesis de ácido (2,4,4-trimetilpentil)(1,1,3,3-tetrametilbutil)fosfínico se denomina en lo sucesivo "Lote 2".

(I) Síntesis de (2,4,4-trimetilpentil)(1,1,3,3-tetrametilbutil)fosfina:

50 Se añadieron 2,4,4-trimetilpentilfosfina (412,4 g, 2,82 moles, 1,0 eq.), diisobutileno (una mezcla de 2,4,4-trimetil-pent-1-eno y 2,4,4-trimetil-pent-2-eno; 474,3 g, 4,23 moles, 1,5 eq.) y dietilenglicol (413,3 g, relación de peso ~1,00) en un matraz de tres bocas bajo nitrógeno. La mezcla se calentó hasta 80 °C, momento en el que se añadió gota a gota lentamente ácido metanosulfónico (407,6 g, 4,24 moles, 1,5 eq.) dentro del matraz a través de un embudo de adición durante 50 minutos. La mezcla se calentó adicionalmente a reflujo a 113 °C durante la noche (16 h).

Se enfrió la mezcla de reacción y se añadió tolueno (400 ml), seguido de la adición lenta de una disolución acuosa de NaOH (174,8 g en 500 g de agua, 4,37 moles, 1,5 eq.), de forma que la temperatura de la reacción siguió por debajo de 60 °C. Después de la mezcla vigorosa, el contenido se transfirió a un embudo de decantación con 500 ml

de agua y 300 ml de tolueno adicionales. Se observó una clara separación de fases y la fase acuosa se eliminó, seguido de un lavado adicional de la fase orgánica con 1 l de agua. Entonces, la fase orgánica se recogió y el disolvente y los materiales de partida sin reaccionar se separaron por arrastre a vacío a 80 °C. El producto resultante (562,1 g, rendimiento del 77 %) fue un líquido incoloro claro y se analizó por RMN ³¹P y CG. Resultados: RMN ³¹P: δ -24,76 (doblete); y CG/EM: tiempo de retención (m/e) 14,98 min (258).

(II) Síntesis de ácido (2,4,4-trimetilpentil)(1,1,3,3-tetrametilbutil)fosfínico:

Se añadió agua (578 g, ~1,0 de relación de peso con respecto al volumen de dialquifosfina) a un matraz redondo de tres bocas con una cantidad catalítica de ácido sulfúrico (5,8 g, 1 % con respecto al peso de agua). El matraz se cubrió con nitrógeno y se ajustó a un dispositivo de agitación mecánica. Se añadió (2,4,4-trimetilpentil)(1,1,3,3-tetrametilbutil)fosfina (556,9 g, 2,16 moles, 1,0 eq.; de la etapa (I) anterior) al recipiente de reacción para formar un sistema bifásico, en el que la capa superior es la fase orgánica. Entonces, la mezcla de reacción se calentó a 50 °C con agitación y nitrógeno. Se retiró la fuente de calor y se añadió gota a gota lentamente una disolución acuosa de ~25 % de peróxido de hidrógeno (889,8 g, 6,54 moles, 3,0 eq.) en la mezcla de reacción asegurando que se produjera un aumento lento y estacionario en la temperatura mientras que se evitan cambios grandes y repentinos de temperatura. Después de añadir un equivalente de H₂O₂ (~120 min), se devolvió la fuente de calor externa para garantizar una temperatura de reacción de ≥ 95 °C antes de añadir el segundo equivalente de H₂O₂, de modo similar (~90 min). En este momento se añadió el exceso de H₂O₂ para garantizar la oxidación completa del material de partida. La mezcla de reacción se digirió a ≥ 95 °C durante la noche (16 h), momento en el que se extrajo una muestra para análisis por RMN ³¹P, para determinar la completitud de la reacción. Resultados: Pico de RMN ³¹P: δ 63,52.

Tras completarse la reacción, se añadió tolueno (~ 500 ml) a la mezcla para reducir la viscosidad de la fase orgánica. La fase acuosa se eliminó y la orgánica se trató con una disolución acuosa de NaOH (100 g en 1 l de agua) para lograr un pH ~ 7-8. La fase acuosa se eliminó y el ácido fosfínico se restauró con un lavado con ácido (H₂SO₄ en agua, 100 g/l). Entonces, el producto deseado se arrastró del agua y se secó a vacío a 80 °C proporcionando un líquido viscoso incoloro claro (551,7 g, rendimiento del 88 %). Se recogió una muestra para análisis por RMN y se metiló para el análisis por CG/EM. Resultados: Pico de RMN ³¹P: δ 65,73; y CM/EM: tiempo de retención (m/e) 19,02 min (272).

EJEMPLO 3

Se examinaron dos muestras del novedoso extrayente, ácido (2,4,4-trimetilpentil)(1,1,3,3-tetrametilbutil)fosfínico (Lote 1 y Lote 2) por cromatografía de gases/detector de espectroscopía de masas detector (CG/DEM) para caracterizar completamente el principio activo, además de todos los otros componentes minoritarios e impurezas. Los componentes de ácido se convirtieron primero en sus ésteres metílicos respectivos para permitir la elución de la columna de cromatografía de gases.

1. PARTE EXPERIMENTAL

Se pesaron con exactitud dos muestras de ácido (2,4,4-trimetilpentil)(1,1,3,3-tetrametilbutil)fosfínico (Lote 1 y Lote 2) al 0,1 miligramo más próximo y se diluyeron con tolueno dando una concentración final del 20 % en peso. Una alícuota de 500 µl de la disolución se dejó reaccionar con un volumen igual de reactivo metilante (N,N-dimetilformamida-dimetilacetil), y se inyectaron 0,2 µl de la mezcla resultante en el cromatógrafo de gases.

2. RESULTADOS

Los resultados del análisis de CG/DEM (% de área) para cada componente de las 2 muestras de ácido (2,4,4-trimetilpentil)(1,1,3,3-tetrametilbutil)fosfínico (Lote 1 y Lote 2) se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición de ácido (2,4,4-trimetilpentil)(1,1,3,3-tetrametilbutil)fosfínico (Lote 1 y Lote 2)

Tiempo de retención de los derivados de metilo (min)	Componente original correspondiente al pico eluido	% de área del total	
		Lote 1	Lote 2
16,98	Componente activo principal (RR'P(O)OH): - Ácido (1,1,3,3-tetrametilbutil)(2,4,4-trimetilpentil)fosfínico	82,4	85,7
17,17	Impurezas de componente activo minoritario (RR'P(O)OH): - Ácido bis(2,4,4-trimetilpentil)fosfínico	0,6	1,7
17,26	- Ácido bis(1,1,3,3-tetrametilbutil)fosfínico	1,0	1,3

Tiempo de retención de los derivados de metilo (min)	Componente original correspondiente al pico eluido	% de área del total	
		Lote 1	Lote 2
	Total	1,6	3,0
10,92	Impurezas de ácido monoalquilfosfónico (RP(O)(OH)₂):		
	- Ácido (1,1,3,3-tetrametilbutil)fosfónico	0,2	0,6
11,21	- Ácido (2,4,4-trimetilpentil)fosfónico	0,4	0,8
	Total	0,6	1,4
	Impurezas de óxido de trialquilfosfina (R₃P(O)):		
21,21	- Óxido de di(2,4,4-trimetilpentil)(1,1,3,3-tetrametilbutil)fosfina	0,0	0,8
21,33	- Óxido de di(2,4,4-trimetilpentil)(1,1,3,3-tetrametilbutil)fosfina, isómero	0,0	0,3
22,08	- Óxido de di(1,1,3,3-tetrametilbutil)(2,4,4-trimetilpentil)fosfina	10,6	5,0
	Total	10,6	6,1
10,43	Otro	4,6	3,8
23,92			

3. DISCUSIÓN

5 Las cromatografías para las dos muestras de ácido (2,4,4-trimetilpentil)(1,1,3,3-tetrametilbutil)fosfónico (Lote 1 y Lote 2) fueron similares en la composición de componentes e impurezas presentes y ligeramente diferentes en los términos de las cantidades de componentes. Además del componente principal (ácido (2,4,4-trimetilpentil)(1,1,3,3-tetrametilbutil)fosfónico), el análisis indicó la presencia de las impurezas correspondientes, concretamente los ácidos dialquilfosfónicos, los ácidos monoalquilfosfónicos y los óxidos de fosfina. La presencia de los ácidos monoalquilfosfónicos debe minimizarse, ya que tiende a reducir la selectividad del cobalto/níquel del extrayente.

EJEMPLO 4: Caracterización del ácido 2,4,4-trimetilpentil(1,1,3,3-tetrametilbutil)fosfónico

10 El siguiente trabajo de prueba implicó estudiar el rendimiento del nuevo extrayente, el ácido (2,4,4-trimetilpentil)(1,1,3,3-tetrametilbutil)fosfónico (PRUEBA 1) y CYANEX 272. Los experimentos examinaron la extracción de metales individuales de disoluciones de sulfato y su selectividad mutua en función del pH, capacidad de carga de cobalto y viscosidad de disoluciones orgánicas en función de la carga de cobalto.

PARTE A - EXTRACCIÓN DE DISOLUCIONES DE SULFATO DE METAL INDIVIDUAL A pH VARIABLE

15 A.1 PARTE EXPERIMENTAL

Se prepararon las disoluciones acuosas de metal individual disolviendo una cantidad pesada de la sal de sulfato respectiva y una cantidad pesada de sulfato de sodio sal en agua desionizada. La concentración de metal en cada disolución fue 0,001 M, excepto Fe (III) que fue 0,0015 M. La concentración de sulfato de sodio fue 0,5 M para todas las disoluciones. Los metales estudiados fueron Co (II), Ni (II), Ca (II), Mg (II), Mn (II), Zn (II), Fe (III) y Cu (II).

20 Las disoluciones orgánicas se prepararon diluyendo ácido (2,4,4-trimetilpentil)(1,1,3,3-tetrametilbutil)fosfónico o CYANEX 272 a 0,1 M de ácido fosfónico con el diluyente ISOPAR M. ISOPAR M es un diluyente de hidrocarburo alifático (>99,5 %) comercialmente disponible de Imperial Oil, Canadá.

25 Se determinaron las distribuciones en equilibrio de los diversos metales entre fases orgánicas y acuosas en función del pH a 50 °C poniendo en contacto volúmenes iguales (300 ml) de las dos fases en un vaso de precipitados con camisa y se mezclaron con agitación mecánica. La temperatura de la disolución durante la extracción se mantuvo a 50 °C por un baño de circulación. El pH se ajustó añadiendo un volumen conocido de tanto hidróxido sódico como ácido sulfúrico a la fase acuosa. Se usó un tiempo de contacto de 15 minutos entre cada ajuste del pH. Se sacaron muestras de cada fase (15 ml) y se analizaron.

Se midió el pH en equilibrio de las muestras de refinado acuoso usando un electrodo de pH de combinación ROSS calibrado a temperatura ambiente con disoluciones de tampón a pH 1,00 (tampón cloruro de potasio - ácido clorhídrico), 4,00 (tampón biftalato de potasio) y 7,00 (tampón fosfato de potasio monobásico - hidróxido sódico).

- 5 Para todos los experimentos, las muestras acuosas se analizaron por espectroscopía de absorción atómica (AAS). La concentración de metal en la fase orgánica para cada muestra se dedujo restando la concentración de refinado de la concentración de metal inicial en la disolución alimentada.

A.2 RESULTADOS

Además del cobalto, níquel y calcio, también se estudiaron otros metales (es decir, cinc, hierro, cobre, magnesio y manganeso). Sin embargo, no hubo diferencia significativa entre el ácido (2,4,4-trimetilpentil)(1,1,3,3-tetrametilbutil)fosfínico y CYANEX 272 para estos metales y, por tanto, sus datos numéricos no se informan aquí. Los datos numéricos para la extracción de cobalto, calcio y níquel en función del pH usando ácido (2,4,4-trimetilpentil)(1,1,3,3-tetrametilbutil)fosfínico y CYANEX 272 se muestran en la Tabla 2. La Tabla 3 muestra los valores de pH_{50} para cada metal usando ácido (2,4,4-trimetilpentil)(1,1,3,3-tetrametilbutil)fosfínico ("PRUEBA") y CYANEX 272, además de los valores de ΔpH_{50} ($\Delta pH_{50} = pH_{50}Co - pH_{50}metales$), respectivamente. Los valores de pH_{50} se determinaron usando el log de la relación de distribución, $\log D$, y representando los valores en función del pH. El coeficiente de distribución, D , se define como la relación del contenido de metal total en la fase orgánica con respecto al contenido de metal en la fase acuosa.

Los resultados indican selectividad para cobalto-níquel, cobalto-cinc, cobalto-hierro y cobalto-calcio por el ácido (2,4,4-trimetilpentil)(1,1,3,3-tetrametilbutil)fosfínico. Además, el ácido (2,4,4-trimetilpentil)(1,1,3,3-tetrametilbutil)fosfínico muestra un aumento sustancial en la selectividad con respecto a CYANEX 272 para el cobalto con respecto a tanto el calcio como el níquel. La mayor selectividad por el cobalto-calcio podría tener una gran ventaja en una planta de extracción de disolvente disminuyendo la formación de yeso en el circuito.

Tabla 2 Extracción de cobalto, níquel y calcio con CYANEX 272 y ácido (2,4,4-trimetilpentil)(1,1,3,3-tetrametilbutil)fosfínico

Ácido (2,4,4-trimetilpentil)(1,1,3,3-tetrametilbutil)fosfínico					
Co		Ni		Ca	
pH	% de E	pH	% de E	pH	% de E
3,49	0,0	6,45	0,0	5,37	5,4
4,29	22,6	6,69	9,1	5,79	12,8
4,81	63,3	6,85	22,3	6,01	26,3
5,11	82,5	7,02	38,7	6,47	48,2
5,75	97,2	7,28	63,3	6,74	75,2
6,38	99,6	7,51	78,9	7,05	96,2
6,61	99,8	7,74	91,9	7,33	100,0
		7,98	96,5		
CYANEX 272					
Co		Ni		Ca	
pH	% de E	pH	% de E	pH	% de E
3,62	0,3	4,37	0,0	4,40	0,0
3,99	6,6	6,09	11,6	5,23	22,4
4,18	21,5	6,24	19,0	5,79	55,8
4,53	49,4	6,51	38,3	6,28	87,5
4,85	79,6	6,93	76,0	6,70	96,8
5,17	94,0	7,11	85,6	6,95	98,4

5,63	98,8	7,32	92,7	7,32	99,4
		7,54	96,3		

Tabla 3. Valores de pH_{50} y ΔpH_{50} ($\Delta pH_{50} = pH_{50}Co - pH_{50}metales$) para cada metal usando ácido (2,4,4-trimetilpentil)(1,1,3,3-tetrametilbutil)fosfínico ("PRUEBA") y CYANEX 272

Extrayente	Conc. (M)	pH_{50}			$\Delta pH_{50} = pH_{50}Co - pH_{50}metales$		
		Co (II)	Ni (II)	Ca (II)	Co (II)	Ni (II)	Ca (II)
PRUEBA	0,1	4,65	7,20	6,49	-	-2,55	-1,84
CYANEX 272	0,1	4,51	6,69	5,66	-	-2,18	-1,15

5 PARTE B – CAPACIDAD DE CARGA DE COBALTO Y VISCOSIDAD

B.1 PARTE EXPERIMENTAL PARA LA CAPACIDAD DE CARGA DE COBALTO

Se preparó la disolución acuosa disolviendo una cantidad pesada de sal de sulfato de cobalto en agua desionizada. La concentración de metal en la disolución fue 40 g/l. Las disoluciones orgánicas se prepararon diluyendo el extrayente ácido (2,4,4-trimetilpentil)(1,1,3,3-tetrametilbutil)fosfínico o CYANEX 272 a 0,14 M de ácido fosfínico con el diluyente ISOPAR M. ISOPAR M es un diluyente de hidrocarburo alifático (>99,5%) comercialmente disponible de Imperial Oil, Canadá.

Se determinaron las distribuciones en equilibrio del cobalto entre las fases orgánicas y acuosas a 50 °C poniendo en contacto un volumen acuoso (250 ml) y un volumen orgánico (50 ml) para dar una relación de fase acuosa con respecto a orgánica de 5. Las dos fases se pusieron en contacto en un vaso de precipitados con camisa y se mezclaron con agitación mecánica. La temperatura de la disolución durante la extracción se mantuvo a 50 °C por un baño de circulación. El pH se ajustó añadiendo un volumen conocido de hidróxido sódico a la fase acuosa. A pH constante de $6,13 \pm 0,03$ durante un periodo de 15 minutos fue necesario garantizar la máxima carga del metal. Las fases se separaron y la orgánica se filtró a través de papel de separación de fases (P/S) para garantizar que no estuviera presente acuosa arrastrada. La concentración de metal en la orgánica se determinó por arrastre con 100 g/l de H_2SO_4 usando volúmenes iguales de ambas fases (40 ml) durante 5 minutos a temperatura ambiente. El líquido de arrastre se recogió en un vial de muestra. Se sometió a arrastre una alícuota (35 ml) de la orgánica arrastrada una segunda vez con un volumen igual (35 ml) de ácido nuevo. Esto se repitió una tercera vez usando 30 ml de orgánica arrastrada y 30 ml de ácido nuevo.

Los tres líquidos de arrastre se mantuvieron separados y se analizaron individualmente por ICP. Se sumaron las concentraciones de los tres líquidos de arrastre para determinar la cantidad de cobalto cargado. Se completaron un total de tres pruebas de carga (PRUEBA 1, PRUEBA 2 y PRUEBA 3).

Se midió el pH en equilibrio de las muestras acuosas como se describe previamente en la sección anterior.

B.2 PARTE EXPERIMENTAL PARA LA VISCOSIDAD DE DISOLUCIONES ORGÁNICAS EN FUNCIÓN DE LA CARGA DE COBALTO

Se preparó la disolución acuosa disolviendo una cantidad pesada de sal de sulfato de cobalto en agua desionizada. La concentración de metal en la disolución fue 40 g/l.

Las disoluciones orgánicas se prepararon diluyendo una cantidad pesada de tanto el extrayente CYANEX 272 (200 gramos, Lote N.º WE2060451) como ácido (2,4,4-trimetilpentil)(1,1,3,3-tetrametil-butil)fosfínico (200 gramos, PRUEBA 3) al 20 % (peso/peso) con diluyente ISOPAR M. Estas disoluciones se fraccionaron en dos porciones iguales con el fin de preparar el diferente porcentaje de carga de cobalto.

Se determinaron las distribuciones en equilibrio de cobalto entre las fases orgánica y acuosa como se describió previamente en la sección anterior, con las excepciones de que la temperatura fue temperatura ambiente y la relación de fase acuosa con respecto a orgánica fue de la unidad (500 ml de volumen para cada fase). Fue necesario un pH constante de $5,90 \pm 0,02$, y pH de $6,05 \pm 0,02$ para el extrayente CYANEX 272 y ácido (2,4,4-trimetilpentil)(1,1,3,3-tetrametil-butil)fosfínico (PRUEBA 3), respectivamente, durante un periodo de 15 minutos para garantizar la máxima carga del metal. Las fases se separaron y la orgánica se centrifugó durante 30 minutos a 3000 rpm para garantizar que no estuviera presente acuosa arrastrada o precipitado.

A continuación se prepararon las muestras mezclando 100 % cargada y 0 % cargada a diversos volúmenes de forma que pudieran medirse viscosidades del 0 %, 10 %, 30 %, 45 %, 60 %, 75 %, 90 %, y 100 % de carga de cobalto a temperaturas variables.

5 Las muestras se probaron usando un reómetro TA Instruments' AR1000N. Se usó un método de flujo de etapa en intervalos de 90 segundos que oscilaban de 10 a 60 °C. En la mayoría de los casos, los puntos de datos se recogieron al menos cada 10 °C. El control de temperatura (+/- 0,1 °C) se proporcionó por una placa Peltier. La geometría consistió en un cono de 60 mm y placa con un 2° ángulo. Se encontró que todas las muestras eran newtonianas, sus viscosidades son independientes de la tasa de cizallamiento. Así, las pruebas con temperaturas variables informadas fueron todas hechas a la misma tasa de cizallamiento (500/s).

10 B.3 RESULTADOS

Se determinó la concentración de cobalto calculada en la fase orgánica para tres muestras de ácido (2,4,4-trimetilpentil)(1,1,3,3-tetrametilbutil)fosfínico (PRUEBA 1, PRUEBA 2 y PRUEBA 3) y CYANEX 272 y se muestra en la Tabla 4.

15 TABLA 4 Capacidad de carga de cobalto con CYANEX 272 y ácido (2,4,4-trimetilpentil)(1,1,3,3-tetrametilbutil)fosfínico (PRUEBA 1, PRUEBA 2 y PRUEBA 3)

	Conc. orgánica (M)	Concentración de cobalto en orgánica (g/l)	Concentración de cobalto en orgánica (M)	Relación de conc. org./ Conc. de Co en org
PRUEBA 1	0,145	3,65	0,0619	2,34
PRUEBA 2	0,145	3,66	0,0621	2,33
PRUEBA 3	0,145	3,65	0,0619	2,34
CYANEX 272	0,138	3,85	0,0653	2,11

Los resultados indican una ligera diferencia en la capacidad de carga de los dos extrayentes, teniendo CYANEX 272 una capacidad de carga de cobalto máxima ligeramente mayor que el ácido (2,4,4-trimetilpentil)(1,1,3,3-tetrametilbutil)fosfínico.

20 Las dos Tablas siguientes (5 y 6) muestran la viscosidad de tanto el ácido (2,4,4-trimetilpentil)(1,1,3,3-tetrametilbutil)fosfínico como CYANEX 272. Los resultados indican que la viscosidad no cambia mucho con cargas de disolución de cobalto variables para el ácido (2,4,4-trimetilpentil)(1,1,3,3-tetrametilbutil)fosfínico. Por otra parte, hay un gran aumento en la viscosidad entre el 75, 90 y 100 % de carga de disolución de cobalto para las muestras de CYANEX 272. En la práctica, esto significa que el 100 % de la carga de cobalto puede lograrse con el ácido (2,4,4-trimetilpentil)(1,1,3,3-tetrametilbutil)fosfínico mientras que CYANEX 272 está limitado al 70-75 % de carga de cobalto para limitar los problemas de viscosidad.

25

Tabla 5. Viscosidad de CYANEX 272 a diversas cargas de cobalto

Temp. (°C)	Carga de cobalto							
	0 %	10 %	30 %	45 %	60 %	75 %	90 %	100 %
	Viscosidad (Centipoise)							
10	5,5	5,832	5,959	6,222	6,732	7,1	60,5	298,7
15	4,6		4,985	5,217	5,621		47,3	
20	3,92	4,167	4,247	4,434	4,764	5,12	37,4	193
25	3,37	3,603	3,643	3,811	4,091		29,9	
30	2,94	3,156	3,178	3,313	3,547	3,78	24,3	123,7
40	2,31	2,463	2,48	2,566	2,748	2,86	16,5	76,82
50	1,87			2,071	2,188	2,33	11,5	50,67
60	1,58	1,637	1,667	1,739	1,832	1,95	8,26	34,46

Tabla 6 Viscosidad del ácido (2,4,4-trimetilpentil)(1,1,3,3-tetrametilbutil)fosfínico a diversas cargas de cobalto

Temp. (°C)	Carga de cobalto							
	0 %	10 %	30 %	45 %	60 %	75 %	90 %	100 %
	Viscosidad (Centipoise)							
10	5,96	6,73	6,73	6,9	6,95	7,07	7,34	8,02
15	4,94	5,586	5,55	5,71	5,75	5,82	6,04	
20	4,18	4,73	4,67	4,79	4,83	4,88	5,07	5,64
25	3,57	4,05	3,99	4,08	4,12	4,16	4,31	
30	3,1	3,5	3,43	3,52	3,54	3,59	3,69	4,08
40	2,38	2,68	2,63	2,70	2,7	2,74	2,8	3,03
50	1,91			2,14	2,15	2,14	2,22	2,40
60	1,57	1,76	1,74	1,79	1,77	1,76	1,82	2,00

ácido (1,1,3,3-tetrametilbutil)(2-etil-hexil)monotiofosfínico;

ácido (2,4,4-trimetilpentil)(2-etil-hexil)ditiofosfínico;

ácido (2,4,4-trimetilpentil)(2-etil-hexil)monotiofosfínico;

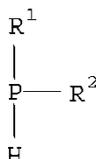
ácido (2,4,4-trimetilpentil)(1-metil-1-etilpentil)ditiofosfínico;

5 ácido (2,4,4-trimetilpentil)(1-metil-1-etilpentil)monotiofosfínico;

ácido (1-metil-1-etilpentil)(2-etil-hexil)ditiofosfínico; y

ácido (1-metil-1-etilpentil)(2-etil-hexil)monotiofosfínico.

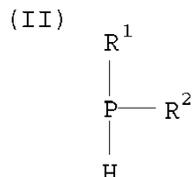
9. Un método de preparación de una fosfina secundaria de fórmula (II):



(II)

10 en la que R^1 es como se define en la reivindicación 1 y R^2 es $-CH_2-CHR^3R^4$, en la que R^3 y R^4 son como se definen en la reivindicación 1; comprendiendo el método: dejar que una fosfina primaria de fórmula R^1PH_2 reaccione con una olefina de fórmula $CH_2=CR^3R^4$ bajo condiciones de radicales libres.

10. Un método de preparación de una fosfina secundaria de fórmula (II):



15 en la que R^1 es como se define en la reivindicación 1 y R^2 es $-CR^3(CH_2R^5)R^6$, en la que R^3 , R^5 y R^6 son como se definen en la reivindicación 1; comprendiendo el método: dejar que una fosfina primaria de fórmula R^1PH_2 reaccione en presencia de un catalizador de ácido con una olefina de fórmula $HR^5C=CR^3R^6$.

11. El método de la reivindicación 10, en el que se usa etilenglicol como disolvente para llevar a cabo la reacción.

12. El método de la reivindicación 10 o 11, en el que el catalizador de ácido es ácido metanosulfónico.

20 13. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, en el que la fosfina primaria es (2,4,4-trimetilpentil)fosfina, y la olefina es diisobutileno.

14. Un método de preparación de un compuesto según la fórmula (I) como se define en la reivindicación 1, comprendiendo el método:

(a) preparar una fosfina secundaria según el método de la reivindicación 9 o 10; y

25 (b) dejar que la fosfina secundaria reaccione con

(i) un agente de oxidación, para producir el ácido fosfínico correspondiente;

(ii) azufre, para producir el ácido ditiofosfínico correspondiente; o

(iii) una cantidad de agente de oxidación suficiente para oxidar sustancialmente toda la fosfina secundaria, para producir el óxido de fosfina correspondiente, que posteriormente se deja reaccionar con azufre para producir el ácido monotiofosfínico correspondiente.

30

15. El método de la reivindicación 14, en el que la fosfina secundaria es (2,4,4-trimetilpentil)(1,1,3,3-tetrametilbutil)fosfina preparada según el método de la reivindicación 9.

16. El método de la reivindicación 14 o 15, en el que el compuesto según la fórmula (I) es un ácido fosfínico y el agente de oxidación es peróxido de hidrógeno.

17. Uso de un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, o una sal del mismo, como extrayente metálico.

18. El uso según la reivindicación 17, en el que X y Y del compuesto de extrayente metálico según la fórmula (I) son ambos O, y el metal es cobalto.

5 19. Un compuesto que es una fosfina secundaria obtenible por el método de la reivindicación 9 o de la reivindicación 10, seleccionado de

(2,4,4-trimetilpentil)(1,1,3,3-tetrametilbutil)fosfina;

(1,1,3,3-tetrametilbutil)(2-etil-hexil)fosfina;

(2,4,4-trimetilpentil)(2-etilhexil)fosfina;

10 (2,4,4-trimetilpentil)(1-metil-1-etilpentil)fosfina.