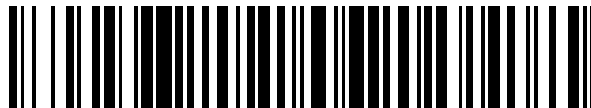


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 629 852**

51 Int. Cl.:

**C07F 9/50**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.10.2009 PCT/EP2009/007145**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.06.2010 WO10069421**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.10.2009 E 09740265 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.04.2017 EP 2379575**

54 Título: **Hidrofosforilación de derivados de ácidos fosfonosos para agentes ignifugantes**

30 Prioridad:

**19.12.2008 DE 102008064012**

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

**16.08.2017**

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 2 629 852 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

Hidrofosforilación de derivados de ácidos fosfonosos para agentes ignifugantes

El invento se refiere exclusivamente a procedimientos libres de halógenos para la preparación de aductos a base de derivados de ácidos alquil-fosfonosos y olefinas formadoras de diésteres.

5 Los aductos de derivados de ácidos alquil-fosfonosos y olefinas formadoras de diésteres son conocidos sólo parcialmente, puesto que ellos hasta ahora no eran accesibles en absoluto o sólo lo eran muy difícilmente. Particularmente, los productos hasta ahora no se podían preparar libres de halógenos.

10 Los aductos de oxa-10-fosfafenantreno con olefinas formadoras de diésteres son conocidos, al igual que unos procedimientos para su preparación. La desventaja técnica de estos aductos es su pequeño contenido de fósforo, que es muy importante p.ej. para la ignifugación. Esto hace necesario el empleo de concentraciones más altas de aductos y puede influir negativamente sobre las propiedades primarias de los objetos, en particular de los polímeros, que se han de proteger frente a la acción de las llamas.

15 Se conocen aductos de ácido metil-fosfonoso y de sus ésteres con derivados de ácido acrílico. Sin embargo, en el caso de los derivados de ácido acrílico no se trata de compuestos formadores de ésteres de ácidos di(carboxílicos) sino de compuestos formadores de ésteres de ácidos monocarboxílicos. Los compuestos formadores de ácidos di(carboxílicos) solamente pueden ser incorporados en cadenas de polímeros a través de dos grupos de ácidos carboxílicos, los compuestos formadores de ácidos monocarboxílicos solamente pueden ser incorporados en cadenas de polímeros a través de un grupo de ácido fosfínico y de un grupo de ácido carboxílico. Los productos unidos con ácidos dicarboxílicos son más estables frente a la hidrólisis cuando están unidos en el polímero como tales, que aquellos que se habían unido solamente con un ácido carboxílico.

20

25 Para la preparación del ácido metil-fosfonoso más arriba mencionado por un procedimiento que trata halógenos, el radical alquilo es unido con halógenoalcanos junto al átomo de fósforo mediante una reacción química de fósforo amarillo con halógenoalcanos. Tales procedimientos que tratan halógenos tienen graves desventajas, particularmente puesto que, en el caso de un incendio, el compuesto halogenado pone en libertad gases tóxicos y corrosivos. Las impurezas halogenadas son fundamentalmente desventajosas en el caso de la utilización de los productos, particularmente en el caso de la utilización de los productos como eslabones de síntesis en usos de ignifugación.

30 En el caso de la utilización como eslabones de síntesis, a causa del efecto corrosivo de los iones de halogenuros (especialmente de los iones de cloruros) deben de emplearse unos materiales técnicamente muy costosos y caros, con el fin de garantizar la seguridad.

35 En el caso de usos para ignifugación las impurezas de halogenuros dan lugar a varias desventajas: En el caso de la elaboración (preparación de composiciones, moldeo por inyección de masas de moldeo poliméricas termoplásticas centrifugadas) para formar cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras poliméricos/as ignifugados/as una corrosión elevada puede conducir a la destrucción de los equipos de producción. Mediante una corrosión, las posibilidades de empleo en el sector electrónico son obstaculizadas o respectivamente limitadas en elevado grado. En el caso del empleo en el caso de un incendio, pueden resultar unos gases de combustión que contienen halogenuros de hidrógeno, que son perjudiciales para la salud y el medio ambiente.

40 Por lo tanto, los aductos de derivados de ácidos alquil-fosfonosos y olefinas formadoras de diésteres pueden por lo tanto encontrar una amplia utilización solamente cuando se consigue prepararlos libres de halógenos.

45 El invento se basa por lo tanto en la misión de poner a disposición unos aductos, libres de halógenos, de derivados de ácidos alquil-fosfonosos y de olefinas formadoras de diésteres y en particular unos procedimientos libres de halógenos para su preparación, en donde de una manera especialmente sencilla y rentable así como con unos rendimientos correspondiente altos se puedan preparar los deseados aductos. Los productos dianas – al contrario que los que se pueden preparar de acuerdo con el estado de la técnica – están libres de halógenos.

Particularmente los aductos de derivados de ácidos alquil-fosfonosos y de olefinas formadoras de diésteres con cadenas laterales cortas deben de ser reproducibles de acuerdo con el presente invento y poderse preparar con buenos rendimientos.

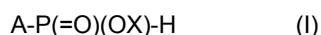
50 Sorprendentemente, se encontró por fin que mediante el procedimiento conforme al invento los aductos conformes al invento son fácilmente accesibles.

La ventaja técnica de los aductos conformes al invento, en comparación con unos aductos, de p.ej. oxa-10-fosfafenantreno, reside en su más alto contenido de fósforo. Así, el contenido de fósforo del aducto de ácido itacónico y de ácido etil-fosfonoso conforme al invento para dar el oxa-10-fosfafenantreno está en una relación de 155 a 100.

- 5 Puesto que en el caso del procedimiento conforme al invento se trata de un procedimiento libre de halógenos, todas las desventajas más arriba expuestas en el caso de los productos que todavía contienen radicales halogenados, están excluidas en los productos conformes al invento.

El invento concierne por lo tanto a un procedimiento para la preparación de aductos de derivados de ácidos alquil-fosfonosos y de olefinas formadoras de diésteres, sus ácidos, ésteres y sales o sus mezclas/as.

- 10 Es objeto del invento, por lo tanto, un procedimiento libre de halógenos para la preparación de aductos de derivados de ácidos alquil-fosfonosos de la fórmula (I)



y de olefinas formadoras de diésteres,

- 15 tratándose en el caso de A de un grupo etilo, n-propilo, i-propilo y/o n-butilo y tratándose en el caso de X de hidrógeno, un grupo metilo, etilo, propilo, butilo, etilenglicol, bencilo, de litio, sodio, potasio, magnesio, calcio, bario, aluminio, plomo, titanio, hierro, zinc o amonio y tratándose en el caso de las olefinas formadoras de diésteres de ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, anhídrido de ácido maleico y anhídrido de ácido itacónico, caracterizado por que

- 20 a) una fuente de ácido fosfínico se hace reaccionar con etileno, 1-propileno y/o 1-buteno, en presencia de un catalizador A para dar un derivado de ácido alquil-fosfonoso (I), tratándose en el caso de la fuente de ácido fosfínico de una sal del ácido fosfínico, de un éster del ácido fosfínico o de sus mezclas,

- 25 b) el derivado de ácido alquil-fosfonoso de la Fórmula (I) resultante de este modo se hace reaccionar con las olefinas formadoras de diésteres antes mencionadas en presencia de un catalizador B para dar el aducto, tratándose en el caso del catalizador A de metales de transición, 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, tratándose en el caso de los metales de transición y/o de los compuestos de metales de transición de rodio, níquel, paladio, rutenio y/o platino y tratándose en el caso del catalizador B de compuestos que forman peróxidos, compuestos peroxídicos, compuestos azoicos, metales alcalinos y alcalino-térreos, sus hidruros y alcoholatos .

- 30 Preferiblemente, en el caso del catalizador B se trata de peróxido de hidrógeno, peróxido de sodio, peróxido de litio, persulfato de potasio, persulfato de sodio, persulfato de amonio, peroxodisulfato de sodio, peroxoborato de potasio, ácido peracético, peróxido de benzoílo, peróxido de di-t-butilo y/o ácido peroxodisulfúrico y/o de azodiisobutironitrilo, dihidrocloruro de 2,2'-azo-bis(2-amidinopropano) y/o dihidrocloruro de 2,2'-azobis(N,N'-dimetilen-isobutiramidina) y/o de litio, hidruro de litio y aluminio, metil-litio, butil-litio, 1-butil-litio, diisopropil-amiduro de litio, sodio, hidruro de sodio, borohidruro de sodio, metanolato de sodio, etanolato de sodio y butilato de sodio, metanolato de potasio, etanolato de potasio y/o butilato de potasio.

- 40 De manera preferida, el producto de reacción de derivados de ácidos alquil-fosfonosos (I) y olefinas formadoras de diésteres (II) obtenido después de la etapa b) se hace reaccionar en una etapa c) con un compuesto formador de ésteres, tratándose en el caso de los compuestos formadores de ésteres de metanol, etanol, propanol, butanol, alcohol amílico, octanol, etilenglicol, poli(etilenglicol), 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, butanodiol, glicerol, eritritol, pentaeritritol, alcohol alílico, 3-buten-1-ol, 3-hidroxi-1-buteno, 3-buten-2-ol, metil-vinil-carbinol, 2-metil-2-propan-1-ol, alcohol metalílico, 2-buten-1-ol, alcohol crotilico, 1-penten-3-ol, trans-2-penten-1-ol, cis -2-penten-1-ol, 3-penten-2-ol, 4-penten-1-ol, 4-penten-2-ol, 1-hexen-3-ol, cis-2-hexen-1-ol, trans-2-hexen-1-ol, cis-3-hexen-1-ol, trans-3-hexen-1-ol, 4-hexen-1-ol, 5-hexen-1-ol, 5-hexen-2-ol, 1-hepten-3-ol, 1-octen-3-ol, trans-2-octen-1-ol, alcohol oleílico, alcohol terpenílico, alcohol propargílico y/o 2-butino-1,4-diol.

- 45 Preferiblemente el producto de reacción de ácidos alquil-fosfonosos (I) y de olefinas formadoras de diésteres, obtenido después de la etapa b) se hace reaccionar también con un catalizador C, siendo saponificado el producto de la reacción.

- 50 Preferiblemente, en el caso del catalizador C se trata de ácidos de Brönsted, bases de Brönsted, agua, ácidos inorgánicos, ácidos sulfónicos, hidróxidos de metales alcalinos y/o hidróxidos de metales alcalino-térreos.

Los aductos de derivados de ácidos alquil-fosfonosos (I) y olefinas formadoras de diésteres (II) conformes al invento pueden encontrar utilización como producto intermedio para otras síntesis, como agentes aglutinantes, como

5 agentes reticulantes o agentes aceleradores al realzar el endurecimiento de resinas epoxídicas, poliuretanos y resinas de poliésteres insaturados, como agentes estabilizadores de polímeros, como agentes fitoprotectores, como un agente terapéutico o como un aditivo en agentes terapéuticos para seres humanos y animales, como agentes secuestrantes, como aditivos en aceites minerales, como agentes protectores contra la corrosión en usos de agentes de lavado y limpieza y en usos electrónicos.

10 Los aductos de derivados de ácidos alquil-fosfonosos (I) y de olefinas formadoras de diésteres (II), preparados de acuerdo con el procedimiento conforme al invento, pueden encontrar utilización también como agentes ignífugantes, particularmente agentes ignífugantes para barnices transparentes y revestimientos intumescentes, agentes ignífugantes para madera y otros productos que contienen celulosa, como un agente ignífugante reactivo y/o no reactivo para polímeros, para la producción de masas de moldeo ignífugadas, para la producción de cuerpos moldeados poliméricos ignífugados y/o para el apresto ininflamable de poliésteres y tejidos puros y mixtos de poliésteres y celulosas mediante impregnación.

De acuerdo con el procedimiento conforme al invento

- 15 a) una fuente de ácido fosfínico se puede hacer reaccionar con olefinas no formadoras de diésteres (III) en presencia de un catalizador A para dar un derivado de ácido alquil-fosfonoso (I),  
 b) el derivado de ácido alquil-fosfonoso (I) resultante de esta manera se puede hacer reaccionar con olefinas formadoras de diésteres (II) eventualmente en presencia de un catalizador B.

En otra forma de ejecución del procedimiento conforme al invento,

- 20 a) una fuente de ácido fosfínico se puede hacer reaccionar con olefinas no formadoras de diésteres (III) en presencia de un catalizador A para dar un derivado de ácido alquil-fosfonoso (I),  
 b) el derivado de ácido alquil-fosfonoso (I) resultante de esta manera se puede hacer reaccionar con olefinas formadoras de diésteres (II) eventualmente en presencia de un catalizador B y  
 c) luego con un compuesto formador de ésteres.

Este procedimiento se denominará posteriormente procedimiento 2.

25 En otra forma de ejecución del procedimiento conforme al invento

- a) una fuente de ácido fosfínico se puede hacer reaccionar con olefinas no formadoras de diésteres (III) en presencia de un catalizador A para dar un derivado de ácido alquil-fosfonoso (I),  
 b) el derivado de ácido alquil-fosfonoso (I) resultante de esta manera se puede hacer reaccionar con olefinas formadoras de diésteres (II) eventualmente en presencia de un catalizador B y  
 30 c) luego con un catalizador C, siendo saponificado el producto procedente de la etapa b).

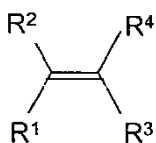
Este procedimiento se denominará posteriormente procedimiento 3.

35 Preferiblemente, al final del procedimiento libre de halógenos conforme al invento, los aductos de derivados de ácidos alquil-fosfonosos (I) y de olefinas formadoras de diésteres (II), su ácido, sal o éster se hace reaccionar a continuación con 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 los correspondientes aductos de derivados de ácidos alquil-fosfonosos (I) y de olefinas formadoras de diésteres (II) de estos metales y/o de un compuesto nitrogenado.

En el caso de los ésteres de ácidos alquil-fosfonosos (I) se trata preferiblemente de ésteres alquílicos, hidroxialquílicos, alquilarílicos, arílicos y/o alquenílicos.

40 De manera especialmente preferida se trata en este caso de los ésteres metílicos, etílicos, propílicos, butílicos, amílicos, octílicos, etilhexílicos, etilenglicólicos, propilenglicólicos, butilenglicólicos, bencílicos, fenílicos, vinílicos y/o alílicos.

Unas olefinas formadoras de diésteres (II) empleables son las del tipo:



(II)

en la que  $R^2$ ,  $R^4$  son iguales o diferentes y significan  $\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{CO}_2\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6\text{-CO}_2\text{H}$ ,  $\text{R}^6\text{-CO}_2\text{R}^5$ ;  $R^1$ ,  $R^3$  son iguales o diferentes y significan H,  $R^5$ ;  $R^5$  significa alquilo de  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ , arilo de  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ , arilalquilo de  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ , alquilarilo de  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ ;  $R^6$  significa alquileno de  $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ , arileno de  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ , alcarileno de  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$  y/o aralquileno de  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ .

5 De manera preferida  $R^1$ ,  $R^4$  también son iguales o diferentes y significan  $\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{CO}_2\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6\text{-CO}_2\text{H}$ ,  $\text{R}^6\text{-CO}_2\text{R}^5$ ;  $R^2$ ,  $R^3$  son iguales o diferentes y significan H,  $R^5$ ;  $R^5$  significa alquilo de  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ , arilo de  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ , arilalquilo de  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ , alquilarilo de  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ ;  $R^6$  significa alquileno de  $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ , arileno de  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ , alcarileno de  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$  y/o aralquileno de  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ .

10 De manera preferida  $R^2$ ,  $R^4$  también son iguales o diferentes y significan  $-\text{CO-O-CO-}$ ,  $-\text{CO-S-CO-}$ ,  $-\text{CO-NR}^1\text{-CO-}$ ,  $-\text{CO-PR}^1\text{-CO-}$ ;  $R^1$ ,  $R^3$  son iguales o diferentes y significan H,  $R^5$ ;  $R^5$  significa alquilo de  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ , arilo de  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ , arilalquilo de  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ , alquilarilo de  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ .

De manera preferida  $R^1$ ,  $R^2$  también son iguales o diferentes y significan  $\text{CO}_2\text{H}$ , CN,  $\text{CO}_2\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6\text{-CO}_2\text{H}$ ,  $\text{R}^6\text{-CO}_2\text{R}^5$ ;  $R^3$ ,  $R^4$  son iguales o diferentes y significan H,  $R^5$ ;  $R^5$  significa alquilo de  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ , arilo de  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ , arilalquilo de  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ , alquilarilo de  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ ;

15 De manera preferida  $R^1$ ,  $R^2$  son iguales o diferentes y significan  $-\text{CR}_2^3\text{-CO-O-CO-}$ ,  $-\text{CR}_2^3\text{-CO-NR}^1\text{-CO-}$ ,  $-\text{CR}_2^3\text{-CO-O-CO-CR}_2^3$ ,  $-\text{CR}_2^3\text{-CO-NR}^1\text{-CO-CR}_2^3$ ;  $R^3$ ,  $R^4$  son iguales o diferentes y significan H,  $R^5$ ;  $R^5$  significa alquilo de  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ , arilo de  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ , arilalquilo de  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ , alquilarilo de  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ ;

De manera preferida  $R^2 = R^4$  son iguales a  $-\text{CO-CR}^5=\text{CR}^5\text{-CO-}$ ;  $R^1$ ,  $R^3$  son iguales o diferentes y significan H,  $R^5$ ;  $R^5$  significa alquilo de  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ , arilo de  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ , arilalquilo de  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ , alquilarilo de  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ ;

20 De manera preferida las olefinas formadoras de diésteres (II) se pueden preparar también de modo intermedio ("in situ") y durante su formación se pueden hacer reaccionar con el derivado de ácido alquil-fosfonoso.

La etapa a) de los procedimientos libres de halógenos conformes al invento puede estar caracterizada por que

- 25
- una fuente de ácido fosfínico se hace reaccionar con olefinas no formadoras de ésteres (III) en presencia de un catalizador A o respectivamente de un sistema de catalizador A,
  - facultativamente se separan los disolventes y/o la olefina,
  - se separan el catalizador A, el sistema de catalizador A, el metal de transición y/o el compuesto de metal de transición,
  - se separan los ligandos y/o los compuestos formadores de complejos,
  - se separan los agentes auxiliares y/o la olefina.

30 La etapa a) de los procedimientos libres de halógenos conformes al invento puede estar caracterizada por que una fuente de ácido fosfínico se hace reaccionar con olefinas en presencia de un catalizador A y se separa por filtración el producto insoluble.

La etapa a) de los procedimientos libres de halógenos conformes al invento puede también estar caracterizada por que

- 35
- una fuente de ácido fosfínico se hace reaccionar con olefinas no formadoras de ésteres (III) en presencia de un catalizador A,
  - facultativamente se separa por filtración el catalizador A,
  - se separan los ligandos y/o los compuestos formadores de complejos,
  - se separan los disolventes,
  - se devuelve(n) a la etapa a) en por lo menos un 90 % el catalizador eventualmente separado o los ligandos y/o los compuestos formadores de complejos
- 40

De manera especialmente preferida, los  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$  de la olefina (III) son iguales o diferentes y significan, de manera independiente unos de otros, H, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo y/o fenilo.

45 De manera preferida también se emplean olefinas funcionalizadas tales como alil-isotiocianato, metacrilato de alilo, 2-alil-fenol, N-alil-tiourea, 2-(alilitio)-2-tiazolina, alil-trimetil-silano, acetato de alilo, acetoacetato de alilo, alcohol alílico, alil-amina, alil-benceno, cianuro de alilo, (cianacetato) de alilo, alil-anisol, trans-2-pental, cis-2-pentenitrilo, 1-penten-3-ol, 4-penten-1-ol, 4-penten-2-ol, trans-2-hexenal, trans-2-hexen-1-ol, cis-3-hexen-1-ol, 5-hexen-1-ol, estireno, -metil-estireno, 4-metil-estireno, acetato de vinilo, 9-vinil-antraceno, 2-vinil-piridina, 4-vinil-piridina y 1-vinil-2-pirrolidona.

50 De manera especialmente preferida, en el caso de las olefinas se trata de etileno, 1-propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno y/o 1,3-butadieno.

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

5 Preferiblemente como fuente de los metales de transición y de los compuestos de los metales de transición se utilizan sus sales metálicas. Unas apropiadas sales 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 metano-sulfonato, cloro-sulfonato, fluoro-sulfonato, trifluorometano-sulfonato, benceno-sulfonato, naftil-sulfonato, tolueno-sulfonato, t-butil-sulfonato, 2-hidroxiopropan-sulfonato y resinas intercambiadoras de iones sulfonadas; y/o sales orgánicas, tales como por ejemplo acetilacetatos y sales de un ácido carboxílico con hasta 20 átomos de carbono, tales como por ejemplo los formiatos, acetatos, propionatos, butiratos, oxalatos, estearatos y citratos incluyendo a ácidos carboxílicos halogenados con hasta 20 átomos de carbono, tales como por ejemplo trifluoroacetato y tricloroacetato.

15 Otra fuente de los metales de transición y de los compuestos de metales de transición la constituyen sales de los metales de transición con aniones de tetrafenilborato y de tetrafenilborato halogenados tales como los de perfluorofenilborato.

20 Unas apropiadas sales contienen asimismo sales dobles y sales complejas que se componen de uno o varios iones de metales de transición e, independientemente unos de otros, 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 más arriba mencionados. Unas apropiadas sales dobles las constituyen p.ej. hexacloropaladato de amonio y tetracloropaladato de amonio.

Son preferidos como fuente de los metales de transición el metal de transición como elemento y/o un compuesto de metal de transición en su estado de valencia cero

25 Preferiblemente, el metal de transición se emplea en forma metálica o se utiliza en forma de aleación con otros metales, siendo preferidos en el presente contexto, boro, zirconio, tantalio, wolframio, renio, cobalto, iridio, níquel, paladio, platino y/u oro. En este caso el contenido de metal de transición en la aleación empleada es preferiblemente de 45-99,5 % en peso.

30 De manera preferida el metal de transición se emplea en estado microdisperso (tamaño de partículas 0,1 mm - 100 µm).

35 De manera preferida, el metal de transición se utiliza en estado soportado sobre un óxido metálico tal como, por ejemplo, el óxido de aluminio, el dióxido de silicio, el dióxido de titanio, el dióxido de zirconio, el óxido de zinc, el óxido de níquel, el óxido de vanadio, el óxido de cromo, el óxido de magnesio, el Celite<sup>®</sup>, una tierra de diatomeas (kieselgur), sobre un carbonato de metal tal como, por ejemplo, el carbonato de bario, el carbonato de calcio, el carbonato de estroncio, sobre un sulfato de metal tal como, por ejemplo, el sulfato de bario, el sulfato de calcio, el sulfato de estroncio, sobre un fosfato de metal, tal como, por ejemplo, el fosfato de aluminio, el fosfato de vanadio, sobre un carburo de metal, tal como, por ejemplo, el carburo de silicio, sobre un aluminato de metal, tal como, por ejemplo, el aluminato de calcio, sobre un silicato de metal, tal como, por ejemplo, el silicato de aluminio, unas gredas, unas zeolitas, una bentonita, una montmorillonita, una hectorita, sobre unos silicatos funcionalizados, unos geles de sílice funcionalizados, tales como por ejemplo un SiliaBond<sup>®</sup>, un QuadraSii<sup>™</sup>, sobre unos polisiloxanos funcionalizados tales como, por ejemplo, un Deloxan<sup>®</sup>, sobre un nitruro de metal, sobre carbón, carbón activo, mullitas, bauxitas, antimonitas, scheelitas, perovskitas, hidrotalcitas, heteropolianiones, sobre una celulosa funcionalizada y sin funcionalizar, sobre un quitosano, una queratina, unos heteropolianiones, sobre unos intercambiadores de iones tales como, por ejemplo, un Amberlite<sup>™</sup>, un Amberjet<sup>™</sup>, un Ambersep<sup>™</sup>, un Dowex<sup>®</sup>, un Lewatit<sup>®</sup>, un ScavNet<sup>®</sup>, sobre unos polímeros funcionalizados tales como, por ejemplo, un Chelex<sup>®</sup>, un QuadraPure<sup>™</sup>, un Smopex<sup>®</sup>, unos 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(etilenimina) y el dióxido de silicio y/o unos dendrímeros.

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

compuestos complejos de las sales metálicas y/o de los metales de transición pueden estar soportados sobre los materiales de soporte antes mencionados.

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

Unas fuentes adecuadas de metales de transición y de compuestos de metales de transición son, por ejemplo, paladio, platino, níquel, rodio; paladio, platino, níquel o rodio sobre alúmina, sobre sílice, sobre carbonato de bario, sobre sulfato de bario, sobre carbonato de calcio, sobre carbonato de estroncio, sobre carbón, sobre carbón activo; una aleación de platino, paladio y oro, de aluminio y níquel, de hierro y níquel, de un lantanoide y níquel, de zirconio y níquel, de platino e iridio y de platino y rodio; níquel Raney<sup>®</sup>, de níquel, zinc y un óxido de hierro; paladio(II)-, níquel(II)-, platino(II)- o rodio-cloruro, -bromuro, -yoduro, -fluoruro, -hidruro, -óxido, -peróxido, -cianuro, -sulfato, -nitrito, -fosfuro, -boruro, -cromoóxido, -cobaltoóxido, -carbonatohidróxido, -ciclohexanobutirato, -hidróxido, -molibdato, -octanoato, -oxalato, -perclorato, -ftalocianina, -5,9,14,18,23,27,32,36-octabutoxi-2,3-naftalocianina, -sulfamato, -perclorato, -tiocianato, -bis(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato), -propionato, -acetato, -estearato, -2-etil-hexanoato, -acetilacetato, -hexafluoroacetilacetato, -tetrafluoroborato, -tiosulfato, -trifluoroacetato, -sal de tetrasodio de ácido ftalocianinatetrasulfónico, -metilo, -ciclopentadienilo, -metilciclopentadienilo, -etilciclopentadienilo, -pentametil-ciclopentadienilo, -2,3,7,8,12,13,17,18-octaetil-21H,23H-porfina, -5,10,15,20-tetrafenil-21H,23H-porfina, -bis(5-[4-(dimetilamino)fenil]imino]-8(5H)-quinolinona), -2,11,20,29-tetra-terc.-butil-2,3-naftalocianina, -2,9,16,23-tetrafenoxi-29H,31H-ftalocianina, -5,10,15,20-tetrakis(pentafluorofenil)-21H,23H-porfina y sus compuestos complejos con 1,4-bis(difenilfosfino)-butano, 1,3-bis(difenilfosfino)propano, 2-(2'-di-terc.-butilfosfino)bifenilo, acetonitrilo, benzonitrilo, etilendiamina, cloroformo, 1,2-bis(fenilsulfinil)etano, 1,3-bis(2,6-diisopropil-fenil)-imidazoliden(3-cloropiridilo), 2'-(dimetilamino)-2-bifenililo, dinorbomil-fosfina, 2-(dimetilamino-metil)ferroceno, alilo, bis(difenilfosfino)-butano, (N-succinimidil)bis(trifenil-fosfina), dimetil-fenil-fosfina, metil-difenil-fosfina, 1,10-fenantrolina, 1,5-ciclooctadieno, N,N,N',N'-tetrametil-etilendiamina, 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-di-éter-etilendiamina), 1,2-diamino-ciclohexano, piridina, 2,2':6',2"-terpiridina, sulfuro de dietilo, etileno y amina; potasio-, sodio- y amonio-hexacloropaladato(IV), potasio-, sodio- y amonio-tetracloropaladato(II), dímero de bromo-(tri-terc.-butilfosfino)paladio(I), dímero de (2-metil-alil)paladio(II)-cloruro, bis(dibencilidenacetona)paladio(0), tris(dibencilidenacetona)dipaladio(0), tetrakis(trifenil-fosfino)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, 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-iliden(1,4-naftoquinona)-paladio(0), 1,3-bis(2,6-diisopropil-fenil)-imidazol-2-iliden-(1,4-naftoquinona)paladio(0), y su compuesto complejo con cloroformo; dímero de alil-níquel(II)-cloruro, amonio-níquel(II)-sulfato, bis(1,5-ciclooctadieno)-níquel(0), bis(trifenilfosfino)-dicarbonil-níquel(0), tetrakis(trifenil-fosfino)-níquel(0), tetrakis(trifenilfosfino)-níquel(0), potasio-hexafluoroniquelato(IV), potasio-tetracianoniquelato(II), potasio-níquel(IV)-para-peryodato, dilitio-tetrabromoniquelato(II), potasio-tetracianoniquelato(II); platino (IV)-cloruro, -óxido y -sulfuro, potasio-, sodio- y amonio-hexacloroplatinato(IV), potasio- y amonio-tetracloroplatinato(II), potasio-tetracianoplatinato(II), trimetil(metilciclopentadienil)platino(IV), cis-diammina-tetracloroplatinato(IV), potasio-tricloro(etilen)platinato(II), sodio-hexahidroxiplatinato(IV), tetraaminoplatinato(II)-tetracloroplatinato(II), tetrabutilamonio-hexacloroplatinato(IV), etilenbis-(trifenilfosfino)-platino(0), platino(0)-1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildisiloxano, platino(0)-2,4,6,8-tetrametil-2,4,6,8-tetravinil-ciclotetrasiloxano, tetrakis(trifenil-fosfino)platino(0), platino-octaetilporfirina, ácido cloroplatinico, carboplatino; dímero de cloro-bis(etilen)rodio, hexarrodio-hexadecacarbonilo, dímero de cloro(1,5-ciclooctadieno)rodio, dímero de cloro(norbomadieno)-rodio, y dímero de cloro(1,5-hexadieno)rodio.

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



en la que los radicales R<sup>11</sup> representan, independientemente unos de otros, hidrógeno, alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, alquilarilo de C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, alquenoilo de C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, alquinilo de C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, carboxilato de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, alquenilo de C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, alquiloxi de C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, (alcoxi de C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>)-carbonilo, (alquil de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-tio, (alquil de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-sulfonilo y (alquil de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-sulfonilo lineales, ramificados o cíclicos, sililo y/o sus derivados y/o fenilo sustituido con por lo menos un grupo R<sup>12</sup> o naftilo sustituido con por lo menos un grupo R<sup>12</sup>. Los R<sup>12</sup> representan, independientemente unos de otros, hidrógeno, fluoro, cloro, bromo, yodo, NH<sub>2</sub>, nitro, hidroxilo, ciano, formilo, alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, HN(alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), N(alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)<sub>2</sub>, -CO<sub>2</sub>-(alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), -CON(alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)<sub>2</sub>, -OCO(alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), NHCO(alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) y acilo de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineales, ramificados o cíclicos, -SO<sub>3</sub>M, -SO<sub>2</sub>N(R<sup>13</sup>)M, -CO<sub>2</sub>M, -PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>, -AsO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>, -SiO<sub>2</sub>M, -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OM (M = H, Li, Na ó K), significando los R<sup>13</sup> hidrógeno, fluoro, cloro, bromo, yodo, alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, alquenoilo de C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, alquinilo de C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, carboxilato de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, alquiloxi de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, alquiloxi de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, (alcoxi de C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>)-carbonilo, (alquil de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-tio, (alquil de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-sulfonilo y (alquil

de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-sulfinilo lineales, ramificados o cíclicos, sililo y/o sus derivados, arilo, arilalquilo de C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, alquilarilo de C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, fenilo y/o bifenilo. De manera preferida, todos los grupos R<sup>11</sup> son idénticos.

5 Unas fosfinas (IV) 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-, diciticlohexilfenil-, 2-piridildifenil-, bis(6-metil-2-piridil)-fenil-, tri-(p-clorofenil)-, tri-(p-metoxifenil)- o difenil(2-sulfonato-  
10 fenil)-fosfina; las sales de potasio, sodio y amonio de difenil(3-sulfonato-fenil)fosfina, bis(4,6-dimetil-3-sulfonato-fenil)(2,4-dimetil-fenil)fosfina, bis(3-sulfonato-fenil)fenilfosfinas, tris(4,6-dimetil-3-sulfonato-fenil)fosfinas, tris(2-sulfonato-fenil)fosfinas, tris(3-sulfonato-fenil)fosfinas; yoduro de 2-bis(difenil-fosfinoetil)-trimetilamonio, una sal de sodio de 2'-diciticlohexil-fosfino-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



15 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 (VI). De manera preferida, todos los grupos R<sup>11</sup> son idénticos.

20 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.

25 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.

30 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, unos radicales 2,2'-(1,1'-bifenilo), 4,5-xanteno y/o oxi-di-2,1-fenileno, sustituidos o sin sustituir.

35 Unos adecuados ligandos bidentados de fosfina (V) 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(diciticlohexil-) y 1,2-bis(difenil-fosfino)-etano; 1,3-bis(diciticlohexil-), 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(diciticlohexil-fosfino)pentano; 1,2-bis(di-terc.-butil-), 1,2-bis(difenil-) 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)benceno; 9,9-dimetil-4,5-bis(difenil-fosfino)xanteno, 9,9-dimetil-4,5-bis(difenil-fosfino)-2,7-di-  
40 terc.-butil-xanteno, 9,9-dimetil-4,5-bis(di-terc.-butil-fosfino)xanteno, 1,1'-bis(difenil-fosfino)ferroceno, 2,2'-bis(difenil-fosfino)-1,1'-binaftilo, 2,2'-bis(di-p-tolil-fosfino)-1,1'-binaftilo, (oxi-di-2,1-fenilen)bis(difenilfosfina), 2,5-(diisopropilfosfolano)-benceno, 2,3-O-isopropiliden-2,3-dihidroxi-1,4-bis(difenil-fosfino)butano, 2,2'-bis(di-terc.-butil-fosfino)-1,1'-bifenilo, 2,2'-bis(diciticlohexil-fosfino)-1,1'-bifenilo, 2,2'-bis(difenil-fosfino)-1,1'-bifenilo, 2-(di-terc.-butil-fosfino)-2'-(N,N-dimetilamino)bifenilo, 2-(diciticlohexil-fosfino)-2'-(N,N-dimetilamino)bifenilo, 2-(difenil-fosfino)-2'-(N,N-dimetilamino)-bifenilo, 2-(difenil-fosfino)etilamina, 2-[2(difenil-fosfino)etil]piridina; las sales de potasio, sodio y amonio de 1,2-bis(di-4-sulfonatofenil-fosfino)-benceno, (2,2'-bis[[bis(3-sulfonatofenil)fosfino]metil]-4,4',7,7'-tetrasulfonato-1,1'-  
45 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(difenil-fosfino)-2,7-sulfonato-xanteno, 9,9-dimetil-4,5-bis(di-terc.-butil-fosfino)-2,7-sulfonatoxanteno, 1,2-bis(di-4-sulfonatofenil)fosfino)benceno, meso-tetrakis(4-sulfonatofenil)porfina, meso-tetrakis(2,6-dicloro-3-sulfonatofenil)porfina, meso-tetrakis(3-sulfonato-mesitil)porfina, tetrakis(4-carboxifenil)porfina y 5,11,17,23-sulfonato-25,26,27,28-tetrahidroxalix[4]areno.

55 Además de esto, los ligandos de las fórmulas (IV) y (V) 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.

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

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

65 El aislamiento de los productos y/o del metal de transición y/o del compuesto de un metal de transición y/o del sistema de catalizadores y/o del ligando y/o de los eductos según las etapas a), b) y c) de procedimiento se efectúa



facultativamente mediante una destilación o rectificación, mediante una cristalización o precipitación, mediante una filtración o centrifugación, mediante una adsorción o cromatografía o mediante otros métodos conocidos.

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

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

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

20 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.

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>.

25 De manera preferida, el 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.

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

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

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

40 Las reacciones conformes al invento se pueden llevar a cabo en una fase líquida, en la fase gaseosa o también en una fase hipercrítica. En este contexto, el 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 hipercrítico es ventajosa una disposición en lecho fijo.

45 Unos disolventes adecuados son agua, unos alcoholes, tales como p.ej. el metanol, el etanol, el i-propanol, el n-propanol, el n-butanol, el i-butanol, el t-butanol, el alcohol n-amílico, el alcohol i-amílico, el alcohol t-amílico, el n-hexanol, el n-octanol, el i-octanol, el n-tridecanol, el alcohol bencílico, etc. Además, se prefieren unos glicoles tales como p.ej. el etilenglicol, el 1,2-propanodiol, el 1,3-propanodiol, el 1,3-butanodiol, el 1,4-butanodiol, el di(etilenglicol), etc.; unos hidrocarburos alifáticos tales como el pentano, el hexano, el heptano, el octano y un éter de petróleo, una bencina de petróleo, un queroseno, un petróleo, un aceite de parafina etc.; unos hidrocarburos aromáticos tales como el benceno, el tolueno, el xileno, el mesitileno, el etil-benceno, el dietil-benceno, etc.; unos hidrocarburos halogenados tales como el cloruro de metileno, el cloroformo, el 1,2-dicloro-etano, el clorobenceno, el tetracloruro de carbono, el tetrabromoetileno etc.; unos hidrocarburos alicíclicos tales como el ciclopentano, el ciclohexano y el metil-ciclohexano, etc.; unos éteres tales como el anisol (metil-fenil-éter), el t-butil-metil-éter, el dibencil-éter, el dietil-éter, el dioxano, el difenil-éter, el metil-vinil-éter, el tetrahidrofurano, el triisopropil-éter, etc.; unos éteres de glicoles tales como el di(etilenglicol)-dietil-éter, el di(etilenglicol)-dimetil-éter (diglima), el di(etilenglicol)-monobutil-éter, el di(etilenglicol)-monometil-éter, el 1,2-dimetoxi-etano (DME, monoglima), el etilenglicol-monobutil-éter, el tri(etilenglicol)-dimetil-éter (triglima), el tri(etilenglicol)-monometil-éter, etc.; unas cetonas tales como la acetona, la diisobutil-cetona, la metil-n-propil-cetona; la metil-etil-cetona, la metil-iso-butil-cetona, etc.; unos ésteres tales como el formiato de metilo, el acetato de metilo, el acetato de etilo, el acetato de n-propilo y el acetato de n-butilo, etc.; unos ácidos carboxílicos tales como el ácido fórmico, el ácido acético, el ácido propiónico, el ácido butírico, etc.; individualmente o en una combinación de unos con otros.

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

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

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.

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

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

10 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.

15 Un procedimiento conforme al invento para la preparación de ácidos alquil-fosfonosos y sus derivados (I) 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.

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

25 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.

30 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, por ejemplo, el óxido de aluminio, el dióxido de silicio, el dióxido de titanio, el dióxido de zirconio, el óxido de zinc, el óxido de níquel, el óxido de vanadio, el óxido de cromo, el óxido de magnesio, Celite<sup>®</sup>, tierra de diatomeas; unos carbonatos de metales, tales como, por ejemplo, el carbonato de bario, el carbonato de calcio, el carbonato de estroncio; unos sulfatos de metales tales como, por ejemplo, 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, gredas, zeolitas, una bentonita, una montmorillonita, una hectorita; unos silicatos funcionalizados, unos geles de sílice funcionalizados, tales como por ejemplo un SiliaBond<sup>®</sup>, un 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 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, unas mezclas de poli(etileniminas) y dióxido de silicio y/o unos dendrímeros.

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

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

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

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

60 De manera preferida, la etapa b) se efectúa en el procedimiento conforme al invento con adición de un catalizador B. Son preferidos unos ácidos de Brønsted, unas bases, unos agentes iniciadores de radicales y unos fotoiniciadores.

Unas bases preferidas son unas bases orgánicas y unas bases orgánicas metálicas.

Unas preferidas bases metálicas orgánicas son unos alcoholatos de los grupos principales 1° y 2° y del 4° grupo secundario. Se prefieren especialmente metanolato de sodio, etanolato de sodio, butanolato de sodio, metanolato de potasio, etanolato de potasio, butirato de potasio, propilato de titanio(IV) y/o butilato de titanio(IV).

5 Unos catalizadores B preferidos son también unos metales y unos hidruros de metales, tales como por ejemplo litio, hidruro de litio, hidruro de aluminio y litio, metil-litio, butil-litio, diisopropil-amiduro de litio, sodio, hidruro de sodio, borohidruro de sodio,

10 Unos agentes iniciadores de radicales preferidos para la etapa b) son unos compuestos peroxídicos tales como el ácido peroxomonosulfúrico, un persulfato de potasio (peroxomonosulfato de potasio), el Caroato(TM), el Oxone(TM), el ácido peroxodisulfúrico, un persulfato de potasio (peroxodisulfato de potasio), un persulfato de sodio (peroxodisulfato de sodio) y un persulfato de amonio (peroxodisulfato de amonio).

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

20 Unos catalizadores B preferidos son el peróxido de hidrógeno, el ácido peracético, el ácido peracético, el peróxido de benzoílo, el peróxido de di-terc.-butilo, el peróxido de dicumilo, el peróxido de 2,4-dicloro-benzoílo, el peróxido de decanoílo, el peróxido de lauroílo, el hidroperóxido de cumeno, el hidroperóxido de pineno, el hidroperóxido de p-mentano, el hidroperóxido de terc.-butilo, el peróxido de acetyl-acetona, el peróxido de metil-etil-cetona, el peróxido de ácido succínico, el peroxidicarbonato de dicetilo, el peroxiacetato de terc.-butilo, el ácido terc.-butil-peroximaleico, el peroxibenzoato de terc.-butilo y el peróxido de acetyl-ciclohexil-sulfonilo.

35 Preferiblemente se emplean como agentes iniciadores de radicales para la etapa b) unos agentes iniciadores azoicos solubles en agua. Se prefieren unos agentes iniciadores azoicos tales como el VAZO<sup>®</sup> 52 2,2'-azo-bis(2,4-dimetil-valeronitrilo), el VAZO<sup>®</sup> 64 (azo-bis-(isobutironitrilo), AIBN), el VAZO<sup>®</sup> 67 2,2'-azo-bis(2-metil-butironitrilo), el VAZO<sup>®</sup> 88 1,1'-azo-bis(ciclohexano-1-carbonitrilo), y el VAZO<sup>®</sup> 68 de la entidad Dupont-Biesteritz, el V-70 2,2'-azo-bis(4-metoxi-2,4-dimetil-valeronitrilo), el V-65 2,2'-azo-bis(2,4-dimetil-valeronitrilo), el V-601 2,2'-azo-bis(2-metil-propionato) de dimetilo, el V-59 2,2'-azo-bis(2-metil-butironitrilo), el V-40 1,1'-azo-bis(ciclohexano-1-carbonitrilo), el VF-096 2,2'-azo-bis[N-(2-propenil)-2-metil-propionamida], el V-30 1-[(ciano-1-metil-etil)azo]formamida, el VAm-110 2,2'-azo-bis(N-butil-2-metil-propionamida), el VAm-111 2,2'-azo-bis(N-ciclohexil-2-metil-propionamida), el VA-046B disulfato de 2,2'-azo-bis[2-(2-imidazolin-2-il)propano-dihidrato], el VA-057 2,2'-azo-bis[N-(2-carboxi-etil)-2-metil-propionamidina]tetrahidrato, el VA-061 2,2'-azo-bis[2-(2-imidazolin-2-il)propano], el VA-080 2,2'-azo-bis[2-metil-N-[1,1-bis(hidroxi-metil)-2-hidroxi-etil]propionamida], el VA-085 2,2'-azo-bis[2-metil-N-[2-(1-hidroxi-butil)]propionamida] y el VA-086 2,2'-azo-bis[2-metil-N-(2-hidroxi-etil)-propionamida] de Wako Chemicals.

40 También se adecuan unos agentes iniciadores azoicos tales como el 2-terc.-butilazo-2-ciano-propano, el azodiisobutirato de dimetilo, el azodiisobutironitrilo, el 2-terc.-butilazo-1-ciano-ciclohexano y el 1-terc.-amil-azo-1-ciano-ciclohexano. Además, se prefieren unos alquil-percetales tales como el 2,2-bis-(terc.-butil-peroxi)butano, el 3,3-bis(terc.-butil-peroxi)butirato de etilo y el 1,1-di-(terc.-butil-peroxi)ciclohexano.

55 De manera preferida la relación del disolvente al derivado de ácido alquil-fosfonoso en la etapa b) es de 1 por 1.000 a 50 por 1.

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

60 De manera preferida, la reacción se lleva a cabo en la etapa b) bajo la presión de vapor propia de la olefina formadora de diésteres (II) y/o del disolvente.

Apropiados disolventes son los disolventes mencionados para la etapa a).

De manera preferida, la reacción en la etapa b) se efectúa a una presión parcial de la olefina formadora de diésteres de 0,01 - 100 bares.

- 5 De manera preferida, la reacción en la etapa b) se lleva a cabo a una temperatura de 0 a 250 °C, de manera especialmente preferida a una temperatura de 20 a 200 °C y particularmente a una temperatura de 50 a 150 °C.

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

10 Es objeto del invento además de ello en la etapa b) un procedimiento para la preparación continua de unos aductos a base de derivados de ácidos alquil-fosfonosos (I) y de olefinas formadoras de diésteres (II), por reacción de unos ésteres de ácidos alquil-fosfonosos (II) con olefinas formadoras de diésteres (II) en presencia de unos alcoholatos de metales (catalizador B), que está caracterizado por que

15 a) en un reactor estructurado para conducir en circuito cerrado a la mezcla de reacción, que está cerrado en sí mismo y está provisto de unas disposiciones de refrigeración así como de un rebosadero, se dispone previamente una cantidad volumétrica, que se corresponde con el volumen del reactor, del aducto a base de un derivado de ácido alquil-fosfonoso (I) y de una olefina formadora de diésteres (II), eventualmente en mezcla con un alcohol que corresponde al alcoholato de metal como disolvente, y se conduce en circuito cerrado; por que

20 b) en el reactor se introducen de una manera continua el éster de ácido alquil-fosfonoso (I), la olefina formadora de diésteres (II) así como una solución alcohólica del alcoholato de metal mediando refrigeración del contenido del reactor que se conduce en circuito cerrado y se hacen reaccionar a una temperatura de desde aproximadamente 0 hasta 80 °C en el transcurso de aproximadamente 5 - 120 minutos, siendo la relación molar del éster de ácido alquil-fosfonoso (I) a la olefina formadora de diésteres (II) de aproximadamente 1 por 0,9 - 2 y siendo la proporción del alcoholato de metal, referida al éster de ácido alquil-fosfonoso (I), de aproximadamente 0,1 a 5 % en moles, y por que

25 c) a través del rebosadero del reactor se retira de una manera continua una mezcla que contiene el producto del procedimiento y a partir de la mezcla se separa por destilación el aducto a base de un derivado de ácido alquil-fosfonoso (I) y de una olefina formadora de diésteres (II).

30 Una forma preferida de realización del procedimiento conforme al invento consiste en que la reacción de los componentes de reacción se lleva a cabo a una temperatura de 20 a 50 °C. La carga del reactor con los componentes de reacción y con la solución del catalizador puede efectuarse por ejemplo de tal manera que

a) el éster de ácido alquil-fosfonoso (I), la olefina formadora de diésteres (II) así como la solución alcohólica del alcoholato de metal se introducen por separado en el reactor,

35 b) se introducen en el reactor una mezcla del éster de ácido alquil-fosfonoso (I) con la olefina formadora de diésteres (II), y por separado la solución alcohólica del alcoholato de metal, o

c) se introduce en el reactor una mezcla del éster de ácido alquil-fosfonoso (I) con la solución alcohólica del alcoholato de metal, y por separado la olefina formadora de diésteres (II).

40 Los radicales de éster del éster de ácido alquil-fosfonoso (I) y de la olefina formadora de diésteres (II) pueden ser iguales o diferentes. Además es conveniente que el alcohol empleado como disolvente y/o el componente alcohólico del alcoholato de metal corresponda(n) o bien al componente alcohólico del éster de ácido alquil-fosfonoso (I) y/o al de la olefina formadora de diésteres (II).

45 Finalmente, unas características preferidas del invento consisten en que la relación molar del éster de ácido alquil-fosfonoso (I) a la olefina formadora de diésteres (II) es de 1 por 1 - 1,3, la proporción del catalizador B, referida al éster de ácido alquil-fosfonoso (I) es de 1 - 5 % en moles y la cantidad del alcohol que se emplea como disolvente es de 0,1 - 1.000 moles por cada mol del éster de ácido alquil-fosfonoso (I).

50 Si se emplean un éster de ácido alquil-fosfonoso (I) y una olefina formadora de diésteres (II) con diferentes radicales de éster así como una solución alcohólica de un alcoholato de metal correspondiente a estos radicales de éster se obtiene un producto mixto.

55 De acuerdo con el modo de procedimiento conforme al invento se hace posible, preparar continuamente a escala técnica aductos de un derivado de ácido alquil-fosfonoso y una olefina formadora de diésteres en un rendimiento hasta ahora no alcanzado de aproximadamente 95 % del teórico..

De manera preferida en la etapa b) los componentes fácilmente volátiles se eliminan en vacío a 0,01 hasta 1 bares.

60 Es preferida la utilización de los aductos de derivados de ácidos alquil-fosfonosos (I) y de olefinas formadoras de diésteres (II)

- como agentes aglutinantes p.ej. para masas de fundición y arenas de moldeo;
- como agente reticulante o respectivamente acelerador en el caso del endurecimiento de resinas epoxídicas, poliuretanos y resinas de poliésteres insaturados;

- como agentes estabilizadores de polímeros, p.ej. como agente estabilizador fotoprotector y/o estabilizadores térmicos para tejidos de algodón, fibras de polímeros y materiales sintéticos;
- como agentes fitoprotectores, p.ej. como agente regulador del crecimiento de las plantas, como herbicida, herbicida, plaguicida, fungicida (para el suelo);
- 5 - como agente de diagnóstico, terapéutico o aditivo en agentes terapéuticos para seres humanos y animales p.ej. como modulador de enzimas y para la estimulación del crecimiento tisular;
- como agente secuestrante p.ej. para el control de deposiciones en sistemas industriales para conducción de agua, en el caso de la obtención de aceites minerales y agentes de tratamiento de metales;
- como aditivo para aceites minerales, p.ej. como antioxidante y para la elevación del número de octano;
- 10 - como agente protector contra la corrosión;
- en usos de agentes de lavado y limpieza, p.ej. como agente de descoloración;
- en usos electrónicos p.ej. en polielectrolitos para condensadores, baterías y acumuladores así como en calidad de agente captador de radicales en capas fotosensibles;
- en un catalizador de polimerización para poliésteres;
- 15 - en un agente ignífugo copolicondensable para fibras de poliésteres y poliamidas;
- en una tanda patrón de poliésteres;
- en un agente estabilizador frente al calor y a la luz para polímeros;
- como productos intermedios para agentes inhibidores de enzimas que transforman a la angiotensina
- como agentes inhibidores de alanilaminopeptidasa para la influencia funcional sobre células y el tratamiento de enfermedades inmunológicas, inflamatorias, neuronales y de otro tipo y como producto intermedio para su preparación;
- 20 - como un agente inhibidor de la dipeptidilpeptidasa IV o como un producto intermedio para su preparación;
- como un agente inhibidor de la epóxido hidrolasa para el tratamiento de la hipertensión sanguínea o como producto intermedio para su producción;
- 25 - para el tratamiento previo y la modificación de superficies de fibras.

Se prefiere la utilización de los aductos conformes al invento de derivados de ácidos alquil-fosfonosos (I) y de olefinas formadoras de diésteres (II) para la preparación de ésteres (y poliésteres) por esterificación en la etapa c) del procedimiento 2 cuando o bien en la Fórmula (I) X es = H o en la Fórmula (II) R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup> o R<sup>1</sup>, R<sup>4</sup> o R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> son iguales o diferentes y por lo menos un representante del conjunto formado por CO<sub>2</sub>H, R<sup>6</sup>-CO<sub>2</sub>H; o R<sup>2</sup> son iguales a R<sup>4</sup> y por lo menos un representante tomado entre el conjunto formado por -CO-O-CO-, -CO-S-CO-, -O-NR<sup>1</sup>-CO-, -CO-PR<sup>1</sup>-CO-; o R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> son iguales y por lo menos un representante tomado del grupo formado por -CR<sub>2</sub><sup>3</sup>-CO-O-CO-, -CR<sub>2</sub><sup>3</sup>-CO-NR<sup>1</sup>-CO-, -CR<sub>2</sub><sup>3</sup>-CO-O-CO-CR<sub>2</sub><sup>3</sup>, -CR<sub>2</sub><sup>3</sup>-CO-NR<sup>1</sup>-CO-CR<sub>2</sub><sup>3</sup>;

30 R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup> o R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> o R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> son iguales o diferentes y por lo menos un representante tomado del conjunto formado por H, R<sup>5</sup>;

35 R<sup>5</sup> significa un alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, un arilo de C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, un arilalquilo de C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, un alquilarilo de C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>;

R<sup>6</sup> significa un alquileo de C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>, un arileno de C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, un alcarileno de C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> y/o un aralquileo de C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>.

De modo preferido conforme al invento, en la etapa c) del procedimiento 2 se esterifican de esta manera unos aductos de derivados de un ácido alquil-fosfonoso (I) y de una parte de olefina formadora de diésteres, que en la parte de ácido alquil-fosfonoso llevan una función de ácido fosfínico no esterificada, por reacción con un compuesto formador de ésteres.

40

De modo preferido conforme al invento, en la etapa c) del procedimiento 2 se esterifican de esta manera unos aductos de derivados de un ácido alquil-fosfonoso (I) y de una parte de olefina formadora de diésteres, que en la parte de olefina formadora de diésteres llevan una función de ácido carboxílico no esterificada, por reacción con un compuesto formador de ésteres.

45 De modo preferido conforme al invento, en la etapa c) del procedimiento 2 se esterifican de esta manera unos aductos de derivados de un ácido alquil-fosfonoso (I) y de una parte de olefina formadora de diésteres, que en la parte de ácido alquil-fosfonoso llevan una función de éster, por reacción con un compuesto formador de ésteres.

De modo preferido conforme al invento, en la etapa c) del procedimiento 2 se esterifican de esta manera unos aductos de derivados de un ácido alquil-fosfonoso (I) y de una parte de olefina formadora de diésteres, que en la parte de ácido carboxílico llevan una función de éster, por reacción con un compuesto formador de ésteres.

5 Unos agentes formadores de ésteres apropiados conforme al invento son unos alcoholes de valencia uno, dos, tres, y cuatro, saturados e insaturados, de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, de modo especialmente preferido alcoholes de valencia uno, dos, tres y cuatro, saturados e insaturados, de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, de modo muy especialmente preferido metanol, etanol, propanol, butanol, alcohol amílico, octanol, etilenglicol, poli(etilenglicol), 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, butanodiol, glicerol, eritritol, pentaeritritol, alcohol alílico, 3-buten-1-ol, 3-hidroxi-1-buteno, 3-buten-2-ol, metilvinil-carbinol, 2-metil-2-propen-1-ol, alcohol metalílico, 2-buten-1-ol, alcohol crotilico, 1-penten-3-ol, trans-2-penten-1-ol, cis-2-penten-1-ol, 10 3-penten-2-ol, 4-penten-1-ol, 4-penten-2-ol, 1-hexen-3-ol, cis-2-hexen-1-ol, trans-2-hexen-1-ol, cis-3-hexen-1-ol, trans-3-hexen-1-ol, 4-hexen-1-ol, 5-hexen-1-ol, 5-hexen-2-ol, 1-hepten-3-ol, 1-octen-3-ol, trans-2-octen-1-ol, alcohol oleílico, alcohol terpenílico, alcohol propargílico, 2-butino-1,4-diol.

Se prefiere la utilización de los aductos conformes al invento de derivados de ácidos alquil-fosfonosos y de olefinas formadoras de diésteres, para la preparación de ácidos por saponificación en la etapa c) del procedimiento 3 cuando o bien en la Fórmula I X significa H, un alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, un arilo de C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, un arilalquilo de C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, un alquilarilo de C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, un alquileno de C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>, o en la Fórmula (II), 15 R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup> o R<sup>1</sup>, R<sup>4</sup> o R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> son iguales o diferentes y por lo menos un representante del conjunto formado por CO<sub>2</sub>H, R<sup>6</sup>-CO<sub>2</sub>H; o R<sup>2</sup> son iguales a R<sup>4</sup> y por lo menos un representante tomado entre el conjunto formado por -CO-O-CO-, -CO-S-CO-, -O-NR<sup>1</sup>-CO-, -CO-PR<sup>1</sup>-CO-; o R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> son iguales y por lo menos un representante tomado del grupo formado por -CR<sub>2</sub><sup>3</sup>-CO-O-CO-, -CR<sub>2</sub><sup>3</sup>-CO-NR<sup>1</sup>-CO-, -CR<sub>2</sub><sup>3</sup>-CO-O-CO-CR<sub>2</sub><sup>3</sup>, -CR<sub>2</sub><sup>3</sup>-CO-NR<sup>1</sup>-CO-CR<sub>2</sub><sup>3</sup>; R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup> o R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> o R<sup>4</sup> son iguales o diferentes y por lo menos un representante tomado del conjunto formado por H, R<sup>5</sup>; R<sup>5</sup> significa un alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, un arilo de C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, un arilalquilo de C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, un alquilarilo de C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>; R<sup>6</sup> significa un alquileno de C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>, un arileno de C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, un alcarileno de C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> y/o un aralquileno de C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>.

De modo preferido conforme al invento, en la etapa c) del procedimiento 3 de esta manera unos aductos de derivados de ácidos alquil-fosfonosos (I) y de una parte de olefina formadora de diésteres, que en la parte de ácido alquil-fosfonoso llevan una función de éster, se saponifican por reacción con el catalizador C para dar la función de ácido fosfínico. 25

De modo preferido conforme al invento, en la etapa c) del procedimiento 3 se saponifican de esta manera unos aductos de derivados de ácidos alquil-fosfonosos (I) y de una parte de olefina formadora de diésteres, que en la parte de ácido carboxílico llevan una función de éster, por reacción con el catalizador C para dar la función de ácido fosfínico. 30

De modo preferido conforme al invento en la etapa c) del procedimiento 3 se saponifican de esta manera unos aductos de derivados de ácidos alquil-fosfonosos (I) y de una parte de olefina formadora de diésteres, que en la parte de ácido carboxílico llevan por lo menos una función de nitrilo, por reacción con el catalizador C para dar la función de ácido fosfínico. 35

Unos catalizadores C preferidos conforme al invento son unos ácidos de Brønsted, unas bases de Brønsted, agua, preferiblemente ácidos inorgánicos tales como por ejemplo ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácidos sulfónicos, hidróxidos de metales alcalinos o hidróxidos de metales alcalino-térreos.

Unas bases apropiadas son metales, hidruros metálicos y alcoholatos metálicos tales como por ejemplo litio, hidruro de litio, aluminio-hidruro de litio, metil-litio, butil-litio, t-butil-litio, diisopropil-amiduro de litio, sodio, hidruro de sodio, borohidruro de sodio, metanolato de sodio, etanolato de sodio o butilato de sodio, metanolato de potasio, etanolato de potasio o butilato de potasio y además de ello hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de litio e hidróxido de bario. 40

Se prefieren muy especialmente los ácidos sulfúrico, clorhídrico, fosfórico y toluenosulfónico y las lejías de sosa, potasa y cal. 45

Si se obtiene una sal de un aducto de un ácido alquil-fosfonoso (I) y de una olefina formadora de diésteres (II), ésta se puede hacer reaccionar con un ácido inorgánico para dar el correspondiente el correspondiente ácido y se puede esterificar análogamente a la etapa b).

Si se obtiene una sal de amonio de un aducto de un ácido alquil-fosfonoso y de una olefina formadora de ésteres, ésta se puede hacer reaccionar en primer lugar con una base para dar una sal de un aducto de un ácido alquil-fosfonoso y de una olefina formadora de diésteres, que luego se hace reaccionar con un ácido inorgánico para dar el correspondiente ácido y se puede esterificar análogamente a la etapa b). 50

Preferiblemente, la hidrólisis en condiciones ácidas o alcalinas se puede efectuar en presencia de agua y de un disolvente inerte. Unos apropiados disolventes inertes son los disolventes mencionados en la etapa a) del procedimiento, son preferidos unos alcoholes de bajo peso molecular con 1 hasta 6 átomos de carbono.

5 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 cantidad mínima hasta un exceso.

Preferiblemente, la hidrólisis se efectúa en una relación de fósforo/agua de 1:1 a 1:1.000, de manera especialmente preferida de 1:1 a 1:10.

Preferiblemente, la hidrólisis se lleva a cabo en una relación molar de fósforo/base o respectivamente ácido de 1:1 a 1:300, de manera especialmente preferida de 1:1 a 1:20.

10 La cantidad utilizada de disolvente es de 0,5 kg a 1,5 kg por kg de los aductos de un derivado de ácido alquil-fosfonoso (I) y de una olefina formadora de diésteres (II), preferiblemente de 0,6 kg a 1,0 kg.

La temperatura de reacción es preferiblemente de 50 °C a 140 °C, más preferiblemente de 80 °C a 130 °C.

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

15 El período de tiempo de reacción es de 0,2 a 20 horas, preferiblemente de 1 a 12 horas.

Los aductos de un derivado de ácido alquil-fosfonoso (I) y de una olefina formadora de diésteres (II) se pueden hacer reaccionar a continuación para formar otras sales metálicas.

20 Preferiblemente, en el caso de los compuestos metálicos empleados se trata de compuestos de los metales Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Zn, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K, de manera especialmente preferida de Mg, Ca, Al, Ti, Zn, Sn, Ce, Fe.

Como disolventes son apropiados los empleados en la etapa a) del procedimiento.

De un modo preferido la reacción se lleva a cabo en un medio acuoso.

Es preferida la reacción en un sistema modificado de disolventes. Para esto se añaden componentes de carácter ácido, agentes solubilizantes, agentes inhibidores de la espuma, etc.

25 De manera preferida se hacen reaccionar los aductos de un derivado de ácido alquil-fosfonoso (I) y de una olefina formadora de diésteres (II), sus ácidos, ésteres y/o sales de metales alcalinos con unos compuestos metálicos de Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce o Fe para dar los aductos de un ácido alquil-fosfonoso (I) y de una olefina formadora de diésteres (II) de estos metales.

30 La reacción se efectúa en este caso en una relación molar de los aductos de un derivado de ácido alquil-fosfonoso (I) y de una olefina formadora de diésteres (II) al metal de 8 por 1 hasta 1 por 3 (para iones de metales tetravalentes o de metales con etapa de oxidación tetravalente estable), de 6 por 1 hasta 1 por 3 (para iones de metales trivalentes o metales con una etapa de oxidación trivalente estable), de 4 por 1 hasta 1 por 3 (para iones de metales divalentes o metales con una etapa de oxidación divalente estable) y de 3 por 1 hasta 1 por 4 (para iones de metales monovalentes o metales con una etapa de oxidación monovalente estable).

35 Preferiblemente, los ésteres y/o las sales metálicas de los aductos de un ácido alquil-fosfonoso y de una olefina formadora de diésteres (II) se transforman en los correspondientes ácidos y éstos se hacen reaccionar con unos compuestos metálicos de Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce o Fe para dar los aductos de ácido alquil-fosfonoso y de una olefina formadora de ésteres de estos metales.

40 Preferiblemente, los ácidos y los ésteres de los aductos de un ácido alquil-fosfonoso y de una olefina formadora de diésteres (II) se transforman en una sal de metal alcalino y ésta se hace reaccionar con unos compuestos metálicos de Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce o Fe para dar los aductos de un ácido alquil-fosfonoso y de una olefina formadora de diésteres (II) de estos metales.

45 Preferiblemente, 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 metales, óxidos, hidróxidos, oxido-hidróxidos, boratos, carbonatos, hidroxocarbonatos, hidratos de hidroxocarbonatos, hidroxocarbonatos mixtos, hidratos de hidroxocarbonatos mixtos, fosfatos, sulfatos, hidratos de sulfatos, hidratos de hidroxosulfatos, hidratos de hidroxosulfatos mixtos, oxisulfatos, acetatos, nitratos,

fluoruros, hidratos de fluoruros, cloruros, hidratos de cloruros, oxiclорuros, bromuros, yoduros, hidratos de yoduros, derivados de ácidos carboxílicos y/o alcóхidos metálicos.

5 Preferiblemente, en el caso de los compuestos metálicos se trata de cloruro de aluminio, hidróхido de aluminio, nitrato de aluminio, sulfato de aluminio, sulfato de titanilo, nitrato de zinc, óхido de zinc, hidróхido de zinc y/o sulfato de zinc.

10 Son apropiados también aluminio metálico, fluoruro, hidroxiclорuro, bromuro, yoduro, sulfuro; seleniuro; fosfuro; hipofosfito, antimoniuro, nitruro, carburo, hexafluorosilicato, hidruro, hidruro de calcio, borohidruro; clorato de aluminio, sulfato de sodio-aluminio, sulfato nitrato, metafosfato, fosfato, silicato, silicato de magnesio, carbonato, hidrotalcita, carbonato de sodio, borato, tiocianato, óхido, óхido-hidróхido de aluminio y amonio, sus correspondientes hidratos y/o poli-compuestos hidroxílicos de aluminio que poseen preferiblemente un contenido de aluminio de 9 a 40 % en peso.

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

15 Son apropiados/as asimismo zinc metálico elemental así como unas sales de zinc tales como p.ej. halogenuros de zinc (fluoruro de zinc, cloruros de zinc, bromuro de zinc, óхido de zinc).

20 Es apropiado también un borato, carbonato, hidróхido-carbonato, silicato, hexafluorosilicato, estannato, hidróхido-estannato, magnesio-aluminio-hidróхido-carbonato; nitrato, nitrito, fosfato, pirofosfato; sulfato, fosfuro, seleniuro, telururo de zinc y sales de zinc de los oxoácidos del séptimo grupo principal (hipohalogenitos, halogenitos, halogenatos, p.ej. yodato de zinc, perhalogenatos, p.ej. perclorato de zinc); sales de zinc de los pseudohalogenuros (tiocianato, cianato, cianuro de zinc); óхidos, peróxidos, hidróхidos de zinc u óхidos-hidróхidos de zinc mixtos.

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

25 Son apropiadas también unas sales de zinc de ácidos mono-, di-, oligo-, policarboxílicos, tales como p.ej. formiato, acetato, trifluoroacetato, propionato, butirato, valerato, caprilato, oleato, estearato, oxalato, tartrato, citrato, benzoato, salicilato, lactato, acrilato, maleato, succinato de zinc, unas sales de aminoácidos (glicina), de funciones hidroxílicas ácidas (fenolato de zinc etc.), p-fenolsulfonato, acetilacetato, estannato, dimetiliditiocarbamato, trifluorometanosulfonato de zinc.

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

Se adecuan también estaño metálico así como sales de estaño, cloruro de estaño(II) y/o (IV), óхidos de estaño y un alcóхido de estaño tal como p.ej. terc.-butóxido de estaño-(IV).

Son apropiados también fluoruros, cloruro y nitrato de cerio(III).

35 En el caso de los compuestos de zirconio se prefiere el zirconio metálico así como unas sales de zirconio tales como cloruro, sulfato de zirconio, acetato de zirconilo y cloruro de zirconilo. Son preferidos además óхidos de zirconio así como terc.-butóxido de zirconio-(IV).

40 Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo en el caso de un contenido de materiales sólidos de las sales de aductos de derivados de ácidos alquil-fosfonosos y de una olefina formadora de diésteres de 0,1 a 70 % en peso, preferiblemente de 5 a 40 % en peso.

Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo a una temperatura de 20 a 250 °C, preferiblemente a una temperatura de 80 a 120 °C.

La reacción se lleva a cabo a una presión de 0,01 a 1.000 bares, preferiblemente de 0,1 a 100 bares.

Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo durante un período de tiempo de reacción de  $1 \cdot 10^{-7}$  a  $1 \cdot 10^2$  h.

45 Preferiblemente el aducto de derivados de ácidos alquil-fosfonosos y de una olefina formadora de diésteres 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, preferiblemente de 0,1 a 1 % en peso,  
 un tamaño medio de partículas de 0,1 a 2.000 µm, preferiblemente de 10 a 500 µm,  
 una densidad aparente de 80 a 800 g/l, preferiblemente de 200 a 700 g/l,  
 una capacidad de corrimiento según Pfrengle de 0,5 a 10, preferiblemente de 1 a 5.

- 5 Es preferida la utilización de los aductos conformes al invento de derivados de ácidos alquil-fosfonosos y de olefinas formadoras de diésteres como agentes ignifugantes.

10 Los aductos conformes al invento a base de derivados de ácidos alquil-fosfonosos y de olefinas formadoras de diésteres pueden ser incorporados a través de sus grupos funcionales como componentes copoliméricos en polímeros termoplásticos tales como p.ej. poliésteres. En el proceso de copolimerización el contenido de un aducto es adaptado con el fin de producir la deseada ignifugación en un polímero aprestado de manera ininflamable. Frente a los usuales agentes ignifugantes con carácter de material de carga o de aditivo, las ventajas son: una distribución homogénea, un anclaje permanente en el polímero (ninguna eflorescencia ni separación de vapores) y unas mejoradas propiedades mecánicas de tenacidad y resistencia. Tales copolímeros ignifugados pueden entrar también a formar composiciones en polímeros. Resultan de esta manera unas mezclas preparadas, que frente a los usuales  
 15 agentes ignifugantes con carácter de material de carga o de aditivo tienen asimismo propiedades más favorables.

20 Los aductos conformes al invento de derivados de ácidos alquil-fosfonosos y de olefinas formadoras de diésteres pueden ser incluidos también tal como se describe en el documento EP-A-1693403: La masa termoplástica ignifugada allí presente comprende unos aductos de derivados de ácidos alquil-fosfonosos y de olefinas formadoras de diésteres como unidad estructural en la cadena principal polimérica. Los aductos conformes al invento son incorporados entonces en la reacción mediante formación de enlaces químicos en la macromolécula polimérica. Esto se puede realizar mediante incorporación al polimerizar los monómeros o mediante incorporación posterior por rotura de la cadena de las macromoléculas e introducción de los aductos conformes al invento.

25 Los aductos conformes al invento de derivados de ácidos alquil-fosfonosos y de olefinas formadoras de diésteres pueden estar distribuidos aleatoriamente en la macromolécula como unidad estructural en la cadena principal polimérica. Correspondientemente, ellos pueden aparecer ocasionalmente también como grupos extremos (tal como se describe p.ej. en el documento US-A-3941752).

Fundamentalmente, se puede usar cualquier método posible para incorporar en una reacción los aductos conformes al invento en un polímero. Por ejemplo un polímero termoplástico puede ser mezclado con unos aductos conformes al invento.

30 Los aductos conformes al invento de derivados de ácidos alquil-fosfonosos y de olefinas formadoras de diésteres se pueden emplear también como unidad estructural en la cadena principal polimérica de poliamidas. Típicamente una poliamida ignifugada de esta manera contiene entre 0,05 y 5,0 % en peso de fósforo, de manera preferida entre 0,4 y 2,0 % en peso.

35 Se prefiere la utilización de los aductos conformes al invento de derivados de ácidos alquil-fosfonosos y de olefinas formadoras de diésteres para la producción de masas de moldeo poliméricas termoplásticas ignifugadas.

De manera preferida, la masa de moldeo polimérica termoplástica ignifugada contiene de 0,5 a 45 % en peso de unos aductos conformes al invento de derivados de ácidos alquil-fosfonosos y de olefinas formadoras de diésteres, de 0,5 a 95 % en peso de un polímero termoplástico o de sus mezclas, siendo de 100 % en peso la suma de los componentes.

40 De manera preferida, la masa de moldeo polimérica termoplástica ignifugada contiene de 0,5 a 40 % en peso de unos aductos conformes al invento de derivados de ácidos alquil-fosfonosos y de olefinas formadoras de diésteres, de 10 a 85,5 % en peso, de un polímero termoplástico o sus mezclas, de 2 a 40 % en peso de unos aditivos, de 2 a 40 % en peso de un material de carga o respectivamente de materiales de refuerzo, siendo de 100 % en peso la suma de los componentes.

45 Preferiblemente, en el caso de los aditivos se trata de agentes antioxidantes, agentes antiestáticos, agentes de expansión, otros agentes ignifugantes, agentes estabilizadores frente al calor, agentes modificadores de la tenacidad a los golpes, agentes auxiliares de procesos, agentes de deslizamiento, agentes fotoprotectores, agentes contra el goteo, agentes compatibilizadores, materiales de refuerzo, materiales de carga, agentes formadores de gérmenes, agentes de nucleación, aditivos para la marcación con láser, agentes estabilizadores frente a la hidrólisis, agentes  
 50 prolongadores de cadenas, pigmentos cromáticos, agentes plastificantes y/o agentes plastificantes y ablandadores y/o y agentes de plastificación.

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

derivados de melamina, cianuratos de melamina, polifosfatos de amonio e hidróxido de magnesio; además de ello, otros agentes ignifugantes, particularmente sales de ácidos dialquilfosfínicos.

Preferiblemente, en el caso del polímero se trata de un polímero termoplástico o termoestable.

5 Preferiblemente, en el caso de los polímeros termoplásticos se trata de unos polímeros de mono- y diolefinas, por ejemplo un polipropileno, un poliisobutileno, un poli(buteno-1), un poli(4-metilpenteno-1), un poliisopreno o un polibutadieno así como unos polímeros de cicloolefinas tales como p.ej. los de ciclopenteno o norborneno; además un polietileno (que puede estar eventualmente reticulado), p.ej. un polietileno de alta densidad (HDPE), un polietileno de alta densidad y masa molecular alta (HDPE-HMW), un polietileno de alta densidad y masa molecular ultraalta (HDPE-UHMW), un polietileno de densidad mediana (MDPE), un polietileno de densidad baja (LDPE), un polietileno lineal de densidad baja (LLDPE), un polietileno ramificado de densidad baja ramificado (VLDPE), así como sus mezclas.

15 Preferiblemente, en el caso de los polímeros termoplásticos se trata de copolímeros de mono- y diolefinas entre ellas o con otros monómeros vinílicos, tales como p.ej. copolímeros de etileno y propileno, un polietileno lineal de densidad baja (LDPE) y sus mezclas con un polietileno de densidad baja (LDPE), copolímeros de propileno y buteno-1, copolímeros de propileno e isobutileno, copolímeros de etileno y buteno-1, copolímeros de etileno y hexeno, copolímeros de etileno y metilpenteno, copolímeros de etileno y hepteno, copolímeros de etileno y octeno, copolímeros de propileno y butadieno, copolímeros de isobutileno e isopreno, copolímeros de etileno y un acrilato de alquilo, copolímeros de etileno y un metacrilato de alquilo, copolímeros de etileno y acetato de vinilo y sus copolímeros con monóxido de carbono, o copolímeros de etileno y ácido acrílico y sus sales (ionómeros), así como terpolímeros de etileno con propileno y un dieno, tal como hexadieno, dicitlopentadieno o etiliden-norborneno; además mezclas de tales copolímeros entre ellos, p.ej. copolímeros de poli-propileno/etileno-propileno, copolímeros de LDPE/etileno-acetato de vinilo, copolímeros de LDPE/etileno y ácido acrílico, copolímeros de LLDPE/etileno-acetato de vinilo, copolímeros de LLDPE/etileno y ácido acrílico y copolímeros de polialquileno/monóxido de carbono constituidos de manera alternante o estadística y sus mezclas con otros polímeros tales como p.ej. poliamidas.

25 Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata de resinas de hidrocarburos (p.ej. de C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>) inclusive modificaciones hidrogenadas de las mismas (p.ej. resinas conferidoras de pegajosidad) y mezclas de polialquilenos y un almidón.

Preferiblemente, en el caso de los polímeros termoplásticos se trata de un poliestireno, un poli-(p-metil-estireno) y/o un poli(alfa-metil-estireno).

30 Preferiblemente, en el caso de los polímeros termoplásticos se trata de unos copolímeros de estireno o alfa-metil-estireno con dienos o derivados acrílicos tales como p.ej. los de estireno y butadieno, estireno y acrilonitrilo, estireno y metacrilato de alquilo, estireno, butadieno o un acrilato y metacrilato de alquilo, estireno y anhídrido de ácido maleico, estireno, acrilonitrilo y acrilato de metilo, mezclas de alta tenacidad a los golpes a base de copolímeros de estireno y otro polímero distinto tal como p.ej. un poli(acrilato), un polímero de dieno, o un terpolímero de etileno, propileno y un dieno; así como copolímeros de bloques de estireno tales como p.ej. de los de estireno-butadieno-estireno, de estireno-isopreno-estireno, de estireno-etileno/butileno-estireno o de estireno-etileno/propileno-estireno.

40 Preferiblemente, en el caso de los polímeros termoplásticos se trata de copolímeros de injerto de estireno o alfa-metil-estireno tales como p.ej. los de estireno sobre un polibutadieno-estireno o sobre copolímeros de polibutadieno y estireno o de polibutadieno y acrilonitrilo, de estireno y acrilonitrilo (o respectivamente metacrilonitrilo) sobre un polibutadieno; de estireno, acrilonitrilo y metacrilato de metilo sobre un polibutadieno; de estireno y anhídrido de ácido maleico sobre un polibutadieno; de estireno, acrilonitrilo y anhídrido de ácido maleico o imida de ácido maleico sobre un polibutadieno; de estireno e imida de ácido maleico sobre un polibutadieno; de estireno y acrilatos de alquilo o respectivamente metacrilatos de alquilo sobre un polibutadieno, de estireno y acrilonitrilo sobre terpolímeros de etileno, propileno y un dieno, de estireno y acrilonitrilo sobre poli(acrilatos de alquilo) o poli(metacrilatos de alquilo), de estireno y acrilonitrilo sobre copolímeros de acrilato y butadieno así como sus mezclas, tal como son conocidas p.ej. como los denominados polímeros ABS- (acrilonitrilo-butadieno-estireno), MBS- (metacrilato de metilo-butadieno-estireno), ASA- (acrilonitrilo-estireno-acrilato) o AES- (acrilonitrilo-etileno-estireno).

50 Preferiblemente, en el caso de los polímeros termoplásticos se trata de unos polímeros halogenados tales como p.ej. un policloropreno, un caucho clorado, un polímero clorado y bromado a base de isobutileno e isopreno (caucho halobutílico), un polietileno clorado o clorosulfonado, unos copolímeros de etileno y de etileno clorado, homo- y copolímeros de epíclorhidrina, particularmente polímeros a base de compuestos vinílicos halogenados tales como p.ej. un poli(cloruro de vinilo), un poli(cloruro de vinilideno), un poli(fluoruro de vinilo), un poli(fluoruro de vinilideno); así como sus copolímeros, tales como los de cloruro de cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno, cloruro de vinilo y acetato de vinilo y cloruro de vinilideno y acetato de vinilo.

- 5 Preferiblemente, en el caso de los polímeros termoplásticos se trata de unos polímeros, que se derivan de ácidos alfa, beta-insaturados y sus derivados, tales como poli(acrilatos y polimetacrilatos, poli(metacrilatos de metilo) modificados, poli(acrilamidas y poli(acrilonitrilos y copolímeros de los monómeros mencionados entre ellos o con otros monómeros insaturados tales como p.ej. copolímeros de acrilonitrilo y butadieno, copolímeros de acrilonitrilo y acrilatos de alquilo, copolímeros de acrilonitrilo y acrilatos de alcohalquilo, copolímeros de acrilonitrilo y halogenuros de vinilo o terpolímeros de acrilonitrilo, metacrilatos de alquilo y butadieno.
- 10 Preferiblemente, en el caso de los polímeros termoplásticos se trata de aquellos que se derivan de alcoholes y aminas insaturados/as o respectivamente de sus acetales o derivados acíclicos, tales como un poli(alcohol vinílico), un poli(acetato, estearato, benzoato, maleato) de vinilo, un poli(vinil-butiral), un poli(ftalato de alilo), una poli(alil-melamina) así como sus copolímeros con olefinas.
- 15 Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata de poli(acetales termoplásticos tales como un poli(oximetileno), así como aquellos poli(oximetilenos) que contienen unos comonómeros, tales como p.ej. óxido de etileno; unos poli(acetales, que están modificados con poliuretanos termoplásticos, acrilatos o MBS.
- 20 Preferiblemente, en el caso de los polímeros termoplásticos se trata de poli(óxidos y sulfuros de fenilo) y sus mezclas con polímeros de estireno o poliamidas.
- 25 Preferiblemente, en el caso de los polímeros termoplásticos se trata de unos poliuretanos que se derivan de poliéteres, poliésteres y polibutadienos con grupos hidroxilo situados en los extremos, por un lado, y poliisocianatos alifáticos o aromáticos por otro lado, así como sus productos precursores.
- 30 Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata de unas poliamidas y copoliamidas, que se derivan de diaminas y ácidos dicarboxílicos y/o de ácidos aminocarboxílicos o de las correspondientes lactamas, tales como una poliamida 4, una poliamida 6 (Akulon K122, de la entidad DSM; Zytel<sup>®</sup> 7301, de la entidad DuPont; Durethan<sup>®</sup> B 29, de la entidad Bayer), una poliamida 6/6 (Zytel<sup>®</sup> 101, de la entidad DuPont; Durethan A30, Durethan<sup>®</sup> AKV, Durethan<sup>®</sup> AM, de la entidad Bayer; Ultramid<sup>®</sup> A3, de la entidad BASF) 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, poliamida 11, poliamida 12 Grillamid<sup>®</sup> L20, de la entidad Ems Chemie), poliamidas aromáticas que proceden de m-xileno, una diamina y ácido adípico; unas poliamidas, que se han preparado a partir de hexametildiamina y ácido iso- y/o tereftálico y eventualmente con un elastómero como agente modificador, p.ej. una poli(2,4,4-trimetilhexametilentereftalamida) o una poli(m-fenilen-isoftalamida); unos copolímeros de bloques de las poliamidas mencionadas precedentemente con unas poliolefinas, unos copolímeros de olefinas, unos ionómeros o unos elastómeros combinados químicamente o injertados; o con unos poliéteres, tales como p.ej. con un poli(etilenglicol), un poli(propilenglicol) o un poli(tetrametilenglicol). Además unas poliamidas o copoliamidas modificadas con un EPDM o un ABS así como unas poliamidas condensadas durante la elaboración ("sistemas de poliamidas RIM").
- 35 Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata de unas poli(ureas), unas poli(imidas), unas poli(amido-imidas), unas poli(éter-imidas), unas poli(éster-imidas), unas poli(hidantoínas) y unos poli(bencimidazoles).
- 40 Preferiblemente, en el caso de los polímeros termoplásticos se trata de unos poliésteres, que se derivan de ácidos dicarboxílicos y dialcoholes y/o de ácidos hidroxicarboxílicos o de las correspondientes lactonas, tales como 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-dimetilol-ciclohexano), unos poli(hidroxi-benzoatos) así como unos poli(éter-esteres) de bloques, que se derivan de unos poliéteres con grupos extremos hidroxilo; además unos poliésteres modificados con policarbonatos o con un MBS.
- 45 Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata de unos policarbonatos y poli(éster-carbonatos), también de unas polisulfonas, poli(éter-sulfonas) y poli(éter-cetonas).
- 50 Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata de unas mezclas (polimezclas) de los polímeros antes mencionados tales como p.ej. las de un PP y un EPDM (de un polipropileno y un caucho de etileno, propileno y un dieno), las de una poliamida y un EPDM o ABS, de un PVC y un EVA, de un PVC y un ABS, de un PVC y un MBS, de un PC y un ABS, de un PBTP y un ABS, de un PC y un ASA, de un PC y un PBT, de un PVC y un CPE, de un PVC y acrilatos, de un POM y un PUR termoplástico, de un PC y un PUR termoplástico, las de un POM y un acrilato, de un POM y un MBS, de un PPO y un HIPS, de un PPO y una PA 6.6 y sus copolímeros, de una PA y un HDPE, de una PA y un PP, de una PA y un PPO, de un PBT, un PC y un ABS o de un PBT, un PET y un PC, significando PP polipropileno, EPDM (caucho de etileno, propileno y un dieno), ABS acrilonitrilo, butadieno y estireno, PVC poli(cloruro de vinilo), EVA etileno y acetato de vinilo, MBS metacrilato de metilo, butadieno y estireno, PC policarbonato, PBTP poli(tereftalato de vinilo), CPE polietileno clorado, POM poli(oximetileno), PPO poli(óxido de

fenileno), PUR poliuretano, PC policarbonato, HIPS poliestireno de alto impacto, PA poliamida, HDPE polietileno de alta densidad, PBT poli(tereftalato de butileno), PET poli(tereftalato de etileno).

5 Es preferida la utilización de los aductos conformes al invento de derivados de ácidos alquil-fosfonosos y de olefinas formadoras de diésteres para la producción de cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras poliméricos/as ignifugados/as.

Preferiblemente, los cuerpos moldeados, las películas, los hilos y las fibras poliméricos/as ignifugados/as contienen de 0,5 a 45 % en peso de aductos conformes al invento de derivados de ácidos alquil-fosfonosos y de olefinas formadoras de diésteres, de 0,5 a 98 % en peso de un polímero termoplástico o sus mezclas, de 0,5 a 55 % en peso de unos aditivos y de 0,5 a 55 % en peso de un material de carga o respectivamente de materiales de refuerzo.

10 El invento concierne finalmente también a un procedimiento para la producción de cuerpos moldeados poliméricos ignifugados, caracterizado por que las masas de moldeo poliméricas ignifugadas conforme al invento se elaboran mediante moldeo por inyección (p.ej. con una máquina de moldeo por inyección (del tipo Aarburg Allrounder) y mediante prensado, moldeo por inyección de espuma, moldeo por inyección con presión interna de gas, moldeo por soplado; moldeo por inyección de láminas, calandrado, laminación estratificación o revestimiento a altas temperaturas para dar el cuerpo moldeado polimérico ignifugado.

Unos aductos conformes al invento de derivados de ácidos alquil-fosfonosos y de olefinas formadoras de diésteres – se pueden incorporar a través del grupo funcional como un componente copolimérico en polímeros termoestables tales como p.ej. poliésteres insaturados o epóxidos.

20 Preferiblemente, en el caso de los polímeros termoestables se trata de resinas de poliésteres insaturados (resinas UP), que se derivan de copoliésteres de ácidos dicarboxílicos saturados e insaturados o de sus anhídridos con alcoholes multivalentes al igual que compuestos vinílicos como agentes de reticulación. Las resinas UP son endurecidas mediante una polimerización catalizada por radicales con agentes iniciadores (p.ej. peróxidos) y agentes aceleradores.

25 Unos ácidos dicarboxílicos insaturados y sus derivados preferidos para la preparación de las resinas de poliéster son anhídrido de ácido maleico y ácido fumárico.

Unos ácidos dicarboxílicos saturados preferidos son ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido adípico.

Unos dioles preferidos son 1,2-propanodiol, etilenglicol, di(etilenglicol) y neopentilglicol, neopentilglicol, bisfenol A etoxilado o propoxilado.

30 Un compuesto vinílico preferido para la reticulación es estireno.

Unos preferidos sistemas endurecedores son peróxidos y agentes iniciadores concomitantes metálicos, p.ej. hidroperóxidos y octanoato de cobalto y/o peróxido de benzoílo y aminas aromáticas y/o agentes sensibilizadores frente a la luz UV y agentes fotosensibilizadores, p.ej. éteres de benzoína.

35 Unos preferidos hidroperóxidos son peróxido de di-terc.-butilo, peroctoato de terc.-butilo, perpivalato de terc.-butilo, per-2-etilhexanoato de terc.-butilo, permaleato de terc.-butilo, perisobutirato de terc.-butilo, peróxido de benzoílo, peróxido de diacetilo, peróxido de succinilo, peróxido de p-cloro-benzoílo, peróxido-dicarbonato de dicitlohexilo.

Preferiblemente los agentes iniciadores se emplean en unas proporciones de 0,1 a 20 % en peso, preferiblemente de 0,2 a 15 % en peso, calculado sobre la masa de todos los monómeros.

40 Unos agentes iniciadores concomitantes metálicos preferidos son unos compuestos de cobalto, manganeso, hierro, vanadio, níquel o plomo. Preferiblemente, se emplean unos agentes iniciadores concomitantes metálicos en unas proporciones de 0,05 a 1 % en peso, calculadas sobre la masa de todos los comonómeros.

Unas aminas aromáticas preferidas son dimetil-anilina, dimetil-p-tolueno, dietil-anilina y fenil-dietanolaminas.

45 Un procedimiento para la preparación de copolímeros ignifugados está caracterizado porque se copolimeriza por lo menos un anhídrido de ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado, que se deriva de por lo menos un ácido dicarboxílico C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>, por lo menos un compuesto vinil-aromático y un polioliol y se hace reaccionar con aductos conformes al invento de derivados de ácidos alquil-fosfonosos y de olefinas formadoras de diésteres.

Un procedimiento para la producción de masas termoestables ininflamables está caracterizado por que una resina termoestable se mezcla con un componente ignifugante a base de aductos conformes al invento de derivados de ácidos alquil-fosfonosos y de olefinas formadoras de diésteres y la mezcla resultante se prensa a unas presiones de 3 a 10 bares y a unas temperaturas de 20 a 60 °C (prensado en frío).

- 5 Otro procedimiento para la producción de masas termoestables ininflamables está caracterizado por que se mezcla una resina termoestable con unos aductos conformes al invento de derivados de alquil-fosfonosos y de olefinas formadoras de diésteres, y la mezcla resultante se prensa en húmedo a unas presiones de 3 a 10 bares y a unas temperaturas de 80 a 150 °C (prensado en caliente o moderadamente caliente).

- 10 Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata de unas resinas epoxídicas reticuladas, que se derivan de compuestos glicidílicos alifáticos, cicloalifáticos, heterocíclicos o aromáticos, p.ej. de éteres diglicidílicos de bisfenol A, éteres diglicidílicos de bisfenol F, que son reticulados mediante usuales agentes endurecedores y/o aceleradores.

- 15 Unos apropiados compuestos glicidílicos son éster diglicidílico de bisfenol A, éster diglicidílico de bisfenol F, poli(ésteres glicidílicos) de resinas de fenol y formaldehído y de resinas de cresol y formaldehído, poli(ésteres glicidílicos) de los ácidos ftálico, isoftálico y tereftálico, así como de ácido trimelítico, compuestos N-glicidílicos de aminas aromáticas y bases nitrogenadas heterocíclicas así como compuestos di- y poliglicidílicos de alcoholes alifáticos multivalentes.

- 20 Apropriados agentes endurecedores son unas poliaminas tales como dietilen-triamina, trietilen-tetraamina, aminoetil-piperazina, isoforona-diamina, una poli(amido-amina), diamino-difenil-metano, diamino-difenil-sulfona y diciandiamida asimismo ácidos pluribásicos o sus anhídridos tales como p.ej. anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido metil-tetrahidroftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico y anhídrido de ácido metil-hexahidroftálico, así como unos fenoles tales como p.ej. una resina de novolaca fenólica, una resina de novolaca cresólica, una resina de aducto de dicitlopentadieno y fenol, una resina de fenol y aralquilo, una resina de cresol y aralquilo, una resina de naftol y aralquilo, una resina de fenol y aralquilo modificada con bifenol, una resina de fenol y trimetilolmetano, una resina de tetrafenilol-etano, una resina de novolaca de naftol, una resina de condensado concomitante de naftol y fenol, una resina de condensado concomitante de naftol y cresol, una resina fenólica modificada con bifenol, una resina fenólica modificada con aminotriazina. Todos los agentes endurecedores se pueden emplear a solas o en combinación entre ellos.

- 30 Unos apropiados catalizadores o respectivamente aceleradores para la reticulación al realizar la polimerización son aminas terciarias, bencil-dimetil-amina, N-alquil-piridinas, imidazol, 1-metil-imidazol, 2-metil-imidazol, 2-etil-4-metil-imidazol, 2-etil-4-metil-imidazol, 2-fenil-imidazol, 2-heptadecil-imidazol, sales metálicas de ácidos orgánicos, ácidos de Lewis y sales de compuestos complejos de aminas.

- 35 Las resinas epoxídicas son apropiadas para el relleno por colada de piezas constructivas eléctricas o respectivamente electrónicas y para procesos de empapamiento e impregnación. En la electrotecnia, las resinas epoxídicas se aprestan predominantemente para ser ininflamables y se emplean para placas de circuitos de conductores y aisladores.

- 40 Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata de unos polímeros reticulados, que se derivan de aldehídos, por un lado, y de fenoles, urea o melamina, por otro lado, tales como resinas de fenol y formaldehído, de urea y formaldehído y de melamina y formaldehído. Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata de resinas acrílicas reticulables, que se derivan de ésteres de ácidos acrílicos sustituidos, tales como p.ej. de epoxi-acrilatos, uretano-acrilatos o poliéster-acrilatos.

Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata de resinas alquídicas, resinas de poliésteres y resinas de acrilatos, que están reticuladas con resinas de melamina, resinas de urea, isocianatos, isocianuratos, poliisocianatos o resinas epoxídicas

- 45 El invento se refiere también a una masa de moldeo de poliuretano ignifugada, producida por reacción de 0,1 a 50 partes en peso de unos aductos conformes al invento de derivados de ácidos alquil-fosfonosos y unas olefinas formadoras de diésteres con 30 a 65 partes en peso de un poliisocianato y de 30 a 65 partes en peso de un polioli.

- 50 El procedimiento para la producción de una masa de moldeo de poliuretano ignifugada está caracterizado por que se llevan a reacción de 170 a 70 partes en peso, preferiblemente de 130 a 80 partes en peso, de poliisocianatos con 100 partes en peso, 0,1 a 50 partes en peso de aductos conformes al invento de derivados de ácidos alquil-fosfonosos y de olefinas formadoras de diésteres y de 0,1 a 4 partes en peso, de manera especialmente preferida de 1 a 2 partes en peso, de un catalizador, y facultativamente se espuman con 0,1 a 1,8 partes en peso, preferiblemente con 0,3 a 1,6 partes en peso de un agente de expansión.

Unos polioles preferidos son unos aductos con óxidos de alquenos de etilenglicol, 1,2-propanodiol, bisfenol A, trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol, sorbitol, azúcares, almidones degradados, etilendiamina, diaminotolueno y/o anilina, que sirven como agentes iniciadores. Los preferidos agentes de oxialquilación contienen de manera preferida de 2 a 4 átomos de carbono, de manera especialmente preferida ellos son óxido de etileno y óxido de propileno.

Unos preferidos poliéster-polioles se obtienen mediante policondensación de un polialcohol tal como etilenglicol, di(etilenglicol), propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, metil-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol, diglicerol, glucosa y/o sorbitol, con un ácido dibásico tal como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido tartárico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico y/o ácido tereftálico. Estos poliéster-polioles se pueden usar a solas o en combinación.

Unos apropiados poliisocianatos son unos poliisocianatos aromáticos, alicíclicos o aromáticos con no menos que dos grupos de isocianato y sus mezclas. Se prefieren unos poliisocianatos aromáticos, tales como tolilidiisocianato, metilendifenildiisocianato, naftilendiisocianatos, xililendiisocianato, tris-(4-isocianatofenil)metano y polimetileno-polifenilendiisocianatos; poliisocianatos alicíclicos tales como metilendifenildiisocianato, tolilidiisocianato; poliisocianatos alifáticos y hexametildiisocianato, isoforendiisocianato, demerildiisocianato, una mezcla de isómeros de 1,1-metilen-bis(4-isocianatociclohexano-4,4'-diisocianatodiclohexilmetano, 1,4-ciclohexildiisocianato, tipos de Desmodur<sup>®</sup> (de Bayer) y lisinadiisocianato y sus mezclas.

Unos apropiados poliisocianatos son unos productos modificados que se obtienen mediante reacción de un poliisocianato con un polioliol, urea, carbodiimida y/o biuret.

Unos apropiados catalizadores para la preparación de un poliuretano son unas bases fuertes, sales de metales alcalinos de ácidos carboxílicos o aminas terciarias alifáticas. Se prefieren un hidróxido de amonio cuaternario, un hidróxido de metal alcalino o un alcóxido del mismo, acetato de sodio o potasio, octoato de potasio, benzoato de sodio, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, N,N,N',N'-tetrametilhexametildiamina, N,N,N',N'-tetrametilpropilendiamina, N,N,N',N',N"-pentametildietilentriamina, N,N'-di-alquil (de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)-piperazina, trimetilamino-etilpiperazina, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N-dimetilbencilamina, N-metil-morfolina, N-etil-morfolina, trimetilamina, trietilamina, tributilamina, trietilendiamina, bis(dimetilamino-alquil)piperazinas, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, N,N-dietilbencilamina, adipato de bis(N,N-dietilaminoetilo), N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamina, N,N-dietil-[beta]-feniletilamina, 1,2-dimetil-imidazol, 2-metil-imidazol etc.

Es preferida la relación ponderal del poliisocianato al polioliol es de 170 por 70, preferiblemente de 130 por 80. referida a 100 partes en peso del polioliol.

Preferiblemente, la relación ponderal del catalizador es de 0,1 a 4 partes en peso, de manera especialmente preferida de 1 a 2 partes en peso, referidas a 100 partes en peso del polioliol.

Preferidos agentes de hinchamiento para poliuretanos son agua, hidrocarburos, un hidrocarburo fluoroclorado, un hidrocarburo fluorado, etc. La cantidad del agente de hinchamiento para poliuretanos es de 0,1 a 1,8 partes en peso, preferiblemente de 0,3 a 1,6 partes en peso y particularmente de 0,8 a 1,6 partes en peso, referidas a 100 partes en peso del polioliol.

El invento es explicado mediante el siguiente Ejemplo.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

15 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 en una mezcla de oxígeno y nitrógeno mantiene precisamente todavía la combustión del material sintético. Cuanto más alto es el valor del LOI, tanto más difícilmente inflamable es el material ensayado.

LOI 23 combustible

20 LOI 24-28 combustible de una manera condicionada

LOI 29-35 ininflamable

LOI >36 especialmente ininflamable

#### Ejemplo 1

25 A la temperatura ambiente se disponen previamente 188 g de agua en un matraz de tres bocas con agitador y refrigerador intensivo y se desgasifican mediando agitación y conducción de nitrógeno a su través. Luego se añaden a ello bajo nitrógeno 0,2 mg de sulfato de paladio(II) y 2,3 mg de la sal trisódica de tris(3-sulfo-fenil)fosfina y se agitan, luego se añaden 66 g de ácido fosfínico en 66 g de agua. La solución de reacción es transferida a un reactor de Büchi con una capacidad de 2 l y mediando agitación y bajo presión se carga con etileno y la mezcla de reacción se calienta a 80 °C. Después de una recogida de etileno de 28 g se enfría a la temperatura ambiente y se descarga el etileno libre. El residuo se reúne con 100 g de agua VE (totalmente desalinizada) y se agita a la temperatura ambiente. El residuo resultante se filtra y el material filtrado se extrae con tolueno, después de ello se libera del disolvente en un evaporador rotario, y se recoge el ácido etil-fosfonoso obtenido.

30

## Ejemplo 2

5 Como en el Ejemplo 1 se hacen reaccionar 66 g de ácido fosfínico, 188 g de butanol, 28 g de etileno, 0,47 mg de tris(dibencilidenacetona)dipaladio y 0,63 mg de 4,5-bis(difenilfosfino)-9,9-dimetil-xanteno, luego se eliminan los dos últimos y después de ello se añaden de nuevo 124 g de n-butanol. A una temperatura de reacción de 80 - 110 °C el agua formada se elimina mediante destilación azeotrópica. El producto (ácido etil-fosfonoso) es purificado por destilación a 1 mbar.

## Ejemplo 3

10 94,1 g de ácido etil-fosfonoso (preparado como en el Ejemplo 1) y 52,0 g de ácido itacónico se calientan a 160 °C en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas provisto de un agitador, un refrigerador de reflujo, un termómetro y una entrada para nitrógeno. Después de que se hubo puesto en marcha la reacción se agita posteriormente durante 15 min, se añaden a ello nuevamente 36,4 g de ácido itacónico y después de otros 30 min nuevamente 41,6 g de ácido itacónico. Los componentes volátiles se separan por destilación a presión reducida. Se obtienen 220 g de un aducto a base de ácido etil-fosfonoso y ácido itacónico, que contiene 13,4 % de fósforo. Un aducto de oxa-10-fosfafenantreno con ácido itacónico contenía sólo 9 % de fósforo.

## Ejemplo 4

15 94,1 g de ácido etil-fosfonoso (preparado como en el Ejemplo 1) y 116 g de ácido maleico se rellenan en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas provisto de un agitador, un refrigerador de reflujo, un termómetro y una entrada para nitrógeno. En el transcurso de 1 h se añaden gota a gota a aproximadamente 10 °C 16,4 g de una solución al 5 % de AIBN en ácido acético glacial. Después de ello se separa el disolvente por destilación en vacío. Se obtienen 20 191 g de un aducto a base de ácido etil-fosfonoso y ácido maleico, que contiene 14,5 % de fósforo. Un aducto de oxa-10-fosfafenantreno con ácido maleico contenía solamente 9,3 % de fósforo.

## Ejemplo 5

25 94,1 g de del ácido etil-fosfonoso (preparado como en el Ejemplo 1) y 144 g del éster dimetílico de ácido fumárico se rellenan en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas provisto de un agitador, un refrigerador de reflujo, un termómetro y una entrada para nitrógeno, se calientan a 150 °C y se agitan posteriormente luego durante 2 h. Los componentes volátiles se separan por destilación a presión reducida. Se obtienen 226 g de un aducto de ácido etil-fosfonoso y de éster dimetílico de ácido fumárico, que contiene 13,1 % de fósforo. Un aducto de oxa-10-fosfafenantreno con éster dimetílico de ácido fumárico sólo contiene 8,6 % de fósforo.

## Ejemplo 6

30 150 g del éster n-butílico de ácido etil-fosfonoso (preparado como en el Ejemplo 2) y 116 g del ácido fumárico se disponen previamente en 217,4 g de butanol y se calientan a ebullición. Mediando agitación se añaden dosificadamente 13,0 g del agente iniciador Wako V65B, que se disuelve en 130,4 g de butanol. El disolvente se separa por destilación en vacío. Se obtienen 240 g de un aducto del éster n-butílico de ácido etil-fosfonoso y del ácido fumárico, que contiene 11,6 % de fósforo.

## Ejemplo 7

35 158 g del éster dimetílico de ácido itacónico se calientan a 150 °C bajo una atmósfera de nitrógeno y se añaden dosificadamente mediando agitación 150 g del éster n-butílico del ácido etil-fosfonoso (preparado como en el Ejemplo 2). Los componentes volátiles se separan por destilación a presión reducida. Se obtienen 296 g de un aducto del éster n-butílico de ácido etil-fosfonoso y del éster dimetílico de ácido itacónico, que contiene 10,4 % de fósforo.  
40

## Ejemplo 8

45 150 g del éster n-butílico de ácido etil-fosfonoso (preparado como en el Ejemplo 2) y 242 g del éster dibutílico de ácido itacónico en 217,4 g de butanol se calientan a ebullición. Mediando agitación se añaden dosificadamente 13 g del agente iniciador Wako V65B, que se habían disuelto en 130 g de butanol. El disolvente se separa por destilación en vacío. Se obtienen 377 g de un aducto del éster n-butílico de ácido etil-fosfonoso y del éster dibutílico de ácido itacónico, que contiene 7,7 % de fósforo.

## Ejemplo 9

50 En un matraz de cuatro bocas provisto de un termómetro, un refrigerador de reflujo, un agitador y un embudo de goteo se disponen previamente 228 g del éster dibutílico de ácido maleico y 150 g del éster n-butílico de ácido etil-fosfonoso. Mediando agitación se añaden gota a gota rápidamente 5 g de butilato de sodio (30 %) con tanta rapidez que la temperatura no sube por encima de 60 °C y luego los componentes fácilmente volátiles se separan por



## ES 2 629 852 T3

destilación en vacío. Se obtienen 363 g de un aducto del éster n-butílico de ácido etil-fosfonoso y del éster dibutílico de ácido maleico, que contiene 8,1 % de fósforo.

## Ejemplo 10

94,1 g del ácido etil-fosfonoso (preparado como en el Ejemplo 1) y 98,1 g del anhídrido de ácido maleico se calientan a 150 °C en un recipiente de reacción bajo una atmósfera de nitrógeno y se llevan a reaccionar. Se obtienen 183 g de un aducto del ácido etil-fosfonoso y del anhídrido de ácido maleico.

## 5 Ejemplo 11

150 g del éster n-butílico de ácido etil-fosfonoso (preparado como en el Ejemplo 2) y 112 g del anhídrido de ácido itacónico se calientan a 150 °C en un recipiente de reacción bajo una atmósfera de nitrógeno y se llevan a reaccionar. Se obtienen 257 g de un aducto del éster n-butílico de ácido etil-fosfonoso y del anhídrido de ácido itacónico, que contiene 11,5 % de fósforo.

## 10 Ejemplo 12

150 g del éster n-butílico de ácido etil-fosfonoso (preparado como en el Ejemplo 2) y 108 g de la benzoquinona se añaden a 400 g de 2-etoxi-etanol y se calientan a 70 °C mediando agitación, se agita posteriormente y después de ello se enfrían. El producto se separa por filtración, se lava con 72 ml de 2-etoxi-etanol y 72 ml de metanol y se seca en vacío a 130 °C. Se obtienen 220 g de un aducto del éster n-butílico de ácido etil-fosfonoso y de la benzoquinona, que contiene 11,9 % de fósforo.

## Ejemplo 13

En un recipiente con agitación a alta presión se calientan a 150 °C 94,1 g del ácido etil-fosfonoso (preparado como en el Ejemplo 1) y 112 g del anhídrido de ácido itacónico y bajo una atmósfera de nitrógeno se llevan a reacción. Después del enfriamiento se añaden a ello 155 g de etilenglicol y 0,4 g de oxalato de potasio y titanilo y se agitan posteriormente. Mediante aplicación de un vacío se separan por destilación las porciones fácilmente volátiles. Se obtienen 314 g del éster de etilenglicol del aducto de ácido etil-fosfonoso y de ácido itacónico, que contiene 10 % de fósforo.

## Ejemplo 14

94,1 g del ácido etil-fosfonoso (preparado como en el Ejemplo 1) y 116 g del ácido maleico se rellenan en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas provisto de un agitador, un refrigerador, un termómetro y una entrada para nitrógeno. En el transcurso de 1 h se añaden gota a gota a aproximadamente 90 °C 16,4 g de una solución al 5 % de AIBN en etilenglicol. Luego se añaden a ello 330 g de etilenglicol y se calientan a 200 °C. Se separa por destilación agua en la mezcla con etilenglicol en el transcurso de 4 h. Se obtienen 248 g del éster de etilenglicol del aducto de ácido etil-fosfonoso y ácido maleico, que contiene 12,5 % de fósforo.

## 30 Ejemplo 15

94,1 g del ácido etil-fosfonoso (preparado como en el Ejemplo 1) y 13 g del ácido itacónico se rellenan en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas provisto de un agitador, un refrigerador, un termómetro y una entrada para nitrógeno. La solución de reacción se calienta a 160 °C durante 1 h. Los componentes volátiles se separan por destilación a presión reducida. Se obtienen 22 g de un aducto del ácido etil-fosfonoso y del ácido itacónico. Luego se añaden 290 g de ácido tereftálico, 188 g de etilenglicol, 0,29 g de acetato de calcio y se calientan a 200 °C durante 2 h. Después de esto se añaden a ello 0,29 g del anhídrido de fosfato trisódico y 0,14 g de óxido de antimonio(III), se calientan a 280 °C y se les aplica un vacío lentamente en el transcurso de una hora. El producto polimérico (420 g) contiene 0,7 % de fósforo, la viscosidad intrínseca es 0,67, el LOI es de 33,4.

## Ejemplo 16

94,1 g del ácido etil-fosfonoso (preparado como en el Ejemplo 1) y 13 g del ácido itacónico se rellenan en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas provisto de un agitador, un refrigerador, un termómetro y una entrada para nitrógeno. La solución de reacción se calienta a 160 °C y los componentes volátiles se separan por destilación a presión reducida. Se obtienen 220 g de un aducto del ácido etil-fosfonoso y del ácido itacónico y se transfieren a un matraz de tres bocas. Se añaden 124 g de etilenglicol y a 160 °C se retira el agua formada al realizar al esterificación. A una décima parte del producto de reacción así obtenido se le añaden 290 g de ácido tereftálico, 176 g de etilenglicol, 0,29 g de acetato de calcio, y se calienta durante 2 h a 200 °C. Luego se añaden 0,29 g del anhídrido de fosfato trisódico y 0,14 g de óxido de antimonio(III), se calientan a 280 °C y luego se les aplica vacío lentamente en el transcurso de una hora. El producto polimérico (aproximadamente 420 g) contiene 0,7 % de fósforo, la viscosidad intrínseca es de 0,68, el LOI es de 32,1, el de un poli(tereftalato de etileno) no tratado es de aproximadamente 25.

## Ejemplo 17

9,41 g del ácido etil-fosfonoso (preparado como en el Ejemplo 1) y 11,6 g del ácido maleico se rellenan en un matraz de cuatro bocas provisto de un agitador, un refrigerador, un termómetro y una entrada para nitrógeno. La solución de reacción se calienta a 160 °C durante 1 h y los componentes volátiles se separan por destilación a presión reducida. Se obtienen aproximadamente 19 g de un aducto del ácido etil-fosfonoso y del ácido maleico. Luego se añaden 367 g de tereftalato de dimetilo, 238 g de 1,4-butanodiol, 0,22 g de titanato de tetrabutilo y 0,05 g de acetato de litio y la mezcla se calienta a 130 hasta 180 °C mediando agitación durante 2 h y luego a 270 °C bajo depresión. El producto polimérico (503 g) contiene 0,6 % de fósforo, la viscosidad intrínseca es de 0,96, el LOI es de 35, el del poli(tereftalato de butileno) no tratado es de 23.

Ejemplo 18

10 9,41 g del ácido etil-fosfonoso (preparado como en el Ejemplo 1) y 11,6 g del ácido maleico se rellenan en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas provisto de un agitador, un refrigerador, un termómetro y una entrada para nitrógeno. La solución de reacción se calienta a 160 °C. Los componentes volátiles se separan por destilación a presión reducida. Se obtienen 19 g de un aducto del ácido etil-fosfonoso y del ácido maleico y se transfieren a un matraz de tres bocas. Se añaden 15,2 g de 1,3-propilenglicol y se retira a 160 °C el agua formada al realizar la  
15 destilación. Luego se añaden 367 g de tereftalato de dimetilo, 186 g de 1,3-propanodiol, 0,22 g de titanato de tetrabutilo y 0,05 g de acetato de litio y la mezcla se calienta primeramente durante 2 h mediando agitación a 130 hasta 180 °C y luego a 270°C bajo depresión. El producto polimérico (480 g) contiene 0,6 % de fósforo, la viscosidad intrínseca es de 0,94 y el LOI es de 37.

Ejemplo 19

20 En un matraz de cinco bocas provisto de un termómetro, un refrigerador de reflujo, un agitador y un embudo de goteo se disponen previamente 228 g del éster dibutílico de ácido maleico y 150 g del éster n-butílico de ácido etil-fosfonoso (preparado como en el Ejemplo 2). Mediando agitación se añaden gota a gota 5 g de butilato de sodio (al 30 %) con tanta rapidez que la temperatura no sube por encima de 60 °C. Se deja reaccionar posteriormente durante 30 min y se separan los componentes fácilmente volátiles por destilación en vacío. Luego se añaden  
25 algunas gotas de ácido clorhídrico concentrado y 235 g de agua y se calienta a reflujo. Mediando adición de otros 60 g de agua se separa por destilación lentamente butanol y se obtienen 195 g del aducto del ácido etil-fosfonoso y del ácido maleico.

Ejemplo 20 (Preparación de una resina epoxídica)

30 En un matraz de cinco bocas con una capacidad de 250 ml provisto de un refrigerador de reflujo, un agitador, un termómetro y una entrada para nitrógeno, se calientan a como máximo 150 °C mediando agitación 100 g de un éter bisglicídico de bisfenol A con un valor de epóxido de 0,55 mol/100 g (Beckopox EP 140, de la entidad Solutia) y 30 g (0,134 moles) de un aducto del ácido etil-fosfonoso y del ácido itacónico (preparado como en el Ejemplo 3) después de 30 min se establece una masa fundida transparente. Después de una agitación durante otra hora a  
35 150 °C la masa fundida se enfría y se tritura en un mortero. Se obtienen 124,8 g de una resina epoxídica ignifugada en forma de un polvo de color blanco con un contenido de fósforo de aproximadamente 3,2 % en peso.

Ejemplo 21 (preparación de una resina de UP)

40 En un matraz con una capacidad de 2 l provisto de un agitador, un separador de agua, un termómetro, un refrigerador de reflujo y una entrada para nitrógeno se calientan a 100 °C 15,2 g de propilenglicol, 25,3 g de éster di-2-hidroxiétilico del aducto del ácido etil-fosfonoso y del ácido itacónico (preparado como en el Ejemplo 3), 20 g de xileno, 50 mg de hidroquinona mediando agitación y conduciendo nitrógeno a su través a 100 °C. Al iniciarse la reacción exotérmica se retira la calefacción. Después de cesar la reacción se sigue agitando a aproximadamente 190 °C. Después de que se hubieron separado 14 g de agua, el xileno se separa por destilación y se obtienen 88 g de una resina de UP ignifugada.

Productos químicos utilizados:

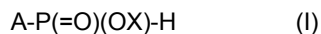
45	ITA	ácido itacónico	MDB	éster dibutílico de ácido maleico
	MLA	ácido maleico	MAH	anhídrido de ácido maleico
	FDM	éster dimetílico de ácido fumárico	IAH	anhídrido de ácido itacónico
	FMA	ácido fumárico	BCH	benzoquinona
	IDM	éster dimetílico de ácido itacónico	EG	etilenglicol
50	IDB	éster dibutílico de ácido itacónico	EPOS	ácido etil-fosfonoso

Tabla

Ej.		[g]	DBO	[g]	Agente formador de ésteres	[g]	Aducto	Rendimiento [g]	Contenido de P [%]
3	Ácido etil-fosfonoso	94,1	Ácido itacónico	130	-	-	de ácido etil-fosfonoso y ácido itacónico	220	13,4
4	Ácido etil-fosfonoso	94,1	Ácido maleico	116	-	-	de ácido etil-fosfonoso y ácido maleico	191	14,5
5	Ácido etil-fosfonoso	94,1	Éster dimetilico de ácido fumárico	144	-	-	de ácido etil-fosfonoso y FMDE	226	13,1
6	Éster n-butílico de ácido etil-fosfonoso	150	Ácido fumárico	116	-	-	de ácido etil-fosfonoso-n-Bu y ácido fumárico	240	11,6
7	Éster n-butílico de ácido etil-fosfonoso	150	Éster dimetilico de ácido itacónico	158	-	-	de ácido etil-fosfonoso-n-Bu y éster dimetilico de ácido itacónico	296	10,4
8	Éster n-butílico de ácido etil-fosfonoso	150	Éster dibutílico de ácido itacónico	242	-	-	de ácido etil-fosfonoso-n-Bu y éster dibutílico de ácido itacónico	377	7,7
9	Éster n-butílico de ácido etil-fosfonoso	150	Éster dibutílico de ácido maleico	228	-	-	de ácido etil-fosfonoso-n-Bu y éster dibutílico de ácido maleico	363	8,1
10	Ácido etil-fosfonoso	94,1	Anhídrido de ácido maleico	98,1	-	-	de ácido etil-fosfonoso y anhídrido de ácido maleico	183	16,5
11	Éster n-butílico de ácido etil-fosfonoso	150	Anhídrido de ácido itacónico	112	-	-	de ácido etil-fosfonoso-n-Bu y anhídrido de ácido itacónico	257	11,5
12	Éster n-butílico de ácido etil-fosfonoso	150	Benzoquinona	108	-	-	de ácido etil-fosfonoso-n-Bu y benzoquinona	220	11,9
13	Ácido etil-fosfonoso	94,1	Anhídrido de ácido itacónico	112	Etilenglicol	155	de ácido etil-fosfonoso y éster de etilenglicol de IAH	314	10,0
14	Ácido etil-fosfonoso	94,1	Ácido maleico	116	Etilenglicol	346	de ácido etil-fosfonoso y éster de etilenglicol de ácido maleico	248	12,5
15	Ácido etil-fosfonoso	9,41	Ácido itacónico	13	Etilenglicol	188	no aplicable	420	0,7
16	Ácido etil-fosfonoso	94,1	Ácido itacónico	130	Etilenglicol	300	no aplicable	420	0,7
17	Ácido etil-fosfonoso	9,41	Ácido maleico	11,6	BG	238	no aplicable	503	0,6
18	Ácido etil-fosfonoso	9,41	Ácido itacónico	13	PG	201	no aplicable	480	0,6
19	Éster n-butílico de ácido etil-fosfonoso	150	Éster dibutílico de ácido maleico	228	-	-	de ácido etil-fosfonoso y ácido maleico	195	14,7

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento libre de halógenos para la preparación de aductos de derivados de ácidos alquil-fosfonosos de la Fórmula (I)



5 y de olefinas formadoras de diésteres, tratándose en el caso de A de un grupo etilo, n-propilo, i-propilo y/o n-butilo y tratándose en el caso de X de hidrógeno, de un grupo metilo, etilo, propilo, butilo, etilenglicol, bencilo, de litio, sodio, potasio, magnesio, calcio, bario, aluminio, plomo, titanio, hierro, zinc o amonio y tratándose en el caso de las olefinas formadoras de diésteres de ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, anhídrido de ácido maleico o anhídrido de ácido itacónico, caracterizado por que

10 a) una fuente de ácido fosfínico se hace reaccionar con etileno, 1-propileno y/o 1-buteno, en presencia de un catalizador A para dar un derivado de ácido alquil-fosfonoso (I) tratándose en el caso de la fuente de ácido fosfínico de ácido fosfínico, de una sal del ácido fosfínico, de un éster de ácido fosfínico o de sus mezclas,

15 b) el derivado de ácido alquil-fosfonoso de la Fórmula (I) resultante de esta manera se hace reaccionar con las olefinas formadoras de diésteres antes mencionadas en presencia de un catalizador B, tratándose en el caso del catalizador A de metales de transición, compuestos de metales de transición y/o unos sistemas de catalizadores que se componen de un metal de transición y/o de un compuesto de metal de transición y de por lo menos un ligando, tratándose en el caso de los metales de transición y/o de los compuestos de metales de transición de rodio, níquel, paladio, rutenio y/o platino y tratándose en el caso del catalizador B de unos compuestos que forman peróxidos, compuestos peroxídicos, compuestos azoicos, metales alcalinos y alcalino-térreos, sus hidruros y/o alcoholatos.

20 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, tratándose en el caso del catalizador B de peróxido de hidrógeno, peróxido de sodio, peróxido de litio, persulfato de potasio, persulfato de sodio, persulfato de amonio, peroxodisulfato de sodio, peroxoborato de potasio, ácido peracético, peróxido de benzoílo, peróxido de di-t-butilo y/o ácido peroxodisulfúrico y/o de azodiisobutironitrilo, dihidrocloruro de 2,2'-azo-bis(2-amidinopropano) y/o dihidrocloruro de 2,2'-azobis(N,N'-dimetilen-isobutiramidina) y/o de litio, hidruro de litio y aluminio, metil-litio, butil-litio, 1-butil-litio, diisopropil-amiduro de litio, sodio, hidruro de sodio, borohidruro de sodio, metanolato de sodio, etanolato de sodio y butilato de sodio, metanolato de potasio, etanolato de potasio y/o butilato de potasio.

25 3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que el producto de reacción de derivados de ácidos alquil-fosfonosos (I) y de olefinas formadoras de diésteres (II) obtenido después de la etapa b) se hace reaccionar en una etapa c) con un compuesto formador de ésteres, tratándose en el caso de los compuestos formadores de ésteres de metanol, etanol, propanol, butanol, alcohol amílico, octanol, etilenglicol, poli(etilenglicol), 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, butanodiol, glicerol, eritritol, pentaeritritol, alcohol alílico, 3-buten-1-ol, 3-hidroxi-1-buteno, 3-buten-2-ol, metil-vinil-carbinol, 2-metil-2-propan-1-ol, alcohol metálico, 2-buten-1-ol, alcohol crotilico, 1-penten-3-ol, trans-2-penten-1-ol, cis -2-penten-1-ol, 3-penten-2-ol, 4-penten-1-ol, 4-penten-2-ol, 1-hexen-3-ol, cis-2-hexen-1-ol, trans-2-hexen-1-ol, cis-3-hexen-1-ol, trans-3-hexen-1-ol, 4-hexen-1-ol, 5-hexen-1-ol, 5-hexen-2-ol, 1-hepten-3-ol, 1-octen-3-ol, trans-2-octen-1-ol, alcohol oleílico, alcohol terpenílico, alcohol propargílico y/o 2-butino-1,4-diol.

30 4. Un procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado por que el producto de reacción obtenido después de la etapa b) a partir de derivados de ácidos alquil-fosfonosos (I) y de olefinas formadoras de diésteres se hace reaccionar con un catalizador C, siendo saponificado el producto de reacción.

35 5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado por que en el caso del catalizador C se trata de Brønsted, bases de Brønsted, agua, ácidos inorgánicos, ácidos sulfónicos, hidróxidos de metales alcalinos y/o hidróxidos de metales alcalino-térreos.