

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 740 835**

51 Int. Cl.:

C07F 9/48 (2006.01)

C07F 9/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.04.2014 PCT/CN2014/074507**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.10.2015 WO15149265**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.04.2014 E 14888055 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.06.2019 EP 3127911**

54 Título: **Proceso de preparación de fosfinato de dialquilo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.02.2020

73 Titular/es:

**NINGBO INSTITUTE OF MATERIALS
TECHNOLOGY AND ENGINEERING, CHINESE
ACADEMY OF SCIENCES (50.0%)
519, Zhuangshi Road, Zhenhai District
Ningbo, Zhejiang 315201, CN y
PRESAFER QINGYUAN PHOSPHOR CHEMICAL
COMPANY LIMITED (50.0%)**

72 Inventor/es:

**YAO, QIANG;
ZHAO, YUEYING;
TANG, TIANBO y
ZHOU, KAN**

74 Agente/Representante:

**INGENIAS CREACIONES, SIGNOS E
INVENCIONES, SLP**

ES 2 740 835 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

Proceso de preparación de fosfinato de dialquilo

5 **Campo técnico**

La presente invención pertenece al campo técnico para preparar agentes ignífugos, en particular se refiere a un proceso de preparación de dialquilfosfinato y un producto del mismo.

10 **Antecedentes**

El dialquilfosfinato de aluminio y el dialquilfosfinato de cinc son agentes ignífugos libres de halógeno con buena estabilidad térmica y resistencia a la llama, y ahora se han usado ampliamente para prevenir que las poliamidas y los poliésteres ardan como una alternativa a los agentes ignífugos bromados. Se pueden preparar por diversos métodos.

Las patentes de EE.UU. US6300516 y US6355832 describen un método de preparación de dialquilfosfinato de aluminio alimentando ácido fosfínico o sales de metales alcalinos del mismo en una caldera de una vez y haciendo reaccionar el ácido fosfínico o las sales de metales alcalinos del mismo con alquenos en presencia de iniciadores azo para preparar los ácidos dialquilfosfínicos intermedios o sales de metales alcalinos de los mismos, los productos obtenidos se mezclaron luego con la sal de aluminio para producir dialquilfosfinato de aluminio. Los ácidos dialquilfosfínicos intermedios/sales de metales alcalinos de los mismos preparados por el método anterior contienen una gran cantidad de los alquilfosfinatos de cadena larga/sales de metales alcalinos, en donde su contenido es entre 7 % y 12 %. Las propiedades físicas de los plásticos técnicos se afectarán como resultado de contener fosfinato de alquilo de cadena demasiado larga, y se afectará el control de calidad de productos si el contenido de ácidos alquilfosfínicos de cadena larga/sales de metales alcalinos varía en un gran intervalo. Por tanto, es necesario controlar el contenido de fosfinato de alquilo de cadena larga para que sea inferior a 10 % y para mantenerlo estable.

La patente de EE.UU. US7635785 describe un método de preparación de dialquilfosfinato, usando agua como co-disolvente, alimentando fosfinato en una caldera de una vez y haciendo reaccionar el fosfinato con alqueno en presencia de un iniciador para preparar dialquilfosfinato. El método descrito anteriormente puede controlar eficazmente el contenido de fosfinato de alquilo de cadena larga para que sea inferior a 6 %. Sin embargo, debido a que la solubilidad de etileno en agua es muy baja, se tiene que usar una alta presión en este método (20 bar) para lograr un rendimiento satisfactorio. El uso de condición de alta presión aumenta el riesgo de la reacción, por tanto este método no es adecuado para producción industrial.

La patente china CN101891762 describe un método de preparación de dietilfosfinato de sodio añadiendo fosfinato de sodio en una caldera de una vez y haciendo reaccionar el fosfinato de sodio con etileno en presencia de fotoiniciadores para producir dietilfosfinato de sodio. Puesto que el dietilfosfinato de sodio preparado por el método anterior contiene 2,5 % en moles o más de monoetilfosfinato de sodio, el dietilfosfinato de aluminio transformado a partir del dietilfosfinato de sodio se dopa inevitablemente con un alto nivel de monoetilfosfinato de aluminio que tiene menor estabilidad térmica, limitando así la aplicación de los productos en plásticos de fábrica.

La patente china CN103319524 describe un método de preparación de dialquilfosfinato alimentando fosfinato de sodio en una caldera de una vez y haciendo reaccionar el fosfinato de sodio con alqueno en presencia de complejos metálicos e iniciadores para producir dialquilfosfinato. Aunque el método anterior evita la producción de fosfinato de monoalquilo, se usan una variedad de disolventes orgánicos para estabilizar los complejos de metales de transición, que afecta adversamente la purificación del producto y el entorno.

La patente china CN 103172670 describe un método de preparación directa de dietilfosfinato de aluminio, usando agua como disolvente, alimentando fosfinato de aluminio en la caldera de una vez y haciendo reaccionar el fosfinato de aluminio con etileno en presencia de iniciadores para producir dietilfosfinato de aluminio directamente.

El documento de patente CA2641112 describe un método de producción de sales de ácidos dialquilfosfínicos.

Debido a que el método anterior requiere reacciones a alta presión, existen riesgos de seguridad, que no es adecuado para la producción industrial.

Hasta la fecha, todos los métodos que se han informado de preparación de ácido dialquilfosfínico o sales del mismo implican alimentar ácido fosfínico/sales del mismo en una caldera de reacción de una vez. Todos estos métodos necesitan ser mejorados, ya que todos ellos tienen inconvenientes en controlar el contenido de fosfinatos de alquilo de cadena larga y fosfinatos de monoalquilo.

65

Divulgación de la invención**Problema técnico**

- 5 Para vencer los inconvenientes y limitaciones del estado de la técnica, es un objeto de la presente invención proporcionar un proceso de preparación de dialquifosfinato que pueda controlar simplemente el contenido de ácidos alquifosfínicos de cadena larga/sales de los mismos y ácidos monoalquifosfínicos/sales de los mismos y acortar significativamente el tiempo de reacción.
- 10 La presente invención proporciona además un agente ignífugo de dietilfosfinato.

Solución del problema

- 15 Un proceso de preparación de dialquifosfinato, que comprende las siguientes etapas:
- (1) en primer lugar añadir 0-99 % del peso total de ácido fosfínico y/o sales del mismo, y un disolvente en una caldera de reacción;
- (2) en la caldera de reacción en presencia de alqueno e iniciador, añadir continuamente 1-100 % del peso total del ácido fosfínico y/o sales del mismo en el sistema de reacción, durante la adición, cuando las fracciones molares totales de ácidos monoalquifosfínicos y/o sales de los mismos en sus curvas decrecientes representan 10 % o menos de los moles totales de fósforo en el sistema de reacción, dejar de añadir el ácido fosfínico adicional y/o sales del mismo, obteniéndose así ácidos dialquifosfínicos y/o sales de los mismos.
- 20 En donde, el fosfinato es uno o más de las sales de ácido fosfínico de Li, Na, K, Mg, Ca, Ba, Fe, Zr, Al, Sn, Sr, Sb, Ge, Ti y Zn. Y las sales de Li, Na y K son más preferibles.
- El iniciador es uno o más de iniciadores azo, iniciadores de peróxido y fotoiniciadores. La cantidad del iniciador añadido se puede determinar según se requiera, y generalmente los moles del iniciador añadido es 0,1-5 % de los moles totales de ácido fosfínico y/o sales del mismo, más preferentemente 0,3-4 %.
- 30 El iniciador azo es un iniciador azo catiónico y/o no catiónico.
- Preferentemente, el iniciador es uno o más de azobis(isobutironitrilo), ácido 4,4'-azobis(4-cianopentanoico), 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) y diclorhidrato de 2,2'-azodiisobutilamidina.
- El iniciador de peróxido es preferentemente un iniciador de radicales libre de peróxido inorgánico y de peróxido orgánico, y particularmente preferentemente es uno o más de peróxido de hidrógeno, persulfato de amonio, persulfato de potasio, persulfato de sodio, percarbonato de sodio, peróxido de benzoilo, peróxido de di-terc-butilo, perbenzoato de t-butilo y ácido peracético.
- 40 Preferentemente, el alqueno es un α -alqueno que tiene cadenas lineales o ramificadas, preferentemente el α -alqueno es etileno, propileno, isopropileno, butileno, isobutileno, penteno, isopenteno, hexeno, isohexeno, octeno, isoocteno, docoseno, isodocoseno y mezclas de isómeros de 2,4,4-trimetil-penteno.
- 45 La reacción se lleva a cabo en un disolvente. El disolvente es preferentemente un ácido carboxílico orgánico, agua, o su mezcla.
- La reacción se lleva a cabo preferentemente a una temperatura de 20-180 °C, particularmente preferentemente a una temperatura de reacción de 60-150 °C, y más particularmente preferentemente a una temperatura de reacción de 80-130 °C.
- 50 La reacción se lleva a cabo preferentemente a 0,1-5 MPa. Para el alqueno que es gas bajo presión atmosférica, la presión es preferentemente 0,1-3 MPa, particularmente preferentemente 0,2-1 MPa, y más particularmente preferentemente 0,3-0,6 MPa.
- 55 Para mejorar las solubilidades de los alquenos y aumentar la velocidad de reacción, es preferible que se añada simultáneamente carbono activo o carbón vegetal cuando se añade el ácido fosfínico y/o sales del mismo. La cantidad de carbón vegetal o carbono activo usada es entre 0,01 % y 5 % del peso total de la solución. Es difícil filtrar el carbón vegetal si la cantidad de carbón vegetal es demasiado alta, sin embargo, la velocidad de reacción no se aumenta significativamente si la cantidad de carbón vegetal es demasiado baja.
- 60 En la presente invención, el ácido fosfínico y/o sales del mismo se pueden añadir continuamente a la caldera de reacción al principio de la reacción, o después de un periodo de tiempo de que se haya llevado a cabo la reacción.
- 65 Preferentemente, el ácido fosfínico y/o sales del mismo se añaden de tal forma: en primer lugar se añade 1-99 % del peso total en la etapa (1), y se añade 1-99 % del peso total en la etapa (2); y además preferentemente, en primer

lugar se añade 60-85 % del peso total en la etapa (1), y se añade 15-40 % del peso total en la etapa (2).

El ácido fosfínico adicionalmente añadido y/o sales del mismo puede estar en forma de sólido o solución, preferentemente en forma de una solución de ácido fosfínico y/o sales del mismo, y el disolvente es preferentemente el mismo que el inicialmente usado en el sistema de reacción. Si los fosfinatos no son solubles en el disolvente, se pueden añadir continuamente en forma de sólido.

El ácido fosfínico adicionalmente añadido y/o sales del mismo se pueden añadir mezclando con el iniciador, o también se pueden añadir mediante entradas de alimentación respectivas del mismo.

La adición de ácido fosfínico adicional y/o sales del mismo se puede terminar cuando las fracciones molares totales de los ácidos monoalquilfosfínicos o sales de los mismos en sus curvas decrecientes se reducen hasta 10 % o menos de los moles totales de fósforo en el sistema de reacción (véase la Figura 1). Es preferible que la adición de ácido fosfínico adicional o sales del mismo se termine cuando las fracciones molares totales de los ácidos monoalquilfosfínicos o sales de los mismos se reduzcan hasta 8 % o menos, más preferentemente 5 % o menos, y particularmente preferentemente 3 % o menos.

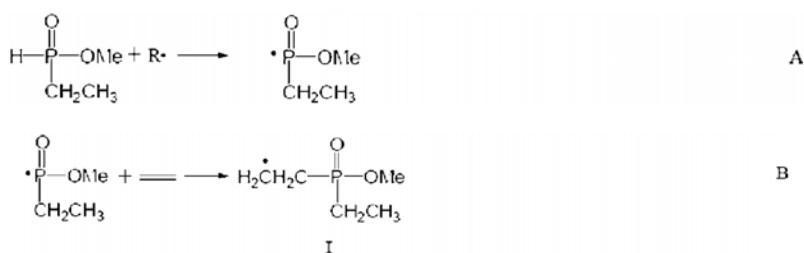
Las fracciones molares totales de los ácidos monoalquilfosfínicos y/o sales de los mismos se pueden determinar fácilmente por espectro de RMN de fósforo. En términos generales, su contenido incrementa inicialmente gradualmente con el tiempo de reacción, y después de alcanzar el valor máximo, normalmente 55-70 % de los moles totales de fósforo en el sistema de reacción, disminuye gradualmente en unidireccionalmente. Véase la Figura 1.

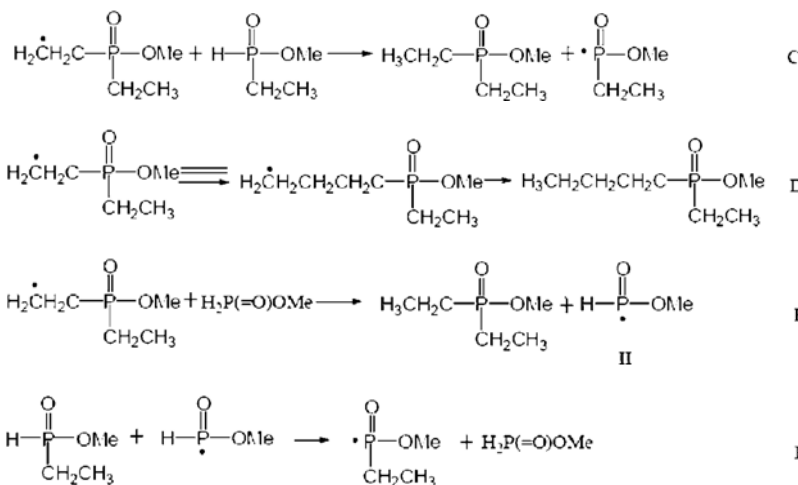
Alternativamente, es preferible que después de acabar la adición de todos los ácidos fosfínicos y/o sales de los mismos, se añada continuamente alqueno e iniciador hasta que las fracciones molares de los ácidos monoalquilfosfínicos y/o sales de los mismos representen 1 % o menos del contenido molar total de fósforo en el sistema de reacción.

Alternativamente, es preferible que los ácidos dialquilfosfínicos resultantes y/o sales de los mismos se hagan reaccionar adicionalmente con compuestos de Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr y Fe para producir las sales metálicas de dialquilfosfinatos correspondientes. Si el tipo de sal inicialmente seleccionado es el mismo que el tipo de sal metálica en el producto deseado definitivo, se puede omitir esta etapa.

El contenido de los ácidos alquilfosfínicos de cadena larga y/o sales de los mismos y los ácidos monoalquilfosfínicos y/o sales de los mismos se puede controlar de forma fiable por el método de la presente invención, y el tiempo de reacción de este método es más corto que el tiempo requerido en la reacción de hacer reaccionar el ácido fosfínico y/o sales del mismo que se añaden de una vez con los alquenos. Se supone que los motivos son los siguientes:

Los ácidos dialquilfosfínicos/sales de los mismos se forman en dos etapas. La primera etapa es formar ácidos monoalquilfosfínicos/sales de los mismos, que es una reacción normal. La segunda etapa es la adición de los ácidos monoalquilfosfínicos/sales de los mismos a los alquenos iniciados por la acción de radicales libres para formar el producto intermedio de radical I que es un radical libre nucleófilo. Para lograr la reacción de cadena, debe capturar H en el enlace P-H de los ácidos monoalquilfosfínicos/sales de los mismos. Sin embargo, debido al efecto donante de electrones de los grupos alquilo, se reduce la electrofilicidad de los ácidos monoalquilfosfínicos/sales de los mismos P, por tanto se dificulta la reacción C, que ralentiza la conversión de los ácidos monoalquilfosfínicos/sales de los mismos, y proporciona una oportunidad para que la reacción D produzca ácidos alquilfosfínicos de cadena larga/sales de los mismos. En presencia de ácido fosfínico/sales del mismo, cambia esta situación. El ácido fosfínico/sales del mismo son buenos donantes de hidrógeno, y el producto intermedio de radical I puede capturar fácilmente los átomos de hidrógeno del ácido fosfínico/sales del mismo para producir ácidos dialquilfosfínicos/sales de los mismos y el radical libre II. El radical libre II transfiere radicales libres a los ácidos monoalquilfosfínicos/sales de los mismos de manera que reinicien la reacción, y regeneren ácido fosfínico/sales del mismo. Durante este proceso, el ácido fosfínico/sales del mismo se usa como agentes de transferencia de radicales libres y catalizadores, y el esquema de reacción se muestra a continuación. La función del ácido fosfínico/sales del mismo como agente de transferencia de radicales libres es muy obvia en la etapa posterior de la reacción, especialmente después de que se consuma más de 95 % del ácido fosfínico/sales del mismo en el sistema de reacción. La adición de ácido fosfínico adicional/sales del mismo puede no solo acelerar la velocidad de reacción, sino también controlar de forma fiable el contenido de los ácidos alquilfosfínicos de cadena larga/sales de los mismos y los ácidos monoalquilfosfínicos/sales de los mismos.





5

10 Según el método de añadir adicionalmente ácido fosfínico y/o sales del mismo desvelado en la presente invención, también se incrementa la solubilidad de los alquenos en los medios de reacción. Debido al efecto de precipitación por sales del ácido fosfínico y/o sales del mismo que actúa sobre los alquenos, si el ácido fosfínico y/o sales del mismo se añaden de una vez, se reduce la solubilidad de los alquenos en el disolvente. Si el ácido fosfínico y/o sales del mismo se añaden gota a gota durante la reacción, la solubilidad de los alquenos en los medios de reacción es relativamente alta al principio, así la reacción se puede acelerar de manera que se acorte el tiempo de reacción.

20 Después de completarse la adición de ácido fosfínico adicional y/o sales del mismo, la reacción entra en un periodo de incubación hasta que termine la reacción. También se puede añadir continuamente el iniciador y la reacción avanza en presencia de los alquenos, hasta que el contenido de los ácidos monoalquilfosfínicos y/o sales de los mismos cumplan los requisitos.

25 Se retiran los disolventes en las mezclas de reacción resultantes y se añade agua, entonces se ajusta el pH hasta un intervalo adecuado, en el que pueden precipitar por sales las sales metálicas de dialquilfosfinatos. Entonces se añade un compuesto de metal para producir los precipitados de dialquilfosfinato correspondientes. Si el ion de sal inicialmente usado es idéntico a aquél en los productos deseados, en esta etapa se pueden obtener directamente los productos de dialquilfosfinato después de ajustar el valor de pH.

30 Según una realización preferida de la presente invención, en presencia de disolventes de ácido orgánico, agua o sus mezclas, se añaden en primer lugar en una caldera de reacción 0-99 % de la cantidad total de ácido fosfínico y/o sales del mismo, luego se añaden continuamente en la caldera de reacción el ácido fosfínico restante y/o sales del mismo y un iniciador junto con los alquenos, y se controla la temperatura de reacción a 60-140 °C; cuando las fracciones molares totales de los ácidos monoalquilfosfínicos y/o sales de los mismos representan 10 % o menos de los moles totales de fósforo en el sistema de reacción, se detiene la adición de ácido fosfínico y/o sales del mismo, pero los iniciadores y alquenos se añaden continuamente hasta que las fracciones molares totales del ácido monoalquilfosfínico y/o sales del mismo representen 1 % o menos de los moles totales de fósforo en el sistema de reacción. Se retiran los disolventes orgánicos, y se añade agua, el pH se ajusta hasta un intervalo requerido para la precipitación de los dialquilfosfinatos. Se añade una sal soluble en agua de Mg, Ca, Ba, Fe, Zr, Sn, Sr, Sb, Ge, Ti y Zn, etc., para obtener un precipitado de dialquilfosfinato, que entonces se filtra, se lava con agua y se seca.

40 Según la segunda realización preferida de la presente invención, se usa agua como disolvente, se añade en primer lugar en la caldera de reacción 0-99 % del peso total de fosfinato de aluminio, y luego se añaden en la caldera de reacción 1-100 % del peso total de fosfinato de aluminio y un iniciador junto con alqueno, y la temperatura de reacción se controla a 60-140 °C; cuando la fracción molar de monoalquilfosfinato de aluminio representa 10 % o menos del contenido molar total de fósforo en el sistema de reacción, se detiene la adición de fosfinato de aluminio, pero el iniciador y el alqueno se añaden continuamente hasta que la fracción molar de monoalquilfosfinato de aluminio represente 1 % o menos de los moles molares totales de fósforo en el sistema de reacción. Se filtra el dialquilfosfinato de aluminio obtenido, se lava con agua y se seca.

50 La presente invención también se refiere particularmente a un método de preparación de dietilfosfinato de aluminio. El método de preparación comprende las siguientes etapas: en presencia de etileno, iniciador de peróxido y ácido acético, se añade continuamente en el sistema de reacción al menos 1 % del peso total de fosfinato de sodio durante el proceso de reacción, hasta que la fracción molar de monoetilfosfinato de sodio se reduzca hasta 10 % o menos. Entonces, la reacción avanza en presencia de etileno y peróxido, hasta que la fracción molar de monoetilfosfinato de sodio represente 1 % o menos de los moles totales de fósforo en el sistema de reacción. Se retira ácido acético a vacío, se añade agua y se ajusta el pH hasta 3, entonces se mezcla la mezcla obtenida con

55

solución acuosa de sulfato de aluminio para formar dietilfosfinato de aluminio.

También se describe en el presente documento un agente ignífugo de dietilfosfinato. El agente ignífugo de dietilfosfinato se prepara por los diversos métodos anteriores. El agente ignífugo se puede usar en una variedad de materiales de polímero que pueden ser, por ejemplo, uno o más de poliamida, poliéster, nailon 6, nailon 6/6, polialqueno y resinas epoxi.

Los efectos beneficiosos de la invención

En comparación con el estado de la técnica, los efectos beneficiosos de la presente invención se integran en: Según la presente invención, se añade al menos 1 % de ácido fosfínico y/o sales del mismo durante la reacción del ácido fosfínico y/o sales del mismo con los alquenos. La preparación de los ácidos dialquilfosfínicos y/o sales de los mismos preparados por el método puede controlar no solo muy fiablemente el contenido de los ácidos alquilfosfínicos de cadena larga y/o sales de los mismos y los ácidos monoalquilfosfínicos y/o sales de los mismos, sino también reducir el tiempo de reacción para que sea más corto que el método en el que se añaden los ácidos fosfínicos y/o sales de los mismos de una vez. Además, este método tiene las ventajas de alto rendimiento total y alta pureza de los productos.

Breve descripción de la figura

La Figura 1 muestra el cambio del contenido de los ácidos monoalquilfosfínicos/sales de los mismos con el tiempo de reacción, en el que la ordenada es el contenido de porcentaje molar; y la abscisa es el tiempo de reacción (horas).

Realizaciones de la invención

Ejemplo 1

Se añadieron 1009 g (9,52 moles) de fosfinato de sodio monohidratado, 3333 g de ácido acético y 15 g de carbono activo en la caldera de reacción esmaltada de 10 l, que luego se cerró y se purgó con nitrógeno dos veces con agitación. Se pasó etileno a través de un reductor de presión establecido a 0,3 MPa y luego se alimentó en la caldera, hasta que la presión mostrada por el manómetro de la caldera fue 0,3 MPa. Se encendió el dispositivo de calentamiento, y cuando la mezcla de reacción se calentó hasta 100 °C, se añadió continuamente etileno en la caldera hasta que la presión alcanzó 0,5 MPa. Se añadieron en la caldera 505 g (4,76 moles) de fosfinato de sodio monohidratado y 50,1 g (0,258 moles) de peroxibenzoato de t-butilo en 2592 g de solución de ácido acético a una velocidad constante en el plazo de 13 h mediante una bomba dosificadora, y luego se incubó durante 15 minutos para obtener una solución mixta de dietilfosfinato de sodio - ácido acético.

Análisis de RMN 31P (% en moles):

Dietilfosfinato de sodio: 84,9 %
 Etilbutilfosfinato de sodio: 4,7 %
 Etilfosfinato de sodio: 7,2 %
 Etilfosfonato de sodio: 1,1 %
 Fosfinato de sodio: 1,3 %
 Otros: 0,8 %

Ejemplo 2

Se añadieron 1262 g (11,906 moles) de fosfinato de sodio monohidratado, 5 kg de ácido acético en la caldera de reacción esmaltada de 10 l, que luego se cerró y se purgó con nitrógeno dos veces con agitación. Se pasó etileno a través de un reductor de presión establecido a 0,3 MPa y luego se alimentó en la caldera, hasta que la presión mostrada por el manómetro de la caldera fue 0,3 MPa. Se encendió el dispositivo de calentamiento, y cuando la mezcla de reacción se calentó hasta 100 °C, se añadió continuamente etileno en la caldera hasta que la presión alcanzó 0,5 MPa. Se añadieron en la caldera 227,84 g (2,15 moles) de fosfinato de sodio monohidratado y 62,02 g (0,319 moles) de peroxibenzoato de t-butilo en 1101 g de solución de ácido acético en la caldera a una velocidad constante en el plazo de 15 h mediante una bomba dosificadora. Se incrementó la temperatura de reacción hasta 110 °C, y se añadieron continuamente en la caldera 5,07 g (0,026 moles) de peroxibenzoato de t-butilo en 111,7 g de solución de ácido acético mediante la bomba dosificadora en el plazo de 2 h, y luego se incubó durante 15 minutos. Después de enfriarse y ventilarse, se obtuvieron 8478 g de una solución mixta de dietilfosfinato de sodio - ácido acético, en donde la cantidad de absorción de etileno fue 804 g (102 % del valor teórico).

Análisis de RMN 31P:

[Tabla 1]

tiempo (hora)	6	12,5	17
Dietilfosfinato de sodio	29,9 %	85,5 %	90,9 %
Etilbutilfosfinato de sodio	0,3 %	4,1 %	6,9 %
Etilfosfinato de sodio	57,1 %	8,3 %	0,5 %
Etilfosfonato de sodio	0	0,9 %	1,3 %
fosfinato de sodio	11,9 %	0,4	0
otros	0,8 %	0,8 %	0,4 %

Ejemplo 3

- 5 Se añadieron 1000 g (9,434 moles) de fosfinato de sodio monohidratado, 5 kg de ácido acético en la caldera de reacción esmaltada de 10 l, que luego se cerró y se purgó con nitrógeno dos veces con agitación. Se pasó etileno a través de un reductor de presión establecido a 0,3 MPa y luego se alimentó en la caldera, hasta que la presión mostrada por el manómetro de la caldera fue 0,3 MPa. Se encendió el dispositivo de calentamiento, y cuando la mezcla de reacción se calentó hasta 100 °C, se añadió continuamente etileno en la caldera hasta que la presión alcanzó 0,5 MPa. Se añadieron en la caldera 396,6 g (3,742 moles) de fosfinato de sodio monohidratado y 42,93 g (0,221 moles) de peroxibenzoato de t-butilo en 1322 g de solución de ácido acético a una velocidad constante en el plazo de 11 h y 40 minutos mediante una bomba dosificadora. Se incrementó la temperatura de reacción hasta 110 °C, y se añadieron continuamente en la caldera 9,35 g (0,048 moles) de peroxibenzoato de t-butilo en 178 g de solución de ácido acético mediante la bomba dosificadora en 2,5 h. Se enfrió hasta temperatura ambiente la caldera y se despresurizó, y se obtuvieron 8520 g de una solución mixta de dietilfosfinato de sodio - ácido acético.

15 Análisis de RMN 31P:

Dietilfosfinato de sodio: 90,08 %
 Etilbutilfosfinato de sodio: 8,01 %
 20 Etilfosfinato de sodio: 0,45 %
 Etilfosfonato de sodio: 1,1 %
 Fosfinato de sodio: 0 %
 Otros: 0,36 %

- 25 La cantidad de absorción de etileno fue 758,8 g (103 % del valor teórico).

Se pueden obtener resultados similares usando el fosfinato seleccionado de las sales de ácido fosfínico de Li, K, Mg, Ca, Ba, Fe, Zr, Al, Sn, Sr, Sb, Ge, Ti y Zn, para sustituir respectivamente la sal de sodio en el Ejemplo 3 y llevar a cabo la reacción descrita en el Ejemplo 3, y en la solución mixta final de dietilfosfinato de sodio - ácido acético, el contenido en porcentaje en moles del fosfinato de etilo fue inferior a 0,5 % y el contenido en porcentaje en moles del etilbutilfosfinato fue inferior a 10 %.

- 35 Se usaron azobis(isobutironitrilo), ácido 4,4'-azobis (4-cianopentanoico), 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano), diclorhidrato de 2,2'-azodiisobutilamidina, peróxido de hidrógeno, persulfato de amonio, persulfato de potasio, persulfato de sodio, percarbonato de sodio, peróxido de benzofl, peróxido de di-t-butilo y ácido peracético para sustituir respectivamente el peroxibenzoato de t-butilo y llevar a cabo la reacción descrita en el Ejemplo 3, los experimentos demostraron que el tipo de iniciadores tiene poco efecto sobre la calidad de producto, y el tiempo de reacción fue 15 horas o menos.

40 Ejemplo 4

1) Preparación de dietilfosfinato de sodio

- 45 Se añadieron 1000 g (9,434 moles) de fosfinato de sodio monohidratado, 5 kg de ácido acético y 5 g de carbono activo en la caldera de reacción esmaltada de 10 l, que luego se cerró y se purgó con nitrógeno dos veces con agitación. Se pasó etileno a través de un reductor de presión establecido a 0,3 MPa y luego se alimentó en la caldera, hasta que la presión mostrada por el manómetro de la caldera fue 0,3 MPa. Se encendió el dispositivo de calentamiento, y cuando la mezcla de reacción se calentó hasta 100 °C, se añadió continuamente etileno en la caldera hasta que la presión alcanzó 0,5 MPa. Se añadieron en la caldera 366,9 g (3,461 moles) del fosfinato de sodio monohidratado y 38,76 g (0,2 moles) del peroxibenzoato de t-butilo en 1223 g de solución de ácido acético a una velocidad constante en el plazo de 11 h y 40 minutos mediante una bomba dosificadora. En este momento, la concentración del etilfosfinato de sodio fue inferior a 10 % calculada según el peso de absorción del etileno. Se incrementó la temperatura de reacción hasta 110 °C, y se añadieron continuamente en la caldera 5,49 g (0,028 moles) de peroxibenzoato de t-butilo en 177 g de solución de ácido acético mediante la bomba dosificadora en el plazo de 2,5 h. Se enfrió la caldera hasta temperatura ambiente y se despresurizó, y se obtuvieron 8567 g de una solución mixta de dietilfosfinato de sodio - ácido acético.

Análisis de RMN 31P:

- 5 Dietilfosfinato de sodio: 89,02 %
- Etilbutilfosfinato de sodio: 8,82 %
- Etilfosfinato de sodio: 0,57 %
- Etilfosfonato de sodio: 1,21 %
- fosfinato de sodio: 0 %
- otros: 0,38 %

10 La cantidad de absorción de etileno fue 744,8 g (103 % del valor teórico).

2) Preparación de dietilfosfinato de aluminio

15 Se pesaron 33,3 g de la solución anterior, y se retiró a vacío ácido acético, luego la solución se formuló en una solución acuosa al 10 % con el pH ajustado hasta 3, y la solución se añadió gota a gota lentamente en una solución acuosa al 6 % de sulfato de aluminio, haciendo reaccionar con agitación durante 0,5 h para producir un sólido blanco, que se filtró, y el precipitado se lavó con 600 ml de agua, se secó a 130 °C durante 10 h para obtener el dietilfosfinato de aluminio con un rendimiento de 86,6 %.

20 En la etapa 2), si se desea, se seleccionaron sales solubles en agua de Mg, Ca, Ba, Fe, Zr, Sn, Sr, Sb, Ge, Ti, Zn y similares para sustitución para obtener el dietilfosfinato deseado.

Ejemplo 1 de aplicación

25 Se secó nailon 66 (que contenía 35 % de vidrio fibra) en una estufa de vacío a 110 °C durante 4 horas. A partir de aquí, se mezclaron 70 partes (a menos que se especifique de otro modo, todas las partes fueron en peso) con 30 partes de dietilfosfinato de aluminio preparado según el método del Ejemplo 4, y la mezcla se mezcló internamente durante 3 minutos a 270 °C en un reómetro de par de fuerzas de Brabender. Después de secar, se procesó por un vulcanómetro de placa a 290 °C para obtener un producto moldeado de polímero ignífugo, que se cortó en especímenes con un tamaño de 100 mm × 13 mm × 3,2 mm por una máquina de preparación de especímenes universal. Se llevó a cabo una prueba según la norma GB/T 2408-2008 usando el medidor de combustión horizontal - vertical AG5100B, los resultados demostraron que se puede alcanzar una clasificación de llama UL94 V-0.

35 Ejemplo comparativo 1

40 Con referencia al Ejemplo 2, excepto que todo los fosfinatos de sodio se añadieron en la caldera a la vez antes de que empezara la reacción y se añadieron solo el iniciador y el etileno durante la reacción, otros procedimientos fueron los mismos que el Ejemplo 2. Se siguió el proceso de la reacción mediante la cantidad de absorción de etileno y se comprobó por RMN. Después de 32 horas, se terminó la reacción.

Análisis de RMN 31P:

[Tabla 2]

tiempo (hora)	11	17	28	32
Dietilfosfinato de sodio	16,4 %	46,0 %	86,7 %	89,9 %
Etilbutilfosfinato de sodio	0	0,7 %	5,8 %	7,6 %
Etilfosfinato de sodio	63,8 %	50,4 %	6,0 %	1,2 %
Etilfosfonato de sodio	-	-	0,9 %	0,9 %
fosfinato de sodio	18,9 %	2,4 %	0	0
otros	0,9 %	0,4 %	0,6 %	0,4 %

45 Se puede observar que, en comparación con el fosfinato de sodio que se añadió de una vez al principio de la reacción, se reduce sustancialmente el tiempo de reacción requerido añadiendo continuamente 1-100 % de la cantidad total del fosfinato de sodio en la solución de reacción durante el proceso de reacción, y el contenido monoalquilfosfinato de sodio es mucho más bajo.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de preparación de dialquilfosfinato, que comprende las siguientes etapas:

- 5 (1) en primer lugar añadir 0-99 % del peso total de ácido fosfínico y/o sales del mismo, y un disolvente en una caldera de reacción;
- (2) en la caldera de reacción en presencia de alqueno e iniciador, añadir continuamente 1-100 % del peso total del ácido fosfínico y/o sales del mismo en el sistema de reacción, durante la adición, cuando las fracciones molares totales de ácidos monoalquilfosfínicos y/o sales de los mismos en sus curvas decrecientes representan
- 10 10 % o menos de los moles totales de fósforo en el sistema de reacción, dejar de añadir ácido fosfínico adicional y/o sales del mismo, obteniéndose así ácidos dialquilfosfínicos y/o sales de los mismos.
2. El proceso de preparación de dialquilfosfinato según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el fosfinato es una o más de las sales de ácido fosfínico de Li, Na, K, Mg, Ca, Ba, Fe, Zr, Al, Sn, Sr, Sb, Ge, Ti y Zn.
- 15 3. El proceso de preparación de dialquilfosfinato según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el iniciador es uno o más de iniciadores azo, iniciadores de peróxido y fotoiniciadores.
4. El proceso de preparación de dialquilfosfinato según la reivindicación 3, **caracterizado por que** los moles del iniciador añadidos son 0,1-5 % de los moles totales del ácido fosfínico y/o sales del mismo.
- 20 5. El proceso de preparación de dialquilfosfinato según la reivindicación 4, **caracterizado por que** el iniciador es uno o más de azobis(isobutironitrilo), ácido 4,4'-azobis(4-cianopentanoico), 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), diclorhidrato de 2,2'- azobis(2-amidinopropano) y diclorhidrato de 2,2'-azodiisobutilamidina.
- 25 6. El proceso de preparación de dialquilfosfinato según la reivindicación 4, **caracterizado por que** el iniciador es uno o más de peróxido de hidrógeno, persulfato de amonio, persulfato de potasio, persulfato de sodio, percarbonato de sodio, peróxido de benzoilo, peróxido de di-terc-butilo, perbenzoato de t-butilo y ácido peracético.
- 30 7. El proceso de preparación de dialquilfosfinato según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el disolvente es un ácido carboxílico orgánico, agua o su mezcla.
8. El proceso de preparación de dialquilfosfinato según la reivindicación 1, **caracterizado por que** la temperatura de la reacción es 20-180 °C.
- 35 9. El proceso de preparación de dialquilfosfinato según la reivindicación 1, **caracterizado por que** la presión de la reacción es 0,1-5 MPa.
10. El proceso de preparación de dialquilfosfinato según la reivindicación 1, **caracterizado por que** se añaden simultáneamente carbono activo o carbón vegetal en la caldera de reacción cuando se añaden los ácidos fosfínicos y/o sales de los mismos.
- 40 11. El proceso de preparación de dialquilfosfinato según la reivindicación 10, **caracterizado por que** el peso del carbón vegetal o el carbono activo usado es 0,01 %-5 % del peso total de la solución.
- 45 12. El proceso de preparación de dialquilfosfinato según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el ácido fosfínico y/o sales del mismo se añaden de la siguiente manera: en primer lugar se añade 1-99 % del peso total en la etapa (1), y se añade 1-99 % del peso total en la etapa (2).
- 50 13. El proceso de preparación de dialquilfosfinato según la reivindicación 12, **caracterizado por que** el ácido fosfínico y/o sales del mismo se añaden de la siguiente manera: en primer lugar se añade 60-85 % del peso total en la etapa (1), luego se añade 15-40 % del peso total en la etapa (2).
14. El proceso de preparación de dialquilfosfinato según la reivindicación 1, **caracterizado por que** en la etapa (2), el ácido fosfínico añadido y/o sales del mismo se añade en forma de sólido o solución, y cuando se añade en forma de solución, el disolvente usado es el mismo que el usado en el sistema de reacción.
- 55 15. El proceso de preparación de dialquilfosfinato según la reivindicación 1, **caracterizado por que**, en la etapa (2), después de terminar la adición de ácido fosfínico y/o sales del mismo, añadir continuamente alquenos e iniciadores hasta que las fracciones molares totales de los ácidos monoalquilfosfínicos y/o sales de los mismos representen 1 % o menos de los moles totales de fósforo en el sistema de reacción.
- 60 16. El proceso de preparación de dialquilfosfinato según la reivindicación 1, **caracterizado por que**, en la etapa (1), cuando los fosfinatos añadidos no son las sales de Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr y Fe, los ácidos dialquilfosfínicos producidos y/o sales de los mismos se hacen reaccionar adicionalmente con los compuestos de Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr y Fe en la etapa (2), produciendo así las sales metálicas correspondientes de dialquilfosfinatos.
- 65

17. El proceso de preparación de dialquifosfinato según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el fosfinato es fosfinato de aluminio y la temperatura de reacción es 60-140 °C.
- 5 18. El proceso de preparación de dialquifosfinato según la reivindicación 17, **caracterizado por que** el alqueno es etileno; y durante la reacción, el fosfinato de aluminio que representa al menos 1 % del peso total se añade continuamente en el sistema de reacción hasta que la fracción molar del monoetilfosfinato de aluminio se reduzca hasta 10 % o menos en su curva decreciente.

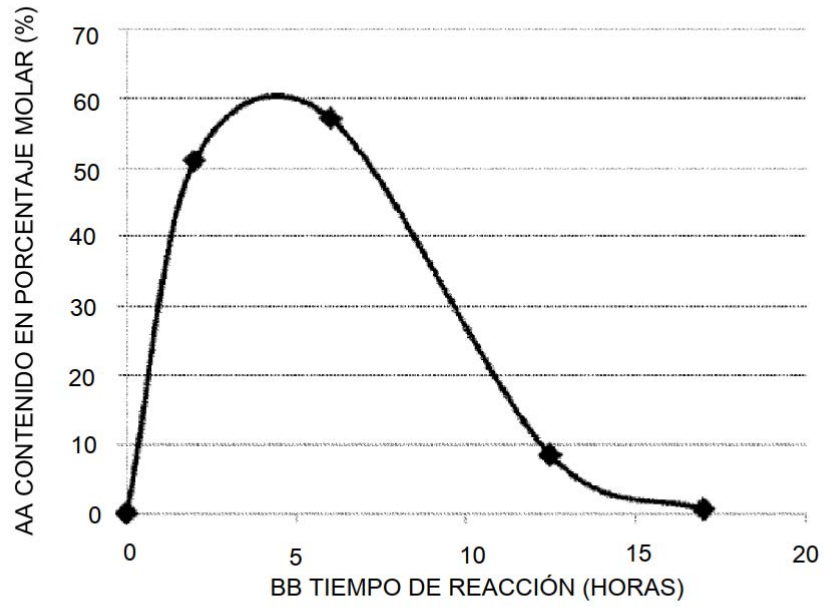


FIG. 1