



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 328 287**

51 Int. Cl.:
C07F 9/30 (2006.01)
C08K 5/5313 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07004224 .7**
96 Fecha de presentación : **01.03.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **1832595**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.09.2007**

54 Título: **Mezclas de sales de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxilo y de otros componentes, un procedimiento para su preparación y su utilización.**

30 Prioridad: **07.03.2006 DE 10 2006 010 352**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
11.11.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
11.11.2009

73 Titular/es: **Clariant Finance (BVI) Limited**
Citco Building Wickhams Cay, P.O. Box 662
Road Town, Tortola, VG

72 Inventor/es: **Maas, Wiebke;**
Krause, Werner y
Bauer, Harald

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

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

Mezclas de sales de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxilo y de otros componentes, un procedimiento para su preparación y su utilización.

El invento se refiere a unas mezclas de sales de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxilo y de otros componentes, a un procedimiento para su preparación y a su utilización.

Se conocen una serie de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxilo y sus derivados, entre otros, sus sales, y se emplean principalmente como agentes ignífugantes. Ellos se pueden preparar según diferentes procedimientos.

Así, el documento de patente de los EE.UU. US-A-6.753.363 describe unas resinas ignífugadas de poliacetales, que son aprestadas de manera ignífugante mediante la adición de la sal de aluminio del ácido 3-(metilhidroxi-fosfinil)-propiónico.

También, ciertas sales de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxilo encuentran empleo como aditivos para unos polímeros con una transparencia mejorada y con unas ventajosas propiedades mecánicas y para la producción de materiales ópticos.

Para la preparación de los derivados de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxilo, que se pueden convertir químicamente en las correspondientes sales, se conocen diferentes procedimientos.

En el estado de la técnica se han descrito múltiples veces unos procedimientos, en los que se obtiene un ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con carboxilo o respectivamente su anhídrido, haciendo reaccionar dihalogenuros de ácidos fosfonosos (dihalógeno-fosfinas) con compuestos olefínicos activados, tales como p.ej. derivados de ácido acrílico o metacrílico (Houben-Weyl, tomo 12/1, pág. 230; V. K. Khajrullin, F. M. Kondrat'eva y A. N. Pudovik, Z. obsc. Chim. 38, 291-294 (1968); el documento de solicitud de patente alemana DE-A-2.528.420, y el documento de solicitud de patente japonesa JP-A-05/194.562).

En el estado de la técnica precedentemente mencionado resulta desventajosa la formación, condicionada por la síntesis, de productos secundarios halogenados. Por el concepto de compuestos halogenados se entienden en este caso aquellos compuestos químicos, en los que unos átomos del 7º grupo principal (del sistema periódico de los elementos químicos), en particular flúor, cloro, bromo y yodo, se presentan unidos por enlaces químicos con carbono o fósforo. Además, por el concepto de compuestos halogenados se entienden también aquellas sales, que contienen aniones de halogenuros. Los compuestos halogenados, en particular los compuestos clorados, son frecuentemente muchas veces más corrosivos que los compuestos exentos de halógenos. En lo que se refiere a la utilización como agentes ignífugantes, los compuestos halogenados poseen la desventaja de que en el caso de un incendio se pueden formar gases corrosivos y tóxicos, que hacen parecer por lo menos cuestionable el empleo de tales compuestos como agentes ignífugantes, o incluso que un empleo de éstos no sea posible en absoluto.

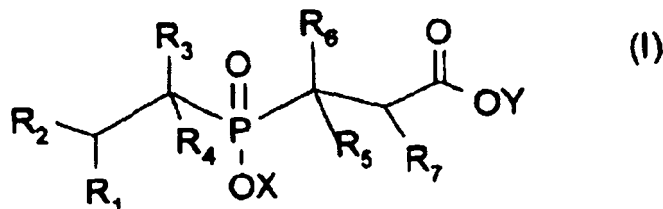
A los dihalogenuros de ácidos fosfonosos, que se emplean más frecuentemente pertenece la metil-dicloro-fosfina, la cual por su parte se prepara hasta ahora en una síntesis muy complicada y costosa a partir de tricloruro de fósforo y cloruro de metilo en presencia de cloruro de aluminio (Houben-Weyl, tomo 12/1, pagina 306). La reacción es fuertemente exotérmica y técnicamente se puede controlar solamente con dificultades. Además, se forman diversos productos secundarios, sobre todo halogenados, que, al igual que en parte también los productos de partida propiamente dichos, que antes se han mencionado, son tóxicos y/o corrosivos, y por lo tanto indeseados en sumo grado. A la vista del efecto corrosivo y de la incompatibilidad con el medio ambiente, en lo posible se ha de evitar siempre el empleo de tales eductos y de los productos secundarios obtenidos a partir de ellos.

Un método adicional para la síntesis de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxilo se basa en la reacción del éster bis(trimetil-silílico) del ácido fosfonoso $\text{HP}(\text{OSiMe}_3)_2$ con componentes de ácidos carboxílicos insaturados en α, β , en una subsiguiente alquilación con halogenuros de alquilo de acuerdo con la reacción de Arbuzov, y en una alcoholisis para formar el correspondiente ácido dialquil-fosfínico (Kurdyumova, N. R.; Rozhko, L. F.; Ragulin, V. V.; Tsvetkov, E. N.; Russian Journal of General Chemistry (traducción al inglés de Zhurnal Obshchei Khimii) (1997), 67(12), 1.852-1.856). También esta vía de síntesis tiene la desventaja de que se deben de emplear compuestos halogenados. El éster bis(trimetil-silílico) del ácido fosfonoso, empleado como educto, se obtiene en este caso a partir de hipofosfito de potasio o de amonio por reacción con hexametil-disilazano. El hexametil-disilazano no está a disposición en unas cantidades a gran escala técnica ni vale la pena su empleo, ya que su preparación es asimismo complicada y costosa. Una preparación económica y rentable de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxilo, realmente exentos de halógenos, y de eventuales derivados de éstos, no es posible por esta vía.

Por lo tanto, es una misión del presente invento poner a disposición unas sales (metálicas) extremadamente pobres en halógenos o respectivamente incluso exentas de halógenos, de los ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxilo.

El problema planteado por esta misión se resuelve mediante unas mezclas de sales de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxilo y de otros componentes, las cuales están caracterizadas porque contienen

A) de 98 a 100% en peso de sales de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxilo de la fórmula (I)



en la que

X e Y son diferentes, significando X Ca, Al ó Zn e Y metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo, fenilo, 2-hidroxietilo, 2,3-dihidroxipropilo, 2-hidroxipropilo, 3-hidroxipropilo, 4-hidroxibutilo, 3-hidroxibutilo, 2-hidroxibutilo y/o 6-hidroxihexilo, alilo y/o glicerol; o

X e *Y* son diferentes y significan Mg, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Cu, Ni, Li, Na, K y/o H; o

X e Y son iguales o diferentes y significan entonces en cada caso Ca, Al ó Zn:

$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$ son iguales o diferentes y significan, independientemente unos de otros, H, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, terc.-butilo y/o fenilo y

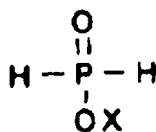
B) de 0 a 2% en peso de halógenos,

siendo siempre de 100% en peso la suma de los componentes.

De manera preferida, las mezclas contienen de 99,9995 a 100% en peso de unas sales de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxilo de la fórmula (I) y de 0 a 0.0005% en peso de halógenos.

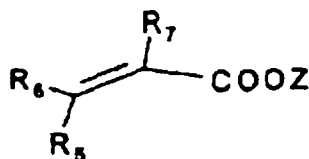
De manera preferida, en el caso de la sal de un ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con carboxilo se trata de la sal de aluminio(III) del ácido 3-(etilhidroxi-fosfinil)-propiónico, la sal de calcio(II) del ácido 3-(etilhidroxi-fosfinil)-propiónico, la sal de cerio(III) del ácido 3-(etilhidroxi-fosfinil)-propiónico, la sal de zinc(II) del ácido 3-(etilhidroxi-fosfinil)-propiónico, la sal de aluminio(III) del ácido 3-(etilhidroxi-fosfinil)-2-metil-propiónico, la sal de aluminio(III) del éster metílico de ácido 3-(propilhidroxi-fosfinil)-propiónico, la sal de aluminio(III) del ácido 3-(propilhidroxi-fosfinil)-propiónico, la sal de zinc(II) del ácido 3-(propilhidroxi-fosfinil)-propiónico, la sal de aluminio(III) del ácido 3-(etilhidroxi-fosfinil)-butírico, la sal de zinc(II) del ácido 3-(etilhidroxi-fosfinil)-butírico, la sal de aluminio(III) del ácido 3-(propilhidroxi-fosfinil)-butírico, la sal de aluminio(III) del ácido 3-(etilhidroxi-fosfinil)-pentanoico, la sal de aluminio(III) del ácido 3-(propilhidroxi-fosfinil)-2-metil-propiónico, la sal de aluminio(III) del ácido 3-(etilhidroxi-fosfinil)-2-metil-butírico, la sal de aluminio(III) del éster metílico de ácido 3-(etilhidroxi-fosfinil)-propiónico, la sal de aluminio(III) del éster 2-hidroxietílico de ácido 3-(etilhidroxi-fosfinil)-propiónico, la sal de zinc(II) del éster 2-hidroxietílico de ácido 3-(etilhidroxi-fosfinil)-propiónico, la sal de aluminio(III) del éster 2,3-dihidroxipropílico de ácido 3-(etilhidroxi-fosfinil)-propiónico y/o la sal de aluminio(III) del éster alílico de ácido 3-(etilhidroxi-fosfinil)-2-metil-propiónico.

El problema planteado por esta misión se resuelve también mediante un procedimiento para la preparación de unas mezclas de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, que está caracterizado porque en una etapa 1 del procedimiento el ácido hipofosforoso o una de sus sales (componente C) de la fórmula II



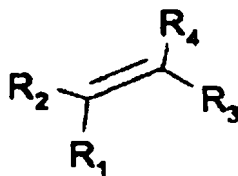
11

en la que X significa H, Na, K ó NH_4 ; se hace reaccionar, en presencia de un agente iniciador por radicales, con un derivado de un ácido carboxílico insaturado en α, β (componente D) de la fórmula III



III

en la que R_5, R_6, R_7 tienen los mismos significados que en la fórmula I y Z significa H, alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ o arilo de $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ o representa Y ; y con una olefina (componente E) de la fórmula IV



IV

en la que R_1, R_2, R_3, R_4 tienen los mismos significados que en la fórmula I, y en una etapa 2 del procedimiento, el ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con carboxilo, que se ha obtenido esta manera, y/o sus sales de metales alcalinos, se hace(n) reaccionar con ciertos compuestos metálicos de Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Zn, Ce, Bi, Sr, Mn y/o con una base nitrogenada protonada, para formar las sales de ácidos dialquil-fosfínicos de estos metales y/o el compuesto nitrogenado de acuerdo con la fórmula I.

De manera preferida, X significa H y Z significa H, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo, hidroxietilo o hidroxipropilo.

El procedimiento está caracterizado de manera preferida porque en la etapa 1 del procedimiento, en un paso 1, el componente C se hace reaccionar, en presencia de un agente iniciador por radicales, con el componente E para formar un ácido dialquil-fosfonoso, y en un paso 2, la solución de reacción resultante se esterifica con un alcohol, y el éster de ácido fosfonoso, que resulta en este caso, se separa por destilación, y luego en un paso 3, en presencia de un agente iniciador por radicales o de un agente de carácter básico, se hace reaccionar con el componente D, y a continuación de esto se lleva a cabo la etapa 2 del procedimiento.

De manera preferida, en el paso 2 el ácido alquil-fosfonoso se esterifica directamente con un alcohol lineal o ramificado de la fórmula general M-OH , representando M un radical alquilo lineal o ramificado con 1 a 10 átomos de carbono.

De manera preferida, en el caso del alcohol se trata de n-butanol, iso-butanol o etil-hexanol.

De manera preferida, en el caso del componente C se trata de la sal de amonio o sodio del ácido hipofosforoso.

De manera preferida, en el caso del agente iniciador se trata de un agente iniciador por radicales, aniónico, catiónico o fotoquímico.

De manera preferida, en el caso del agente iniciador se trata de unos compuestos que forman peróxidos y/o de unos compuestos peroxídicos, tales como 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 benzoilo, peróxido de di-terc.-butilo y/o ácido peroxodisulfúrico y/o de compuestos azoicos tales como azodiisobutironitrilo, dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) y/o dihidrocloruro de 2,2'-azobis(N,N'-dimetilen-isobutiramidina).

De manera preferida, en el caso de los ácidos carboxílicos insaturados en α, β y de los derivados de ácidos carboxílicos insaturados en α, β , se trata de ácido acrílico, éster metílico de ácido acrílico, éster etílico de ácido acrílico, ácido metacrílico, éster hidroxietílico de ácido acrílico, ácido crotónico, éster etílico de ácido crotónico, ácido tíglico (ácido trans 2,3-dimetil-acrílico), ácido (trans)-2-pentenoico, ácido furano-2-carboxílico y/o ácido tiofeno-2-carboxílico.

De manera preferida, en el caso de la olefina (componente E) se trata de etileno, propileno, o de unas mezclas arbitrarias de éstos, de 1-hexeno, 1-hepteno, y/o 1-octeno, o de alcohol alílico, alil-amina, alil-benceno, alil-anisol, estireno, α -metil-estireno, 4-metil-estireno y/o acetato de vinilo.

ES 2 328 287 T3

De manera preferida, la reacción del componente C con los componentes D y/o E se lleva a cabo a una temperatura de 50 a 150°C.

El procedimiento se puede realizar preferentemente también de tal manera que en la etapa 1 del procedimiento, el componente C, en un paso 1, se hace reaccionar con una cetona para formar un 1-hidroxi-1-dialquil-fosfinato, en un paso 2, este 1-hidroxi-1-dialquil-fosfinato se hace reaccionar, en presencia de un agente iniciador por radicales, con el componente D, luego, en un paso 3, se separa la cetona y, en un paso 4, la mezcla de reacción resultante se hace reaccionar, en presencia de un agente iniciador por radicales, con el componente E, y a continuación se lleva a cabo la etapa 2 del procedimiento.

En otra forma de realización, en la etapa 1 del procedimiento, el componente C, en un paso 1, se hace reaccionar con una cetona para formar un 1-hidroxi-1-dialquil-fosfinato, en un paso 2, este 1-hidroxi-1-dialquil-fosfinato se hace reaccionar, en presencia de un agente iniciador por radicales, con el componente E, luego, en un paso 3, se separa la cetona y, en un paso 4, la mezcla de reacción resultante se hace reaccionar, en presencia de un agente iniciador por radicales, con el componente D, y a continuación se lleva a cabo la etapa 2 del procedimiento.

De manera preferida, en el caso de los compuestos metálicos de la etapa 2 del procedimiento se trata de hidróxido de aluminio, sulfatos de aluminio, sulfato de zinc heptahidrato, cloruro de magnesio hexahidrato, y/o cloruro de calcio dihidrato.

De manera preferida, la reacción en la etapa 2 del procedimiento se efectúa a una temperatura de 20 a 150°C.

El invento se refiere también a la utilización de unas mezclas de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3 como agentes ignífugantes, para la preparación de agentes ignífugantes, en masas de moldeo ignífugas o en cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras ignífugados/as de polímeros.

De manera preferida, la masa de moldeo ignífuga o los cuerpos moldeados, las películas, los hilos y las fibras de polímeros contienen de 1 a 50% en peso de las mezclas de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, de 1 a 99% en peso de un polímero o de unas mezclas de polímeros de este tipo, de 0 a 60% en peso de unos aditivos y de 0 a 60% en peso de un material de carga, siendo siempre de 100% en peso la suma de los componentes.

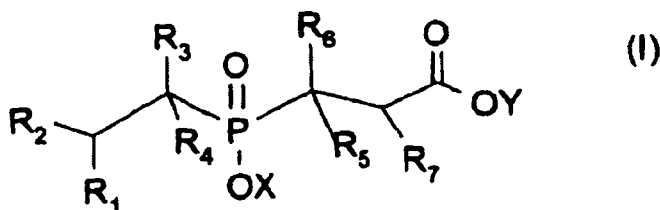
De manera preferida, las mezclas conformes al invento contienen

A) de 99,995 a 100% en peso de la sal de aluminio(III) del ácido 3-(etilhidroxi-fosfinil)-propiónico, la sal de calcio(II) del ácido 3-(etilhidroxi-fosfinil)-propiónico, la sal de cerio(III) del ácido 3-(etilhidroxi-fosfinil)-propiónico, la sal de zinc(II) del ácido 3-(etilhidroxi-fosfinil)-propiónico, la sal de aluminio(III) del ácido 3-(etilhidroxi-fosfinil)-2-metil-propiónico, la sal de aluminio(III) del éster metílico de ácido 3-(propilhidroxi-fosfinil)-propiónico, la sal de aluminio(III) del ácido 3-(propilhidroxi-fosfinil)-propiónico, la sal de zinc(II) del ácido 3-(propilhidroxi-fosfinil)-propiónico, la sal de aluminio(III) del ácido 3-(etilhidroxi-fosfinil)-butírico, la sal de zinc(II) del ácido 3-(etilhidroxi-fosfinil)-butírico, la sal de aluminio(III) del ácido 3-(propilhidroxi-fosfinil)-butírico, la sal de aluminio(III) del ácido 3-(etilhidroxi-fosfinil)-pentanoico, la sal de aluminio(III) del ácido 3-(propilhidroxi-fosfinil)-2-metil-propiónico, la sal de aluminio(III) del ácido 3-(etilhidroxi-fosfinil)-2-metil-butírico, la sal de aluminio(III) del éster metílico de ácido 3-(etilhidroxi-fosfinil)-propiónico, la sal de aluminio(III) del éster 2-hidroxietílico de ácido 3-(etilhidroxi-fosfinil)-propiónico, la sal de zinc(II) del éster 2-hidroxietílico de ácido 3-(etilhidroxi-fosfinil)-propiónico, la sal de aluminio(III) del éster 2,3-dihidroxipropílico de ácido 3-(etilhidroxi-fosfinil)-propiónico y/o de la sal de aluminio(III) del éster alílico de ácido 3-(etilhidroxi-fosfinil)-2-metil-propiónico y

B) de 0 a 0,0005% en peso de cloro.

Por lo demás, también se divulgan unas mezclas, que contienen

A) de 98 a 100% en peso de unas sales de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxilo de la fórmula (I)



en la que

X significa un metal de los grupos principales primero hasta cuarto, de los metales de transición, así como Sb, Bi y Ce y/o una base nitrogenada protonada,

ES 2 328 287 T3

Y significa H, alquilo de C₁-C₁₈, arilo de C₆-C₁₈, aralquilo de C₆-C₁₈, alquil-arilo de C₆-C₁₈, (CH₂)_kOH, CH₂-CHOH-CH₂OH, (CH₂)_kO(CH₂)_kH, (CH₂)_k-CH(OH)-(CH₂)_kH, (CH₂-CH₂O)_kH, (CH₂-C[CH₃]HO)_kH, (CH₂-C[CH₃]HO)_k(CH₂-CH₂O)_kH, (CH₂-CH₂O)_k(CH₂-C[CH₃]HO)_kH, (CH₂-CH₂O)_k-alquilo, (CH₂-C[CH₃]HO)_k-alquilo, (CH₂-C[CH₃]HO)_k(CH₂-CH₂O)_k-alquilo, (CH₂-CH₂O)_k(CH₂-C[CH₃]HO)_kO-alquilo, (CH₂)_k-CH=CH(CH₂)_kH, (CH₂)_kNH₂, (CH₂)_kN[(CH₂)_kH]₂,

siendo *k* un número entero de 0 a 100, de manera preferida de 2 a 10,

o *Y* tiene el mismo significado que *X*, siendo *X* e *Y* entonces iguales, o representando dos metales diferentes,

*R*₁, *R*₂, *R*₃, *R*₄, *R*₅, *R*₆, *R*₇ son iguales o diferentes y significan, independientemente unos de otros, H, alquilo de C₁-C₁₈, arilo de C₆-C₁₈, aralquilo de C₆-C₁₈, alquil-arilo de C₆-C₁₈, CN, CHO, OC(O)CH₂CN, CH(OH)C₂H₅, CH₂CH(OH)CH₃, 9-antraceno, 2-pirrolidona, (CH₂)_mOH, (CH₂)_mNH₂, (CH₂)_mNCS, (CH₂)_mNC(S)NH₂, (CH₂)_mSH, (CH₂)_mS-2-tiazolina, (CH₂)_mSiMe₃, C(O)*R*₈, (CH₂)_mC(O)*R*₈, CH=CH-*R*₈, CH=CH-C(O)*R*₈,

representando *R*₈ alquilo de C₁-C₈ o arilo de C₆-C₁₈, y

m significa un número entero de 0 a 10, de manera preferida de 1 a 10, y

B) de 0 a 2% en peso de halógenos,

siendo siempre de 100% en peso la suma de los componentes.

Las mezclas contienen también de 99 a 100% en peso de sales de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxilo de la fórmula (I) y de 0 a 1% en peso de halógenos.

Las mezclas contienen también de 99,99 a 100% en peso de sales de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxilo de la fórmula (I) y de 0 a 0,01% en peso de halógenos.

Los grupos arilo de C₆-C₁₈, aralquilo de C₆-C₁₈, alquil-arilo de C₆-C₁₈ pueden estar sustituidos en este caso también con SO₃X₂, -C(O)CH₃, OH, CH₂OH, CH₃SO₃X₂, PO₃X₂, NH₂, NO₂, OCH₃, SH y/o OC(O)CH₃.

*R*₁, *R*₂, *R*₃, *R*₄, *R*₅, *R*₆, *R*₇ pueden ser iguales o diferentes y significan, independientemente unos de otros, H, alquilo de C₁-C₆ y/o arilo.

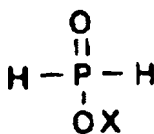
De manera preferida, *X* e *Y* son iguales o diferentes y significan en cada caso Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Zn, Ce, Bi, Sr, Mn, Cu, Ni, Li, Na, K, H y/o una base nitrogenada protonada, es decir que *X* e *Y* pueden ser un mismo catión metálico, o representan dos cationes metálicos distintos.

De manera preferida, *X* e *Y* son iguales o diferentes y significan en cada caso Ca, Al o Zn.

De manera preferida, en este caso *X* e *Y* son diferentes, significando *X* Ca, Al o Zn, e *Y* metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo, fenilo, etilenglicol, propilglicol, butilglicol, pentilglicol, hexilglicol, alilo y/o glicerol.

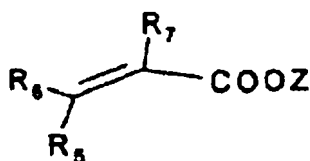
También se adecuan la sal de aluminio(III) del ácido 3-(propilhidroxi-fosfinil)-2-metil-butírico, la sal de aluminio(III) del ácido 3-(butilhidroxi-fosfinil)-2-metil-butírico, la sal de aluminio(III) del ácido 3-(butilhidroxi-fosfinil)-butírico, la sal de aluminio(III) del ácido 3-(propilhidroxi-fosfinil)-pentanoico, la sal de aluminio(III) del ácido 3-(butilhidroxi-fosfinil)-pentanoico, la sal de aluminio(III) del éster 2-hidroxietílico del ácido 3-(etilhidroxi-fosfinil)-2-metil-butírico, la sal de aluminio(III) del éster 2-hidroxietílico del ácido 3-(propilhidroxi-fosfinil)-2-metil-butírico, la sal de aluminio(III) del éster 2-hidroxipropílico del ácido 3-(etilhidroxi-fosfinil)-2-metil-butírico, la sal de aluminio(III) del éster 2-hidroxipropílico del ácido 3-(propilhidroxi-fosfinil)-2-metil-butírico y/o la sal de aluminio(III) del éster 2,3-dihidroxipropílico del ácido 3-(propilhidroxi-fosfinil)-propiónico.

El problema planteado por la misión antes mencionada se resuelve también mediante un procedimiento para la preparación de unas mezclas de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque en una etapa 1 del procedimiento, el ácido hipofosforoso o una de sus sales (componente C) de la fórmula II



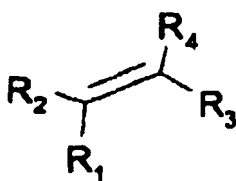
II

en la que X significa H, Na, K ó NH_4 ; se hace reaccionar, en presencia de un agente iniciador por radicales, con un derivado de un ácido carboxílico insaturado en α, β (componente D) de la fórmula III



III

en la que R_5, R_6, R_7 tienen los mismos significados que en la fórmula I y Z significa H, alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ o arilo de $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ o representa Y ; y con una olefina (componente E) de la fórmula IV



IV

en la que R_1, R_2, R_3, R_4 tienen los mismos significados que en la fórmula I, y en una etapa 2 del procedimiento, el ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con carboxilo, que se ha obtenido esta manera, y/o sus sales de metales alcalinos, se hace(n) reaccionar con ciertos compuestos metálicos de Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Zn, Ce, Bi, Sr, Mn y/o con una base nitrogenada protonada, para formar las sales de ácidos dialquil-fosfínicos de estos metales y/o el compuesto nitrogenado de acuerdo con la fórmula I.

De manera preferida, el procedimiento se realiza de tal manera que en la etapa 1 del procedimiento, en un primer paso del procedimiento, el componente C se hace reaccionar, en presencia de un agente iniciador por radicales, con el componente D, y en un segundo paso del procedimiento, la solución de reacción resultante se hace reaccionar con el componente E, asimismo en presencia de un agente iniciador por radicales.

De manera preferida, también en la etapa 1 del procedimiento, en un primer paso del procedimiento, el componente C se hace reaccionar, en presencia de un agente iniciador por radicales, con el componente E, y en una segunda etapa del procedimiento la solución de reacción resultante se hace reaccionar con el componente D, asimismo en presencia de un agente iniciador por radicales.

De manera preferida, los componentes C, D y E se emplean en las siguientes relaciones molares:

$$p \text{ C} + \sum_{k=1}^{n-1} x_k \text{ D} + \sum_{k=1}^{n-1} y_k \text{ E} + (\alpha - x_n) \text{ D} + (\alpha - y_n) \text{ E} = \text{A}$$

realizándose que C representa el ácido hipofosforoso o sus sales de la fórmula II, D representa el derivado de un ácido carboxílico insaturado en α, β o el ácido carboxílico insaturado en α, β de la fórmula III, E representa la olefina de la fórmula IV y A representa la sal de un ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con carboxilo de la fórmula I, y además que:

$$\sum_{k=1}^n x_k = \alpha \quad \text{y} \quad \sum_{k=1}^n y_k = \alpha ,$$

siendo $\alpha =$ de 1 a 3; $0,01 \leq x_k$ e $y_k \leq \alpha$; $p =$ de 0,5 a 3 y $n =$ de 1 a 100.

ES 2 328 287 T3

De manera preferida, el procedimiento se puede realizar de tal manera que en la etapa 1 del procedimiento, en un primer paso 1, el componente C se hace reaccionar, en presencia de un agente iniciador por radicales, con una cantidad parcial x_k D del componente D, en un paso 2, la solución de reacción resultante se hace reaccionar, en presencia de un agente iniciador por radicales, con la cantidad total del componente E y en un paso 3, la solución de reacción resultante se hace reaccionar, en presencia de un agente iniciador por radicales, con la cantidad parcial restante ($\alpha - X_n$) D del componente D.

Sin embargo, el procedimiento también se puede realizar de tal manera que en la etapa 1 del procedimiento, en un primer paso 1, el componente C se hace reaccionar, en presencia de un agente iniciador por radicales, con una cantidad parcial y_k E del componente E, en un paso 2, la solución de reacción resultante se hace reaccionar, en presencia de un agente iniciador por radicales, con la cantidad total del componente D, y en un paso 3, la solución de reacción resultante se hace reaccionar, en presencia de un agente iniciador por radicales, con la cantidad parcial restante ($\alpha - y_n$) E del componente E.

En una forma de realización adicional, en la etapa 1 del procedimiento, en un paso 1, el componente C se hace reaccionar, en presencia de un agente iniciador por radicales, con una cantidad parcial x_k D del componente D, y, en un paso 2, la solución de reacción resultante se hace reaccionar, en presencia de un agente iniciador por radicales, con una cantidad parcial y_k E del componente E, repitiéndose los pasos 1 y 2 de una manera alternante, con tanta frecuencia hasta que se hayan consumido las respectivas cantidades parciales.

En otra forma de realización distinta, en la etapa 1 del procedimiento, en un paso 1, el componente C se hace reaccionar, en presencia de un agente iniciador por radicales, con una cantidad parcial y_k E del componente E, y, en un paso 2, la solución de reacción resultante se hace reaccionar, en presencia de un agente iniciador por radicales, con una cantidad parcial x_k D del componente D, repitiéndose los pasos 1 y 2 de una manera alternante, con tanta frecuencia hasta que se hayan consumido las respectivas cantidades parciales.

En un modo de proceder adicional, en la etapa 1 del procedimiento, en un paso 1, el componente C se hace reaccionar, en presencia de un agente iniciador por radicales, con el componente E para formar un ácido alquil-fosfonoso, y en un paso 2 la solución de reacción resultante se esterifica con un alcohol, y el éster de ácido fosfonoso, que ha resultado en este caso, se separa por destilación, y luego, en un paso 3, se hace reaccionar, en presencia de un agente iniciador por radicales o de un agente de carácter básico, con el componente D, y a continuación de esto se lleva a cabo la etapa 2 del procedimiento.

De manera preferida, el agente iniciador por radicales se emplea en unas proporciones de 0,001 a 10% en moles, referidas al compuesto fosforado.

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

De manera preferida, la relación de la olefina al hipofosfito y/o al ácido hipofosforoso (sobre una base molar) es de 1 por 3 hasta 3 por 0,5.

De manera especialmente preferida, la relación de la olefina al hipofosfito y/o al ácido hipofosforoso (sobre una base molar) es de 1,5 por 3 hasta 2,5 por 1.

De manera preferida, la reacción con el componente olefínico E se efectúa a una presión de la olefina empleada de 1 a 100 bares.

De manera especialmente preferida, la reacción con el componente olefínico E se efectúa a una presión de la olefina empleada de 2 a 50 bares.

De manera preferida, la reacción del componente C con los componentes D y/o E se efectúa a una temperatura de 0 a 250°C.

De manera especialmente preferida, la reacción del componente C con los componentes D y/o E se efectúa a una temperatura de 20 a 200°C.

De manera especialmente preferida, como cetonas se emplean acetona, metil-etil-cetona, dietil-cetona, metil-propil-cetona, isobutil-metil-cetona, 3-hexanona, 2-heptanona, 3-heptanona, 4-heptanona, 5-metil-2-hexanona, 2-octanona, 3-octanona o 5-metil-3-heptanona.

De manera preferida, en el caso de los compuestos metálicos empleados de la etapa 2 del procedimiento se trata de óxidos, hidróxidos, óxido-hidróxidos, sulfatos, acetatos, nitratos, cloruros y/o alcóxidos metálicos.

De manera especialmente preferida, la reacción en la etapa 2 del procedimiento se efectúa a una temperatura de 80 a 120°C.

De manera preferida, la reacción en la etapa 2 del procedimiento se efectúa en el seno de un medio acuoso.

Con los procedimientos conformes al invento se hacen accesibles unas sales de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxilo en una forma totalmente exenta de halógenos, y por consiguiente, ellas tienen una exención de halógenos tan alta, como no era accesible hasta ahora según el estado de la técnica conocido.

Los procedimientos conformes al invento ofrecen la ventaja de que parten de antemano de unos eductos (productos de partida) exentos de halógenos, de tal manera que los productos finales están asimismo totalmente exentos de halógenos. El contenido de halógenos está situado -cuando éstos estén contenidos por cualquier motivo- por debajo del límite de detección. Por el contrario, todos los procedimientos del estado de la técnica, que son conocidos hasta ahora, conducen a un contenido esencialmente más alto de halógenos en el respectivo producto final.

El invento se refiere también a la utilización de unas mezclas de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 4 como agentes ignifugantes o para la producción de agentes ignifugantes.

De manera preferida, el agente ignifugante contiene de 0,1 a 90% en peso de las mezclas de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3 y de 0,1 a 50% en peso de otros aditivos, siendo siempre de 100% en peso la suma de los componentes.

De manera especialmente preferida, el agente ignifugante contiene de 10 a 80% en peso de las mezclas de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3 y de 10 a 40% en peso de otros aditivos, siendo siempre de 100% en peso la suma de los componentes.

El invento se refiere también a la utilización de unas mezclas de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3 en masas de moldeo ignifugadas.

De manera preferida, la masa de moldeo ignifugada contiene de 5 a 30% en peso de las mezclas de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, de 5 a 9% en peso de un polímero o de unas mezclas de polímeros de este tipo, de 5 a 40% en peso de unos aditivos y de 5 a 40% en peso de un material de carga, siendo siempre de 100% en peso la suma de los componentes.

El invento se refiere también a la utilización de unas mezclas de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3 como agentes ignifugantes en cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras ignifugados/as de polímeros.

De manera preferida, los cuerpos moldeados, las películas, los hilos y las fibras de polímeros contienen de 5 a 30% en peso de las mezclas de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, de 5 a 90% en peso de un polímero o de unas mezclas de polímeros de este tipo, de 5 a 40% en peso de unos aditivos y de 5 a 40% en peso de un material de carga, siendo siempre de 100% en peso la suma de los componentes.

De manera preferida, en el caso de los aditivos antes mencionados se trata de de agentes antioxidantes, agentes antiestáticos, agentes de expansión, otros agentes ignifugantes adicionales, agentes estabilizadores frente al calor, agentes modificadores de la tenacidad a los golpes, agentes coadyuvantes de elaboración, agentes de deslizamiento, agentes fotoprotectores, agentes contra el goteo, compatibilizadores, materiales de refuerzo, agentes de formación de núcleos, agentes de nucleación, aditivos para la marcación por rayos láser, agentes estabilizadores frente a la hidrólisis, agentes prolongadores de las cadenas, pigmentos cromáticos, plastificantes y agentes de plastificación.

Para el caso de que X sea $= Y$, la relación molar del ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con carboxilo al metal puede ser 1:1 ó 1:2.

Conforme al invento, por el concepto de halógeno se entienden flúor, cloro, bromo y yodo, y, en una forma de realización, cloro.

Subsiste una necesidad de procedimientos para la preparación de sales de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxilo, que sea realizable de un modo pobre en halógenos, que se pueda llevar a cabo de una manera sencilla y rentable, y en el que se obtengan unos productos uniformes en una alta pureza. También, uno de tales procedimientos debería ser desde el punto de vista de la técnica medioambiental manifiestamente superior a los conocidos hasta ahora.

Por lo tanto, una misión adicional del invento consiste en poner a disposición un procedimiento para la preparación de sales de un ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con carboxilo, que evite las mencionadas desventajas del estado de la técnica y que parta del ácido hipofosforoso o de sus sales.

El procedimiento conforme al invento tiene, frente al estado de la técnica, unas considerables ventajas, puesto que evita totalmente la utilización de dihalogenuros de ácidos fosfonosos y de otros compuestos halogenados. De esta manera, también las sales conformes al invento del ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con carboxilo son menos corrosivas que las sales accesibles hasta ahora de los ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxilo. La corrosividad más baja es ventajosa no sólo para la manipulación en la producción sino también en el caso del empleo como agente ignifugante.

ES 2 328 287 T3

En la etapa 1 del procedimiento, el componente C se hace reaccionar, en presencia de un agente iniciador por radicales, con los componentes D y E en el seno de un disolvente, añadiéndose de manera dosificada los componentes D y E no al mismo tiempo sino en cada caso por separado (uno tras otro o consecutivamente).

- 5 Si en el caso del componente D empleado no se trata de un ácido carboxílico libre, sino de un éster de un ácido carboxílico, antes o después de la descrita reacción se tiene que llevar a cabo una hidrólisis, a fin de obtener el ácido carboxílico libre.

10 De manera sorprendente, mediante una conversión química iterativa de ácidos carboxílicos insaturados en α, β o de sus ésteres y de olefinas con derivados del ácido hipofosforoso sin ningún aislamiento de los respectivos derivados de ácidos monoalquil-fosfínicos, se pueden obtener los ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxilo en unos buenos rendimientos. En el caso de la reacción con un éster de ácido carboxílico insaturado en α, β es necesaria todavía una etapa de hidrólisis, a fin de obtener el ácido dialquil-fosfínico, mono-funcionalizado con carboxilo, libre.

- 15 La esterificación del ácido fosfonoso para formar el correspondiente monoéster se puede conseguir, por ejemplo, mediante reacción con unos alcoholes de elevado punto de ebullición, mediando eliminación del agua que se ha formado por una destilación azeotrópica.

20 De manera preferida se hace reaccionar por adición en presencia de unos catalizadores.

De manera preferida, en este caso se trata de catalizadores de carácter básico. Alternativamente, también se pueden emplear agentes iniciadores por radicales o catiónicos.

- 25 De manera preferida, en el caso de los agentes iniciadores de carácter básico se trata de unos alcoholatos de metales alcalinos y/o alcalino-térreos. De manera especialmente preferida, se utiliza metanolato de sodio o etanolato de sodio.

De manera preferida, la hidrólisis del éster se lleva a cabo en presencia de un ácido inorgánico fuerte. De manera preferida, en este caso se trata de un ácido sulfúrico concentrado.

- 30 De manera preferida, la relación del derivado de ácido carboxílico insaturado en α, β y de la olefina al hipofosfito y/o al ácido hipofosforoso (sobre una base molar) en la etapa 1) del procedimiento, correspondientemente a la fórmula para las relaciones molares, es:

35
$$0,01 \leq x_k \text{ e } y_k \leq \alpha, \alpha = 1-3, p = 0,5 - 3,0, \text{ y } n = 1 - 100,$$

de manera preferida

40
$$0,05 \leq X_k \text{ e } y_k \leq \alpha, \alpha = 1, -1,5, p = 0,8-1,2, n = 2-20.$$

De manera preferida, se emplean disolventes inorgánicos, disolventes orgánicos o mezclas arbitrarias de los mismos.

- 45 De manera preferida, como disolvente inorgánico se emplea agua. De manera preferida, el valor del pH en el caso de un disolvente acuoso se ajusta a 0-14, de manera preferida a 2-9.

50 De manera preferida, el valor del pH se ajusta con ácidos inorgánicos, sales de carácter ácido, ácidos carboxílicos, álcalis y/o electrólitos tales como p.ej. bisulfato de sodio, bisulfito de sodio y/o bisulfito de potasio. De manera preferida, en el caso de los ácidos carboxílicos se trata de ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico y/o ácidos carboxílicos de cadena más larga, y/o de sus dímeros, oligómeros y/o polímeros. De manera preferida, en la etapa del procedimiento 1, en el caso de la sal del ácido hipofosforoso se trata de una sal cuyo catión se basa en un elemento del 1^{er} grupo principal y/o cuyo catión se basa en un elemento del 5^o grupo principal que está sustituido con radicales orgánicos. De manera especialmente preferida, se trata de una sal de amonio o de un metal alcalino, en particular de la sal de sodio.

60 De manera preferida, en la etapa 1 del procedimiento, el ácido hipofosforoso se prepara *in situ* a partir de sales del ácido hipofosforoso y de por lo menos un ácido inorgánico, siendo de 0 por 1 hasta 2 por 1 la relación del ácido aditivo al hipofosfito (sobre la base de equivalentes).

65 Como agentes iniciadores por radicales para el procedimiento conforme al invento se adecuan todos los sistemas, que generan radicales libres. Agentes iniciadores por radicales preferidos son unos compuestos peroxídicos tales como ácido peroxomonosulfúrico, persulfato de potasio (peroxomonosulfato de potasio), Caroat^(®), Oxone^(®), ácido peroxodisulfúrico, persulfato de potasio (peroxodisulfato de potasio), persulfato de sodio (peroxodisulfato de sodio) y persulfato de amonio (peroxodisulfato de amonio).

Son especialmente preferidos los compuestos que pueden formar peróxidos en el sistema de disolventes, tales como peróxido de sodio, peróxido de sodio diperoxohidrato, peróxido de sodio diperoxohidrato hidrato, peróxido de sodio

dihidrato, peróxido de sodio octahidrato, peróxido de litio, peróxido de litio monoperoxohidrato trihidrato, peróxido de calcio, peróxido de estroncio, peróxido de bario, peróxido de magnesio, peróxido de zinc, hiperóxido de potasio, peróxido de potasio diperoxohidrato, peroxoborato de sodio tetrahidrato, peroxoborato de sodio trihidrato, peroxoborato de sodio monohidrato, peroxoborato de sodio anhidro, peroxoborato de potasio peroxohidrato, peroxoborato de magnesio, peroxoborato de calcio, peroxoborato de bario, peroxoborato de estroncio, peroxoborato de potasio, ácido peroxomonofosfórico, ácido peroxodifosfórico, peroxodifosfato de potasio, peroxodifosfato de amonio, peroxodifosfato de potasio y amonio (sal doble), carbonato de sodio peroxohidrato, urea peroxohidrato, peróxido de oxalato de amonio, peróxido de bario peroxohidrato, peróxido de hidrógeno y calcio, peróxido de calcio peroxohidrato, diperoxofosfato de trifosfato de amonio hidrato, fluoruro de potasio peroxohidrato, fluoruro de potasio triperoxohidrato, fluoruro de potasio diperoxohidrato, pirofosfato de sodio diperoxohidrato, pirofosfato de sodio diperoxohidrato octahidrato, acetato de potasio peroxohidrato, fosfato de sodio peroxohidrato y silicato de sodio peroxohidrato.

Se prefieren especialmente peróxido de hidrógeno, ácido perfórmico, ácido peracético, peróxido de benzofilo, peróxido de di-t-butilo, peróxido de dicumilo, peróxido de 2,4-dicloro-benzofilo, peróxido de decanofilo, peróxido de laurofilo, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de pineno, hidroperóxido de p-mentano, hidroperóxido de t-butilo, peróxido de acetil-acetona, peróxido de metil-etil-cetona, peróxido de ácido succínico, peroxidicarbonato de dicetilo, peroxiacetato de t-butilo, ácido t-butil-peroximaleico, peroxibenzoato de t-butilo y peróxido de acetil-ciclohexil-sulfonilo.

De manera preferida, como agentes iniciadores por radicales se emplean también compuestos azoicos solubles en agua. Se adecuan unos agentes iniciadores azoicos tales como [®]VAZO 52, [®]VAZO 64 (AIBN), [®]VAZO 67, [®]VAZO 88, [®]VAZO 68 de la entidad Dupont-Biesteritz, V-70 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetil-valeronitrilo), V-65 2,2'-azobis(2,4-dimetil-valeronitrilo), V-601 2,2'-azobis(2-metil-propionato) de dimetilo, V-59 2,2'-azobis(2-metil-butironitrilo), V-40, VF-096 1,1'-azobis(ciclohexano-1-carbonitrilo), V-30 1-[(ciano-1-metil-etil)azo]formamida, VAm-110 2,2'-azobis(N-butil-2-metil-propionamida), VAm-111 2,2'-azobis(N-ciclohexil-2-metil-propionamida), VA-046B disulfato de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano]dihidrato, VA-057 2,2'-azobis[N-(2-carboxi-etil)-2-metil-propionamida]tetrahidrato, VA-061 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano], VA-080 2,2'-azobis[2-metil-N-[1,1-bis(hidroximetil)-2-hidroxi-etil]propionamida, VA-085 2,2'-azobis[2-metil-N-[2-(1-hidroxi-butil)]propionamida], VA-086 2,2'-azobis[2-metil-N-(2-hidroxi-etil)-propionamida] de Wako Chemicals.

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

De manera preferida, el agente iniciador por radicales se emplea en unas proporciones de 0,001 a 10% en moles, referidas al compuesto fosforado, de manera especialmente preferida en unas proporciones de 0,05-5% en moles.

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

De manera preferida, el agente iniciador por radicales se emplea en el seno del mencionado disolvente.

De manera preferida, en la etapa 1 del procedimiento, como olefinas se emplean también olefinas cíclicas, tales como ciclopenteno, ciclohexeno, ciclohexenoles, ciclohexenonas, ciclohepteno, ciclohexenoles, ciclohexenonas, cicloocteno, ciclooctenoles y/o ciclooctenonas.

En otra forma de realización, se emplean unas olefinas funcionalizadas, tales como isotiocianato de alilo, meta-crilato de alilo, 2-alil-fenol, N-alil-tiourea, 2-(aliltio)-2-tiazolina, alil-trimetil-silano, acetato de alilo, acetoacetato de alilo, alcohol alílico, alil-amina, alil-benceno, cianuro de alilo, cianoacetato de alilo, alil-anisol, trans-2-pentenal, cis-2-penten-nitrilo, 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, α -metil-estireno, 4-metil-estireno, acetato de vinilo, 9-vinil-antraceno, 2-vinil-piridina, 4-vinil-piridina y/o 1-vinil-2-pirrolidona.

De manera preferida, en la etapa 1 del procedimiento, la atmósfera, en el caso de la reacción con el componente D, se compone en 50 a 99,9% en peso de componentes del disolvente y del componente D, de manera preferida en 70 a 95% en peso.

De manera preferida, la atmósfera, en el caso de la reacción con la olefina (componente E) se compone en 50 a 99,9% en peso de componentes del disolvente y de la olefina, de manera preferida en 70 a 95% en peso.

De manera preferida, la atmósfera contiene unos componentes gaseosos, que no participan en la reacción.

De manera preferida, en el caso de los componentes gaseosos se trata de oxígeno, nitrógeno, dióxido de carbono, gases nobles, hidrógeno y/o alcanos.

De manera preferida, en la etapa 1 del procedimiento, la reacción se efectúa durante la adición del componente D de manera preferida a una presión de 1 a 20 bares.

ES 2 328 287 T3

De manera preferida, en la etapa 1 del procedimiento, en el caso de la reacción del componente C con los componentes D o E, la solución de reacción es sometida a una intensidad de mezcla, que corresponde a un número de Reynolds en rotación de 1 a 1.000.000, de manera preferida de 100 a 100.000.

5 Preferiblemente, en la etapa 1 del procedimiento se efectúa una intensa mezclado a fondo de la olefina, de los (derivados de) ácidos carboxílicos insaturados en α , β , del agente iniciador por radicales, del disolvente y del ácido hipofosforoso y/o de sus sales mediando una entrada de energía de 0,083 a 10 kW/m³, de manera preferida de 0,33-1,65 kW/m³.

10 Unos aparatos preferidos son recipientes con mecanismo agitador, cascadas de recipientes con mecanismo agitador, tubos de circulación, columnas de burbujas y lavadores.

La entrada de los componentes olefínicos gaseosos se efectúa preferiblemente a través de unas boquillas (p.ej. de boquillas de tipo Venturi), agitadores de gaseo, agitadores de turbinas y/o agitadores de discos.

15 De manera preferida, en la etapa 2 del procedimiento, los ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxilo, que se han obtenido según la etapa 1 del procedimiento, y/o sus sales de metales alcalinos, se hacen reaccionar con unos compuestos metálicos de Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce o Fe para formar las sales de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxilo de estos metales.

20 De manera preferida, la reacción de los ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxilo y/o de sus sales con metales y/o compuestos metálicos según la etapa II) (= 2) del procedimiento para iones metálicos cuativalentes o metales con una etapa de oxidación cuativalente estable, se lleva a cabo en una relación molar del ácido dialquil-fosfínico funcionalizado con carboxilo / la sal de éste al metal de 6 por 1 hasta 1 por 2,5.

25 De manera preferida, la reacción de los ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxilo y/o de sus sales con metales y/o compuestos metálicos según la etapa II) (= 2) del procedimiento para iones metálicos trivalentes o metales con una etapa de oxidación trivalente estable se lleva a cabo en una relación molar del ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con carboxilo / la sal de éste al metal de 4,5 por 1 hasta 1 por 2,5.

30 De manera preferida, la reacción de los ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxilo y/o de sus sales con metales y/o compuestos metálicos según la etapa II) (= 2) del procedimiento para iones metálicos divalentes o metales con una etapa de oxidación divalente estable se lleva a cabo en una relación molar del ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con carboxilo / la sal de éste al metal de 3 por 1 hasta 1 por 2,5.

35 De manera preferida, la reacción de los ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxilo y/o de sus sales con metales y/o compuestos metálicos según la etapa II) (= 2) del procedimiento para iones metálicos univalentes o metales con una etapa de oxidación univalente estable se lleva a cabo en una relación molar del ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con carboxilo / la sal de éste al metal de 2,5 por 1 hasta 1 por 3,5.

40 De manera preferida, la sal de un metal alcalino del ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con carboxilo, que se ha obtenido en la etapa I) (= 1) del procedimiento, se transforma en el ácido dialquil-fosfínico, y en la etapa II) (= 2) del procedimiento éste se hace reaccionar con unos compuestos metálicos de Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce o Fe para formar las sales de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxilo de estos metales.

45 De manera preferida, un ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con carboxilo, obtenido en la etapa I) (= 1) del procedimiento, se transforma en una sal de metal alcalino del ácido dialquil-fosfínico, y en la etapa II) (= 2) del procedimiento, ésta se hace reaccionar con unos compuestos metálicos de Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce o Fe para formar las sales de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxilo de estos metales.

50 De manera preferida, en el caso de los compuestos metálicos de Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce o Fe para la etapa II) (= 2) del procedimiento se trata de metales, y de óxidos, hidróxidos, óxido-hidróxidos, boratos, carbonatos, hidroxocarbonatos, hidroxocarbonatos hidratos, hidroxocarbonatos mixtos, hidroxocarbonatos hidratos mixtos, fosfatos, sulfatos, sulfatos hidratos, hidroxosulfatos hidratos, hidroxosulfatos hidratos mixtos, oxisulfatos, acetatos, nitratos, fluoruros, fluoruros hidratos, cloruros, cloruros hidratos, oxiclорuros, bromuros, yoduros, yoduros hidratos, derivados de ácidos carboxílicos y/o alcóxidos de metales.

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

60 En el caso de los compuestos de aluminio se prefieren el aluminio metálico y unas sales de aluminio con aniones del séptimo grupo principal, tales como p.ej. fluoruro de aluminio, fluoruro de aluminio trihidrato, cloruro de aluminio (anhidro, cristalizado; anhidro, sublimado), cloruro de aluminio hexahidrato, hidrox-cloruro de aluminio, ALCHLOR®-AC de Hardman Australia, una solución de cloruro de aluminio de carácter básico, una solución de cloruro de aluminio, una solución de poli(cloruro de aluminio) acondicionada con sulfato (PACS) de Lurgi Lifescience, OBRAFLOC 18® de Oker Chemie GmbH, Alkaflock®, tipos Ekocid® 60, tipos Sachtoklar®, tipos Ekofloc®, tipos

ES 2 328 287 T3

Ekozet de Sachtleben, tipos Locron® y Parimal® de Clariant, bromuro de aluminio anhidro, yoduro de aluminio y yoduro de aluminio hexahidrato.

5 Se prefieren unas sales de aluminio con aniones del sexto grupo principal, tales como p.ej. sulfuro de aluminio y seleniuro de aluminio.

Se prefieren unas sales de aluminio con aniones del quinto grupo principal, tales como p.ej. fosfuro de aluminio, hipofosfito de aluminio, antimoniuro de aluminio, nitruro de aluminio, así como unas sales de aluminio con aniones del cuarto grupo principal, tales como p.ej. carburo de aluminio, hexafluorosilicato de aluminio; asimismo unas sales
10 de aluminio con aniones del primer grupo principal, tales como p.ej. hidruro de aluminio, hidruro de aluminio y calcio, hidruro de aluminio y boro, o también unas sales de aluminio de los oxoácidos del séptimo grupo principal tales como p.ej. clorato de aluminio.

Se prefieren unas sales de aluminio de los oxoácidos del sexto grupo principal, tales como p.ej. sulfato de aluminio, sulfato de aluminio hidrato, sulfato de aluminio hexahidrato, sulfato de aluminio hexadecasulfato, sulfato de aluminio octadecasulfato, una solución de sulfato de aluminio de Ekachemicals, sulfato de aluminio líquido de Oker Chemie GmbH, sulfato de aluminio y sodio, sulfato de aluminio y sodio dodecahidrato, sulfato de aluminio y potasio, sulfato de aluminio y potasio dodecahidrato, sulfato de aluminio y amonio, sulfato de aluminio y amonio dodecahidrato, magaldrato ($\text{Al}_5\text{Mg}_{10}(\text{OH})_{31}(\text{SO}_4)_2 \times n\text{H}_2\text{O}$).
15

También se prefieren unas sales de aluminio de los oxoácidos del quinto grupo principal, tales como p.ej. nitrato de aluminio nonahidrato, metafosfato de aluminio, fosfato de aluminio, fosfato de aluminio hidrato ligero, fosfato de aluminio monobásico, una solución de fosfato de aluminio monobásico; asimismo unas sales de aluminio de los oxoácidos del cuarto grupo principal, tales como p.ej. silicato de aluminio, silicato de aluminio y magnesio, silicato de aluminio y magnesio hidrato (almasilato), carbonato de aluminio, hidrotalcita ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), carbonato de dihidroxi-aluminio y sodio, $\text{NaAl}(\text{OH})_2\text{CO}_3$; y unas sales de aluminio de los oxoácidos del tercer grupo principal, tales como p.ej. borato de aluminio o también unas sales de aluminio de los pseudohalogenuros tales como p.ej. tiocianato de aluminio.
25

30 Se prefieren óxido de aluminio (puro, purísimo, técnico, básico, neutro, ácido), óxido de aluminio hidrato, hidróxido de aluminio o un óxido-hidróxido mixto de aluminio y/o compuestos de poli(aluminio-hidroxilo), que poseen de manera preferida un contenido de aluminio de 9 a 40% en peso.

Sales de aluminio preferidas son las formadas con aniones orgánicos p.ej. sales de aluminio de ácidos mono-, di-, oligo-, poli-carboxílicos tales como p.ej. diacetato de aluminio, acetato de aluminio de carácter básico, subacetato de aluminio, acetotartrato de aluminio, formiato de aluminio, lactato de aluminio, oxalato de aluminio, tartrato de aluminio, oleato de aluminio, palmitato de aluminio, monoestearato de aluminio, estearato de aluminio, trifluorometanosulfonato de aluminio, benzoato de aluminio, salicilato de aluminio, hexaurea-sulfato-triyoduro de aluminio, 8-oxi-quinolato de aluminio.
35

40 En el caso de los compuestos de zinc se prefiere el zinc metálico elemental, así como unas sales de zinc con aniones inorgánicos, tales como p.ej. halogenuros de zinc (fluoruro de zinc, fluoruro de zinc tetrahidrato, cloruros de zinc (mantequilla de zinc), bromuro, yoduro de zinc).

45 Se prefieren unas sales de zinc de los oxoácidos del tercer grupo principal (borato de zinc, p.ej. ®Firebrake ZB, ®Firebrake 415, ®Firebrake 500); así como unas sales de zinc de los oxoácidos del cuarto grupo principal, tales como carbonato de zinc (básico), hidróxido-carbonato de zinc, carbonato de zinc anhidro, carbonato de zinc hidrato básico, silicato de zinc (básico), hexafluorosilicato de zinc, hexafluorosilicato de zinc hexahidrato, estannato de zinc, hidróxido-estannato de zinc, hidróxido-carbonato de zinc, magnesio y aluminio); y unas sales de zinc de los oxoácidos del quinto grupo principal (nitrato de zinc, nitrato de zinc hexahidrato, nitrito de zinc, fosfato de zinc, pirofosfato de zinc); asimismo unas sales de zinc de los oxoácidos del sexto grupo principal (sulfato de zinc, sulfato de zinc monohidrato, sulfato de zinc heptahidrato); y unas sales de zinc de los oxoácidos del séptimo grupo principal (hipohalogenitos, halogenitos, halogenatos, p.ej. yodato de zinc, perhalogenatos, p.ej. perclorato de zinc).
50

55 Se prefieren unas sales de zinc de los pseudohalogenuros (tiocianato de zinc, cianato de zinc, cianuro de zinc).

Se prefieren óxidos de zinc, peróxidos de zinc (p.ej. peróxido de zinc), hidróxidos de zinc u óxidos-hidróxidos de zinc mixtos (óxido de zinc normal, p.ej. de Grillo, óxido de zinc activado, p.ej. de Rheinchemie, zincita, calamina).

60 Se prefieren unas sales de zinc de los oxoácidos de los metales de transición (cromato(VI) hidróxido de zinc (amarillo de zinc), cromito de zinc, molibdato de zinc, p.ej. ®Kemgard 911 B, permanganato de zinc, molibdato de zinc-silicato de magnesio, p.ej. ®Kemgard 911 C).

Sales de zinc preferidas son las formadas con aniones orgánicos, a ellas pertenecen sales de zinc de ácidos mono-, di-, oligo-, poli-carboxílicos, sales del ácido fórmico (formiatos de zinc), del ácido acético (acetatos de zinc, acetato de zinc dihidrato, Galzin), del ácido trifluoroacético (trifluoroacetato de zinc hidrato), propionato de zinc, butirato de zinc, valerato de zinc, caprilato de zinc, oleato de zinc, estearato de zinc, del ácido oxálico (oxalato de zinc), del ácido tartárico (tartrato de zinc), del ácido cítrico (citrato de zinc tribásico dihidrato), del ácido benzoico (benzoato),
65

ES 2 328 287 T3

salicilato de zinc, del ácido láctico (lactato de zinc, lactato de zinc trihidrato), del ácido acrílico, del ácido maleico, del ácido succínico, de aminoácidos (glicina), de compuestos con funciones hidroxilo de carácter ácido (fenolato de zinc etc.), para-fenol-sulfonato de zinc, para-fenol-sulfonato de zinc hidrato, acetilacetato de zinc hidrato, tanato de zinc, dimetil-ditiocarbamato de zinc y trifluorometano-sulfonato de zinc.

Se prefieren el fosforo de zinc, el seleniuro de zinc y el telururo de zinc.

En el caso de los compuestos de titanio se prefieren el titanio metálico así como sales de titanio con aniones inorgánicos, tales como p.ej. iones de cloruro, nitrato o sulfato, así como con aniones orgánicos, tales como p.ej. iones de formiato o acetato. Se prefieren especialmente dicloruro de titanio, sesquisulfato de titanio, bromuro de titanio(IV), fluoruro de titanio(IV), cloruro de titanio(III), cloruro de titanio(IV), un complejo de tetrahidrofurano y de cloruro de titanio(IV), oxiclорuro de titanio (IV), una solución en ácido clorhídrico de oxiclорuro de titanio(IV), oxisulfato de titanio(IV), una solución en ácido sulfúrico de oxisulfato de titanio (IV), o también óxidos de titanio. Alcóxidos de titanio preferidos son n-propóxido de titanio(IV) ([®]Tilcom NPT, [®]Vertec NPT), n-butóxido de titanio(IV), cloruro-triisopropóxido de titanio, etóxido de titanio(IV), (2-etil-hexil)-óxido de titanio(IV) ([®]Tilcom EHT, [®]Vertec EHT).

En el caso de los compuestos de estaño se prefieren el estaño metálico así como sales de estaño (cloruro de estaño (II), cloruro de estaño(II) dihidrato, cloruro de estaño(IV)), asimismo óxidos de estaño, y como alcóxido de estaño preferido el terc.-butóxido de estaño(IV).

En el caso de los compuestos de cerio se prefieren las sales de cerio(III) (fluoruro de cerio(III), cloruro de cerio (III) heptahidrato, nitrato de cerio(III) hexahidrato).

En el caso de los compuestos de zirconio se prefieren el zirconio metálico así como sales de zirconio, tales como cloruro de zirconio(IV), sulfato de zirconio, sulfato de zirconio tetrahidrato, acetato de zirconilo, cloruro de zirconilo, cloruro de zirconilo octahidrato. Además, se prefieren óxidos de zirconio y como alcóxido de zirconio preferido el terc.butóxido de zirconio(IV).

De manera preferida, la reacción en la etapa II (= 2) del procedimiento de ácidos dialquil-fosfónicos mono-funcionalizados con carboxilo y/o de sus sales con compuestos metálicos de Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce ó Fe para formar las sales de estos metales de ácidos dialquil-fosfónicos mono-funcionalizados con carboxilo, se efectúa con un contenido de materiales sólidos de las sales de ácidos dialquil-fosfónicos mono-funcionalizados con carboxilo de estos metales de 0,1 a 70% en peso, de manera preferida de 5 a 40% en peso.

De manera preferida, la reacción en la etapa II (= 2) del procedimiento se efectúa a una temperatura de 20 a 250°C, de manera preferida a una temperatura de 80 a 120°C.

De manera preferida, la reacción en la etapa 2 del procedimiento se efectúa a una presión comprendida entre 1 Pa y 200 MPa, de manera preferida de 0,01 MPa a 10 MPa.

De manera preferida, la reacción en la etapa 2 del procedimiento se efectúa durante un período de tiempo de reacción de $1 \cdot 10^{-7}$ hasta $1 \cdot 10^2$ h.

De manera preferida, las sales de ácidos dialquil-fosfónicos mono-funcionalizados con carboxilo de los metales Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce o Fe, procedentes de la etapa 2 del procedimiento, se separan mediante procedimientos de separación sólido/líquido o por hidrociclación, filtración y/o centrifugación desde la mezcla de reacción de la etapa 2 del procedimiento.

De manera preferida, la sal de un ácido dialquil-fosfónico mono-funcionalizado con carboxilo de los metales Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce o Fe, que se ha separado después de la etapa 2 del procedimiento mediante filtración y/o centrifugación desde la mezcla de reacción, se seca.

De manera preferida, la mezcla de productos, que se ha obtenido después de la etapa 1 del procedimiento, se hace reaccionar con los compuestos metálicos, sin ninguna purificación adicional, en la etapa 2 del procedimiento.

Se prefiere la reacción en la etapa 2 del procedimiento en el seno de un sistema de disolventes dado por la etapa 1.

Se prefiere la reacción en la etapa 2 del procedimiento en el seno de un sistema de disolventes dado modificado. De manera preferida, el sistema de disolventes se modifica mediante la adición de componentes de carácter ácido, unos agentes solubilizantes, unos agentes inhibidores de la formación de espuma, etc.

En otra forma de realización del procedimiento, la mezcla de productos, obtenida después de la etapa 2 del procedimiento, se somete a tratamiento.

En otra forma de realización del procedimiento, la mezcla de productos, obtenida después de la etapa 1 del procedimiento, se somete a tratamiento y después de esto los ácidos dialquil-fosfónicos y/o sus sales de metales alcalinos, que se han obtenido después de la etapa 1 del procedimiento, se hacen reaccionar en la etapa 2 del procedimiento con los compuestos metálicos.

ES 2 328 287 T3

De manera preferida, la mezcla de productos se somete a tratamiento, aislando los ácidos dialquil-fosfínicos y/o sus sales de metales alcalinos.

De manera preferida, la etapa de aislamiento se efectúa mediante eliminación del sistema de disolventes, p.ej. mediante concentración por evaporación.

De manera preferida, la etapa de aislamiento se efectúa mediante eliminación del sistema de disolventes y de los componentes disueltos en él, p.ej. mediante unos procedimientos de separación sólido/líquido.

De manera preferida, la mezcla de productos se somete a tratamiento, separando los productos secundarios insolubles p.ej. mediante unos procedimientos de separación sólido/líquido.

De manera preferida, la sal de un ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con carboxilo de los metales Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce o Fe tiene una humedad residual de 0,01 a 10% en peso, de manera preferida de 0,1 a 1% en peso.

De manera preferida, la sal de un ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con carboxilo de los metales Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce o Fe tiene un tamaño medio de partículas de 0,1 a 2.000 μm , de manera preferida de 10 a 500 μm .

De manera preferida, la sal de un ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con carboxilo de los metales Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce o Fe tiene una densidad aparente de 80 a 800 g/l, de manera preferida de 200 a 700 g/l.

De manera preferida, la sal de un ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con carboxilo de los metales Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce o Fe tiene una capacidad de corrimiento según Pfengle de 0,5 a 10, de manera preferida de 1 a 5.

En total, según el procedimiento reivindicado se obtienen unas mezclas, que contienen 99,995% - 99,999999% de una sal de un ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con carboxilo y 10^{-6} - 0,0005% de porciones de halógenos.

El invento se refiere también a la utilización de las mezclas conformes al invento para la preparación de agentes ignífugantes para polímeros termoplásticos, tales como los de poliéster, poliestireno o poliamida, y para polímeros termoestables (duroplásticos).

El invento se refiere también a unos agentes ignífugantes, que contienen las mezclas conformes al invento.

El invento se refiere también a la utilización de las mezclas conformes al invento como etapa intermedia para la preparación de agentes ignífugantes.

Además, el invento se refiere a unos cuerpos moldeados, unas películas, unos hilos y unas fibras de polímeros, que contienen unas sales de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxilo de los metales Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce o Fe, pobres en halógenos, que se han preparado conforme al invento.

En particular, el invento se refiere a la utilización de las mezclas conformes al invento como agentes ignífugantes para polímeros termoplásticos, tales como los de poliéster, poliestireno o poliamida, y para polímeros termoestables, tales como resinas de poliésteres insaturados, resinas epoxídicas, poliuretanos o acrilatos.

En particular, el invento se refiere a la utilización de las mezclas conformes al invento como etapa intermedia para la preparación de agentes ignífugantes para polímeros termoplásticos, tales como los de poliéster, poliestireno o poliamida, y para polímeros termoestables, tales como resinas de poliésteres insaturados, resinas epoxídicas, poliuretanos o acrilatos.

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

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

De manera preferida, en el caso de los polímeros apropiados se trata de copolímeros de injerto de estireno o alfa-metil-estireno, tal como p.ej. los de estireno sobre un polibutadieno, los de estireno sobre copolímeros de un polibutadieno y estireno o de un polibutadieno y acrilonitrilo, los de estireno y acrilonitrilo (o respectivamente metacrilonitrilo) sobre un polibutadieno; los de estireno, acrilonitrilo y metacrilato de metilo sobre un polibutadieno; los de estireno y anhídrido de ácido maleico sobre un polibutadieno, los de estireno, acrilonitrilo y anhídrido de ácido maleico o

imida de ácido maleico sobre un polibutadieno; los de estireno e imida de ácido maleico sobre un polibutadieno, los de estireno y acrilatos de alquilo o respectivamente metacrilatos de alquilo sobre un polibutadieno, los de estireno y acrilonitrilo sobre terpolímeros de etileno, propileno y un dieno, los de estireno y acrilonitrilo sobre poli(acrilatos de alquilo) o poli(metacrilatos de alquilo), los de estireno y acrilonitrilo sobre copolímeros de acrilato y butadieno, así como sus mezclas, tal como son conocidas p.ej. en forma de los denominados polímeros de ABS, MBS, ASA o AES.

De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de unas poliamidas y copoliamidas, que se derivan de diaminas y ácidos dicarboxílicos y/o de ácidos aminocarboxílicos o de las correspondientes lactamas, tales como una poliamida 2/12, una poliamida 4 (un poli(ácido 4-amino-butírico), [®]Nylon 4, de la entidad DuPont), una poliamida 4/6 (una poli(tetrametilen-adipamida), una poli-(tetrametilen-diamida de ácido adípico), [®]Nylon 4/6, de la entidad DuPont), una poliamida 6 (una policaprolactama, un poli(ácido 6-amino-hexanoico), [®]Nylon 6, de la entidad DuPont, [®]Akulon K122, de la entidad DSM; [®]Zytel 7301, de la entidad DuPont; [®]Durethan B 29, de la entidad Bayer), una poliamida 6/6 (una poli-(N,N'-hexametilen-diamida de ácido adípico), [®]Nylon 6/6, de la entidad DuPont, [®]Zytel 101, de la entidad DuPont; [®]Durethan A30, [®]Durethan AKV, [®]Durethan AM, de la entidad Bayer; [®]Ultramid A3, de la entidad BASF), una poliamida 6/9 (una poli(hexametilen-nonanodiamida), [®]Nylon 6/9, de la entidad DuPont), una poliamida 6/10 (una poli(hexametilen-sebacamida), [®]Nylon 6/10, de la entidad DuPont), una poliamida 6/12 (una poli(hexametilen-dodecanodiamida), [®]Nylon 6/12, de la entidad DuPont), una poliamida 6/66 (una poli(hexametilenadipamida-co-caprolactama), [®]Nylon 6/66, de la entidad DuPont), una poliamida 7 (un poli(ácido 7-amino-heptanoico), [®]Nylon 7, de la entidad DuPont), una poliamida 7,7 (una poli(heptametilen-pimelamida), [®]Nylon 7,7, de la entidad DuPont), una poliamida 8 (un poli(ácido 8-amino-octanoico), [®]Nylon 8, de la entidad DuPont), una poliamida 8,8 (una poli(octametilen-suberamida), [®]Nylon 8,8, de la entidad DuPont), una poliamida 9 (un poli(ácido 9-amino-nonanoico), Nylon 9, de la entidad DuPont), una poliamida 9,9 (una poli(nonametilen-azelamida), [®]Nylon 9,9, de la entidad DuPont), una poliamida 10 (un poli(ácido 10-amino-decanoico), [®]Nylon 10, de la entidad DuPont), una poliamida 10,9 (una poli(decametilen-azelamida), [®]Nylon 10,9, de la entidad DuPont), una poliamida 10,10 (una poli(decametilen-sebacamida), [®]Nylon 10,10, de la entidad DuPont), una poliamida 11 (un poli(ácido 11-amino-undecanoico), [®]Nylon 11, de la entidad DuPont), una poliamida 12 (una poli(lauril-lactama), [®]Nylon 12, de la entidad DuPont, [®]Grillamid L20, de la entidad Ems Chemie), poliamidas aromáticas que parten de m-xileno, una diamina y ácido adípico; poliamidas, preparadas a partir de hexametilendiamina y ácido iso- y/o tereftálico (poli(hexametilen-isoftalamida), poli(hexametilen-tereftalamida) y eventualmente con un elastómero como agente modificador, p.ej. poli(2,4,4-trimetil-hexametilen-tereftalamida o poli-m-fenilen-isoftalamida. Unos copolímeros de bloques de las poliamidas precedentemente mencionadas con poliolefinas, copolímeros de olefinas, ionómeros o elastómeros combinados químicamente o injertados; o con poliésteres, tales como p.ej. con un poli(etilenglicol), poli(propilenglicol) o poli(tetrametilenglicol). Además poliamidas o copoliamidas modificadas con un EPDM o ABS; así como poliamidas condensadas durante la elaboración ("sistemas de poliamidas RIM").

Poliésteres adecuados se derivan de ácidos dicarboxílicos y de dialcoholes y/o de ácidos hidroxicarboxílicos o de las correspondientes lactonas, tales como un poli(tereftalato de etileno), un poli(tereftalato de butileno) ([®]Celanex 2500, [®]Celanex 2002, de la entidad Celanese; [®]Ultradrur, de la entidad BASF), un poli(tereftalato de 1,4-dimetilol-ciclohexano), polihidroxibenzoatos, así como poli(éter-ésteres) de bloques, que se derivan de poliésteres con grupos hidroxilo situados en los extremos; además con policarbonatos o poliésteres modificados con MBS.

Aditivos preferidos para los agentes ignifugantes conformes al invento son unos agentes antioxidantes, tales como aminas aromáticas, fenoles impedidos estéricamente (hidroxotolueno butilado (BHT)), tiobisfenol, polifenoles de alto peso molecular, tetraquis(metilen[2,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-hidrocinnamato])metano ([®]Irganox 1010), 2,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-hidrocinnamato de octadecilo ([®]Irganox 1076), organofosfitos (fosfito de tris(nonilfenilo) (TNPP)), tioésteres (3,3'-tiodipropionato de diestearilo, 3,3'-tiodipropionato de di-tridecilo, 3,3'-tiodipropionato de dilaurilo), agentes desactivadores de metales ([®]Irganox 1024), vitamina E (alfa-tocoferol), lactona, hidroxilamina.

Aditivos preferidos para los agentes ignifugantes conformes al invento son unos agentes antiestáticos, tales como ésteres de ácidos grasos (glicerol, poli(ésteres de etilenglicol), ésteres de sorbitol), compuestos cuaternarios de amonio, aminas, etoxiladas, alquil-sulfonatos.

Aditivos preferidos para los agentes ignifugantes conformes al invento son unos agentes de expansión tales como azodicarbonamida, (p,p-oxi-bis-bencenosulfonil-hidrazida) (OBSh), 5-fenil-tetrazol (5PT), (p-toluenosulfonil-semi-carbazida) (TSSC), trihidrazina-triazida (THT).

Aditivos preferidos para los agentes ignifugantes conformes al invento son unos agentes ignifugantes tales como trihidrato de aluminio, óxido de antimonio, hidrocarburos aromáticos o cicloalifáticos bromados, fenoles, éteres, una cloroparafina, aductos de hexacloro-ciclopentadieno (Dechloran Plus, de Occidental Chemical Co), fósforo rojo, derivados de melamina, cianuratos de melamina, polifosfatos de amonio, hidróxido de magnesio.

Aditivos preferidos para los agentes ignifugantes conformes al invento son unos agentes estabilizadores frente al calor, tales como los agentes estabilizadores de plomo ftalato de plomo dibásico, estearato de plomo dibásico, silicato de plomo, sulfato de plomo monobásico y tribásico, carbonato de plomo dibásico, fosfito de plomo dibásico), sales mixtas de metales (sales de bario y cadmio, sales de bario y zinc y sales de calcio y zinc de ácido 2-etil-hexil-carboxílico, ácido esteárico (¿seárico?), ácido ricinoleico y/o ácido láurico o respectivamente fenoles sustituidos, agentes estabilizadores orgánicos de estaño (mercapturos de mono- y dialquil-estaño), (tioglicolatos), carboxilatos de

dialquil-estaño (maleatos, lauratos, ésteres de estaño), agentes estabilizadores frente al calor secundarios (alquil-/aril-organofosfitos), compuestos epoxídicos de ácidos grasos insaturados y ésteres de ácidos grasos.

Aditivos preferidos para los agentes ignífugantes conformes al invento son unos agentes modificadores de la tenacidad a los golpes / agentes coadyuvantes de la elaboración tales como acrilatos, un terpolímero de acrilonitrilo, butadieno y estireno (ABS), un polietileno clorado (CPE), un terpolímero de etileno y propileno (EPT), un copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA), un terpolímero de metacrilato, butadieno y estireno (MBS).

Aditivos preferidos para los agentes ignífugantes conformes al invento son unos agentes de deslizamiento tales como amidas de ácidos grasos (monoamidas de ácidos grasos, bisamidas de ácidos grasos, amidas de ácido oleico, amidas de ácido erúxico, etilen-bis-amidas de ácido esteárico (EBSA), etilen-bis-amida de ácido oleico (EBSA)), mezclas de ácidos grasos y de ésteres de ácidos grasos de C_{16} - C_{18} (ácido graso de palme, ácido esteárico, ácido oleico), alcoholes de ácidos grasos (alcohol cetílico, alcohol estearílico), ceras (ceras de parafinas, ceras de polietilenos), estearatos de metales (estearato de calcio, estearato de zinc, estearato de magnesio, estearato de bario, estearato de aluminio, estearato de cadmio, estearato de plomo).

Aditivos preferidos para los agentes ignífugantes conformes al invento son unos agentes fotoprotectores tales como agentes absorbentes de rayos UV (hidroxibenzofenonas sustituidas con alquilo, p.ej. 2-hidroxi-4-alcoxi-benzofenonas, hidroxibenzotiazoles sustituidos con alquilo, p.ej. 2-hidroxi-3,5-dialquil-benzotriazoles), agentes extintores de UV (dietil-ditiocarbamato de níquel y zinc), 2,2'-tiobis-(4-t-octil-fenolato) de n-butilamina y níquel, níquel-éster monoétilico de ácido bis(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil)-fosfónico), agentes inhibidores de radicales tales como sebacato de (bis-(2,2',6,6'-tetrametil-4-piperidilo) (HALS)), agentes descomponedores de hidroperóxidos (ditiofosfatos).

Además se prefieren agentes contra el goteo, compatibilizadores, materiales de carga, sustancias reforzadoras, agentes para la formación de núcleos, agentes de nucleación, aditivos para la marcación con láser, agentes estabilizadores frente a la hidrólisis, agentes prolongadores de las cadenas, pigmentos cromáticos, plastificantes y agentes de plastificación.

Las mezclas conformes al invento se utilizan de manera preferida en masas de moldeo, que se pueden emplear ulteriormente para la producción de cuerpos moldeados poliméricos. Un procedimiento preferido para la producción de cuerpos moldeados poliméricos es el moldeo por inyección. El invento se ilustra por medio de los siguientes Ejemplos.

Ejemplo 1

636 g (6 moles) de hipofosfito de sodio monohidrato, disueltos en 860 g de agua, se dispusieron previamente en un reactor a presión (un autoclave de vidrio). A la presión normal se añadieron gota a gota en el transcurso de 2 h, a 65-80°C, desde diversas cargas previas, 432 g (6 moles) de ácido acrílico y 73,4 g de una solución al 7% de peróxido de hidrógeno (2,5% en moles referido al ácido acrílico). A continuación, a 80-105°C, a través de una válvula reductora de la presión ajustada a 3 bares, se introdujo etileno en el reactor hasta la saturación. Durante un período de tiempo de 6 h, mediando agitación constante (con una entrada de energía de 0,8 kW/m³), a una presión de etileno de 2,5-2,9 bares y a una temperatura de 80-105°C, se añadieron dosificadamente de manera uniforme 73,4 g de una solución al 7% de peróxido de hidrógeno (2,5% en moles referido al etileno).

Después de un período de tiempo de reacción posterior de 1 h, se descomprimió y la mezcla de reacción se neutralizó (a un pH de 7) con aproximadamente 660 g de una solución al 50% de hidróxido de sodio. A 90°C, en el transcurso de 1 h, se añadió una mezcla de 2.596 g (4,02 moles de aluminio) de una solución acuosa al 46% de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14 H_2O$ y de 15,0 g de H_2SO_4 al 98% (2,5% moles referido al contenido de P). A continuación, el material sólido obtenido se separó por filtración, se lavó con 2 l de agua caliente y se secó a 130°C en vacío. Rendimiento: 765 g (70% del teórico) de la sal de aluminio(III) del ácido 3-(etilhidroxi-fosfinil)-propiónico como una sal incolora; contenido de cloro: < 0,1 ppm.

Ejemplo 2

636 g (6 moles) de hipofosfito de sodio monohidrato, disueltos en 860 g de agua, se dispusieron previamente en un reactor a presión (un autoclave de vidrio). A la presión normal se añadieron gota a gota en el transcurso de 2 h, a 65-80°C, desde diversas cargas previas, 432 g (6 moles) de ácido acrílico y 428,4 g de una solución al 5% de peroxodisulfato de sodio (1,5% en moles referido al ácido acrílico). A continuación, a 80-105°C, a través de una válvula reductora de la presión ajustada a 3 bares, se introdujo etileno en el reactor hasta la saturación. Durante un período de tiempo de 6 h, mediando agitación constante (con una entrada de energía de 0,8 kW/m³), a una presión de etileno de 2,5-2,9 bares y a una temperatura de 80-105°C, se añadieron dosificadamente de manera uniforme 428,4 g de una solución al 5% de peroxodisulfato de sodio (1,5% en moles referido al etileno).

Después de un período de tiempo de reacción posterior de 1 h, la mezcla de reacción se neutralizó (a un pH de 7) con aproximadamente 330 g de una solución al 50% de hidróxido de sodio. A 80°C, en el transcurso de 2 h, se añadieron 4.184 g (7,8 moles de calcio) de una solución acuosa al 44% de $Ca(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$. A continuación, el material sólido obtenido se separó por filtración, se lavó con 2 l de agua caliente y se secó a 130°C en vacío. Rendimiento: 820 g (67%

ES 2 328 287 T3

de la teoría) de la sal de calcio(II) del ácido 3-(etilhidroxi-fosfinil)-propiónico como una sal incolora; contenido de cloro: < 0,1 ppm.

Ejemplo 3

636 g (6 moles) de hipofosfito de sodio monohidrato, disueltos en 860 g de agua, se dispusieron previamente en un reactor a presión (un autoclave de vidrio). Después de haber calentado la mezcla de reacción a 100°C, a través de una válvula reductora de la presión ajustada a 3 bares, se introdujo etileno en el reactor hasta la saturación. Durante un período de tiempo de 4 h, mediando agitación constante, a una presión de etileno de 2,5-2,9 bares y a una temperatura de 100-130°C, se añadieron dosificadamente de manera uniforme 428,4 g de una solución al 5% de peroxodisulfato de sodio (1,5% en moles referido al etileno). Después de haber descomprimido, se añadieron gota a gota a la presión normal, en el transcurso de 1 h y a 90-100°C, desde diversas cargas previas, 602 g (7 moles) de ácido metacrílico y 500 g de una solución al 5% de peroxodisulfato de sodio (1,5% en moles referido al ácido metacrílico).

Después de un período de tiempo de reacción posterior de 1 h, la mezcla de reacción se neutralizó (a un pH de 7) con aproximadamente 660 g de una solución al 50% de hidróxido de sodio. A 85°C, en el transcurso de 1,2 h, se añadió una mezcla de 2.596 g (4,02 moles de aluminio) de una solución acuosa al 46% de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ y 15,0 g de H_2SO_4 al 98% (2,5% en moles referido al contenido de P). A continuación, el material sólido obtenido se separó por filtración, se lavó con 2 l de agua caliente y se secó a 130°C en vacío. Rendimiento: 614 g (52% de la teoría) de la sal de aluminio(III) del ácido 3-(etilhidroxi-fosfinil)-2-metil-propiónico como una sal incolora; contenido de cloro: < 0,1 ppm.

Ejemplo 4

Análogamente al Ejemplo 3, 636 g (6 moles) de hipofosfito de sodio monohidrato, disueltos en 860 g de agua, se hicieron reaccionar en un reactor a presión (un autoclave de vidrio) con etileno en presencia de 428,4 g de una solución al 5% de peroxodisulfato de sodio (1,5% en moles referido al etileno). Después de haber descomprimido, se añadieron gota a gota a la presión normal, en el transcurso de 1 h, a 90-100°C, desde diversas cargas previas, 432 g (6 moles) de ácido acrílico y 428,4 g de una solución al 5% de peroxodisulfato de sodio (1,5% en moles referido al ácido acrílico).

Después de un período de tiempo de reacción posterior de 1 h, la mezcla de reacción se neutralizó (a un pH de 7) con aproximadamente 660 g de una solución al 50% de hidróxido de sodio. A 100°C, en el transcurso de 0,8 h, se añadió una mezcla de 4.363 g (4,02 moles de cerio) de una solución acuosa al 40% de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ y 15,0 g de H_2SO_4 al 98% (2,5% en moles referido al contenido de P). A continuación, el material sólido obtenido se separó por filtración, se lavó con 2 l de agua caliente y se secó a 130°C en vacío. Rendimiento: 1.006 g (65% de la teoría) de la sal de cerio(III) del ácido 3-(etilhidroxi-fosfinil)-propiónico como una sal incolora; contenido de cloro: < 0,1 ppm.

Ejemplo 5

636 g (6 moles) de hipofosfito de sodio monohidrato y 15 g de ácido sulfúrico concentrado, disueltos en 860 g de agua, se dispusieron previamente en un reactor a presión (un autoclave de vidrio). Después de haber calentado la mezcla de reacción a 120°C, a través de una válvula reductora de la presión ajustada a 3 bares, se introdujo propileno en el reactor hasta la saturación. Durante un período de tiempo de 2 h, mediando agitación constante (con una entrada de energía de 1,1 kW/m³), a una presión de propileno de 2,5-2,9 bares y a una temperatura de 120-140°C, se hicieron reaccionar 214 g de una solución al 5% de peroxodisulfato de sodio (1,5% en moles referido al propileno) con propileno. Luego se mezcló con 516,5 g (6 moles) del éster metílico de ácido acrílico en presencia de 428 g de una solución al 5% de peroxodisulfato de sodio (1,5% en moles referido al éster metílico de ácido acrílico), antes de añadir de nuevo propileno en presencia de 214 g de una solución al 5% de peroxodisulfato de sodio.

Después de un período de tiempo de reacción posterior de 1 h, la mezcla de reacción se neutralizó (a un pH de 7) con aproximadamente 330 g de una solución al 50% de hidróxido de sodio. A 90°C, en el transcurso de 1 h, se añadió una mezcla de 2.388 g (2,01 moles de aluminio) de una solución acuosa al 25% de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ y 15,0 g de H_2SO_4 al 98% (2,5% en moles referido al contenido de P). A continuación, el material sólido obtenido se separó por filtración, se lavó con 2 l de agua caliente y se secó a 130°C en vacío. Rendimiento: 824 g (68% de la teoría) de la sal de aluminio(III) del éster metílico de ácido 3-(propilhidroxi-fosfinil)-propiónico como una sal incolora; contenido de cloro: < 0,1 ppm.

Ejemplo 6

636 g (6 moles) de hipofosfito de sodio monohidrato, disueltos en 860 g de agua, se dispusieron previamente en un reactor a presión (un autoclave de vidrio). Después de haber calentado la mezcla de reacción a 100°C, a través de una válvula reductora de la presión, ajustada a 3 bares, se introdujo en el reactor etileno hasta la saturación. Durante un período de tiempo de 4 h, mediando agitación constante, a una presión de etileno de 2,5-2,9 bares y a una temperatura de 100-130°C, se añadió dosificadamente de manera uniforme una solución de 428,4 g de una solución al 5% de peroxodisulfato de sodio (1,5% en moles referido al etileno). Después de haber descomprimido, se añadieron gota a gota a la presión normal, en el transcurso de 1 h a 90-100°C, desde diversas cargas previas, 216 g (3 moles) de ácido acrílico y 214,2 g de una solución al 5% de peroxodisulfato de sodio (1,5% en moles referido al ácido acrílico).

ES 2 328 287 T3

Las dos etapas se repitieron a unas correspondientes temperaturas, siendo ajustada de nuevo una presión de etileno de 2,5-2,9 bares y siendo añadidos dosificadamente, a continuación, en el transcurso de 2 h, 214,2 g de una solución al 5% de peroxodisulfato de sodio. Después de esto, la mezcla de reacción se mezcló de nuevo con 216 g (3 moles) de ácido acrílico en presencia de 214,2 g de una solución al 5% de peroxodisulfato de sodio.

Después de un período de tiempo de reacción posterior de 1 h, la mezcla de reacción se neutralizó (a un pH de 7) con aproximadamente 660 g de una solución al 50% de hidróxido de sodio. A 95°C, en el transcurso de 2,5 h, se añadió una mezcla de 5.120 g (6 moles de zinc) de una solución acuosa al 40% de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ y 15,0 g de H_2SO_4 al 98% (2,5% en moles referido al contenido de P). A continuación, el material sólido obtenido se separó por filtración, se lavó con 2 l de agua caliente y se secó a 130°C en vacío. Rendimiento: 995 g (72% de la teoría) de la sal de zinc(II) del ácido 3-(etilhidroxi-fosfinil)-propiónico como una sal incolora; contenido de cloro: < 0,1 ppm.

Ejemplo 7

Análogamente al Ejemplo 6, se hicieron reaccionar 636 g (6 moles) de hipofosfito de sodio monohidrato con etileno y ácido acrílico. Después de un período de tiempo de reacción posterior de 1 h, la mezcla de reacción se neutralizó (a un pH de 7) con aproximadamente 660 g de una solución al 50% de hidróxido de sodio. A 75°C, en el transcurso de 2 h, se añadieron 3.218 g (6 moles de calcio) de una solución acuosa al 44% de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. A continuación, el material sólido obtenido se separó por filtración, se lavó con 2 l de agua caliente y se secó a 130°C en vacío. Rendimiento: 857 g (72% de la teoría) de la sal de calcio(II) del ácido 3-(etilhidroxi-fosfinil)-propiónico como una sal incolora; contenido de cloro: < 0,1 ppm.

Ejemplo 8

792 g de una solución acuosa al 50% de ácido hipofosforoso (6 moles) se mezclaron con 261 g (4,5 moles) de acetona y 588 g (3 moles) de ácido sulfúrico al 50%, y la mezcla de reacción se calentó bajo reflujo durante 8 h. Después de haber enfriado, la mezcla de reacción se neutralizó con una solución de hidróxido de sodio, mediando enfriamiento con hielo, y el disolvente se separó por destilación en vacío. El residuo se recogió con etanol y las sales insolubles se separaron por filtración. El disolvente del material filtrado se eliminó en vacío. Se obtuvieron 677 g (91% de la teoría) de 1-hidroxi-1-metil-etil-fosfinato.

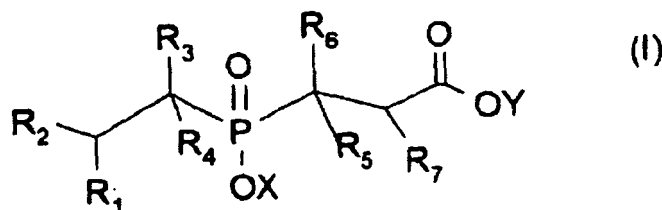
Ejemplo 9

744 g (6 moles) de 1-hidroxi-1-metil-etil-fosfinato, disueltos en 840 ml de agua, se dispusieron previamente, antes de añadir gota a gota, en el transcurso de 2,5 h, a 95-100°C, desde diversas cargas previas, 432 g (6 moles) de ácido acrílico y 428 g de una solución al 5% de peroxodisulfato de sodio (1,5 moles referido al ácido acrílico). A continuación, el agua se eliminó por destilación en vacío. La acetona se separó termolíticamente en vacío a 120-160°C y se recogió en una trampa frigorífica. El producto, que se encontraba en el colector de la parte inferior, se recogió en 800 ml de agua. En un reactor a presión, la mezcla de reacción se calentó a 115°C y luego, a través de una válvula reductora de la presión, ajustada a 3 bares, se introdujo etileno en el reactor hasta la saturación. Durante un período de tiempo de 5 h, mediando agitación constante, a una presión de etileno de 2,5-2,9 bares y a una temperatura de 100-115°C, se añadió dosificadamente de manera uniforme una solución de 428 g de una solución al 5% de peroxodisulfato de sodio (1,5% en moles referido al etileno). Después de un período de tiempo de reacción posterior de 1 h, la mezcla de reacción se neutralizó (a un pH de 7) con aproximadamente 660 g de una solución al 50% de hidróxido de sodio. A 85°C, en el transcurso de 1,2 h, se añadió una mezcla de 2.596 g (4,02 moles de aluminio) de una solución acuosa al 46% de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ y 15,0 g de H_2SO_4 al 98% (2,5% en moles referido al contenido de P). A continuación, el material sólido obtenido se separó por filtración, se lavó con 2 l de agua caliente y se secó a 130°C en vacío. Rendimiento: 819 g (75% de la teoría) de la sal de aluminio(III) del ácido 3-(etilhidroxi-fosfinil)-propiónico como una sal incolora; contenido de cloro: < 0,1 ppm.

REIVINDICACIONES

1. Mezclas de sales de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxilo y de otros componentes, **caracterizadas** porque ellas contienen

A) de 98 a 100% en peso de unas sales de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxilo de la fórmula (I)



en la que

X e Y son diferentes, significando X Ca, Al ó Zn e Y metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo, fenilo, 2-hidroxietilo, 2,3-dihidroxipropilo, 2-hidroxipropilo, 3-hidroxipropilo, 4-hidroxibutilo, 3-hidroxibutilo, 2-hidroxibutilo y/o 6-hidroxihexilo, alilo y/o glicerol;

o X e Y son diferentes y significan Mg, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Cu, Ni, Li, Na, K y/o H;

o X e Y son iguales o diferentes y significan entonces en cada caso Ca, Al ó Zn;

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ son iguales o diferentes y significan independientemente uno de otro H, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, terc.-butilo y/o fenilo y

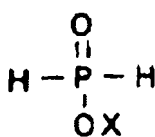
B) de 0 a 2% en peso de halógenos,

siendo siempre de 100% en peso la suma de los componentes.

2. Mezclas de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizadas** porque ellas contienen de 99,9995 a 100% en peso de unas sales de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con carboxilo de la fórmula (I) y de 0 a 0,0005% en peso de halógenos.

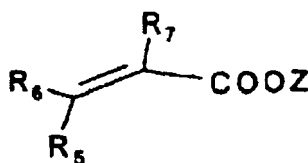
3. Mezclas de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizadas** porque en el caso de la sal de un ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con carboxilo se trata de la sal de aluminio(III) del ácido 3-(etilhidroxi-fosfinil)-propiónico, la sal de calcio(II) del ácido 3-(etilhidroxi-fosfinil)-propiónico, la sal de cerio(III) del ácido 3-(etilhidroxi-fosfinil)-propiónico, la sal de zinc(II) del ácido 3-(etilhidroxi-fosfinil)-propiónico, la sal de aluminio(III) del ácido 3-(etilhidroxi-fosfinil)-2-metil-propiónico, la sal de aluminio(III) del éster metílico de ácido 3-(propilhidroxi-fosfinil)-propiónico, la sal de aluminio(III) del ácido 3-(propilhidroxi-fosfinil)-propiónico, la sal de zinc(II) del ácido 3-(propilhidroxi-fosfinil)-propiónico, la sal de aluminio(III) del ácido 3-(etilhidroxi-fosfinil)-butírico, la sal de zinc(II) del ácido 3-(etilhidroxi-fosfinil)-butírico, la sal de aluminio(III) del ácido 3-(propilhidroxi-fosfinil)-butírico, la sal de aluminio(III) del ácido 3-(etilhidroxi-fosfinil)-pentanoico, la sal de aluminio(III) del ácido 3-(propilhidroxi-fosfinil)-2-metil-propiónico, la sal de aluminio(III) del ácido 3-(etilhidroxi-fosfinil)-2-metil-butírico, la sal de aluminio(III) del éster metílico de ácido 3-(etilhidroxi-fosfinil)-propiónico, la sal de aluminio(III) del éster 2-hidroxietílico de ácido 3-(etilhidroxi-fosfinil)-propiónico, la sal de zinc(II) del éster 2-hidroxietílico de ácido 3-(etilhidroxi-fosfinil)-propiónico, la sal de aluminio(III) del éster 2,3-dihidroxipropílico de ácido 3-(etilhidroxi-fosfinil)-propiónico y/o la sal de aluminio(III) del éster alílico de ácido 3-(etilhidroxi-fosfinil)-2-metil-propiónico.

4. Procedimiento para la preparación de unas mezclas de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque en una etapa 1 del procedimiento se hace reaccionar ácido hipofosforoso o una de sus sales (componente C) de la fórmula II



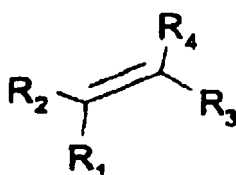
II

en la que X significa H, Na, K ó NH₄; en presencia de un agente iniciador por radicales, con un derivado de un ácido carboxílico insaturado en α, β (componente D) de la fórmula III



III

en la que R₅, R₆, R₇ tienen los mismos significados que en la fórmula I y Z significa H, alquilo de C₁-C₁₈ o arilo de C₆-C₁₈ o representa Y; y con una olefina (componente E) de la fórmula IV



IV

en la que R₁, R₂, R₃, R₄ tienen los mismos significados que en la fórmula I, y en una etapa 2 del procedimiento, el ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con carboxilo, que se ha obtenido de esta manera, y/o sus sales de metales alcalinos, se hace(n) reaccionar con unos compuestos metálicos de Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Zn, Ce, Bi, Sr y/o Mn para formar las sales de ácidos dialquil-fosfínicos de estos metales y/o el compuesto nitrogenado de acuerdo con la fórmula I.

5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado** porque X significa H y Z significa H, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo, hidroxietilo o hidroxipropilo.

6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4 ó 5, **caracterizado** porque en la etapa 1 del procedimiento, en un paso 1, el componente C se hace reaccionar, en presencia de un agente iniciador por radicales, con el componente E para formar un ácido alquil-fosfonoso, y en el paso 2 la solución de reacción resultante se esterifica con un alcohol, y los ésteres de ácido fosfonoso, que resultan en este caso, se separan por destilación, y luego, en un paso 3, en presencia de un agente iniciador por radicales o de un agente iniciador de carácter básico, se hace reaccionar con el componente D y a continuación de ello se lleva a cabo la etapa 2 del procedimiento.

7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado** porque en el paso 2 el ácido alquil-fosfonoso se esterifica directamente con un alcohol lineal o ramificado de la fórmula general M-OH, representando M un radical alquilo lineal o ramificado con 1 a 10 átomos de carbono.

8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado** porque en el caso del alcohol se trata de n-butanol, iso-butanol o etil-hexanol.

9. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 6 a 8, **caracterizado** porque en el caso del componente C se trata de la sal de amonio o sodio del ácido hipofosforoso.

10. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 4 a 9, **caracterizado** porque en el caso del agente iniciador se trata de un agente iniciador por radicales, aniónico, catiónico o fotoquímico.

11. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 4 a 10, **caracterizado** porque en el caso del agente iniciador se trata de compuestos que forman peróxidos y/o de compuestos peroxídicos, tales como 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-terc.-butilo y/o ácido peroxodisulfúrico y/o de compuestos azoicos tales como azodiisobutironitrilo, dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) y/o dihidrocloruro de 2,2'-azobis(N,N'-dimetilen-isobutiramidina).

12. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 4 a 11, **caracterizado** porque en el caso de los ácidos carboxílicos insaturados en α, β y de los derivados de los ácidos carboxílicos insaturados en α, β se trata de ácido acrílico, éster metílico de ácido acrílico, éster etílico de ácido acrílico, ácido metacrílico, éster hidroxietílico de

ES 2 328 287 T3

ácido acrílico, ácido crotónico, éster etílico de ácido crotónico, ácido tíglico (ácido trans 2,3-dimetil-acrílico), ácido (trans)-2-pentenoico, ácido furano-2-carboxílico y/o ácido tiofeno-2-carboxílico.

5 13. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 4 a 12, **caracterizado** porque en el caso de la olefina (componente E) se trata de etileno, propileno, o de unas mezclas arbitrarias de éstos, de 1-hexeno, 1-hepteno, y/o 1-octeno, o de alcohol alílico, alil-amina, alil-benceno, alil-anisol, estireno, α -metil-estireno, 4-metil-estireno y/o acetato de vinilo.

10 14. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 4 a 13, **caracterizado** porque la reacción del componente C con los componentes D y/o E se efectúa a una temperatura de 50 a 150°C.

15 15. Procedimiento para la preparación de unas mezclas de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque en la etapa 1 del procedimiento el componente C se hace reaccionar en un paso 1 con una cetona para formar un 1-hidroxi-1-dialquil-fosfinato, en un paso 2 este 1-hidroxi-1-dialquil-fosfinato se hace reaccionar, en presencia de un agente iniciador por radicales, con el componente D, luego, en un paso 3, se separa la cetona y en un paso 4 la mezcla de reacción resultante se hace reaccionar, en presencia de un agente iniciador por radicales, con el componente E, y a continuación se lleva a cabo la etapa 2 del procedimiento.

20 16. Procedimiento para la preparación de unas mezclas de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque en la etapa 1 del procedimiento, el componente C se hace reaccionar en un paso 1 con una cetona para formar un 1-hidroxi-1-dialquil-fosfinato, en un paso 2, este 1-hidroxi-1-dialquil-fosfinato se hace reaccionar con el componente E en presencia de un agente iniciador por radicales, luego, en un paso 3, se separa la cetona y, en un paso 4, la mezcla de reacción resultante se hace reaccionar, en presencia de un agente iniciador por radicales, con el componente D, y a continuación se lleva a cabo la etapa 2 del procedimiento.

25 17. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 4 a 16, **caracterizado** porque en el caso de los compuestos metálicos de la etapa 2 del procedimiento se trata de hidróxido de aluminio, sulfatos de aluminio, sulfato de zinc heptahidrato, cloruro de magnesio hexahidrato, y/o cloruro de calcio dihidrato.

30 18. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 4 a 17, **caracterizado** porque la reacción se efectúa en la etapa 2 del procedimiento a una temperatura de 20 a 150°C.

35 19. Utilización de unas mezclas de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3 como agente ignífugante, para la producción de agentes ignífugantes, en masas de moldeo ignífugas o en cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras ignífugados/as de polímeros.

40 20. Utilización de acuerdo con la reivindicación 19, **caracterizado** porque la masa de moldeo ignífuga o los cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras ignífugados/as de polímeros contienen de 1 a 50% en peso de las mezclas de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, de 1 a 99% en peso de un polímero o de unas mezclas de polímeros de este tipo, de 0 a 60% en peso de unos aditivos y de 0 a 60% en peso de un material de carga, siendo siempre de 100% en peso la suma de los componentes.

45

50

55

60

65