



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 308 094**

(51) Int. Cl.:

C07F 9/30 (2006.01)

C08K 5/5313 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **04028905 .0**

(96) Fecha de presentación : **07.12.2004**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1544205**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **22.06.2005**

(54) Título: **Procedimiento para la preparación de sales de ácidos dialquil-fosfínicos.**

(30) Prioridad: **19.12.2003 DE 103 59 815**

(73) Titular/es: **Clariant Produkte (Deutschland) GmbH**
Brüningstrasse 50
65929 Frankfurt am Main, DE

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.12.2008

(72) Inventor/es: **Bauer, Harald;**
Krause, Werner;
Sicken, Martin y
Weferling, Norbert

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.12.2008

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

ES 2 308 094 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de sales de ácidos dialquil-fosfínicos.

5 El invento se refiere a un procedimiento para la preparación de sales de ácidos dialquil-fosfínicos, así como a la utilización de las sales de ácidos dialquil-fosfínicos que se han preparado según este procedimiento.

Ciertas sales de ácidos orgánicos fosforados son conocidas como agentes ignífugantes. Ellas se pueden preparar de acuerdo con diferentes procedimientos.

10 Así, el documento de solicitud de patente europea EP-A.0.699.708 describe unas masas de moldeo de poliésteres ignífugadas, siendo los poliésteres aprestados para ser ignífugantes mediante la adición de sales de calcio o aluminio de ácidos fosfínicos o difosfínicos. Las sales antes citadas se obtienen por reacción del correspondiente ácido dialquil-fosfínico con hidróxido de calcio o aluminio.

15 El documento de solicitud de patente alemana DE 24.47.727 describe unas masas de moldeo de poliamidas difícilmente inflamables, que contienen una sal de un ácido fosfínico o de un ácido difosfínico.

20 No obstante, los procedimientos antes mencionados presentan la desventaja de que los apropiados compuestos orgánicos de fósforo se deben preparar primeramente de una manera complicada. Esto concierne en particular a los ácidos dialquil-fosfínicos, cuyas sales de aluminio proporcionan los mejores resultados en la aplicación como agentes ignífugantes, y para las cuales se han descrito asimismo algunas vías de síntesis.

25 Así el documento DE 21.00.779 A1 describe un procedimiento para la preparación de ésteres alquílicos de ácidos dialquil-fosfínicos mediante una reacción por adición de olefinas que tienen de 2 a 22 átomos de carbono, con los ésteres de ácidos alquil-fosfonos, que son sólo difícilmente accesibles. En el documento de solicitud de patente internacional WO 99/28327 se describe un procedimiento que, partiendo de sales de metales alcalinos de los ácidos hipofosforosos, conduce en dos etapas a las sales de ácidos fosfínicos. Este procedimiento posee la desventaja de que encuentran utilización unos disolventes orgánicos, preferiblemente ácido acético. éstos se tienen que reciclar de una manera costosa y permanecen como impurezas en el producto final, lo cual conduce a unos efectos secundarios indeseados en el caso de la incorporación prevista en materiales sintéticos. Por lo demás, la utilización de disolventes orgánicos en la primera etapa del procedimiento conduce a productos secundarios telómeros indeseados debido a la alta solubilidad de las olefinas que se han de hacer reaccionar.

35 El invento está basado, por lo tanto, en la misión de poner a disposición un procedimiento para la preparación de sales de los ácidos dialquil-fosfínicos, en el que se puedan preparar de una manera especialmente sencilla y rentable sales de ácidos dialquil-fosfínicos de determinados metales en una alta pureza. Se debe de evitar el empleo de disolventes orgánicos.

40 El problema planteado por esta misión se resuelve mediante un procedimiento del tipo citado al comienzo, caracterizado porque

- a) se hace reaccionar el ácido hipofosforoso y/o sus sales con olefinas en presencia de un agente iniciador por radicales para dar ácidos dialquil-fosfínicos y/o sus sales de metales alcalinos en un sistema de disolventes, y
- b) los ácidos dialquil-fosfínicos y/o sus sales de metales alcalinos, que se han obtenido de acuerdo con a), se hacen reaccionar con compuestos metálicos de Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr o Fe, para dar las sales de ácidos dialquil-fosfínicos de estos metales, contenido el sistema de disolventes de 95 a 100% en peso de agua y de 0 a 5% en peso de aditivos para el sistema de disolventes, y tratándose, en el caso de los aditivos para el sistema de disolventes, de ácidos inorgánicos, sales de carácter ácido, álcalis y/o electrólitos, y en el caso de los ácidos inorgánicos se trata de hidrácidos de elementos, oxoácidos, peroxoácidos y/o peroxydiácidos de los elementos de los grupos principales séptimo, sexto, quinto, cuarto y tercero del sistema periódico de los elementos químicos.

55 Preferiblemente, en el caso de las sales de carácter ácido se trata de bisulfato de sodio, bisulfito de sodio y/o bisulfito de potasio.

Preferiblemente, en el caso de la sal del ácido hipofosforoso se trata de una sal de un metal alcalino, en particular de la sal de sodio.

Preferiblemente, en el caso de las sales de ácidos dialquil-fosfínicos de la etapa a) del procedimiento se trata de sales de metales alcalinos, en particular de la sal de sodio.

65 Preferiblemente, el ácido hipofosforoso se prepara *in situ* a partir de sales del ácido hipofosforoso y de por lo menos un ácido inorgánico, siendo la relación del ácido aditivo al hipofosfato (sobre la base de equivalentes) de 0 por 1 a 2 por 1.

ES 2 308 094 T3

Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo en la etapa a) en presencia de un agente iniciador por radicales.

Preferiblemente, como agentes iniciadores por radicales se emplean compuestos que forman peróxidos y/o compuestos peroxydicos tales como peróxido de hidrógeno, persulfato de potasio, persulfato de sodio, persulfato de amonio y/o compuestos azoicos tales como dihidrocloruro de 2,2'-azo-bis(2-amidino-propano) y/o dihidrocloruro de 2,2'-azo-bis(N,N'-dimetilen-isobutiramidina).

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

Preferiblemente, 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.

Preferiblemente, como olefinas se emplean etileno, propileno, n-buteno y/o i-buteno o mezclas arbitrarias de éstos.

Preferiblemente, la relación de las olefinas al hipofosfito y/o al ácido hipofosforoso (sobre la base de moles) es de 0 por 1 a 3 por 1, de manera preferida de 0,5 por 1 a 2,5 por 1.

Preferiblemente, la reacción se efectúa en la etapa a) a una presión de la olefina empleada de 1 a 100 bares, de manera preferida de 2 a 50 bares.

Preferiblemente, la atmósfera en la etapa a) al realizar la reacción se compone de 50 a 99,9% en peso de componentes del sistema de disolventes y de una olefina, de manera preferida de 70 a 95% en peso.

Preferiblemente, la atmósfera contiene componentes gaseosos, que no participan en la reacción.

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

Preferiblemente, la reacción en la etapa a) del procedimiento se efectúa a una temperatura de 0 a 250°C, de manera preferida de 20 a 200°C y de manera especialmente preferida de 50 a 150°C.

Preferiblemente, la reacción en la etapa a) del procedimiento se efectúa en columnas de absorción, torres de atomización, columnas de burbujas, recipientes con mecanismo agitador y/o amasadoras.

Preferiblemente, como órganos mezcladores se emplean mezcladores de ancla, de paletas planas, de MIG (generador de impulsos de etapas múltiples), de hélice impulsora, de hélice impulsora, de turbina, de paletas cruzadas, discos dispersadores, agitadores (de gasificación) huecos, mezcladores de rotor y estator, mezcladores estáticos, boquillas de tipo Venturi y/o bombas mamut.

Preferiblemente, la solución de reacción en la etapa a) del procedimiento es sometida a una intensidad de mezcladura, que corresponde a un número de Reynolds en rotación de 1 a 1.000.000, de manera preferida de 100 a 100.000.

Preferiblemente, en la etapa a) del procedimiento se efectúa una intensa entremezcladura de la olefina, del agente iniciador por radicales, del sistema de disolventes y del ácido hipofosforoso y/o de sus sales mediante una aportación de energía de 0,083 a 10 kW/m³, de manera preferida de 0,33 - 1,65 kW/m³.

Preferiblemente, la reacción de los ácidos dialquil-fosfínico y/o de sus sales con metales y/o compuestos metálicos se lleva a cabo, de acuerdo con la etapa b) del procedimiento, para iones metálicos tetravalentes o metales con una etapa de oxidación tetravalente estable, en una relación molar del ácido dialquil-fosfínico o de una de sus sales al metal de 6 por 1 a 1 por 0,66.

Preferiblemente, la reacción de los ácidos dialquil-fosfínico y/o de sus sales con metales y/o compuestos metálicos se lleva a cabo, de acuerdo con la etapa b) del procedimiento, para iones metálicos trivalentes o metales con una etapa de oxidación trivalente estable, en una relación molar del ácido dialquil-fosfínico o de una de sus sales al metal de 4,5 por 1 a 1 por 0,66.

Preferiblemente, la reacción de los ácidos dialquil-fosfínico y/o de sus sales con metales y/o compuestos metálicos se lleva a cabo, de acuerdo con la etapa b) del procedimiento, para iones metálicos divalentes o metales con una etapa de oxidación divalente estable, en una relación molar del ácido dialquil-fosfínico o de una de sus sales al metal de 3 por 1 a 1 por 0,66.

Preferiblemente, la reacción de los ácidos dialquil-fosfínico y/o de sus sales con metales y/o compuestos metálicos se lleva a cabo, de acuerdo con la etapa b) del procedimiento, para iones metálicos monovalentes o metales que tienen una etapa de oxidación monovalente estable, en una relación molar del ácido dialquil-fosfínico o de una de sus sales al metal de 1,5 por 1 a 1 por 0,66.

ES 2 308 094 T3

Preferiblemente, en el caso de los compuestos metálicos de Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr ó Fe para la etapa b) del procedimiento se trata de metales, óxidos, hidróxidos, óxidos-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, oxicloruros, bromuros, yoduros, yoduros hidratos, derivados de ácidos carboxílicos y/o alcóxidos de metales.

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.

Preferiblemente, la reacción en la etapa b) del procedimiento se efectúa a una temperatura de 20 a 250°C, de manera preferida a una temperatura de 80 a 120°C.

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

Preferiblemente, la reacción en la etapa b) del procedimiento se efectúa durante un período de tiempo de reacción de los ácidos dialquil-fosfínicos y/o de sus sales de metales alcalinos con compuestos metálicos de Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr o Fe, para dar las sales con ácidos dialquil-fosfínicos de estos metales, de 1×10^{-7} a 1×10^2 h (horas).

Preferiblemente, la reacción, en la etapa b) del procedimiento, de ácidos dialquil-fosfínicos y/o de sus sales de metales alcalinos con compuestos metálicos de Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr o Fe, para dar las sales de ácidos dialquil-fosfínicos de estos metales, se efectúa con un contenido de materiales sólidos de las sales de ácidos dialquil-fosfínicos de estos metales de 0,1 a 70% en peso, de manera preferida de 5 a 40% en peso.

Preferiblemente, la reacción en la etapa b) del procedimiento se efectúa en un recipiente con mecanismo agitador, un mezclador y/o una amasadora.

Preferiblemente, la reacción en la etapa b) del procedimiento se efectúa con una aportación de energía de 0,083 a 1,65 kW/m³, de manera especialmente preferida de 0,33 - 1,65 kW/m³.

Preferiblemente, en una etapa a1) del procedimiento, las sales de ácidos dialquil-fosfínicos y/o sus sales de metales alcalinos, que se han obtenido de acuerdo con la etapa a) del procedimiento, se transforman en el respectivo otro grupo de compuestos, a fin de llegar a un producto uniforme y sólo entonces se lleva a cabo la etapa b) del procedimiento.

Preferiblemente, la sal de metal alcalino de ácido dialquil-fosfínico, que se ha obtenido en la etapa a) del procedimiento, se transforma, en una etapa a1) del procedimiento, en el ácido dialquil-fosfínico, y éste se hace reaccionar en la etapa b) del procedimiento con compuestos metálicos de Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr o Fe, para dar las sales de ácidos dialquil-fosfínicos de estos metales.

Preferiblemente, el ácido dialquil-fosfínico, que se ha obtenido en la etapa a) del procedimiento, se transforma, en una etapa a1) del procedimiento, en una sal de metal alcalino de ácido dialquil-fosfínico, y ésta se hace reaccionar, en la etapa b) del procedimiento, con compuestos metálicos de Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr o Fe, para dar las sales de ácidos dialquil-fosfínicos de estos metales.

Preferiblemente, las sales de ácidos dialquil-fosfínicos de los metales Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr o Fe, procedentes de la etapa b) del procedimiento, se separan por filtración y/o centrifugación desde la mezcla de reacción.

Preferiblemente, en la etapa b) del procedimiento, la sal de un ácido dialquil-fosfínico se separa con filtros de succión a presión, filtros de succión en vacío, filtros de succión con mecanismo agitador, filtros de bujías a presión, filtros de paletas planas axiales, filtros de paletas planas circulares, filtros de discos centrífugos, prensas de filtración de cámaras o de bastidores, prensas de filtración de cámaras automáticas, filtros de celdas y de tambor en vacío, filtros de celdas y de discos en vacío, filtros de celdas internas en vacío, filtros de celdas planas en vacío, filtros a presión rotatorios o filtros de banda en vacío.

Preferiblemente, la presión de filtración es de 0,5 Pa a 6 MPa.

Preferiblemente, la temperatura de filtración es de 0 a 400°C.

Preferiblemente, el rendimiento específico de filtración es de 10 a 200 kg*h⁻¹*m⁻².

Preferiblemente, la humedad residual de la torta del filtro es de 5 a 60%.

Preferiblemente, en la etapa b) del procedimiento, la sal de un ácido dialquil-fosfínico se separa con centrifugadoras de envoltura completa, tales como centrifugadoras de rebose, centrifugadoras de desprendimiento, centrifugadoras de cámaras, centrifugadoras de descarga con tornillo sinfín, centrifugadoras de platos, centrifugadoras de tubos, centri-

ES 2 308 094 T3

fugadoras con tamices tales como centrifugadoras colgantes y centrifugadoras de péndulo, centrifugadoras con tornillo sinfín y con tamizado, centrifugadoras de desprendimiento y con tamiz o centrifugadoras de empuje.

Preferiblemente, la relación de aceleración es de 300 a 15.000.

5 Preferiblemente, el rendimiento de caudal de paso de suspensiones es de 2 a 400 m³*h⁻¹.

Preferiblemente, el rendimiento de caudal de paso de materiales sólidos es de 5 a 80 t*h⁻¹.

10 Preferiblemente, la humedad residual de la torta es de 5 a 60%.

Preferiblemente, la sal de ácido dietil-fosfínico de los metales Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr o Fe, que se ha separado por filtración y/o centrifugación desde la mezcla de reacción después de la etapa b) del procedimiento, es secada.

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

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

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

Se divulga también un procedimiento para la preparación de sales de ácidos dialquil-fosfínicos, que está caracterizado porque

25 a) se hacen reaccionar el ácido hipofosforoso y/o sus sales con olefinas en presencia de un agente iniciador por radicales para dar ácidos dialquil-fosfínicos y/o sus sales de metales alcalinos en el seno de un sistema de disolventes, y en que

30 a1) los derivados de ácidos dialquil-fosfínicos, que se han obtenido de acuerdo con a) se transforman recíprocamente unos en otros.

Se divulga también un procedimiento para la preparación de sales de ácidos dialquil-fosfínicos, que está caracterizado porque

35 a) se hacen reaccionar el ácido hipofosforoso y/o sus sales con olefinas en presencia de un agente iniciador por radicales para dar ácidos dialquil-fosfínicos y/o sus sales de metales alcalinos en el seno de un sistema de disolventes.

40 Se divulga asimismo una solución de ácidos dialquil-fosfínicos y/o de sus sales de metales alcalinos, la cual contiene

45 de 10 a 100% en peso de ácidos dialquil-fosfínicos y/o de sus sales de metales alcalinos,

de 10 a 100% en peso de un sistema de disolventes,

ascendiendo la suma a 100% en peso.

50 Además, se divulga también la utilización de las sales de ácidos dialquil-fosfínicos, que se han preparado de acuerdo con el procedimiento conforme al invento, para la producción de agentes ignífugantes para polímeros termoplásticos, tales como un poliéster, un poliestireno o una poliamida, y para polímeros termoestables (duroplastos).

55 Se divulgán también masas de moldeo poliméricas ignífugadas, que contienen las sales de ácidos dialquil-fosfínicos de los metales Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr o Fe, que se han preparado conforme al invento.

Se prefiere una masa de moldeo polimérica ignífugada, que contiene

60 de 1 a 50% en peso de sales de ácidos dialquil-fosfínicos de los metales Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr o Fe, que se han preparado conforme al invento,

de 1 a 99% en peso de un polímero o de mezclas de polímeros,

65 de 0 a 60% en peso de aditivos, y

de 0 a 60% en peso de un material de carga.

ES 2 308 094 T3

Se prefiere especialmente una masa de moldeo polimérica ignifugada, que contiene

de 5 a 30% en peso de las sales de ácidos dialquil-fosfínicos de los metales Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr o Fe, que se han preparado conforme al invento,

5 de 5 a 90% en peso de un polímero o de mezclas de polímeros,

de 5 a 40% en peso de aditivos,

10 de 5 a 40% en peso de un material de carga.

Además, el invento se refiere a cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras de polímeros, que contienen las sales de ácidos dialquil-fosfínicos de los metales Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr o Fe, que se han preparado conforme al invento.

15 Se prefieren los cuerpos moldeados, las películas, los hilos y las fibras de polímeros, que contienen

de 1 a 50% de las sales de ácidos dialquil-fosfínicos de los metales Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr o Fe, que se han preparado conforme al invento,

20 de 1 a 99% en peso de un polímero o de mezclas de polímeros,

de 0 a 60% en peso de aditivos,

de 0 a 60% en peso de un material de carga.

25 Se prefieren especialmente los cuerpos moldeados, las películas, los hilos y las fibras de polímeros, que contienen de 5 a 30% de las sales de ácidos dialquil-fosfínicos de los metales Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr o Fe, que se han preparado conforme al invento,

30 de 5 a 90% en peso de un polímero o de mezclas de polímeros,

de 5 a 40% en peso de aditivos,

35 de 5 a 40% en peso de un material de carga.

Finalmente, el invento se refiere también a sales de ácidos dialquil-fosfínicos de los metales Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr o Fe, que están caracterizadas porque tienen

40 - una humedad residual de 0,01 a 10% en peso, de manera preferida de 0,05 a 1% en peso,

- un tamaño medio de partículas de 0,1 a 1.000 µm, de manera preferida de 10 a 100 µm,

45 - una densidad aparente de 80 a 800 g/l, de manera preferida de 200 a 700 g/l.

Se prefieren las sales de ácidos dialquil-fosfínicos de los metales Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr o Fe, que se han obtenido mediante un procedimiento para la preparación de tales sales de ácidos dialquil-fosfínicos, en el que

50 a) se hace reaccionar el ácido hipofosforoso y/o sus sales con olefinas en presencia de un agente iniciador por radicales para dar ácidos dialquil-fosfínicos y/o sus sales de metales alcalinos en el seno de un sistema de disolventes, y

55 b) los ácidos dialquil-fosfínicos y/o sus sales de metales alcalinos, que se han obtenido de acuerdo con a), se hacen reaccionar con compuestos metálicos de Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr o Fe, para dar las sales de ácidos dialquil-fosfínicos de estos metales.

60 Asimismo se prefieren los ácidos dialquil-fosfínicos y/o sus sales de metales alcalinos, que se han obtenido por reacción del ácido hipofosforoso y/o de sus sales con olefinas en presencia de un agente iniciador por radicales para dar ácidos dialquil-fosfínicos y/o sus sales de metales alcalinos en el seno de un sistema de disolventes.

Asimismo se prefieren los ácidos dialquil-fosfínicos y/o sus sales de metales alcalinos, que se han obtenido por reacción del ácido hipofosforoso y/o de sus sales con olefinas en presencia de un agente iniciador por radicales para dar ácidos dialquil-fosfínicos y/o sus sales de metales alcalinos en el seno de un sistema de disolventes, y por una transformación subsiguiente de los derivados de ácidos dialquil-fosfínicos obtenidos en el respectivamente otro grupo de compuestos, a fin de llegar a un producto uniforme.

ES 2 308 094 T3

Asimismo se prefieren las sales de ácidos dialquil-fosfínicos, que se han obtenido

- 5 a) por reacción del ácido hipofosforoso y/o de sus sales de metales alcalinos con olefinas en presencia de un agente iniciador por radicales para dar ácidos dialquil-fosfínicos y/o sus sales de metales alcalinos en el seno de un sistema de disolventes, y luego
- 10 a1) por transformación de los derivados de ácidos dialquil-fosfínicos, que se han obtenido de acuerdo con a), en el respectivamente otro grupo de compuestos, para llegar a un producto uniforme, y luego
- 15 b) por reacción de los derivados de ácidos dialquil-fosfínicos, que se han obtenido de acuerdo con a1), con compuestos metálicos de Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr o Fe, para dar las sales de ácidos dialquil-fosfínicos de estos metales.

Asimismo se prefieren las sales de ácidos dialquil-fosfínicos, que se han obtenido por transformación de una sal de metal alcalino de ácido dialquil-fosfínico, que se ha obtenido en la etapa a) del procedimiento, en el ácido dialquil-fosfínico, y por subsiguiente reacción de este ácido dialquil-fosfínico con compuestos metálicos de Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr o Fe, para dar las sales de ácidos dialquil-fosfínicos de estos metales.

Asimismo se prefieren las sales de ácidos dialquil-fosfínicos, que se habían obtenido por transformación de un ácido dialquil-fosfínico obtenido en la etapa a) del procedimiento en la sal de un metal alcalino de un ácido dialquil-fosfínico y por subsiguiente transformación de esta sal de metal alcalino de ácido dialquil-fosfínico con compuestos metálicos de Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr o Fe, para dar las sales de ácidos dialquil-fosfínicos de estos metales.

De manera sorprendente, se encontró que en el sistema de disolventes conforme al invento se pueden hacer reaccionar olefinas con una velocidad de reacción sorprendentemente buena, y se reprime grandemente la formación de productos telómeros, por lo tanto de los que han reaccionado por adición múltiples veces con olefinas.

Aditivos preferidos para el sistema de disolventes son ácidos inorgánicos tales como p.ej. los hidrácidos de elementos, los oxoácidos, los peroxyácidos y los peroxydiácidos de los elementos de los grupos principales séptimo, sexto, quinto, cuarto y tercero del sistema periódico de los elementos químicos.

Ácidos inorgánicos especialmente preferidos son ácido fluorhídrico, ácido clorhídrico, ácido perclórico, ácido sulfuroso, ácido sulfúrico, ácido peroxyomonosulfúrico (ácido de Caro), ácido peoxodisulfúrico, ácido nitroso, ácido nítrico, ácido fosforoso, ácido fosfórico, ácido pirofosfórico, un ácido polifosfórico, ácido peroxyomonofosfórico, ácido peroxydiferofósfrico, ácido carbónico, ácido silícico, ácido bórico y ácido peroxybórico.

Aditivos preferidos para el sistema de disolventes son unos álcalis.

40 Aditivos preferidos para el sistema de disolventes son unos electrólitos.

El ácido hipofosforoso se emplea de manera preferida como una solución acuosa y/o como un producto anhidro.

Cationes preferidos de las sales del ácido hipofosforoso son los de

45 Li, Na, K, NH₄, Tl, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Pb, Mn, Ni, Co, Fe, Cu, Al, Cr, Ce, uranilo, Sc, Zr, Hf, Th, Ta y Ti.

Preferiblemente, el ácido hipofosforoso libre se forma *in situ* a partir de un hipofosfito de un metal alcalino y de un ácido. Conforme al invento, la relación del ácido al hipofosfito (sobre la base de equivalentes del ácido) es de 0 por 50 1 a 2 por 1.

Un equivalente es en este caso la fracción del número de moles del ácido dividido por el número de protones ácidos.

55 De manera preferida, las olefinas llevan un grupo funcional.

Grupos funcionales preferidos son agrupaciones de ácido sulfónico, aldehído, ácido carboxílico, carbonilo, hidroxilo, tionilo, amino, monoalquil-amino, dialquil-amino, amino, amido y nitró.

60 Como olefina se emplea de manera preferida el etileno.

Fundamentalmente, como agentes iniciadores por radicales se adecuan todos los sistemas que generan radicales libres. La reacción por adición de la olefina se puede iniciar mediante un agente iniciador aniónico, un agente iniciador por radicales o por vía fotoquímica.

65 Son agentes iniciadores por radicales especialmente preferidos compuestos peroxydicos tales como ácido peroxyomonosulfúrico, persulfato de potasio (peroxomonosulfato de potasio), un Caroato(®), Oxone(®), ácido peroxydisulfú-

ES 2 308 094 T3

rico, 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, diperoxohidrato de peróxido de sodio, diperoxohidrato de peróxido de sodio, peróxido de sodio dihidrato, peróxido de sodio octahidrato, peróxido de litio, monoperoxohidrato de peróxido de litio trihidrato, peróxido de calcio, peróxido de estroncio, peróxido de bario, peróxido de magnesio, peróxido de zinc, hiperóxido de potasio, diperoxohidrato de peróxido de potasio, peroxyborato de sodio tetrahidrato, peroxyborato de sodio trihidrato, peroxyborato de sodio monohidrato, peroxyborato de sodio anhidro, peroxyhidrato de peroxyborato de potasio, peroxyborato de magnesio, peroxyborato de calcio, peroxyborato de bario, peroxyborato de estroncio, peroxyborato de potasio, ácido peroxymonofósfórico, ácido peroxydifósfórico, peroxydifosfato de potasio, peroxydifosfato de amonio, peroxydifosfato de potasio y amonio (sal doble), peroxyhidrato de carbonato de sodio, peroxyhidrato de urea, peróxido de oxalato de amonio, peroxyhidrato de peróxido de bario, peroxyhidrato de peróxido de bario, peróxidos de hidrógeno y calcio, peroxyhidrato de peróxido de calcio, diperoxofosfato de trifosfato de amonio hidrato, peroxyhidrato de fluoruro de potasio, triperoxohidrato de fluoruro de potasio, diperoxohidrato de fluoruro de potasio, diperoxohidrato de pirofosfato de sodio, diperoxohidrato de pirofosfato de sodio octahidrato, peroxyhidrato de acetato de potasio, peroxyhidrato de fosfato de sodio y peroxyhidrato de silicato de sodio.

Se prefieren en particular peróxido de hidrógeno, ácido perfórmico, ácido peracético, peróxido de benzoílo, peróxido de di-t-butilo, peróxido de dicumilo, peróxido de 2,4-dicloro-benzoílo, peróxido de decanoílo, peróxido de laurilo, 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, peroxydicarbonato de dicetilo, peroxyacetato de t-butilo, ácido t-butil-peroximaleico, peroxybenzoato de t-butilo y peróxido de acetil-ciclohexilsulfonilo.

Como agentes iniciadores por radicales se prefieren unos compuestos azoicos solubles en agua.

Además, se prefieren unos agentes iniciadores azoicos tales como 2-t-butil-azo-2-ciano-propano, azo-diisobutirato de dimetilo, azo-diisobutironitrilo, 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.

Se prefieren en particular unos agentes iniciadores azoicos tales como VAZO 52, VAZO 64 (AIBN), VAZO 67, VAZO 88, VAZO 44, VAZO 56, VAZO 68 de la entidad Dupont-Biesteritz, V-70 2,2'-azo-bis(4-metoxi-2,4-dimetil-valeronitrilo), V-65 2,2'-azo-bis(2,4-dimetil-valeronitrilo), V-601 2,2'-azo-bis(2-metil-propionato) de dimetilo, V-59 2,2'-azo-bis(2-metil-butironitrilo), V-40, VF-096 1,1'-azo-bis(ciclohexano-1-carbonitrilo), V-30 1-[(ciano-1-metil-etyl)azo]formamida, VAm-110 2,2'-azo-bis(N-butil-2-metil-propionamida), VAm-111 2,2'-azo-bis(N-ciclohexil-2-metil-propionamida), VA-041 dihidrocloruro de 2,2'-azo-bis[2-(5-metil-2-imidazolin-2-il)propano], VA-044 dihidrocloruro de 2,2'-azo-bis[2-(2-imidazolin-2-il)propano], VA-046B disulfato de 2,2'-azo-bis[2-(2-imidazolin-2-il)propano] dihidrato, V-50 hidrocloruro de 2,2'-azo-bis(2-amidino-propano), VA-057 2,2'-azo-bis[N-(2-carboxi-etyl)-2-metil-propionamidina] tetrahidrato, VA-058 dihidrocloruro de 2,2'-azo-bis[2-(3,4,5,6-tetrahidro-pirimidin-2-il)propano], VA-060 dihidrocloruro de 2,2'-azo-bis{2-[1-(2-hidroxi-etyl)-2-imidazolin-2-il]propano}, VA-061 2,2'-azo-bis[2-(2-imidazolin-2-il)propano], VA-080 2,2'-azo-bis{2-metil-N-[1,1-bis(hidroximetil)-2-hidroxi-etyl]propionamida}, VA-085 2,2'-azo-bis[2-metil-N-[2-(1-hidroxi-butil)]propionamida], VA-086 2,2'-azo-bis[2-metil-N-(2-hidroxi-etyl)-propionamida] de Wako Chemicals.

En el caso de los compuestos de aluminio se prefieren el aluminio metálico y 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, hidroxi-cloruro de aluminio, ALCHLOR®-AC de Hardman Australia, una solución básica de cloruro de aluminio, 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, Alkafllock®, tipos Ekocid® 60, tipos Sachtoklar®, tipos Ekofloc®, tipos Ekozet de Sachtleben, tipos Locron® y Parimal® de Clariant, bromuro de aluminio anhidro, yoduro de aluminio y yoduro de aluminio hexahidrato.

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

Se prefieren 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 sales de aluminio con aniones del cuarto grupo principal, tales como p.ej. carburo de aluminio, hexafluorosilicato de aluminio; asimismo sales 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 sales de aluminio de los oxoácidos del séptimo grupo principal tales como p.ej. clorato de aluminio.

Se prefieren 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 hexadecahidrato, sulfato de aluminio octadecahidrato, una solución de sulfato de aluminio de Ekachemicals, sulfato de aluminio líquido de Oker Chemie

ES 2 308 094 T3

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 ($\text{Al}_5\text{Mg}_{10}(\text{OH})_{31}(\text{SO}_4)_2 \times n\text{H}_2\text{O}$).

- 5 También se prefieren 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 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 ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \times n\text{H}_2\text{O}$), dihidroxi-carbonato de aluminio y sodio, $\text{NaAl}(\text{OH})_2\text{CO}_3$; y sales de aluminio de los oxoácidos del tercer grupo principal, tales como p.ej. borato de aluminio o también las sales de aluminio de los pseudohalogenuros tales como p.ej. tiocianato de aluminio.
- 10
- 15

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(hidroxi-aluminio), que poseen de manera preferida un contenido de aluminio de 9 a 40% en peso.

20 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 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.

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

30 Se prefieren sales de zinc de los oxoácidos del tercer grupo principal (borato de zinc, p.ej. Firebrake ZB, Firebrake 415, Firebrake 500); así como 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 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 sales de zinc de los oxoácidos del sexto grupo principal (sulfato de zinc, sulfato de zinc monohidrato, sulfato de zinc heptahidrato);

35 y sales de zinc de los oxoácidos del sexto grupo principal (hipohalogenitos, halogenitos, halogenatos, p.ej. yodato de zinc, perhalogenatos, p.ej. perclorato de zinc).

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

40 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 activo, p.ej. de Rheinchemie, zincita, calamina).

45 Se prefieren 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).

50 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 (formiato de zinc), del ácido acético (acetato 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 dihidrato tribásico), del ácido benzoico (benzoato), 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, acetil-acetonato de zinc hidrato, tanato de zinc, dimetil-ditiocarbamato de zinc y trifluorometano-sulfonato de zinc.

55

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

60 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), oxicloruro de titanio (IV), una solución en ácido clorhídrico de oxicloruro 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-etyl-hexil)-óxido de titanio(IV) ([®]Tilcom EHT, [®]Vertec EHT).

ES 2 308 094 T3

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)

5 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).

10 De manera preferida, la mezcla de productos, que se ha obtenido de acuerdo con la etapa a) del procedimiento, se hace reaccionar, sin ninguna purificación adicional, en la etapa b) del procedimiento, con los compuestos metálicos.

De manera preferida, la reacción en la etapa b) del procedimiento se realiza en el sistema de disolventes establecido por la etapa a).

15 De manera preferida, la reacción en la etapa b) del procedimiento se realiza en un sistema de disolventes establecido modificado. De manera preferida, el sistema de disolventes se modifica mediante una adición de componentes de carácter ácido, agentes solubilizantes, inhibidores de la formación de espumas, etc.

20 En una forma de realización adicional del procedimiento, la mezcla de productos, que se ha obtenido de acuerdo con la etapa a) del procedimiento, se somete a tratamiento.

En una forma de realización adicional del procedimiento, la mezcla de la mezcla de productos, que se ha obtenido de acuerdo con la etapa a) del procedimiento, se somete a tratamiento, y después de esto los ácidos dialquil-fosfínicos y/o sus sales de metales alcalinos, que se han obtenido de acuerdo con la etapa a) del procedimiento, se hacen reaccionar, en la etapa b) del procedimiento, con los compuestos metálicos.

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

30 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 realiza mediante eliminación del sistema de disolventes y de los componentes secundarios disueltos en éste, p.ej. mediante procedimientos de separación de sólido/líquido.

De manera preferida la mezcla de productos se trata separando productos secundarios insolubles, p.ej. mediante procedimientos de separación de sólido/líquido.

40 El objeto del presente invento comprende en particular también un procedimiento, en el que se hace reaccionar el hipofosfito de sodio con etileno en presencia de peroxodisulfato de sodio en agua para dar la sal de sodio del ácido dietil-fosfínico como producto principal, a continuación este producto se transforma con ácido sulfúrico en el ácido dietil-fosfínico y éste se hace reaccionar con hidróxido de aluminio para dar la sal de aluminio del ácido dietil-fosfínico.

45 Conforme al invento, una sal de un ácido dialquil-fosfínico, que se ha obtenido en la etapa a) del procedimiento, se transforma en el ácido dialquil-fosfínico, y éste se hace reaccionar con compuestos metálicos de Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr o Fe, para dar las sales de ácidos dialquil-fosfínicos de estos metales.

50 Conforme al invento, un ácido dialquil-fosfínico, que se ha obtenido en la etapa a) del procedimiento, se transforma en una sal de un ácido dialquil-fosfínico, y ésta se hace reaccionar con compuestos metálicos de Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr o Fe, para dar las sales de ácidos dialquil-fosfínicos de estos metales.

55 Conforme al invento, la sal de un ácido dialquil-fosfínico se separa, mediante procedimientos de separación de sólido/líquido conformes al invento, desde la mezcla de reacción procedente de la etapa b) del procedimiento. Unos procedimientos de separación de sólido/líquido conformes al invento son la sedimentación, el tratamiento en hidroclón, la filtración y/o la centrifugación.

Las sales de ácidos dialquil-fosfínicos de Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr o Fe conformes al invento son secadas.

60 Equipos para la desecación son un secador de cámaras, un secador de canales, un secador de bandas (velocidad del aire 2 - 3 m/s), un secador de platos (temperatura de 20 a 400°C), un secador de tambor (temperatura del gas caliente 100 - 250°C), un secador de paletas (temperatura 50 - 300°C), un secador de corrientes circulantes (velocidad del aire 10 - 60 m/s, temperatura del aire de salida 50 - 300°C), el secador de lecho fluidizado (velocidad del aire 0,2 - 0,5 m/s, temperatura del aire de salida 50 - 300°C), un secador de cilindros, un secador tubular (temperatura de 20 a 200°C), un secador de paletas alabes, armarios estufas de desecación en vacío (temperatura de 20 a 300°C, presión 0,001 - 0,016 MPa), secadores de cilindros en vacío (temperatura de 20 a 300°C, presión 0,004 - 0,014 MPa), secadores de paletas

ES 2 308 094 T3

alabes en vacío (temperatura de 20 a 300°C, presión 0,003 - 0,02 MPa), secadores cónicos en vacío (temperatura de 20 a 300°C, presión 0,003 - 0,02 MPa).

5 Las sales de ácidos dialquil-fosfínicos, que han sido secadas conforme al invento, tienen una humedad residual de 0,01 a 10% en peso, de manera preferida de 0,1 a 1% en peso.

Se prefiere el tamaño de partículas de las sales de ácidos dialquil-fosfínicos conformes al invento de 0,1 a 1.000 µm, y se prefiere especialmente el de 10 a 100 µm.

10 La densidad aparente preferida de las sales de ácidos dialquil-fosfínicos conformes al invento es de 80 a 800 g/l, de manera preferida de 200 a 700 g/l.

La divulgación se refiere también a la utilización de las sales de ácidos dialquil-fosfínicos de los metales, que se han preparado de acuerdo con el procedimiento conforme al invento, para la producción de agentes ignifugantes.

15 En particular, la divulgación se refiere a la utilización de las sales de ácidos dialquil-fosfínicos de Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr o Fe, que se han preparado conforme al invento, para la producción de agentes ignifugantes para polímeros termoplásticos tales como un poliéster, un poliestireno o una poliamida y para polímeros termoestables. Los poliésteres adecuados se derivan de ácidos dicarboxílicos y dialcoholes y/o de ácidos hidroxi-carboxílicos o de 20 las correspondientes lactonas, tales como un poli(tereftalato de etileno), un poli(tereftalato de butileno) (Celanex 2500, Celanex 2002, de la entidad Celanese; Ultradur, de la entidad BASF), un poli(tereftalato de 1,4-dimetilolciclohexano) poli(hidroxibenzoatos), así como poli(éter-ésteres) de bloques, que se derivan de poliéteres con grupos extremos hidroxilo; además poliésteres modificados con policarbonatos o con un MBS.

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

En el caso de los poliestirenos adecuados se trata preferiblemente de copolímeros de estireno o alfa-metil-estireno con dienos o derivados acrílicos, tales como p.ej. los de estireno y butadieno, de estireno y acrilonitrilo, de estireno y metacrilato de alquilo, de estireno, butadieno y acrilato o respectivamente metacrilato de alquilo, de estireno y anhídrido de ácido maleico, de estireno, acrilonitrilo y acrilato de metilo; mezclas con alta tenacidad al impacto a base de copolímeros de estireno y de otro polímero distinto, tal como p.ej. de un poliacrilato, de un polímero diénico o de un terpolímero de etileno, propileno y un dieno; así como polímeros de bloques del estireno, tales como p.ej. los de estireno - butadieno - estireno, de estireno - isopreno - estireno, de estireno - etileno/butileno - estireno o de estireno - etileno/propileno - estireno.

30 35 En el caso de los poliestirenos adecuados se trata preferiblemente de polímeros por injerto de estireno o alfa-metil-estireno, tales 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 40 45 como sus mezclas, tales como las que son conocidas p.ej. como los denominados polímeros de ABS, MBS, ASA o AES.

Las poliamidas y copoliamidas adecuadas se derivan de diaminas y de ácidos dicarboxílicos y/o de ácidos amino-carboxílicos o de las correspondientes lactamas, tales como una poliamida 4, una poliamida 6 (Akulon K122, de DSM; 50 Zytel 7301, de la entidad DuPont; Durethan B 29, de la entidad Bayer), una poliamida 6/6 (Zytel 101, de la entidad DuPont; Durethan A30, Durethan AKV, Durethan AM, de la entidad Bayer; Ultramid A3, de la entidad BASF) 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, una poliamida 11, una poliamida 12 (Grillamid L20, de la entidad Ems Chemie), poliamidas aromáticas que parten de m-xileno, una diamina y ácido adípico; poliamidas, preparadas a partir de hexametilen-diamina y de los ácidos iso- y/o tereftálicos y eventualmente de un elastómero como agente modificador, p.ej. una poli(2,4,4-trimetil-hexametilen-tereftalamida) o una poli(m-fenilen-isoftalamida); copolímeros de bloques de las poliamidas precedentemente citadas con poliolefinas, copolímeros de olefinas, ionómeros o elastómeros combinados químicamente o injertados; o con poliéteres, tales como p.ej. un poli(etilen-glicol), un poli(propilen-glicol) o un poli(tetrametilen-glicol); además, poliamidas o copoliamidas modificadas con un EPDM o un ABS; así como poliamidas condensadas durante la elaboración (“sistemas de poliamidas para RIM”).

60 65 Las sales de ácidos dialquil-fosfínicos divulgadas se utilizan preferiblemente en materiales compuestos, que se utilizan ulteriormente para producir cuerpos moldeados poliméricos. El procedimiento preferido para la producción de cuerpos moldeados poliméricos es el moldeo por inyección.

El invento es explicado más detalladamente mediante los siguientes Ejemplos.

ES 2 308 094 T3

Ejemplo 1

Sal de aluminio del ácido dietil-fosfínico

5 1.500 g (14 moles) de hipofosfito de sodio monohidrato y 35 g de ácido sulfúrico concentrado se disolvieron en 7,5 kg de agua y se dispusieron previamente en un reactor a presión de envoltura doble de acero esmaltado con una capacidad de 16 l. Después de haber calentado la mezcla de reacción a 100°C, a través de una válvula reductora de la presión, ajustada a 6 bares, se introdujo en el reactor etileno hasta la saturación. Durante un período de tiempo de 6 h, mediando agitación constante, a una presión de etileno de 6 bares y a una temperatura de 100-110°C, se añadió dosificadamente de manera uniforme una solución de 80 g (5% en moles) de peróxido de hidrógeno (al 33% en peso) en 300 g de agua. Después de un período de tiempo de reacción posterior de 1 h, de una descompresión del reactor y de un enfriamiento a aproximadamente 90°C, en el transcurso de 60 min se añadieron 746 g (4,67 moles de aluminio) de acetato de aluminio en 2.254 g de agua. 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.

15

Rendimiento: 1.721 g (93,5% del valor teórico).

31P-RMN:	sal de Al del ácido dietil-fosfínico:	97% en moles
20	sal de Al del ácido butil-etil-fosfínico	2,5% en moles
	sal de Al del ácido etil-fosfónico	0,5% en moles

25

Ejemplo 2

Sal de aluminio del ácido dietil-fosfínico

30 1.500 g (14 moles) de hipofosfito de sodio monohidrato se disolvieron en 7,5 kg de agua y se dispusieron previamente en un reactor a presión de envoltura doble de acero esmaltado con una capacidad de 16 l. Después de haber calentado la mezcla de reacción a 100°C, a través de una válvula reductora de la presión, ajustada a 6 bares, se introdujo en el reactor etileno hasta la saturación. Durante un período de tiempo de 6 h, mediando agitación constante, a una presión de etileno de 6 bares y a una temperatura de 100-110°C, se añadió dosificadamente de manera uniforme una solución de 17 g (0,5% en moles) de peroxodisulfato de sodio en 300 g de agua. Después de un período de tiempo de reacción posterior de 1 h, de una descompresión del reactor y de un enfriamiento a aproximadamente 90°C, en el transcurso de 60 min se añadieron 3.000 g (4,67 moles de aluminio) de una solución acuosa al 46% de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$. 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.

40

Rendimiento: 1.730 g (95% del valor teórico).

31P-RMN:	sal de Al del ácido dietil-fosfínico:	98,6% en moles
45	sal de Al del ácido butil-etil-fosfínico	0,9% en moles
	sal de Al del ácido etil-fosfónico	0,5% en moles

50

Ejemplo 3

Sal de aluminio del ácido dietil-fosfínico

55 1.500 g (14 moles) de hipofosfito de sodio monohidrato se disolvieron en 7,5 kg de agua y se dispusieron previamente en un reactor a presión de envoltura doble de acero esmaltado con una capacidad de 16 l. Después de haber calentado la mezcla de reacción a 100°C, a través de una válvula reductora de la presión ajustada a 20 bares se introdujo en el reactor etileno hasta la saturación. Durante un período de tiempo de 6 h, mediando agitación constante, a una presión de etileno de 20 bares y a una temperatura de 100-110°C, se añadió dosificadamente de manera uniforme una solución de 32 g (1% en moles) de peroxodisulfato de amonio en 300 g de agua. Después de un período de tiempo de reacción posterior de 1 h, de una descompresión del reactor y de un enfriamiento a aproximadamente 90°C, en el transcurso de 60 min se añadieron 3.000 g (4,67 moles de aluminio) de una solución acuosa al 46% de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$. 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.

65

ES 2 308 094 T3

Rendimiento: 1.750 g (95,1% del valor teórico).

5 ³¹P-RMN: sal de Al del ácido dietil-fosfínico: 93,9% en moles

sal de Al del ácido butil-etil-fosfínico 5,5% en moles

sal de Al del ácido etil-fosfónico 0,6% en moles

10 Ejemplo 4

Sal de aluminio del ácido dietil-fosfínico

15 1.500 g (14 moles) de hipofosfito de sodio monohidrato se disolvieron en 7,5 kg de agua y se dispusieron previamente en un reactor a presión de envoltura doble de acero esmaltado con una capacidad de 16 l. Después de haber calentado la mezcla de reacción a 100°C, a través de una válvula reductora de la presión, ajustada a 6 bares, se introdujo en el reactor etileno hasta la saturación. Durante un período de tiempo de 6 h, mediando agitación constante, a una presión de etileno de 6 bares y a una temperatura de 100-110°C, se añadió dosificadamente de manera uniforme una solución de 19 g (0,5% en moles) de hidrocloruro de 2,2'-azo-bis(2-amidino-propano) (de Wako Pure Chemical Industries, Ltd., tipo V50 al 98,8%) en 300 g de agua. Después de un período de tiempo de reacción posterior de 1 h, de una descompresión del reactor y de un enfriamiento a aproximadamente 90°C, en el transcurso de 60 min se añadieron 650 g (4,67 moles de aluminio) de cloruro de aluminio hexahidrato en 2.350 g de agua. 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.

25 Rendimiento: 1.740 g (94,5% del valor teórico).

30 ³¹P-RMN: sal de Al del ácido dietil-fosfínico: 97,7% en moles

sal de Al del ácido butil-etil-fosfínico 1,6% en moles

sal de Al del ácido etil-fosfónico 0,7% en moles

35 Ejemplo 5

Sal de aluminio del ácido dietil-fosfínico

40 1.500 g (14 moles) de hipofosfito de sodio monohidrato y 14 g de ácido sulfúrico concentrado se disolvieron en 7,5 kg de agua y se dispusieron previamente en un reactor a presión de envoltura doble de acero esmaltado con una capacidad de 16 l. Después de haber calentado la mezcla de reacción a 100°C, a través de una válvula reductora de la presión, ajustada a 6 bares, se introdujo en el reactor etileno hasta la saturación. Durante un período de tiempo de 6 h, mediando agitación constante, a una presión de etileno de 6 bares y a una temperatura de 100-110°C, se añadió dosificadamente de manera uniforme una solución de 22 g (1% en moles) de percarbonato de sodio en 300 g de agua. 45 Después de un período de tiempo de reacción posterior de 1 h, de una descompresión del reactor y de un enfriamiento a aproximadamente 90°C, en el transcurso de 60 min se añadieron 3.000 g (4,67 moles de aluminio) de una solución acuosa al 46% de Al₂(SO₄)₃·14 H₂O. 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.

50 Rendimiento: 1.706 g (92,7% del valor teórico).

55 ³¹P-RMN: sal de Al del ácido dietil-fosfínico: 98,7% en moles

sal de Al del ácido butil-etil-fosfínico 0,8% en moles

sal de Al del ácido etil-fosfónico 0,5% en moles

60 Ejemplo 6

Sal de aluminio del ácido dietil-fosfínico

65 1.500 g (14 moles) de hipofosfito de sodio monohidrato se disolvieron en 7,5 kg de agua y se dispusieron previamente en un reactor a presión de envoltura doble de acero esmaltado con una capacidad de 16 l. Después de haber calentado la mezcla de reacción a 100°C, a través de una válvula reductora de la presión, ajustada a 6 bares, se introdujo en el reactor etileno hasta la saturación. Durante un período de tiempo de 6 h, mediando agitación constante, a una presión de etileno de 6 bares y a una temperatura de 100-110°C, se añadió dosificadamente de manera uniforme

ES 2 308 094 T3

una solución de 22 g (1% en moles) de percarbonato de sodio y 16 g de tetraacetil-etilen-diamina en 300 g de agua. Despues de un período de tiempo de reacción posterior de 1 h, de una descompresión del reactor y de un enfriamiento a aproximadamente 90°C, en el transcurso de 60 min se añadieron 3.000 g (4,67 moles de aluminio) de una solución acuosa al 46% de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$. A continuación, el material sólido obtenido se separó por filtración, se lavó con 5 2 l de agua caliente y se secó a 130°C en vacío.

Rendimiento: 1.720 g (93,4% del valor teórico).

10	^{31}P -RMN:	sal de Al del ácido dietil-fosfínico:	97,6% en moles
		sal de Al del ácido butil-etyl-fosfínico	1,8% en moles
15		sal de Al del ácido etil-fosfínico	0,6% en moles

Ejemplo 7

Sal de aluminio del ácido dietil-fosfínico

20 1.500 g (14 moles) de hipofosfito de sodio monohidrato se disolvieron en 7,5 kg de agua y se dispusieron previamente en un reactor a presión de envoltura doble de acero esmaltado con una capacidad de 16 l. Despues de haber calentado la mezcla de reacción a 100°C, a través de una válvula reductora de la presión, ajustada a 6 bares, se introdujo en el reactor etileno hasta la saturación. Durante un período de tiempo de 6 h, mediando agitación constante, a una presión de etileno de 6 bares y a una temperatura de 100-110°C, se añadió dosificadamente de manera uniforme 25 una solución de 49 g (1% en moles) de peróxido de dibenzoilo (al 70% en peso en agua) en 300 g de agua. Despues de un período de tiempo de reacción posterior de 1 h, de una descompresión del reactor y de un enfriamiento a aproximadamente 90°C, en el transcurso de 60 min se añadieron 1.725 g (4,67 moles de aluminio) de nitrato de aluminio nonahidrato disueltos en 1.275 g de agua. A continuación, el material sólido obtenido se separó por filtración, se lavó con 30 2 l de agua caliente y se secó a 130°C en vacío.

Rendimiento: 1.697 g (92,2% del valor teórico).

35	^{31}P -RMN:	sal de Al del ácido dietil-fosfínico:	96,5% en moles
		sal de Al del ácido butil-etyl-fosfínico	2,7% en moles
40		sal de Al del ácido etil-fosfínico	0,8% en moles

Ejemplo 8

Sal de aluminio del ácido dietil-fosfínico

45 1,5 kg (14 moles) de hipofosfito de sodio monohidrato se disolvieron en 7,5 kg de agua y se dispusieron previamente en un reactor a presión de envoltura doble de acero esmaltado con una capacidad de 16 l. Despues de haber calentado la mezcla de reacción a 100°C, a través de una válvula reductora de la presión, ajustada a 6 bares, se introdujo en el reactor etileno hasta la saturación. Durante un período de tiempo de 6 h, mediando agitación constante, a una presión de etileno de 6 bares y a una temperatura de 100-110°C, se añadió dosificadamente de manera uniforme 50 una solución de 33 g (1% en moles) de peroxodisulfato de sodio en 300 g de agua. Despues de un período de tiempo de reacción posterior de 1 h, de una descompresión del reactor y de un enfriamiento a aproximadamente 90°C, en el transcurso de 30 min se añadieron dosificadamente 700 g de ácido sulfúrico concentrado. A continuación, se añadieron 364 g (4,67 moles) de hidróxido de aluminio y se calentó en el reactor cerrado durante 8 h a 150°C. Despues de haber enfriado a 55 la temperatura del entorno, 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: 1.675 g (92% del valor teórico).

60	^{31}P -RMN:	sal de Al del ácido dietil-fosfínico:	98,7% en moles
		sal de Al del ácido butil-etyl-fosfínico	0,8% en moles
65		sal de Al del ácido etil-fosfínico	0,5% en moles

ES 2 308 094 T3

Ejemplo 9

(De comparación)

5 Sal de aluminio del ácido dietil-fosfínico

2,2 kg (14 moles) de hipofosfito de sodio 1-hidrato se disolvieron en 8 kg (7,62 l) de ácido acético y se dispusieron previamente en un reactor a presión de envoltura doble de acero esmaltado con una capacidad de 16 l. Después de haber calentado la mezcla de reacción a 85°C, a través de una válvula reductora de la presión, ajustada a 5 bares, 10 se introdujo en el reactor etileno hasta la saturación. La reacción se inició mediando agitación constante por adición dosificada de una solución de 56 g (1% en moles) de dihidrocloruro de 2,2'-azo-bis(2-amidino-propano) en 250 ml de agua y se controló a través de la velocidad de dosificación del agente iniciador por radicales de tal manera que la temperatura de reacción en el reactor, con una temperatura de la envoltura de 80°C, mediando aportación constante de etileno, a una presión media de aproximadamente 5 bares, no subió por encima de 95°C. El período de tiempo 15 de dosificación fue en total de 3 horas. Después de esto se hizo reaccionar todavía durante 3 h a 85°C. El reactor se descomprimió y se enfrió a la temperatura ambiente. La cantidad pesada final total fue de 11,7 kg. Esto corresponde a una absorción de etileno de 1,2 kg (100% del valor teórico).

20 800 g de la mezcla obtenida, predominantemente a base de la sal de Na del ácido dietil-fosfínico, se disolvieron en 2.500 ml de ácido acético y a continuación se añadieron 38 g (0,48 moles) de hidróxido de aluminio. Luego se calentó a reflujo durante aproximadamente 4 horas, se enfrió y se separó por filtración. El material sólido obtenido se lavó primeramente con 1 litro de ácido acético glacial, luego con 1 litro de agua destilada y finalmente con 500 ml de acetona, y luego se secó a 130°C en vacío.

25 Rendimiento: 183 g (92% del valor teórico).

Análisis de RMN: sal de Al del ácido dietil-fosfínico: 87,2% en moles
30 sal de Al del ácido etil-butil-fosfínico 11,9% en moles
sal de Al del ácido etil-fosfónico 0,9% en moles

35 Ejemplo 10

(De comparación)

Sal de aluminio del ácido dietil-fosfínico

40 Una mezcla de 2,64 kg (20 moles) de una solución acuosa al 50% de ácido hipofosforoso y 7 kg de ácido acético se dispuso previamente en un reactor a presión de envoltura doble de acero esmaltado con una capacidad de 16 l. Después de haber calentado la mezcla de reacción a 100°C, a través de una válvula reductora de la presión, ajustada a 5 bares, se introdujo en el reactor etileno hasta la saturación. Durante un período de tiempo de 6 h, mediando agitación constante, a una presión de etileno de 5 bares y a una temperatura de 100-105°C, se añadió dosificadamente de manera uniforme una solución de 56 g de dihidrocloruro de 2,2'-azo-bis(N,N'-dimetilen-isobutiramidina) en 500 g de ácido acético. Despues de un período de tiempo de reacción posterior de 1 h, de una descompresión del reactor y de un enfriamiento a la temperatura ambiente, la solución obtenida se liberó amplísimamente del disolvente, ácido acético, en un evaporador rotatorio y a continuación se mezcló con 10 l de agua. En el transcurso de una hora se añadieron 4.500 g (3,5 moles) de una solución acuosa al 46% de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$. A continuación, el material sólido obtenido 50 se separó por filtración, se lavó consecutivamente 2 veces, cada vez con 2 l de agua y se secó a 130°C en vacío.

Rendimiento: 2.520 g (82% del valor teórico).

55 RMN: sal de Al del ácido dietil-fosfínico: 90,8% en moles
sal de Al del ácido butil-etyl-fosfínico 8,4% en moles
60 sal de Al del ácido etil-fosfónico 0,8% en moles

Ejemplo 11

65 Los productos preparados de acuerdo con los Ejemplos 1 y 2 y los Ejemplos de comparación 3 y 4 se mezclaron en la relación de masas de 1:4 con un poli(tereftalato de butileno) (PBT-GV; tipo [®]Celanex 2300 GV1/30; de la entidad Celanese, EE.UU.) y se incorporaron en una extrusora de doble husillo (del tipo Leistritz LSM 30/34) a

ES 2 308 094 T3

unas temperaturas de 230-260°C. El cordón polimérico homogeneizado se retiró, se enfrió en un baño de agua y a continuación se granuló.

Para la evaluación de la degradación establecida del polímero, se determinó la viscosidad en solución (índice de VS) de los granulados de poliéster obtenidos en comparación con el poliéster puro. Se obtuvieron los siguientes resultados:

Aditivo contenido	Pureza* [%]	Índice de viscosidad
Producto según el Ejemplo 2	98,6	1.023
Producto según el Ejemplo 8	98,7	1.034
Producto según el Ejemplo 9 (de comparación)	87,2	719
Producto según el Ejemplo 10 (de comparación)	90,8	1.072
ningún aditivo	-	1.072

* referido al componente principal

La Tabla pone de manifiesto las ventajas de los productos preparados conforme al invento. Después de su incorporación en la matriz polimérica, las sales de ácidos fosfínicos uniformes y exentas de acetato, conformes al invento, proporcionan unas viscosidades en solución sólo ligeramente reducidas, lo que permite sacar la conclusión de una masa molecular prácticamente inalterada. Por el contrario, en el caso de los productos preparados de acuerdo con el documento PCT/EP 98/07350 se pone de manifiesto una manifiesta degradación del polímero (unos índices de viscosidad grandemente disminuidos).

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de sales de ácidos dialquil-fosfínicos, **caracterizado** porque
- 5 a) se hacen reaccionar el ácido hipofosforoso y/o sus sales con olefinas en presencia de un agente iniciador por radicales para dar ácidos dialquil-fosfínicos y/o sus sales de metales alcalinos en un sistema de disolventes, y
- 10 b) los ácidos dialquil-fosfínicos y/o sus sales de metales alcalinos, que se han obtenido de acuerdo con a), se hacen reaccionar con compuestos metálicos de Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr o Fe, para dar las sales de ácidos dialquil-fosfínicos de estos metales, conteniendo el sistema de disolventes de 95 a 100% en peso de agua y de 0 a 5% en peso de aditivos para el sistema de disolventes, y tratándose, en el caso de los aditivos para el sistema de disolventes, de ácidos inorgánicos, sales de carácter ácido, álcalis y/o electrólitos, y en el caso de los ácidos inorgánicos, de hidrácidos de elementos, oxoácidos, peroxyácidos y/o peroxydiácidos de los elementos de los grupos principales séptimo, sexto, quinto, cuarto y tercero.
- 20 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque en el caso de las sales de carácter ácido se trata de bisulfato de sodio, bisulfito de sodio y/o bisulfito de potasio.
- 25 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque el ácido hipofosforoso se prepara *in situ* a partir de sales del ácido hipofosforoso y de por lo menos un ácido inorgánico, siendo la relación del ácido aditivo al hipofosfito (sobre la base de equivalentes) de 0 por 1 a 2 por 1.
- 30 4. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque la reacción en la etapa a) se lleva a cabo en presencia de un agente iniciador por radicales, empleándose como agentes iniciadores por radicales unos compuestos que forman peróxidos y/o compuestos peroxídicos tales como peróxido de hidrógeno, persulfato de potasio, persulfato de sodio, persulfato de amonio y/o compuestos azoicos tales como dihidrocloruro de 2,2'-azo-bis(2-amidino-propano) y/o dihidrocloruro de 2,2'-azo-bis(N,N'-dimetilen-isobutiramidina).
- 35 5. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque el agente iniciador por radicales se emplea en unas proporciones de 0,001 a 10% en moles, referidas al compuesto fosforado.
- 40 6. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque como olefinas se emplean etileno, propileno, n-buteno y/o i-buteno o mezclas de éstos.
- 45 7. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque la relación de las olefinas al hipofosfito y/o al ácido hipofosforoso (sobre la base de moles) es de 0 por 1 a 3 por 1, de manera preferida de 0,5 por 1 a 2,5 por 1.
- 50 8. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque la reacción de los ácidos dialquil-fosfínicos y/o de sus sales con metales y/o compuestos metálicos, de acuerdo con la etapa b) del procedimiento, se lleva a cabo para iones metálicos tetravalentes, o metales que tienen una etapa de oxidación tetravalente estable, en una relación molar del ácido dialquil-fosfínico o de una de sus sales al metal de 6 por 1 a 1 por 0,66;
- 55 se lleva a cabo para iones metálicos trivalentes o metales que tienen una etapa de oxidación trivalente estable, en una relación molar del ácido dialquil-fosfínico o de una de sus sales al metal de 4,5 por 1 a 1 por 0,66;
- 60 se lleva a cabo para iones metálicos bivalentes o metales que tienen una etapa de oxidación bivalente estable, en una relación molar del ácido dialquil-fosfínico o de una de sus sales al metal de 3 por 1 a 1 por 0,66;
- 65 se lleva a cabo para iones metálicos monovalentes o metales que tienen una etapa de oxidación monovalente estable, en una relación molar del ácido dialquil-fosfínico o de una de sus sales al metal de 1,5 por 1 a 1 por 0,66.
- 70 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque en el caso de los compuestos metálicos de Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr o Fe se trata, para la etapa b) del procedimiento, de sulfatos, sulfatos hidratos, hidroxosulfatos hidratos, hidroxosulfatos hidratos mixtos, oxisulfatos, acetatos, nitratos, fluoruros, fluoruros hidratos, cloruros, cloruro hidratos, oxicloruros, bromuros, yoduros, yoduro hidratos y/o hidratos de metales.
- 75 10. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque 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 y/o sulfato de zinc.
- 80 11. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado** porque la reacción, en la etapa b) del procedimiento, de ácidos dialquil-fosfínicos y/o de sus sales de metales alcalinos con compuestos metálicos de Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr o Fe, para dar las sales de ácidos dialquil-fosfínicos de estos metales, se realiza

ES 2 308 094 T3

con un contenido de materiales sólidos de las sales de ácidos dialquil-fosfínicos de estos metales de 0,1 a 70% en peso, de manera preferida de 5 a 40% en peso.

5 12. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado** porque la sal de un metal alcalino, que se ha obtenido en la etapa a) del procedimiento, se transforma, en una etapa a1) del procedimiento, en el ácido dialquil-fosfínico, y en la etapa b) del procedimiento éste se hace reaccionar con compuestos metálicos de Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr o Fe, para dar las sales de ácidos dialquil-fosfínicos de estos metales.

10 13. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado** porque el ácido dialquil-fosfínico, que se ha obtenido en la etapa a) del procedimiento, se transforma, en una etapa a1) del procedimiento, en una sal de un ácido dialquil-fosfínico de un metal alcalino, y en la etapa b) del procedimiento ésta se hace reaccionar con compuestos metálicos de Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr o Fe, para dar las sales de ácidos dialquil-fosfínicos de estos metales.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65