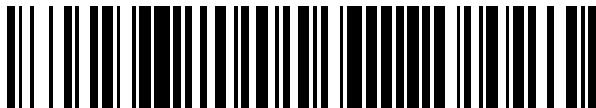


(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 525 547**

(51) Int. Cl.:

C07F 9/30 (2006.01)
C07F 9/48 (2006.01)
C08K 5/53 (2006.01)
C09K 21/12 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.10.2009 E 09751775 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.09.2014 EP 2373666**

(54) Título: **Procedimiento para la preparación de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con amino o de sus ésteres y sales por medio de acrilonitrilos y su utilización**

(30) Prioridad:

07.11.2008 DE 102008056341

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

26.12.2014

(73) Titular/es:

**CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED (100.0%)
Citco Building Wickhams Cay P.O. Box 662
Road Town, Tortola, VG**

(72) Inventor/es:

**HILL, MICHAEL;
KRAUSE, WERNER y
SICKEN, MARTIN**

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 525 547 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 ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con amino o de sus ésteres y sales por medio de acrilonitrilos y su utilización

5 El invento se refiere a un procedimiento para la preparación de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con amino o de sus ésteres y sales por medio de acrilonitrilos y a su utilización.

10 W. Froestl y colaboradores describen en J. of Med. Chem., Am. Chem. Soc., n° 17 del 01.11.1995 en las páginas 3313 - 3331 las propiedades farmacológicas de ciertos ácidos 3-amino-propil-fosfínicos sustituidos.

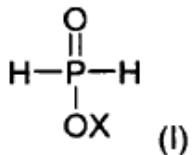
15 En el documento de solicitud de patente europea EP-A-0463560 se describen unos ácidos 3-amino-propil-fosfínicos nitrogenados, que tienen unas propiedades antagonistas del GABAB y que se utilizan como sustancias activas medicamentosas.

15 El documento de solicitud de patente de los EE.UU. US-A-2002/0187977 describe unos medicamentos, que se emplean para el tratamiento de sintomatologías del estrés y que contienen como uno de los componentes, entre otros, el ácido 3-amino-propil-n-butil-fosfínico.

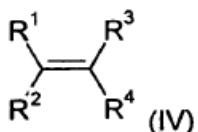
20 Hasta ahora faltan procedimientos para la preparación de unos ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con amino o de sus ésteres y sales, que sean accesibles de una manera rentable y a gran escala técnica, y que hagan posible en particular un alto rendimiento de espacio/tiempo. También faltan unos procedimientos que sean suficientemente eficaces sin perturbadores compuestos halogenados como eductos (productos de partida), y además de esto aquellos procedimientos en los que los productos finales se puedan obtener o respectivamente aislar fácilmente, o también se puedan preparar de una manera deliberada y deseada en unas condiciones deliberadas de reacción (tales como por ejemplo las de una transesterificación).

25 El invento se refiere, por lo tanto, a un procedimiento para la preparación de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con amino, y de sus ésteres y sales, caracterizado por que

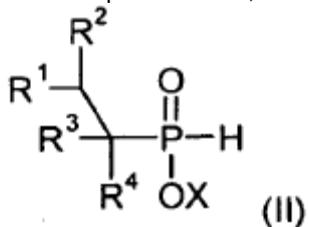
30 a) una fuente de ácido fosfínico (I)



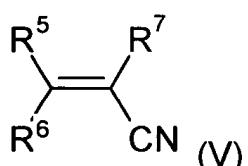
se hace reaccionar con unas olefinas (IV)



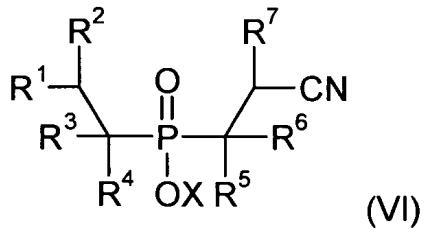
en presencia de un catalizador A para dar un ácido alquil-fosfonoso, o una/o de sus sales o ésteres (II)



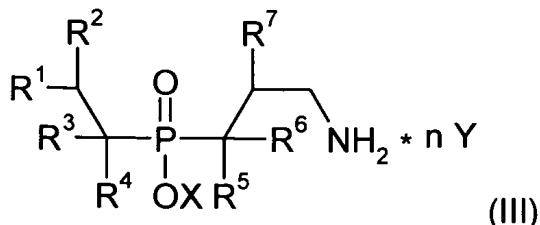
35 b) el ácido alquil-fosfonoso o una/o de sus sales o ésteres (II), resultante de esta manera, se hace reaccionar con un acrilonitrilo (V)



40 en presencia de un catalizador B para dar un derivado de un ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con amino (VI) y



- 5 c) el derivado de ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado (VI), que ha resultado de esta manera, se hace reaccionar con un agente reductor o en presencia de un catalizador C, con hidrógeno para dar un derivado de un ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con amino (III)



10 o el ácido alquil-fosfonoso o una/uno de sus sales o ésteres (II), que se ha obtenido después de la etapa a), y/o el ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado o una/uno de sus sales o ésteres (VI), que se ha obtenido después de la etapa b) y/o el ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con amino, o una/uno de sus sales o ésteres (III), que se ha obtenido después de la etapa c), y/o la solución de reacción, en cada caso resultante, se esterifica con un óxido de alquíleno o con un alcohol M-OH y/o M'-OH, y los ésteres de ácidos alquil-fosfonosos (II), los ésteres de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados (VI) y/o los ésteres de ácidos dialquil-fosfínicos (III) en cada caso resultantes, se someten a las otras etapas de reacción b) o c), siendo R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ iguales o diferentes y significando independientemente unos de otros H, alquilo de C₁-C₁₈, arilo de C₆-C₁₈, aralquilo de C₆-C₁₈ o alquil-
15 arilo de C₆-C₁₈, y/o representando X alquilo de C₁-C₁₈, arilo de C₆-C₁₈, aralquilo de C₆-C₁₈ o alquil-arilo de C₆-C₁₈ y/o 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, representando Y un ácido inorgánico, un ácido carboxílico, un ácido de Lewis o un ácido orgánico, pudiendo los grupos arilo de C₆-C₁₈, aralquilo de C₆-C₁₈ y alquil-arilo de C₆-C₁₈ estar sustituidos con SO₃X₂, -C(O)CH₃, OH, CH₂OH, NH₂, NO₂, OCH₃, SH y/o OC(O)CH₃, y representando n un número entero o fraccionario de 0 a 4, y tratándose en el caso de los catalizadores A y C de unos metales de transición, de unos compuestos de metales de transición y/o de unos sistemas de catalizadores que se componen de un metal de transición y/o de un compuesto de un metal de transición y de por lo menos un ligando, y tratándose en el caso del catalizador B de unos compuestos que forman peróxidos, de unos compuestos peroxygenados y/o de unos compuestos azoicos.

25 De manera preferida, el ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con amino o una de sus sales o ésteres (III), que se ha obtenido después de la etapa c), se hace reaccionar a continuación en una etapa d) con unos compuestos de los metales Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Zn, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K y/o con una base nitrogenada protonada para dar las correspondientes sales de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con amino (III) de estos metales y/o un compuesto nitrogenado.

30 De manera preferida los R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷ son iguales o diferentes y significan, independientemente unos de otros, H, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo y/o fenilo.

35 De manera preferida, X significa H, Ca, Mg, Al, Zn, Ti, Fe, Ce, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo, fenilo, etilenglicol, propilglicol, butilglicol, pentilglicol, hexilglicol, alilo y/o glicerol.
De manera preferida, en el caso de los metales de transición y/o de los compuestos de metales de transición se trata de los que pertenecen a los grupos secundarios séptimo y octavo de la tabla periódica de los elementos.

40 De manera preferida, en el caso de los metales de transición y/o de los compuestos de metales de transición se trata de rodio, rutenio, níquel, paladio y platino.

45 De manera preferida, en el caso del catalizador B se trata de los compuestos peróxido de hidrógeno, peróxido de sodio, peróxido de litio, persulfato de potasio, persulfato de sodio, persulfato de amonio, peroxodisulfato de sodio, peroxoborato de potasio, ácido peracético, peróxido de benzoílo, peróxido de di-t-butilo y/o ácido peroxodisulfúrico y/o azodiisobutironitrilo, dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-amidino-propano) y/o dihidrocloruro de 2,2'-azobis(N,N'-dimetilen-isobutiramidina).

De manera preferida, en el caso de los acrilonitrilos (V) se trata de los compuestos acrilonitrilo, metacrilonitrilo,

2-ciano-acrilato de etilo, 3-fenil-acrilonitrilo y 2-metil-2-butenonitrilo.

- De manera preferida, en el caso del alcohol de la fórmula general M-OH se trata unos alcoholes orgánicos monovalentes, lineales o ramificados, saturados o insaturados, con una longitud de las cadenas de carbono de C₁-C₁₈ y en el caso del alcohol de la fórmula general M'-OH se trata de unos alcoholes orgánicos plurivalentes, lineales o ramificados, saturados o insaturados, con una longitud de las cadenas de carbono de C₁-C₁₈.
- El invento se refiere también a la preparación de unos ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con amino o de sus ésteres y sales, de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 10, y a la subsiguiente utilización de estos productos como un producto intermedio para otras síntesis, como agentes aglutinantes, como agentes reticulantes o respectivamente como agentes aceleradores en el caso del endurecimiento de resinas epoxídicas, poliuretanos y resinas de poliésteres insaturados, como agentes estabilizadores de polímeros, como agentes fitoprotectores, como agentes secuestrantes, como un aditivo para aceites minerales, como agentes protectores contra la corrosión, en unos usos como agentes de lavado y limpieza, y en unos usos en la industria electrónica.
- El invento se refiere además a la utilización de unos ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con amino, o de sus sales y ésteres, que se han preparado de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 10, y a la subsiguiente utilización de estos productos como agentes ignifugantes, en particular como agentes ignifugantes para barnices transparentes y revestimientos intumescentes, como agentes ignifugantes para madera y otros productos que contienen celulosas, como agentes ignifugantes reactivos y/o no reactivos para polímeros, para la producción de unas masas de moldeo poliméricas ignifugadas, para la producción de unos cuerpos moldeados poliméricos ignifugados y/o para el apresto ignifugante de unos tejidos puros y mixtos de poliésteres y de celulosas mediante una impregnación.
- El invento se refiere también a unas masas de moldeo poliméricas ignifugadas, poliméricas, termoplásticos o termoestables, ignifugadas, que contienen de 0,5 a 45 % en peso de unos ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con amino, de sus sales o ésteres, que se habían preparado de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 10, de 0,5 a 95 % en peso de un polímero termoplástico o termoestable o de unas mezclas de tales polímeros, de 0 a 55 % en peso de unos aditivos y de 0 a 55 % en peso de un material de carga o respectivamente de unos materiales de refuerzo, siendo de 100 % en peso la suma de los componentes.
- El invento se refiere finalmente también a unos cuerpos moldeados, unas películas, unos hilos y unas fibras, poliméricos/as, termoplásticos/as o termoestables, ignifugados/as, que contienen de 0,5 a 45 % en peso de unos ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con amino, de sus sales o ésteres, que se habían preparado de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 10, de 0,5 a 95 % en peso de un polímero termoplástico o termoestable o de unas mezclas de tales polímeros, de 0 a 55 % en peso de unos aditivos y de 0 a 55 % en peso de un material de carga o respectivamente de unos materiales de refuerzo, siendo de 100 % en peso la suma de los componentes.
- De manera preferida, Y es ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, un ácido fosfónico, un ácido fosfínico, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido láctico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido malónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido ascórbico, trimetil-borano, trietyl-borano, tributyl-borano o trifenil-borano.
- De manera preferida, n representa 0, 1/4, 1/3, 1/2, 1, 2, 3 y 4.
- De manera preferida, los sistemas de catalizadores A y C se forman en cada caso por reacción de un metal de transición y/o de un compuesto de un metal de transición y de por lo menos un ligando. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 8, caracterizado porque en el caso de los agentes reductores se trata de unos hidruros de metales, hidruros de boro, hidruros de boro y de metales, hidruros de aluminio y/o hidruros de aluminio y de metales.
- Todas las reacciones antes mencionadas se pueden realizar también de una manera escalonada, asimismo en las diferentes etapas del procedimiento se pueden emplear también las respectivas soluciones de reacción resultantes.
- Si en el caso del ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con amino (III), de acuerdo con la etapa c) se trata de un éster, entonces se puede llevar a cabo de manera preferida una hidrólisis en condiciones ácidas o básicas, con el fin de obtener el ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con amino libre o una de sus sales.
- De manera preferida, en el caso de los compuestos dianas, que se han de preparar, es decir de los ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con amino se trata de los compuestos 3-(etil-hidroxi-fosfinil)-1-amino-propano, 3-(propil-hidroxi-fosfinil)-1-amino-propano, 3-(i-propil-hidroxi-fosfinil)-1-amino-propano, 3-(butil-hidroxi-fosfinil)-1-amino-propano, 3-(sec-butil-hidroxi-fosfinil)-1-amino-propano, 3-(i-butil-hidroxi-fosfinil)-1-amino-propano, 3-(2-fenil-etil-hidroxi-fosfinil)-1-amino-propano,

- 3-(etil-hidroxi-fosfinil)-2-metil-1-amino-propano, 3-(propil-hidroxi-fosfinil)-2-metil-1-amino-propano,
 3-(i-propil-hidroxi-fosfinil)-2-metil-1-amino-propano, 3-(butil-hidroxi-fosfinil)-2-metil-1-amino-propano,
 3-(sec-butil-hidroxi-fosfinil)-2-metil-1-amino-propano, 3-(i-butil-hidroxi-fosfinil)-2-metil-1-amino-propano,
 3-(2-fenil-etil-hidroxi-fosfinil)-2-metil-1-amino-propano, 3-(etil-hidroxi-fosfinil)-3-fenil-1-amino-propano,
 5 3-(propil-hidroxi-fosfinil)-3-fenil-1-amino-propano, 3-(i-propil-hidroxi-fosfinil)-3-fenil-1-amino-propano,
 3-(butil-hidroxi-fosfinil)-3-fenil-1-amino-propano, 3-(sec-butil-hidroxi-fosfinil)-3-fenil-1-amino-propano,
 3-(i-butil-hidroxi-fosfinil)-3-fenil-1-amino-propano o 3-(2-fenil-etil-hidroxi-fosfinil)-3-fenil-1-amino-propano;
 en el caso de los ésteres se trata de los ésteres metílicos, etílicos, isopropílicos, butílicos, fenílicos, 2-hidroxi-etílicos,
 10 2-hidroxi-propílicos, 3-hidroxi-propílicos, 4-hidroxi-butílicos y/o 2,3-dihidroxi-propílicos de los ácidos dialquil-fosfínicos
 mono-funcionalizados con amino que precedentemente se han mencionado, y en el caso de las sales se trata de las
 sales de aluminio(III), calcio(II), magnesio(II), cerio(III), titanio(IV) y/o zinc(II) de los ácidos dialquil-fosfínicos mono-
 funcionalizados con amino que precedentemente se han mencionado.
- 15 De manera preferida, la funcionalidad de amino de los ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con amino o
 de sus sales y ésteres de la fórmula (III), que más arriba se han mencionado, es una amina "libre", o forma unas
 sales de amonio con ácidos inorgánicos, ácidos carboxílicos, ácidos de Lewis, ácidos orgánicos o con unas mezclas
 de estos ácidos.
- 20 Unos ácidos inorgánicos preferidos son, por ejemplo, el ácido clorhídrico, el ácido sulfúrico, el ácido nítrico o el ácido
 fosfórico, un ácido fosfónico y un ácido fosfínico.
- 25 Unos ácidos carboxílicos preferidos son, por ejemplo, el ácido fórmico, el ácido acético, el ácido propiónico, el ácido
 butírico, el ácido láctico, el ácido palmítico, el ácido esteárico, el ácido malónico, el ácido maleico, el ácido fumárico,
 el ácido tartárico, el ácido cítrico y el ácido ascórbico.
- 30 Unos ácidos de Lewis preferidos son unos boranos, tales como por ejemplo el diborano, unos trialquil-boranos, tales
 como por ejemplo el trimetil-borano, el trietil-borano, el tributil-borano y unos triaril-boranos, tales como por ejemplo
 el trifenil-borano.
- 35 De manera preferida, en el caso de los metales de transición para el catalizador A se trata de unos elementos de los
 grupos secundarios séptimo y octavo (según la nomenclatura moderna, se trata de unos metales de los grupos 7, 8,
 9 o 10), tales como por ejemplo renio, rutenio, cobalto, rodio, iridio, níquel, paladio y platino.
- 40 De manera preferida, como fuente de los metales de transición y de los compuestos de metales de transición se
 utilizan sus sales metálicas. Unas sales apropiadas son las de unos ácidos inorgánicos, que contienen los aniones
 de fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorato, clorato, bromato, yodato, fluorito, clorito, bromito, yodito, hipofluorito,
 hipoclorito, hipobromito, hipoyodito, perfluorato, perchlorato, perbromato, peryodato, cianuro, cianato, nitrato, nitrilo,
 nitrito, óxido, hidróxido, borato, sulfato, sulfito, sulfuro, persulfato, tiosulfato, sulfamato, fosfato, fosfito, hipofosfito,
 fosfuro, carbonato y sulfonato, tales como por ejemplo los de metanosulfonato, clorosulfonato, fluorosulfonato,
 trifluorometanosulfonato, bencenosulfonato, naftilsulfonato, toluenosulfonato, t-butil-sulfonato, 2-hidroxi-
 propanosulfonato y unas resinas intercambiadoras de iones sulfonadas; y/o unas sales orgánicas, tales como por
 ejemplo los acetil-acetonatos y las sales de un ácido carboxílico con hasta 20 átomos de carbono, tales como por
 ejemplo los formiatos, acetatos, propionatos, butiratos, oxalatos, estearatos y citratos, inclusive las de unos ácidos
 carboxílicos halogenados con hasta 20 átomos de carbono, tales como por ejemplo el trifluoroacetato y el
 45 tricloroacetato.
- 50 Otra fuente de los metales de transición y de los compuestos de metales de transición la constituyen ciertas sales de
 los metales de transición con aniones de tetrafenilborato y de tetrafenilborato halogenados, tales como por ejemplo
 un perfluorofenilborato.
- 55 Unas sales adecuadas contienen asimismo unas sales dobles y unas sales complejas, que se componen de uno o
 varios iones de metales de transición e, independientemente unas de otras, de uno o varios iones de metales
 alcalinos, de metales alcalino-térreos, de amonio, de amonio orgánicos, de fosfonio, de fosfonio y orgánicos e,
 independientemente unos de otros, uno o varios de los aniones antes mencionados. Unas sales dobles adecuadas
 las constituyen p.ej. el hexacloropaladato de amonio y el tetracloropaladato de amonio.
- 60 De manera preferida, una fuente de los metales de transición es el metal de transición en forma del elemento y/o un
 compuesto del metal de transición en su estado de valencia cero.
- 65 De manera preferida, el metal de transición se utiliza en una forma metálica o como una aleación con otros metales,
 siendo preferidos en este caso los metales boro, zirconio, tantalio, wolframio, renio, cobalto, iridio, níquel, paladio,
 platino y/u oro.
 En este caso, el contenido del metal de transición en la aleación empleada es de manera preferida de 45 - 99,95 %
 en peso.

De manera preferida, el metal de transición se emplea en una forma microdispersa (con un tamaño de partículas de 0,1 mm - 100 µm).

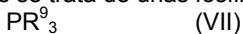
- 5 De manera preferida, el metal de transición se utiliza soportado sobre un óxido de metal tal como por ejemplo el óxido de aluminio, el dióxido de silicio, el dióxido de titanio, el dióxido de zirconio, el óxido de zinc, el óxido de níquel, el óxido de vanadio, el óxido de cromo, el óxido de magnesio, el Celite®, una tierra de diatomeas (un kieselgur), sobre un carbonato de metal tal como por ejemplo el carbonato de bario, el carbonato de calcio, el carbonato de estroncio, sobre un sulfato de metal tal como por ejemplo el sulfato de bario, el sulfato de calcio, el sulfato de estroncio, sobre un fosfato de metal, tal como por ejemplo el fosfato de aluminio, el fosfato de vanadio, sobre un carburo de metal, tal como por ejemplo el carburo de silicio, sobre un aluminato de metal, tal como por ejemplo el aluminato de calcio, sobre un silicato de metal, tal como por ejemplo el silicato de aluminio, unas gredas, una zeolitas, una bentonita, una montmorillonita, una hectorita, sobre unos silicatos funcionalizados o sobre unos geles de sílice funcionalizados, tales como por ejemplo los SilaBond®, QuadraSil™, sobre unos polisiloxanos funcionalizados tales como por ejemplo el Deloxan®, sobre un nitruro de metal, sobre carbón, carbón activo, mullitas, bauxitas, antimonitas, scheelitas, perovskitas, hidrotalcitas o heteropolianiones, sobre unas celulosas funcionalizadas y no funcionalizadas, quitosano, queratina o heteropolianiones, sobre unos intercambiadores de iones tales como por ejemplo los Amberlite™, Amberjet™, Ambersep™, Dowex®, Lewatit®, ScavNet®, sobre unos polímeros funcionalizados tales como por ejemplo los Chelex®, QuadraPure™, Smopex®, PolyOrgs®, sobre unos 10 fosfanos, unos óxidos de fosfanos, unos fosfinatos, unos fosfonatos, unos fosfatos, unas aminas, unas sales de amonio, unas amidas, unas tioamidas, unas ureas, unas tioureas, unas triazinas, unos imidazoles, unos pirazoles, unas piridinas, unas pirimidinas, unas pirazinas, unos tioles, unos éteres de tioles, unos ésteres de tioles, unos alcoholes, unos alcóxidos, unos éteres, unos ésteres, unos ácidos carboxílicos, unos acetatos, unos acetales, unos péptidos, unos hetarenos, una mezcla de una polí(etenimina) y de dióxido de silicio y/o unos dendrímeros, combinados/as con polímeros.
- 15

Unas fuentes adecuadas de sales metálicas y/o de metales de transición las constituyen de manera preferida asimismo sus compuestos complejos. Los compuestos complejos de las sales metálicas y/o de los metales de transición se componen de las sales metálicas o respectivamente de los metales de transición y de uno o varios agentes formadores de compuestos complejos. Unos adecuados agentes formadores de compuestos complejos son p.ej. unas olefinas, unas diolefinas, unos nitrilos, unos dinitrilos, el monóxido de carbono, unas fosfinas, unas difosfinas, unos fosfitos, unos difosfitos, la dibencildenacetona, el ciclopentadienilo, el indenilo o el estireno. Unos adecuados compuestos complejos de las sales metálicas y/o de los metales de transición pueden estar soportados sobre los materiales de soporte antes mencionados.

- 20
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60
- De manera preferida, el contenido de los mencionados metales de transición soportados es de 0,01 a 20 % en peso, de manera preferida de 0,1 a 10 % en peso, en particular de 0,2 a 5 % en peso, referido a la masa total del material de soporte.
- Unas fuentes adecuadas de metales de transición y de compuestos de metales de transición son por ejemplo paladio, platino, níquel, rodio; paladio, platino, níquel o rodio sobre alúmina, sobre sílice, sobre carbonato de bario, sobre sulfato de bario, sobre carbonato de calcio, sobre carbonato de estroncio, sobre carbón, sobre carbón activo; una aleación de platino, paladio y oro, de aluminio y níquel, de hierro y níquel, de un lantanoide y níquel, de zirconio y níquel, de platino e iridio, y de platino y rodio; níquel Raney®, un óxido de níquel, zinc y hierro; un(a) paladio(II)-, níquel(II)-, platino(II)- o rodio-cloruro, -bromuro, -yoduro, -fluoruro, -hidruro, -óxido, -peróxido, -cianuro, -sulfato, -nitrato, -fosfuro, -boruro, -cromo-óxido, -cobalto-óxido, -carbonato-hidróxido, -ciclohexano-butirato, -hidróxido, -molibdato, -octanoato, -oxalato, -perclorato, -ftalocianina, -5,9,14,18,23,27,32,36-octabutoxi-2,3-naftalocianina, -sulfamato, -perclorato, -tiocianato, -bis(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato), -propionato, -acetato, -estearato, -2-etyl-hexanoato, -acetilacetetonato, -hexafluoroacetilacetonato, -tetrafluoroborato, -tiosulfato, -trifluoroacetato, -sal de tetrasodio de ácido ftalocianina-tetrasulfónico, -metilo, -ciclopentadienilo, -metil-ciclopentadienilo, -etyl-ciclopentadienilo, -pentametil-ciclopentadienilo, -2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-21H,23H-porfina, -5,10,15,20-tetrafenil-21H,23H-porfina, -bis(5-[4-(dimetil-amino)fenil]imino)-8(5H)-quinolinona), -2,11,20,29-tetra-terc.-butil-2,3-naftalocianina, -2,9,16,23-tetrafenoxy-29H,31H-ftalocianina o -5,10,15,20-tetrakis(pentafluorofenil)-21H,23H-porfina, y sus compuestos complejos con 1,4-bis(difenil-fosfino)-butano, 1,3-bis(difenil-fosfino)propano, 2-(2'-di-terc.-butil-fosfino)bifenilo, acetonitrilo, benzonitrilo, etilendiamina, cloroformo, 1,2-bis(fenilsulfinil)etano, 1,3-bis(2,6-diisopropil-fenil)-imidazoliden)(3-cloro-piridilo), 2'-(dimetil-amino)-2-bifenililo, dinorbornil-fosfina, 2-(dimetil-aminometil)ferroceno, alilo, bis(difenil-fosfino)butano, (N-succinimidil)bis(trifenil-fosfina), dimetil-fenil-fosfina, metil-difenil-fosfina, 1,10-fenantrolina, 1,5-ciclo-octadieno, N,N,N',N'-tetrametiletilen-diamina, trifenil-fosfina, tri-o-tolil-fosfina, triciclohexil-fosfina, tributil-fosfina, trietyl-fosfina, 2,2'-bis(difenil-fosfino)-1,1'-binaftilo, 1,3-bis(2,6-diisopropil-fenil)imidazol-2-ilideno, 1,3-bis(mesitol)imidazol-2-ilideno, 1,1'-bis(difenil-fosfino)ferroceno, 1,2-bis(difenil-fosfino)etano, N-metil-imidazol, 2,2'-bipiridina, (biciclo[2.2.1]-hepta-2,5-dieno)-, bis(di-terc.-butil-(4-dimetil-amino-fenil)fosfina), bis(terc.-butil-isocianuro), 2-metoxi-etyl-éter, etilenglicol-dimetil-éter, 1,2-dimetoxi-etano, bis(1,3-diamino-2-propanol), bis(N,N-dietiletilendiamina), 1,2-diamino-ciclohexano, piridina,

2,2':6',2"-terpiridina, sulfuro de dietilo, etileno y amina; los hexacloropaladatos (IV) de potasio, sodio y amonio, los tetracloropaladatos(II) de potasio, sodio y amonio, el dímero de bromo-(tri-terc.-butil-fosfino)paladio(I), el dímero de cloruro de (2-metil-alil)paladio(II), bis(dibencilidenacetona)paladio(0),
 5 tris(dibencilidenacetona)dipaladio(0), tetrakis(trifenil-fosfino)paladio(0), tetrakis-(triclohexil-fosfino)paladio(0), bis[1,2-bis(difenil-fosfino)etano]-paladio(0), bis(3,5,3',5'-dimetoxi-dibencilidenacetona)paladio(0), bis(tri-terc.-butil-fosfino)paladio(0), meso-tetrafenil-tetrabenzoporfina paladio, tetrakis(metil-difenil-fosfino)paladio(0), la sal de nonasodio de tris(3,3',3"-fosfinidin-tris(bencenosulfonato)paladio(0), 1,3-bis(2,4,6-trimetil-fenil)-imidazol-2-iliden(1,4-naftoquinona)paladio(0), 1,3-bis(2,6-diisopropil-fenil)-imidazol-2-iliden(1,4-naftoquinona)paladio(0),
 10 y su compuesto complejo con cloroformo; el dímero de cloruro de alil-níquel(II), sulfato de amonio-níquel(II), bis(1,5-ciclooctadieno)-níquel(0), bis(trifenil-fosfino)dicarbonil-níquel(0), tetrakis(trifenil-fosfino)-níquel(0), tetrakis(trifenil-fosfito)-níquel(0), hexafluoroniquelato(IV) de potasio, tetracionaniquelato(II) de potasio, para-peryodato de potasio-níquel(IV), tetrabromoniquelato(II) de dilitio, tetracionaniquelato(II) de potasio; cloruro, óxido y sulfuro de platino (IV),
 15 hexacloroplatinato(IV) de potasio, sodio y tetracloroplatinato(II) de amonio, potasio y amonio, tetracionaplatinato(II) de potasio, trimetil(metilciclopentadienil)platino(IV), cis-diamina-tetracloroplatinato(IV), tricloro(etilen)platinato(II) de potasio, hexahidroxiplatinato(IV) de sodio, tetraaminoplatino(II)-tetracloroplatinato(II), tetrabutilamonio-hexacloroplatinato(IV), etilenbis(trifenil-fosfino)platino(0),
 20 platino(0)-1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildisiloxano, platino(0)-2,4,6,8-tetrametil-2,4,6,8-tetravinil-ciclotetrasiloxano, tetrakis(trifenil-fosfino)platino(0), platino-octaethylporfirina, ácido cloroplatínico, carboplatino; el dímero de cloro-bis(etilen)rodio, hexarrodio-hexadecacarbonilo, el dímero de cloro(1,5-ciclooctadieno)rodio, el dímero de cloro(norbornadieno)-rodio y el dímero de cloro(1,5-hexadieno)rodio.

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



25 en la que los radicales R⁹ representan, independientemente unos de otros, hidrógeno, alquilo de C₁-C₂₀, alquilarilo de C₁-C₂₀, alquenilo de C₂-C₂₀, alquinilo de C₂-C₂₀, carboxilato de C₁-C₂₀, alcoxi de C₁-C₂₀, alqueniloxi de C₁-C₂₀, alquiniloxi de C₁-C₂₀, (alcoxi de C₂-C₂₀)-carbonilo, (alquil de C₁-C₂₀)-tio, (alquil de C₁-C₂₀)-sulfonilo y (alquil de C₁-C₂₀)-sulfinilo lineales, ramificados o cíclicos, siliolo y/o sus derivados y/o un fenilo sustituido con por lo menos un grupo R¹⁰ o un naftilo sustituido con por lo menos un grupo R¹⁰. Los R¹⁰ representan, independientemente unos de otros, hidrógeno, fluoro, cloro, bromo, yodo, NH₂, nitrógeno, hidroxi, ciano, formilo, alquilo de C₁-C₂₀, alcoxi de C₁-C₂₀, HN(alquilo de C₁-C₂₀), N(alquilo de C₁-C₂₀)₂, -CO₂(alquilo de C₁-C₂₀), -CON(alquilo de C₁-C₂₀)₂, -OCO(alquilo de C₁-C₂₀), NHCO(alquilo de C₁-C₂₀) y acilo de C₁-C₂₀ lineales, ramificados o cíclicos, -SO₃M, -SO₂N(R¹¹)M, -CO₂M, -PO₃M₂, -AsO₃M₂, -SiO₂M, -C(CF₃)₂OM (M = H, Li, Na ó K), significando los R¹¹ hidrógeno, fluoro, cloro, bromo, yodo, alquilo de C₁-C₂₀, alquenilo de C₂-C₂₀, alquinilo de C₂-C₂₀, carboxilato de C₁-C₂₀, alcoxi de C₁-C₂₀, alqueniloxi de C₁-C₂₀, alquiniloxi de C₁-C₂₀, (alcoxi de C₂-C₂₀)-carbonilo, (alquil de C₁-C₂₀)-tio, (alquil de C₁-C₂₀)-sulfonilo y (alquil de C₁-C₂₀)-sulfinilo lineales, ramificados o cíclicos, siliolo y/o sus derivados, arilo, arilalquilo de C₁-C₂₀, alquil-ariilo de C₁-C₂₀, fenilo y/o bifenilo. De manera preferida, todos los grupos R⁹ son idénticos.

40 Unas adecuadas fosfinas (VII) son, por ejemplo, las trimetil-, trietil-, tripropil-, trisopropil-, tributil-, triisobutil-, triisopentil-, trihexil-, triciclohexil-, trioctil-, tridecil-, trifenil-, difenil-metil-, fenil-dimetil-, tri(o-tolil)-, tri(p-tolil)-, etil-difenil-diciclohexil-fenil-, 2-piridil-difenil-, bis(6-metil-2-piridil)-fenil-, tri-(p-cloro-fenil)-, tri-(p-metoxi-fenil)-, difenil(2-sulfonato-fenil)-fosfinas; las sales de potasio, sodio y amonio de los compuestos difenil(3-sulfonato-fenil)fosfina, bis(4,6-dimetil-3-sulfonato-fenil)(2,4-dimetil-fenil)fosfina, bis(3-sulfonato-fenil)fenil-fosfinas, tris(4,6-dimetil-3-sulfonato-fenil)fosfinas, tris(2-sulfonato-fenil)-fosfinas, tris(3-sulfonato-fenil)fosfinas; el yoduro de 2-bis(difenil-fosfinoetil)trimetilamonio, la sal de sodio de 2'-diciclohexil-fosfino-2,6-dimetoxi-3-sulfonato-1,1'-bifenilo, el fosfito de trimetilo y/o el fosfito de trifenilo.

45 De manera especialmente preferida, en el caso de los ligandos se trata de unos ligandos bidentados de la fórmula general



50 En esta fórmula, los M'' representan, independientemente uno de otro, N, P, As o Sb. De manera preferida, los dos M'' son iguales y de manera especialmente preferida M'' representa un átomo de fósforo.

55 Cada grupo R⁹ representa, independientemente uno de otro, los radicales descritos bajo la fórmula (VII). De manera preferida, todos los grupos R⁹ son idénticos.

Z representa de manera preferida un grupo de puenteo bivalente, que contiene por lo menos 1 átomo de puente, estando contenidos de manera preferida de 2 hasta 6 átomos de puente.

60 Los átomos de puente se pueden escoger entre los átomos de C, N, O, Si y S. De manera preferida, Z es un grupo de puenteo orgánico, que contiene por lo menos un átomo de carbono. De manera preferida, Z es un grupo de puenteo orgánico, que contiene de 1 a 6 átomos de puente, de los cuales por lo menos dos son átomos de carbono, que pueden estar sin sustituir o sustituidos.

Unos grupos Z preferidos son -CH₂-, -CH₂-CH₂-, -CH₂-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-, -CH₂-C(C₂H₅)-CH₂-, -CH₂-Si(CH₃)₂-CH₂, -CH₂-O-CH₂-, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(C₂H₅)-CH₂-, -CH₂-CH(n-Pr)-CH y -CH₂-CH(n-Bu)-CH₂, unos radicales 1,2-fenilo, 1,2-ciclohexilo, 1,1' o 1,2-ferrocenilo, 2,2'-(1,1'-bifenilo), 4,5-xanteno y/o oxi-di-2,1-fenileno sustituidos o sin sustituir.

- 5 Unos adecuados ligandos bidentados de fosfinas (VIII) son, por ejemplo, los 1,2-bis(dimetil-), 1,2-bis(dietil-), 1,2-bis(dipropil-), 1,2-bis(diisopropil-), 1,2-bis(dibutil-), 1,2-bis(di-terc.-butil-), 1,2-bis(diciclohexil-) y 1,2-bis(difenil-fosfino)etanos; los 1,3-bis(diciclohexil-), 1,3-bis(diisopropil-), 1,3-bis(di-terc.-butil-) y 1,3-bis(difenil-fosfino)propanos; los 1,4-bis(diisopropil-) y 1,4-bis(difenil-fosfino)butanos;
- 10 los 1,5-bis(diciclohexil-fosfino)pentanos; los 1,2-bis(di-terc.-butil-), 1,2-bis(di-fenil-), 1,2-bis(di-ciclohexil-), 1,2-bis(di-ciclopentil-), 1,3-bis(di-terc.-butil-), 1,3-bis(difenil-), 1,3-bis(di-ciclohexil-) y 1,3-bis(diciclopentil-fosfino)bencenos; el 9,9-dimetil-4,5-bis(difenil-fosfino)xanteno, el 9,9-dimetil-4,5-bis(di-terc.-butil-fosfino)xanteno, el 1,1'-bis(difenil-fosfino)ferroceno, el 2,2'-bis(difenil-fosfino)-1,1'-binaftilo, el 2,2'-bis(di-p-tolil-fosfino)-1,1'-binaftilo, la (oxi-di-2,1-fenilen)bis(difenil-fosfina), el 2,5-(diisopropil-fosfolano)benceno,
- 15 el 2,3-O-isopropiliden-2,3-dihidroxi-1,4-bis(difenil-fosfino)butano, el 2,2'-bis(di-terc.-butil-fosfino)-1,1'-bifenilo, el 2,2'-bis(diciclohexil-fosfino)-1,1'-bifenilo, el 2,2'-bis(difenil-fosfino)-1,1'-bifenilo, el 2-(di-terc.-butil-fosfino)-2'-(N,N-dimetil-amino)bifenilo, el 2-(diciclohexil-fosfino)-2'-(N,N-dimetil-amino)bifenilo, el 2-(difenil-fosfino)-2'-(N,N-dimetil-amino)bifenilo, la 2-(difenil-fosfino)etil-amina, la 2-[2(difenil-fosfino)etil]piridina;
- 20 las sales de potasio, sodio y amonio del 1,2-bis(di-4-sulfonato-fenil-fosfino)-benceno, el (2,2'-bis[[bis(3-sulfonato-fenil)fosfino]metil]-4,4',7,7'-tetrasulfonato-1,1'-binaftilo, el (2,2'-bis[[bis(3-sulfonato-fenil)fosfino]metil]-5,5'-tetrasulfonato-1,1'-bifenilo, el (2,2'-bis[[bis(3-sulfonato-fenil)fosfino]metil]-1,1'-binaftilo, el (2,2'-bis[[bis(3-sulfonato-fenil)fosfino]-metil]-1,1'-bifenilo, el 9,9-dimetil-4,5-bis(difenil-fosfino)-2,7-sulfonato-xanteno,
- 25 el 9,9-dimetil-4,5-bis(di-terc.-butil-fosfino)-2,7-sulfonato-xanteno, el 1,2-bis(di-4-sulfonato-fenil-fosfino)benceno, la meso-tetrakis(4-sulfonato-fenil)porfina, la meso-tetrakis(2,6-dicloro-3-sulfonato-fenil)porfina, la meso-tetrakis(3-sulfonato-mesitil)porfina, la tetrakis(4-carboxi-fenil)porfina y el 5,11,17,23-sulfonato-25,26,27,28-tetrahidroxicalix[4]arenos.
- 30 Además de ello, los ligandos de las fórmulas (VII) y (VIII) pueden estar unidos a través de los radicales R⁹ y/o del grupo de puenteo a un apropiado polímero o substrato inorgánico.
- 35 El sistema de catalizadores tiene una relación molar del metal de transición al ligando de 1:0,01 a 1:100, de manera preferida de 1:0,05 a 1:10 y en particular de 1:1 a 1:4.
- 40 De manera preferida, las reacciones en las etapas a), b), c) y d) del procedimiento se efectúan facultativamente en una atmósfera que contiene otros componentes gaseosos tales como por ejemplo nitrógeno, oxígeno, argón y dióxido de carbono; la temperatura es de -20 a 340 °C, en particular de 20 a 180 °C y la presión total es de 1 a 100 bares.
- 45 El aislamiento de los productos y/o del metal de transición y/o del compuesto de un metal de transición y/o del ligando y/o de los eductos de acuerdo con las etapas a), b), c) y d) del procedimiento se efectúa facultativamente mediante una destilación o rectificación, mediante una cristalización o precipitación, mediante una filtración o centrifugación, mediante una adsorción o cromatografía o mediante otros métodos conocidos.
- 50 Conforme al invento, los disolventes, los agentes auxiliares y eventualmente otros componentes volátiles se separan p.ej. mediante una destilación, filtración y/o extracción.
- 55 De manera preferida, las reacciones en las etapas a), b), c) y d) del procedimiento se efectúan facultativamente en columnas de absorción, torres de atomización, columnas de burbujas, recipientes con sistemas de agitación, reactores con lecho de escurreimiento, tubos de circulación, reactores de bucles y/o amasadoras.
- 60 Unos adecuados órganos mezcladores son p.ej. agitadores de anclas, de paletas planas, de MIG (acrónimo de Mehrstufen - Impuls - Gegenstrom = de múltiples etapas, de impulsos en contracorriente), de hélices propulsoras, de hélices impulsoras y agitadores cruzados, discos dispersadores, agitadores (de gaseo) huecos, agitadores de rotor y estator, mezcladores estáticos, boquillas de tipo Venturi y bombas de mamut.
- 65 De manera preferida, las soluciones o mezclas de reacción experimentan en este caso 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.
- 70 De manera preferida, se efectúa una intensa mezcladura a fondo de los respectivos partícipes en la reacción, etc., mediando una entrada de energía de 0,080 a 10 kW/m³, de manera preferida de 0,30 - 1,65 kW/m³.

De manera preferida, el respectivo catalizador A o C actúa durante la reacción de una manera homogénea y/o heterogénea. Por lo tanto, el catalizador que en cada caso actúa de una manera heterogénea, actúa durante la reacción como una suspensión o fijado a una fase sólida.

- 5 De manera preferida, el respectivo catalizador A o C es generado in situ antes de la reacción y/o al comienzo de la reacción y/o durante la reacción.

De manera preferida, la respectiva reacción se efectúa en el seno de un disolvente como un sistema monofásico en 10 una mezcla homogénea o heterogénea y/o en la fase gaseosa.

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

15 Las reacciones conformes al invento se pueden llevar a cabo en una fase líquida, en la fase gaseosa o también en una fase hipercrítica. En este contexto, el respectivo catalizador A o C se emplea en el caso de unos líquidos, de manera preferida, homogéneamente o como una suspensión, mientras que en el caso de un modo de funcionamiento en fase gaseosa o hipercrítica es ventajosa una disposición en lecho fijo.

- 20 Unos adecuados disolventes son agua, unos alcoholes tales como p.ej. los compuestos metanol, etanol, i-propanol, n-propanol, n-butanol, i-butanol, t-butanol, alcohol n-amílico, alcohol i-amílico, alcohol t-amílico, n-hexanol, n-octanol, i-octanol, n-tridecanol, alcohol bencílico, etc. Por lo demás, se prefieren unos glicoles tales como p.ej. los compuestos etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, di(etilenglicol), etc.; unos hidrocarburos alifáticos tales como los compuestos pentano, hexano, heptano, octano y éter de petróleo, bencina de petróleo, querosoeno, petróleo, aceite de parafina, etc.; unos hidrocarburos aromáticos tales como los compuestos benceno, tolueno, xileno, mesitileno, etil-benceno, dietil-benceno etc.; unos hidrocarburos halogenados tales como los compuestos cloruro de metileno, cloroformo, 1,2-dicloro-etano, clorobenceno, tetracloruro de carbono, tetrabromoetileno, etc.; unos hidrocarburos alicíclicos tales como los compuestos ciclopentano, ciclohexano y metilciclohexano, etc.; unos éteres tales como los compuestos anisol (metil-fenil-éter), terc.-butil-metil-éter, dibencil-éter, dietil-éter, dioxano, difenil-éter, metil-vinil-éter, tetrahidrofurano, triisopropil-éter, etc.; unos ésteres de glicoles tales 30 como los compuestos di(etilenglicol)-diethyl-éter, di(etilenglicol)-dimetil-éter (diglima), di(etilenglicol)-monobutil-éter, di(etilenglicol)-monometil-éter, 1,2-dimetoxi-etano (DME, monoglima), etilenglicol-monobutil-éter, tri(etilenglicol)-dimetil-éter (triglima), tri(etilenglicol)-monometil-éter, etc.; unas cetonas tales como los compuestos acetona, diisobutil-cetona, metil-n-propil-cetona; metil-etyl-cetona, metil-i-butil-cetona, etc.; unos ésteres tales como los compuestos formiato de metilo, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de n-propilo y acetato de n-butilo, etc.; 35 unos ácidos carboxílicos tales como los compuestos ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, etc.; individualmente o en una combinación de unos con otros.

Unos disolventes adecuados son también las olefinas y las fuentes de ácido fosfínico que se emplean. Éstos ofrecen 40 unas ventajas en forma de un rendimiento de espacio-tiempo más alto.

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

De manera preferida, los R¹, R², R³, R⁴ de la olefina (IV) son iguales o diferentes y significan, independientemente unos de otros, H, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo y/o fenilo.

- 45 De manera preferida, también se emplean unas olefinas funcionalizadas tales como los compuestos isotiocianato de alilo, metacrilato de alilo, 2-alil-fenol, N-alil-tiourea, 2-(alilitio)-2-tiazolina, alil-trimetil-silano, acetato de alilo, acetoacetato de alilo, alcohol alílico, alil-amina, alil-benceno, cianuro de alilo, (cianoacetato) de alilo, alil-anisol, trans-2-pentalen, cis-2-penteno-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, -metil-estireno, 4-metil-estireno, acetato de vinilo, 9-vinil-antraceno, 50 2-vinil-piridina, 4-vinil-piridina y 1-vinil-2-pirrolidona.

55 De manera preferida, la reacción se efectúa a una presión parcial de la olefina de 0,01 - 100 bares, de manera especialmente preferida a una presión parcial de la olefina de 0,1 - 10 bares.

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

- 60 De manera preferida, la reacción se efectúa en una relación molar del ácido fosfínico al catalizador de 1:1 hasta 1:0,00000001, de manera especialmente preferida de 1:0,01 hasta 1:0,000001.

De manera preferida, la reacción se efectúa en una relación molar del ácido fosfínico al disolvente de 1:10.000 hasta 1:0, de manera especialmente preferida de 1:50 hasta 1:1.

Un procedimiento conforme al invento para la preparación de compuestos de la fórmula (II) está caracterizado por que una fuente de ácido fosfínico se hace reaccionar con unas olefinas en presencia de un catalizador, y el producto (II) (un ácido alquil-fosfonoso o respectivamente sus sales y ésteres) se libera del catalizador, del metal de transición o respectivamente del compuesto de un metal de transición, del ligando, del agente formador de compuestos complejos, de las sales y de los productos secundarios.

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

Conforme al invento, el ligando y/o el agente formador de compuestos complejos se separan mediante una extracción con un agente auxiliar 2 y/o una destilación con el agente auxiliar 2.

El agente auxiliar 1 es de manera preferida agua y/o por lo menos un representante de la familia de los agentes captadores de metales (en inglés "Metal Scavenger"). Unos preferidos agentes captadores de metales son unos óxidos de metales tales como por ejemplo el óxido de aluminio, el dióxido de silicio, el dióxido de titanio, el dióxido de zirconio, el óxido de zinc, el óxido de níquel, el óxido de vanadio, el óxido de cromo, el óxido de magnesio, el Celite®, una tierra de diatomeas (un kieselgur); unos carbonatos de metales, tales como por ejemplo el carbonato de bario, el carbonato de calcio, el carbonato de estroncio; unos sulfatos de metales tales como por ejemplo el sulfato de bario, el sulfato de calcio, el sulfato de estroncio; unos fosfatos de metales tales como por ejemplo el carburo de silicio; unos aluminatos de metales tales como por ejemplo el aluminato de calcio; unos silicatos de metales, tales como por ejemplo el silicato de aluminio, unas gredas, unas zeolitas, una bentonita, una montmorillonita, una hectorita; unos silicatos funcionalizados, unos geles de sílice funcionalizados, tales como por ejemplo el SiliaBond®, el QuadraSil™,

unos polisiloxanos funcionalizados, tales como por ejemplo el Deloxan®, unos nitruros de metales, carbón, carbón activo, unas mullitas, bauxitas, antimonitas, scheelitas, perovskitas, hidrotalcitas, celulosas funcionalizadas y no funcionalizadas, un quitosano, una queratina, heteropolianiones, unos intercambiadores de iones, tales como por ejemplo los Amberlite™, Amberjet™, Ambersep™, Dowex®, Lewatit® y Scavnet®; unos polímeros funcionalizados tales como por ejemplo los Chelex®, QuadraPure™, Smopex® y PolyOrgs®; unos fosfanos, unos/as óxidos de fosfanos, fosfinatos, fosfonatos, fosfatos, aminas, sales de amonio, amidas, tioamidas, ureas, tioureas, triazinas, imidazoles, pirazoles, piridinas, pirimidinas, pirazinas, tioles, éteres de tioles, ésteres de tioles, alcoholes, alcóxidos, éteres, ésteres, ácidos carboxílicos, acetatos, acetales, péptidos, hetarenos, una mezcla de una poli(etilenimina) y dióxido de silicio y/o unos dendrímeros, combinados/as con polímeros.

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

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

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

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

La esterificación del ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con amino (III) o respectivamente del ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado (VI) o respectivamente de los derivados de ácidos alquil-fosfonos (II) así como de la fuente de ácido fosfínico (I) para dar los correspondientes ésteres, se puede conseguir, por ejemplo, por reacción con unos alcoholes que hierven a temperaturas más altas, mediando eliminación del agua que se ha formado, mediante una destilación azeotrópica o mediante una reacción con unos epóxidos (óxidos de alquíleno).

De manera preferida, en este caso, de acuerdo con la etapa a), el ácido alquil-fosfonoso (II) se esterifica directamente con un alcohol de la fórmula general M-OH y/o M'-OH o mediante una reacción con unos óxidos de alquíleno, tal como se expone a continuación.

De manera preferida, los M-OH son unos alcoholes primarios, secundarios o terciarios con una longitud de las cadenas de carbono de C₁-C₁₈. Se prefieren especialmente los compuestos metanol, etanol, propanol, isopropanol, n-butanol, 2-butanol, terc.-butanol, alcohol amílico y/o hexanol.

De manera preferida, los M'-OH son etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,4-butanodiol, 2,2-dimetilpropano-1,3-diol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 1,4-ciclohexano-dimetanol, glicerol, trishidroximetil-etano, trishidroximetil-propano, pentaeritritol, sorbitol, manitol, α-naftol, unos poli(etilenglicoles), unos poli(propilenglicoles) y/o unos copolímeros de bloques de OE (acrónimo de óxido de etileno) y OP (acrónimo de óxido de propileno).

Como M-OH y M'-OH son adecuados también unos alcoholes mono- o plurivalentes, insaturados, con una longitud de las cadenas de carbono de C₁-C₁₈, por ejemplo el n-buten-2-ol-1, el 1,4-butenodiol y el alcohol alílico.

- 5 Como M-OH y M'-OH son adecuados también los productos de reacción de unos alcoholes monovalentes con una o varias moléculas de unos óxidos de alquíleno, de manera preferida con el óxido de etileno y/o el 1,2-óxido de propileno. Se prefieren los compuestos 2-metoxi-etanol, 2-ethoxi-etanol, 2-n-butoxi-etanol, 2-(2'-etil-hexiloxi)-etanol, 2-n-dodecoxi-etanol, metil-diglicol, etil-diglicol, isopropil-diglicol, unos alcoholes grasos-poli(glicol-éteres) y unos arilí(glicol-éteres).
- 10 De manera preferida, M-OH y M'-OH son también unos productos de reacción de unos alcoholes plurivalentes con una o varias moléculas de un óxido de alquíleno, en particular del diglicol y del triglicol, así como los aductos de 1 a 6 moléculas de óxido de etileno u óxido de propileno con glicerol, trishidroximetil-propano o pentaeritritol.
- 15 Como M-OH y M'-OH se pueden emplear también unos productos de reacción de agua con una o varias moléculas de un óxido de alquíleno. Se prefieren unos poli(etilenglicoles) y unos poli-(1,2-propilenglicoles) con diferentes tamaños moleculares, que tienen un peso molecular medio de 100 - 1.000 g/mol, de manera especialmente preferida de 150 - 350 g/mol.
- 20 Como M-OH y M'-OH se prefieren también unos productos de reacción de óxido de etileno con unos poli-(1,2-propilenglicoles) o con unos (alcohol graso)-propilenglicoles; asimismo, los productos de la reacción del 1,2-óxido de propileno con unos poli(etilenglicoles) o unos compuestos etoxilados de alcoholes grasos. Se prefieren los productos de reacción que tienen un peso molecular medio de 100 - 1.000 g/mol, de manera especialmente preferida de 150 - 450 g/mol.
- 25 Se pueden emplear como M-OH y M'-OH también los productos de reacción de unos óxidos de alquíleno con amoníaco, con aminas primarias o secundarias, con sulfuro de hidrógeno, con mercaptanos, con ácidos oxigenados del fósforo y con ácidos dicarboxílicos de C₂-C₆. Unos adecuados productos de reacción de óxido de etileno con unos compuestos nitrogenados son los compuestos trietanol-amina, metil-dietanol-amina, n-butil-dietanol-amina, n-dodecil-dietanol-amina, dimetil-etanol-amina, n-butil-metil-etanol-amina, di-n-butil-etanol-amina, n-dodecil-metil-etanol-amina, tetrahidroxietil-etenil-diamina o pentahidroxietil-dietilen-triamina.
- 30 Unos óxidos de alquíleno preferidos son los compuestos óxido de etileno, 1,2-óxido de propileno, 1,2-epoxi-butano, 1,2-epoxi-etyl-benceno, (2,3-epoxi-propil)benceno, 2,3-epoxi-1-propanol y 3,4-epoxi-1-buteno.
- 35 Unos disolventes adecuados son los disolventes que se han mencionado en la etapa a) del procedimiento y también los alcoholes M-OH, M'-OH empleados y los óxidos de alquíleno. Éstos ofrecen ventajas en forma de un más alto rendimiento de espacio-tiempo.
- 40 De manera preferida, la reacción se lleva a cabo bajo la propia presión de vapor del alcohol M-OH o M'-OH empleado y del óxido de alquíleno y/o del disolvente.
- 45 De manera preferida, la reacción se efectúa a una presión parcial del alcohol M-OH o M'-OH empleado y del óxido de alquíleno de 0,01 - 100 bares, de manera especialmente preferida a una presión parcial del alcohol de 0,1 - 10 bares.
- 50 De manera preferida, la reacción se lleva a cabo a una temperatura de -20 a 340 °C, de manera especialmente preferida a una temperatura de 20 a 180 °C.
- 55 De manera preferida, la reacción se efectúa a una presión total de 1 a 100 bares.
- 60 De manera preferida, la reacción se efectúa en una relación molar del componente alcohol o respectivamente óxido de alquíleno a la fuente de ácido fosfínico (I) o respectivamente al ácido alquil-fosfonoso (II) o respectivamente al ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado (VI) o respectivamente al ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con amino (III) de desde 10.000:1 hasta 0,001:1, de manera especialmente preferida en una relación de 1.000:1 a 0,01:1.
- 65 De manera preferida, la reacción se efectúa en una relación molar de la fuente de ácido fosfínico (I) o respectivamente del ácido alquil-fosfonoso (II) o respectivamente del ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado (VI) o respectivamente del ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con amino (III) al disolvente de 1:10.000 a 1:0, de manera especialmente preferida en una relación molar del ácido fosfínico al disolvente de 1:50 a 1:1.
- 70 Unos catalizadores B especialmente preferidos, tales como los que se emplean en la etapa b) del procedimiento, son unos compuestos peroxídicos tales como el ácido peroxomonosulfúrico, el monopersulfato de potasio (peroxomonosulfato de potasio), el Caroato(TM), el Oxone(TM), el ácido peroxodisulfúrico, el persulfato de potasio

(peroxodisulfato de potasio), el persulfato de sodio (peroxodisulfato de sodio) y el persulfato de amonio (peroxodisulfato de amonio).

Unos catalizadores B especialmente preferidos son unos compuestos, que en el sistema de disolventes pueden formar unos peróxidos, tales como el peróxido de sodio y sus hidratos, el peróxido de litio y sus hidratos, el peróxido de calcio, el peróxido de estroncio, el peróxido de bario, el peróxido de magnesio, el peróxido de zinc, el hiperóxido de potasio y sus hidratos, el peroxyborato de sodio y sus hidratos, el peroxyborato de potasio peroxyhidrato, el peroxyborato de magnesio, el peroxyborato de calcio, el peroxyborato de bario, el peroxyborato de estroncio, el peroxyborato de potasio, el ácido peroxymonofósfórico, el ácido peroxydifósfórico, el peroxydifosfato de potasio, el peroxydifosfato de amonio, los peroxydifosfatos de potasio y amonio (sales dobles), el carbonato de sodio peroxyhidrato, la urea peroxyhidrato, el peróxido de oxalato de amonio, el peróxido de bario peroxyhidrato, el peróxido de bario peroxyhidrato, los peróxidos de hidrógeno y calcio, el peróxido de calcio peroxyhidrato, el trifosfato de amonio-diperoxyfosfato-hidrato, el fluoruro de potasio peroxyhidrato, el fluoruro de potasio triperoxyhidrato, el fluoruro de potasio diperoxyhidrato, el pirofosfato de sodio diperoxyhidrato, el pirofosfato de sodio-diperoxyhidrato-octahidrato, el acetato de potasio peroxyhidrato, el fosfato de sodio peroxyhidrato y el silicato de sodio peroxyhidrato.

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

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

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

Unos catalizadores B preferidos son también unos metales y unos alcoholatos de metales, tales como por ejemplo litio, hidruro de litio, hidruro de aluminio y litio, metil-litio, butil-litio, diisopropilamiduro de litio, sodio, hidruro de sodio, borohidruro de sodio, metanolato de sodio, etanolato de sodio o butilato de sodio, metanolato de potasio, etanolato de potasio o butilato de potasio.

De manera preferida, el catalizador B se emplea en unas proporciones de 0,05 a 5 % en moles, referidas a los respectivos acrilonitrilos (V).

De manera preferida, el catalizador B se emplea en unas proporciones de 0,001 a 10 % en moles, referidas al compuesto fosforado.

Unos disolventes adecuados son aquéllos que se emplean tal como más arriba en la etapa a) del procedimiento.

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

De manera preferida, la reacción de los ácidos alquil-fosfonosos (II) con el acrilonitrilo (V) se efectúa a una temperatura de 0 hasta 250 °C, de manera especialmente preferida a una de 2 hasta 200 °C y en particular a una de 50 hasta 150 °C.

De manera preferida, la atmósfera en el caso de la reacción con el acrilonitrilo (V) se compone en 50 hasta 99,9 % en peso de unos componentes del disolvente y del acrilonitrilo (V), de manera preferida de 70 - 95 %.

- De manera preferida, la reacción se efectúa durante la adición del acrilonitrilo (V) a una presión de 1 - 20 bares.
- En otra forma de realización del procedimiento, la mezcla de productos que se ha obtenido después de las etapas a) y/o b) del procedimiento es elaborada.
- En otra forma de realización del procedimiento, la mezcla de productos que se ha obtenido después de la etapa a) del procedimiento es elaborada, y después de esto los ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con amino y/o sus ésteres y sales de metales alcalinos, que se han obtenido después de la etapa b) del procedimiento, se hacen reaccionar en la etapa c) del procedimiento.
- Es objeto del invento además de ello un procedimiento en la etapa b) para la preparación continua de unos ésteres de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados (VI) por reacción de unos ésteres de ácidos alquil-fosfonoso (II) con un acrilonitrilo (V) en presencia de unos alcoholatos de metales (catalizador B), que está caracterizado por que
- a) en un reactor estructurado para conducir en circuito cerrado a la mezcla de reacción, que está cerrado en sí mismo y provisto de unas disposiciones de refrigeración así como de un rebosadero, se dispone previamente una cantidad volumétrica, que se corresponde con el volumen del reactor, de los ésteres de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados (VI) que se han de preparar, eventualmente en mezcla con un alcohol que corresponde al alcoholato de metal como disolvente, y se conduce en circuito cerrado; por que
- b) en el reactor se introducen de una manera continua el éster de ácido alquil-fosfonoso (II), el acrilonitrilo (V) así como una solución alcohólica del alcoholato de metal mediando refrigeración del contenido del reactor que se conduce en circuito cerrado y se hacen reaccionar a una temperatura de desde aproximadamente cero hasta 80 °C en el transcurso de aproximadamente 5 - 120 minutos, siendo la relación molar del éster de ácido alquil-fosfonoso (II) al acrilonitrilo (V) de aproximadamente 1 por 0,9 - 2 y siendo la proporción del alcoholato de metal, referida al éster de ácido alquil-fosfonoso (II), de aproximadamente 0,1 a 5 % en moles, y por que
- c) a través del rebosadero del reactor se retira de una manera continua una mezcla que contiene el producto del procedimiento y a partir de la mezcla se separa por destilación el éster de ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado (VI).
- Una forma preferida de realización del procedimiento conforme al invento consiste en que la reacción de los componentes de reacción se lleva a cabo a una temperatura de 20 a 50 °C. La carga del reactor con los componentes de reacción y con la solución del catalizador puede efectuarse por ejemplo de tal manera que
- a) el éster de ácido alquil-fosfonoso (II), el acrilonitrilo (V) así como la solución alcohólica del alcoholato de metal se introducen por separado en el reactor,
- b) una mezcla del éster de ácido alquil-fosfonoso (II) con el acrilonitrilo (V), por separado de la solución alcohólica del alcoholato de metal, se introduce en el reactor, o
- c) una mezcla del éster de ácido alquil-fosfonoso (II) con la solución alcohólica del alcoholato de metal, por separado del acrilonitrilo (V), se introduce en el reactor.
- Por lo demás es conveniente que el alcohol que se emplea como disolvente y/o el componente alcohólico del alcoholato de metal corresponda al componente alcohólico del éster de ácido alquil-fosfonoso (II).
- En el caso del empleo de un éster de ácido alquil-fosfonoso (II) y de la solución alcohólica de un alcoholato de metal con diferentes componentes alcohólicos se obtiene un producto mixto como el producto del procedimiento.
- Finalmente, unas características preferidas del invento consisten en que la relación molar del éster de ácido alquil-fosfonoso (II) al acrilonitrilo (V) es de 1 por 1 - 1,3, la proporción del catalizador B, referida al éster de ácido alquil-fosfonoso (II) es de 1 - 5 % en moles y la cantidad del alcohol que se emplea como disolvente es de 0,1 - 1.000 moles por cada mol del éster de ácido alquil-fosfonoso (II).
- De acuerdo con el modo de procedimiento conforme al invento se hace posible preparar a escala técnica de una manera continua un éster de ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado (VI) en un rendimiento de aproximadamente 90 % del valor teórico hasta ahora no alcanzado.
- La reacción que se describe en la etapa c) se consigue mediante una hidrogenación del ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado, o de sus sales y ésteres (VI) mediante una hidrogenación selectiva por medio de un agente reductor o catalíticamente mediante hidrógeno en presencia de un catalizador C y eventualmente de una amina y de un promotor.
- Unos agentes reductores preferidos los constituyen unos hidruros de metales, unos hidruros de boro, unos hidruros de aluminio y unos hidruros de aluminio y de metales. Unos ejemplos de agentes reductores preferidos son los compuestos decaborano, diborano, hidruro de aluminio y diisobutilo, sulfuro de dimetilo-borano, sulfuro de dimetilo-borano, hidruro de cobre, hidruro de aluminio y litio, bis(2-metoxi-etoxy)aluminiohidruro de sodio, borohidruro de sodio, triacetoxi-borohidruro de sodio, borohidruro de níquel, hidruro de tributil-estaño y hidruro de estaño.

De manera preferida, la reacción se lleva a cabo en una relación molar del ácido dialquil-fosfínico al agente reductor de 1:10 a 1:0,1, de manera especialmente preferida en una relación molar del ácido dialquil-fosfínico al agente reductor de 1:2 a 1:0,25.

- 5 La hidrogenación catalítica preferida se efectúa mediante hidrógeno en presencia de un catalizador C y eventualmente de una amina y/o de un promotor.
- 10 El catalizador C, tal como se puede utilizar en la etapa c) del procedimiento para la reacción del derivado del ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado (VI) con hidrógeno y eventualmente con un promotor a los derivados de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con amino (III), puede ser de manera preferida el catalizador A.

Adicionalmente a los ligandos que se han enumerado dentro del catalizador A, se pueden emplear también los siguientes compuestos:

- 15 Un fosfito de difenilo y de p-, m- o o-tolilo, un fosfito de di-(p-, m- o o-tolilo) y de fenilo, el fosfito de m-tolilo, o-tolilo y p-tolilo, un fosfito de o-tolilo, de p- o m-tolilo y de fenilo, un fosfito de di-(p-tolilo) y de m- o o-tolilo, un fosfito de di-(m-tolilo) y de p- o o-tolilo, un fosfito de tri-(m-, p- o o-tolilo), un fosfito de di-(o-tolilo) y de m- o p-tolilo; el fosfito de tris(2-etyl-hexilo), de tribencilo, de trilauroilo, de tri(n-butilo), de trietilo, de tri(neo-pentilo), de tri(i-propilo), de tris(2,4-di-(t-butil)-fenilo), de tris(2,4-di-(terc-butil-fenilo)), el fosfito de dietiltrimetil-silicio, de diisodecifenilo, de dimetiltrimetil-silicio, de triisodécilo, de tris(terc.-butildimethylsilico), de tris(2-cloro-etilo), de tris(1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propilo), de tris(nonilfenilo), de tris(2,2,2-trifluoro-etilo), de tris(trimetilsilico), de 2,2-dimetil-trimetileno y de fenilo, de trioctadecilo, de trimetilolpropano, de bencilo y de dietilo, de (R)-binaftilo y de isobutilo, de (R)-binaftilo y de ciclopentilo, de (R)-binaftilo y de isopropilo, de tris(2-tolilo), de tris(nonilfenilo) y de metilo y difenilo;
 (11aR)-(+)-10,11,12,13-tetrahidro-diinden[7,1-de:1',7'-fg][1,3,2]dioxafosfocin-5-fenoxi,
- 20 4-etil-2,6,7-trioxa-1-fosfaciclo[2.2.2]octano,
 (11bR,11'bR)-4,4'-(9,9-dimetil-9H-xanteno-4,5-diil)bis-dinafto[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxafosfepina,
 (11bR,11'bR)-4,4'-(oxidi-2,1-fenilen)bis-dinafto[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxafosfepina,
 (11bS,11'bS)-4,4'-(9,9-dimetil-9H-xanteno-4,5-diil)bis-dinafto[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxafosfepina,
 (11bS,11'bS)-4,4'-(oxidi-2,1-fenilen)bis-dinafto[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxafosfepina,
- 25 30 1,1'-bis-[(11bR)- y 1,1'-bis[(11bS)-dinafto[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxafosfepin-4-il]ferroceno;
 un fosfonito de dimetilo y de fenilo, de dietilo y de metilo y de dietilo y de fenilo y de diisopropilo y fenilo;
 un fosfinito de dimetilo y de fenilo, de diisopropilo y de fenilo, de etilo y de difenilo y de metilo y de difenilo.

35 De modo adicional a los ligandos bidentados que se han enumerado bajo el catalizador A se pueden emplear también los siguientes compuestos:

- El 1,2-bis(diadamantil-fosfino-metil)benceno, el 1,2-bis(di-3,5-dimetil-adamantil-fosfino-metil)benceno,
 el 1,2-bis(di-5-terc.-butil-adamantil-fosfino-metil)benceno, el 1,2-bis(1-adamantil-terc.-butil-fosfino-metil)benceno,
 los 1-(di-terc.-butil-fosfino-metil)- y 1-(diadamantil-fosfino-metil)-2-(fosfa-adamantil-fosfino-metil)benceno,
 el 1,2-bis(di-terc.-butil-fosfino-metil)-ferroceno, el 1,2-bis(diciclohexil-fosfino-metil)-ferroceno,
 40 el 1,2-bis(di-isobutil-fosfino-metil)ferroceno, el 1,2-bis(diciclopentil-fosfino-metil)ferroceno,
 el 1,2-bis-(dietil-fosfino-metil)ferroceno, el 1,2-bis(diisopropil-fosfino-metil)ferroceno,
 el 1,2-bis(dimethyl-fosfino-metil)ferroceno, el 9,9-dimetil-4,5-bis(difenoxi-fosfin)xanteno,
 el 9,9-dimetil-4,5-bis(di-p-metil-fenoxi-fosfin)xanteno, el 9,9-dimetil-4,5-bis(di-o-metil-fenoxi-fosfin)xanteno,
 el 9,9-dimetil-4,5-bis(di-1,3,5-trimetil-fenoxi-fosfin)xanteno,
 45 el 9,9-dimetil-4,5-bis(difenoxi-fosfin)-2,7-di-terc.-butil-xanteno,
 el 9,9-dimetil-4,5-bis(di-(o-metil)-fenoxi-fosfin)-2,7-di-terc.-butil-xanteno,
 el 9,9-dimetil-4,5-bis(di-(p-metil)-fenoxi-fosfin)-2,7-di-terc.-butil-xanteno,
 el 9,9-dimetil-4,5-bis(di-(1,3,5-trimetil)-fenoxi-fosfin)-2,7-di-terc.-butil-xanteno, el 1,1'-bis(difenoxi-fosfin)ferroceno,
 el 1,1'-bis(di-(o-metil)-fenoxi)ferroceno, el 1,1'-bis(di-p-metil)-fenoxi-fosfin)ferroceno,
 50 el 1,1'-bis(di-(1,3,5-trimetil)-fenoxi-fosfin)ferroceno, el 2,2'-bis(difenoxi-fosfin)-1,1'-binaftilo,
 el 2,2'-bis(di-(o-metil)-fenoxi-fosfin)-1,1'-binaftilo, el 2,2'-bis(di-(p-metil)-fenoxi-fosfin)-1,1'-binaftilo,
 2,2'-bis(di-(1,3,5-trimetil)-fenoxi-fosfin)-1,1'-binaftilo, la (oxi-di-2,1-fenilen)bis(difenoxi-fosfina),
 la (oxi-di-2,1-fenilen)bis(di-(o-metil)-fenoxi-fosfina), la (oxi-di-2,1-fenilen)bis(di-(p-metil)-fenoxi-fosfina),
 la (oxi-di-2,1-fenilen)bis(di-(1,3,5-trimetil)-fenoxi-fosfina), el 2,2'-bis(difenoxi-fosfin)-1,1'-bifenilo,
 55 el 2,2'-bis(di-(o-metil)fenoxi-fosfin)-1,1'-bifenilo, el 2,2'-bis(di-(p-metil)fenoxi-fosfin)-1,1'-bifenilo,
 el 2,2'-bis(di-(1,3,5-trimetil)-fenoxi-fosfin)-1,1'-bifenilo,
 el 1,2-bis(di-(1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-2-fosfa-adamantil-metil)ferroceno,
 la 1-(terc.-butoxi-carbonil)-(2S,4S)-2-[(difenil-fosfino)metil]-4-(dibenzo-fosfolil)pirrolidina,
 la 1-(terc.-butoxi-carbonil)-(2S,4S)-2-[(dibenzo-fosfolil)metil]-4-(difenil-fosfino)pirrolidina,
 60 la 1-(terc.-butoxi-carbonil)-(2S,4S)-4-(dibenzo-fosfolil)-2-[(dibenzo-fosfolil)metil]-pirrolidina, el BINAPHOS,
 el Kelliphit, el Chiraphit, el bis-3,4-diazo-fosfolano; unos ligandos de bis(fosfolano), tales como
 el bis(2,5-trans-dialquil-fosfolano), el bis(2,4-trans-dialquil-fosfetano), el 1,2-bis(fenoxi-fosfin)etano,
 el 1,2-bis(3-metil-fenoxi-fosfin)etano, el 1,2-bis(2-metil-fenoxi-fosfin)etano, el 1,2-bis(1-metil-fenoxi-fosfin)etano,
 el 1,2-bis(1,3,5-trimetil-fenoxi-fosfin)etano, el 1,3-bis(fenoxi-fosfin)propano, 1,3-bis(3-metil-fenoxi-fosfin)propano,

el 1,3-bis(2-metil-fenoxi-fosfin)propano, el 1,3-bis(1-metil-fenoxi-fosfin)propano, el 1,3-bis(1,3,5-trimetil-fenoxi-fosfin)propano, el 1,4-bis(fenoxi-fosfin)butano, el 1,4-bis(3-metil-fenoxi-fosfin)butano, el 1,4-bis(2-metil-fenoxi-fosfin)butano, el 1,4-bis(1-metil-fenoxi-fosfin)butano y el 1,4-bis(1,3,5-trimetil-fenoxi-fosfin)butano.

- 5 De manera preferida, la proporción del catalizador C, referida al ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado (VI) que se emplea, es de 0,00001 a 20 % en moles, de manera especialmente preferida de 0,0001 a 10 % en moles.
- 10 De manera preferida, la reacción de hidrogenación se efectúa en presencia de una amina.
- 15 Unas aminas preferidas son el amoníaco, unas monoaminas, unas diaminas, unas aminas superiores y un ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con amino, y una de sus sales o ésteres.
- 20 Unas monoaminas preferidas son por ejemplo unas aminas de la fórmula $R'-NH_2$, correspondiendo R' a un alquilo de C_{1-20} lineal o ramificado. Se prefieren la metil-amina, la etil-amina, la propil-amina, la i-propil-amina, la butil-amina, la i-butil-amina, la pentil-amina y la (2-etil-hexil)-amina.
- 25 Unas diaminas preferidas son por ejemplo unas aminas de la fórmula $H_2N-R''-NH_2$, correspondiendo R'' a un alquilo de C_{1-20} lineal o ramificado. Se prefieren la etilen-diamina, la propilen-diamina, el diamino-butano, la pentametilen-diamina y la hexametilen-diamina.
- 30 Si se utiliza el amoníaco como la amina, la presión parcial del amoníaco es de manera preferida de 0,01 a 100 bares, de manera especialmente preferida de 0,05 a 50 bares, en particular de 0,1 a 20 bares.
- 35 De manera preferida, la concentración del amoniaco en la mezcla de reacción es de 1 a 30 % en peso, de manera especialmente preferida de 5 a 25 % en peso.
- 40 De manera preferida, la concentración de una monoamina y/o diamina en la mezcla de reacción es de 1 a 80 % en peso, de manera especialmente preferida de 5 a 60 % en peso.
- 45 De manera preferida, la reacción de hidrogenación se lleva a cabo en presencia de un promotor, siendo preferidos como promotores unos hidróxidos y alcoholatos de metales alcalinos y de metales alcalinos-térreos. Unos ejemplos de promotores preferidos son los $NaOH$, KOH , $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$ así como el metanolato de sodio o de potasio, el etanolato de sodio o el butilato de sodio, siendo especialmente preferidos los $NaOH$, KOH .
- 50 La relación del promotor al catalizador es de manera preferida de aproximadamente 0,001:1 a 0,5:1, de manera preferida de aproximadamente 0,01:1 a 0,2:1, de manera especialmente preferida de 0,04:1 a 0,1:1.
- 55 De manera preferida, se añaden en primer lugar por lo menos una parte del promotor y en segundo lugar la amina al catalizador y/o a la solución o suspensión que contiene el catalizador. De manera preferida se añade en primer lugar por lo menos 10 % en peso, de manera preferida 20 % en peso y de manera especialmente preferida 50 % en peso del promotor.
- 60 De manera especialmente preferida, se añade 100 % en peso del promotor.
- 65 De manera especialmente preferida, se emplean los metales de transición en su estado de valencia cero.
- 70 De manera preferida, el catalizador de acción heterogénea actúa durante la reacción en forma de una suspensión o fijado a una fase sólida.
- 75 De manera preferida, la reacción se efectúa en un disolvente como un sistema monofásico en una mezcla homogénea o heterogénea y/o en la fase gaseosa.
- 80 Unos apropiados disolventes son como los que se han empleado más arriba en la etapa a) del procedimiento.
- 85 De manera preferida, la reacción se lleva a cabo en una relación molar del ácido dialquil-fosfínico al disolvente de 1:10.000 a 1:0, de manera especialmente preferida en una relación molar del ácido dialquil-fosfínico al disolvente de 1:50 a 1:1.
- 90 De manera preferida, la reacción se lleva a cabo a unas temperaturas de 20 a 200 °C y de manera especialmente preferida de 40 a 150 °C, en particular de 60 a 100 °C.
- 95 De manera preferida, el período de tiempo de reacción es de 0,1 a 20 horas.

De manera preferida, la reacción se lleva a cabo bajo la presión parcial del hidrógeno y/o del disolvente.

La etapa de proceso del procedimiento conforme al invento se lleva a cabo de manera preferida en el caso de una presión parcial del hidrógeno de 0,1 a 100 bares, de manera especialmente preferida de 0,5 a 50 bares, en particular de 1 a 20 bares.

La etapa de proceso del procedimiento conforme al invento se lleva a cabo de manera preferida a una presión absoluta de 0,1 a 150 bares, de manera especialmente preferida de 0,5 a 70 bares, en particular de 1 a 30 bares.

10 La hidrogenación conforme al invento se puede llevar a cabo en fase líquida, en la fase gaseosa o también en una fase hiper crítica. En tal caso el catalizador se emplea, en el caso de unos materiales líquidos, de manera preferida en forma homogénea o como una suspensión, mientras en el modo de funcionamiento en fase gaseosa o hiper crítico es ventajosa una disposición en un lecho sólido.

15 El ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con amino o una de sus sales (III) se puede convertir químicamente a continuación en otras sales metálicas.

20 De manera preferida, en el caso de los compuestos metálicos empleados en la etapa d) del procedimiento se trata de unos compuestos de los metales Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Zn, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K, de manera especialmente preferida de Ca, Al, Ti, Zn, Sn, Ce y Fe.

Unos disolventes adecuados para la etapa d) del procedimiento son como los que se han empleado más arriba en la etapa a) del procedimiento.

25 De manera preferida, la reacción en la etapa d) del procedimiento se efectúa en un medio acuoso.

30 De manera preferida, en la etapa d) del procedimiento, los ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con amino, sus ésteres y/o sales de metales alcalinos (III), que se han obtenido después de la etapa c) del procedimiento, se hacen reaccionar con unos compuestos de los metales Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce o Fe para dar las sales de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con amino (III) de estos metales.

35 La reacción se efectúa en este caso en una relación molar del ácido / del éster / o de la sal del ácido dialquil-fosfínico funcionalizado con amino (III) al metal de 8 por 1 hasta 1 por 3 (para unos iones de metales tetravalentes o unos metales con una etapa de oxidación tetravalente estable), de 6 por 1 hasta 1 por 3 (para unos iones de metales trivalentes o unos metales con una etapa de oxidación trivalente estable), de 4 por 1 hasta 1 por 3 (para unos iones de metales divalentes o unos metales con una etapa de oxidación divalente estable) y de 3 por 1 hasta 1 por 4 (para unos iones de metales monovalentes o unos metales con una etapa de oxidación monovalente estable).

40 De manera preferida, el éster / la sal del ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con amino (III), que se ha obtenido en la etapa c) del procedimiento, se transforma en el correspondiente ácido dialquil-fosfínico, y en la etapa d) del procedimiento, éste se hace reaccionar con unos compuestos de los metales Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce o Fe para dar las sales de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con amino (III) de estos metales.

45 De manera preferida, el ácido / el éster de ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con amino (III), que se ha obtenido en la etapa c) del procedimiento, se transforma en una sal de un metal alcalino del ácido dialquil-fosfínico, y en la etapa d) del procedimiento, ésta se hace reaccionar con unos compuestos de los metales Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce o Fe para dar las sales de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con amino (III) de estos metales.

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

55 De manera preferida, en el caso de los compuestos metálicos se trata de los compuestos 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 También se adecuan el aluminio metálico y las sales de fluoruro, hidroxicloruro, bromuro, yoduro, sulfuro, seleniuro; fosfuro, hipofosfito, antimoniuro, nitruro; carburo, hexafluorosilicato; hidruro, calcio-hidruro, borohidruro; y clorato de aluminio; el sodio-sulfato de aluminio, el potasio-sulfato de aluminio, así como las sales de amonio-sulfato, nitrato, metafosfato, fosfato, silicato, magnesio-silicato, carbonato, hidrotalcita, sodio-carbonato y borato; el tiocianato; el

óxido y el óxido-hidróxido de aluminio, sus correspondientes hidratos y/o compuestos polialuminio-hidroxílicos, que poseen de manera preferida un contenido de aluminio de 9 a 40 % en peso.

5 También se adecuan unas sales de aluminio de unos ácidos mono-, di-, oligo- y poli-carboxílicos tales como p.ej. las sales de diacetato, acetotartrato, formiato, lactato, oxalato, tartrato, oleato, palmitato, estearato, trifluorometano-sulfonato, benzoato, salicilato y 8-oxi-quinolato de aluminio.

10 Asimismo, se adecuan el zinc metálico elemental, así como unas sales de zinc tales como p.ej. los halogenuros de zinc (fluoruro de zinc, cloruros de zinc, bromuro de zinc, yoduro de zinc).

15 10 También se adecuan las sales de borato, carbonato, hidróxido-carbonato, silicato, hexafluorosilicato, estannato, hidróxido-estannato y magnesio-aluminio-hidróxido-estannato; de nitrato, nitrito, fosfato, pirofosfato; de sulfato, fosfuro, seleniuro y telururo de zinc y unas sales de zinc de los oxoácidos del séptimo grupo principal (hipohalogenitos, halogenitos, halogenatos, p.ej. el yodato de zinc, y unos perhalogenatos, p.ej. el perchlorato de zinc); unas sales de zinc de los pseudohalogenuros (las sales de tiocianato, cianato y cianuro de zinc); los óxidos, peróxidos e hidróxidos de zinc o unos óxido-hidróxidos de zinc mixtos.

20 Se prefieren unas sales de zinc de los oxoácidos de los metales de transición (p. ej. los compuestos cromato(VI)hidróxido, cromito, molibdato, permanganato y molibdato de zinc).

25 20 También se adecuan unas sales de zinc de unos ácidos mono-, di-, oligo- y policarboxílicos, tales como p.ej. las sales de formiato, acetato, trifluoroacetato, propionato, butirato, valerato, caprilato, oleato, estearato, oxalato, tartrato, citrato, benzoato, salicilato, lactato, acrilato, maleato y succinato de zinc, unas sales de aminoácidos (glicina), de funciones hidroxílicas de carácter ácido (el fenolato de zinc etc.) y las sales de p-fenolsulfonato, acetil-acetonato, estannato, dimetilditiocarbamato y trifluorometanosulfonato de zinc.

30 En el caso de los compuestos de titanio se adecuan el titanio metálico al igual que los compuestos cloruros, nitratos, sulfatos, formiato, acetato, bromuros, fluoruros, oxicloruros, oxisulfatos, óxidos, n-propóxidos, n-butóxidos, isopropóxidos, etóxidos y 2-etil-hexil-óxidos de titanio(III) y/o (IV).

35 30 También se adecuan el estaño metálico así como unas sales de estaño (los cloruros de estaño(II) y/o (IV)); los óxidos de estaño y unos alcóxidos de estaño tal como p.ej. el terc.-butóxido de estaño(IV).

40 35 También se adecuan las sales de fluoruro, cloruro y nitrato de cerio(III).
En el caso de los compuestos de zirconio se prefieren el zirconio metálico así como unas sales de zirconio tales como el cloruro y el sulfato de zirconio, el acetato de zirconilo y el cloruro de zirconilo. Por lo demás se prefieren los óxidos de zirconio así como el terc.-butóxido de zirconio(IV).

45 40 De manera preferida, la reacción en la etapa d) del procedimiento se efectúa con un contenido de materiales sólidos de las sales de ácidos dialquil-fosfínico mono-funcionalizados con amino de 0,1 a 70 % en peso, de manera preferida de 5 a 40 % en peso.

50 45 De manera preferida, la reacción en la etapa d) del procedimiento se efectúa a una temperatura de 20 a 250 °C, de manera preferida a una temperatura de 80 a 120 °C.

55 50 De manera preferida, la reacción en la etapa d) del procedimiento se efectúa a una presión comprendida entre 0,01 y 1.000 bares, de manera preferida de 0,1 a 100 bares.

55 55 De manera preferida, la reacción en la etapa d) del procedimiento se efectúa durante un período de tiempo de reacción de $1 \cdot 10^{-7}$ a 1.000 h.

60 55 De manera preferida, se seca la sal del ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con amino (III), que se ha separado desde la mezcla de reacción mediante una filtración y/o una centrifugación después de la etapa c) del procedimiento.

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

60 Unos disolventes preferidos son los disolventes que se han mencionado en la etapa a) del procedimiento. Es preferida la reacción en las etapas c) y /o d) del procedimiento en el sistema de disolventes que se ha añadido mediante las etapas a) y/o b) del procedimiento.

Es preferida la reacción en la etapa d) del procedimiento en un sistema de disolventes modificado que se ha añadido. Para esto, se añaden unos componentes de carácter ácido, unos agentes solubilizantes, unos agentes inhibidores de la espuma, etc.

- 5 En otra forma de realización del procedimiento, se elabora la mezcla de productos, que se ha obtenido después de las etapas a), b) y /o c) del procedimiento.

En otra forma de realización del procedimiento, se elabora la mezcla de productos, que se ha obtenido después de la etapa c) del procedimiento y, después de esto, los ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con amino y/o sus sales o ésteres (III), que se han obtenido después de la etapa c) del procedimiento, se hacen reaccionar con los compuestos metálicos en la etapa d) del procedimiento.

10 De manera preferida, la mezcla de productos, después de la etapa b) del procedimiento, se elabora aislando los ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con amino y/o sus sales o ésteres (III) mediante una eliminación del sistema de disolventes, p.ej. mediante una concentración por evaporación.

15 De manera preferida, la sal de un ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con amino (III) de los metales Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce o Fe tiene facultativamente una humedad residual de 0,01 a 10 % en peso, de manera preferida de 0,1 a 1 % en peso, un tamaño medio de partículas de 0,1 a 2.000 µm, de manera preferida de 10 a 200 mm, una densidad aparente de 80 a 800 g/l, de manera preferida de 200 a 700 g/l, y una capacidad de corrimiento según Pfrengle de 0,5 a 10, de manera preferida de 1 a 5.

20 La funcionalidad de amino de los ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con amino, y de sus sales y ésteres de la fórmula (III) se puede hacer reaccionar a continuación con unos ácidos inorgánicos, unos ácidos carboxílicos, unos ácidos de Lewis, unos ácidos orgánicos o unas mezclas de éstos ácidos para dar otras sales de amonio.

25 De manera preferida, la reacción se efectúa a una temperatura de 0 a 150 °C, de manera especialmente preferida a una temperatura de 20 a 70 °C.

- 30 Unos disolventes adecuados son como los que se han empleado más arriba en la etapa a) del procedimiento.

35 Unos ácidos inorgánicos preferidos son, por ejemplo, el ácido clorhídrico, el ácido sulfúrico, el ácido nítrico o el ácido fosfórico, un ácido fosfónico o un ácido fosfínico.

40 Unos ácidos carboxílicos preferidos son, por ejemplo, los compuestos ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido láctico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido malónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido tartárico, ácido cítrico y ácido ascórbico.

45 Unos ácidos de Lewis preferidos son unos boranos, tales como por ejemplo el diborano, unos trialquil-boranos, tales como por ejemplo el trimetil-borano, el trietil-borano, el tributil-borano, unos triaril-boranos, tales como por ejemplo el trifenil-borano.

50 De manera especialmente preferida, en el caso de las sales de amonio se trata de unas sales de los ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con amino que más arriba se han mencionado, y de sus sales y ésteres con el ácido clorhídrico, el ácido fosfórico, un ácido fosfónico, un ácido fosfínico, el ácido acético, el ácido cítrico, el ácido ascórbico y el trifenil-borano.

55 De manera especialmente preferida, los cuerpos moldeados, las películas, los hilos y las fibras contienen de 5 a 30 % en peso de los ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con amino o de sus ésteres y sales, que se preparan de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 10, 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.

60 De manera preferida, en el caso de los aditivos se trata de agentes antioxidantes, agentes antiestáticos, agentes de expansión, otros agentes ignífugantes, agentes estabilizadores frente al calor, agentes modificadores de la tenacidad a los golpes, agentes auxiliares de procesos, agentes de deslizamiento, agentes fotoprotectores, agentes contra el goteo, agentes compatibilizadores, agentes de refuerzo, materiales de carga, agentes formadores de núcleos, agentes de nucleación, aditivos para la marcación con rayos láser, agentes estabilizadores frente a la hidrólisis, agentes de prolongación de las cadenas, pigmentos cromáticos, agentes plastificantes y/o agentes de plastificación.

65 Se prefiere un agente ignífugante, que contiene de 0,1 a 90 % en peso de uno los ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con amino, pobres en halógenos, o de sus ésteres y sales (III) y de 0,1 a 50 % en peso de otros aditivos, de manera especialmente preferida unos dioles.

- Unos aditivos preferidos son también el trihidrato de aluminio, el óxido de antimonio, unos hidrocarburos aromáticos o cicloalifáticos bromados, unos fenoles, unos éteres, una cloroparafina, unos aductos con hexaclorociclopentadieno, el fósforo rojo, unos derivados de melamina, unos cianuratos de melamina, unos polifosfatos de amonio y el hidróxido de magnesio. Unos aditivos preferidos son también otros agentes ignífugantes, en particular ciertas sales de ácidos dialquil-fosfínicos.
- En particular, el invento se refiere a la utilización de los ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con amino, y de sus ésteres y sales (III) conformes al invento, como un agente ignífugante o respectivamente como una etapa intermedia para la preparación de agentes ignífugantes para unos polímeros termoplásticos tales como un poliéster, un poliestireno o una poliamida, y para unos polímeros termoestables tales como unas resinas de poliésteres insaturados, unas resinas epoxídicas, unos poliuretanos o unos acrilatos.
- Unos poliésteres adecuados se derivan de unos ácidos dicarboxílicos y sus ésteres y de unos dioles y/o de unos ácidos hidroxi-carboxílicos o de las correspondientes lactonas. De manera especialmente preferida, se emplean el ácido tereftálico y el etilenglicol, el propano-1,3-diol y el butano-1,3-diol.
- Unos poliésteres adecuados son, entre otros, un poli(tereftalato de etileno), un poli(tereftalato de butileno) (Celanex® 2500, Celanex® 2002, de la entidad Celanese; Ultradrug®, de la entidad BASF), un poli(tereftalato de 1,4-dimetilol-ciclohexano), unos poli(hidroxibenzoatos), así como unos poli(éster-ésteres) de bloques, que se derivan de unos poliéteres con grupos hidroxilo situados en los extremos; además unos poliésteres modificados con unos policarbonatos o con un MBS.
- Las siguientes etapas se pueden realizar con o mediando la adición de los compuestos que se han preparado conforme al invento.
- De manera preferida, para la producción de la masa de moldeo partiendo de un ácido dicarboxílico libre y de unos dioles, se puede en primer lugar esterificar directamente y luego policondensar.
- De manera preferida, partiendo de unos ésteres de ácidos dicarboxílicos, en particular de unos ésteres dimetílicos, primeramente se transesterifica y luego, mediando utilización de los catalizadores usuales para ello, se policondensa.
- De manera preferida, en el caso de la preparación de los poliésteres, junto a los catalizadores habituales se añaden también unos aditivos usuales (agentes de reticulación, agentes de mateado y estabilizadores, agentes de nucleación, colorantes y materiales de carga, etc.).
- De manera preferida, la esterificación y/o la transesterificación, en el caso de la preparación de los poliésteres, tiene(n) lugar a unas temperaturas de 100 - 300 °C, de manera especialmente preferida de 150 - 250 °C.
- De manera preferida, en el caso de la preparación de los poliésteres, la policondensación tiene lugar a unas presiones comprendidas entre 0,1 y 1,5 mbar y a unas temperaturas de 150 - 450 °C, de manera especialmente preferida a 200 - 300 °C.
- Las masas de moldeo de poliésteres ignífugadas, que se han producido conforme al invento, se emplean de manera preferida en unos cuerpos moldeados de poliésteres.
- Unos preferidos cuerpos moldeados de poliésteres son unos hilos, unas fibras, unas láminas y unos cuerpos moldeados, que como componente ácido dicarboxílico contienen predominantemente el ácido tereftálico y como componente diol contienen predominantemente el etilenglicol.
- De manera preferida, el resultante contenido de fósforo en los hilos y en las fibras que se han producido a partir de los poliésteres ignífugados es de 0,1 - 18 % en peso, de manera preferida de 0,5 - 15 % en peso, y en el caso de las láminas, de 0,2 - 15 % en peso, de manera preferida de 0,9 - 12 % en peso.
- 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 poliestirenos adecuados se trata de unos copolímeros a base del estireno o alfa-metil-estireno con unos dienos o de unos derivados acrílicos, tales como p.ej. unos copolímeros de estireno y butadieno, de estireno y acrilonitrilo, de estireno y un metacrilato de alquilo, de estireno, butadieno y acrilatos y metacrilatos de alquilo, de estireno y anhídrido de ácido maleico, de estireno, acrilonitrilo y acrilato de metilo; unas 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 unos 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 poliestirenos adecuados se trata también de unos copolímeros 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 sobre copolímeros de un polibutadieno y estireno o de 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 el anhídrido de ácido maleico sobre un polibutadieno; los de estireno, acrilonitrilo y el anhídrido de ácido maleico o la imida de ácido maleico sobre un polibutadieno; los de estireno y la 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 unos terpolímeros de etileno, propileno y un dieno, los de estireno y acrilonitrilo sobre unos copolímeros de acrilato y butadieno, así como sus mezclas, tal como se conocen p.ej. en forma de los denominados polímeros de ABS, MBS, ASA o AES.

15 De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de unas poliamidas y copoliamidas, que se derivan de diaminas y de ácidos dicarboxílicos y/o de ácidos aminocarboxílicos o de las correspondientes lactamas, tales como una poliamida 2,12, una poliamida 4, una poliamida 4,6, una poliamida 6, una poliamida 6,6, una poliamida 6,9, una poliamida 6,10, una poliamida 6,12, una poliamida 6,66, una poliamida 7,7, una poliamida 8,8, una poliamida 9,9, una poliamida 10,9, una poliamida 10,10, una poliamida 11, una poliamida 12, etc. Tales poliamidas son conocidas p.ej. bajo los nombres comerciales Nylon[®], de la entidad DuPont, Ultramid[®], de la entidad BASF, Akulon[®] K122, de la entidad DSM, Zytel[®] 7301, de la entidad DuPont; Durethan[®] B 29, de la entidad Bayer y Grillamid[®], de la entidad Ems Chemie.

25 También se adecuan unas poliamidas aromáticas que parten del m-xileno, de una diamina y del ácido adípico; unas poliamidas que se preparan a partir de la hexametilendiamina y de los ácidos iso- y/o tereftálico, y eventualmente con un elastómero como agente modificador, p.ej. una poli-(2,4,4-trimetil-hexametilen-tereftalamida) o una poli-(m-fenilen-isoftalamida), unos copolímeros de bloques de las poliamidas precedentemente mencionadas con unas poliolefinas, unos copolímeros de olefinas, unos ionómeros o unos elastómeros combinados químicamente o injertados, o con unos poliéteres, tales como p.ej. con un poli(etilenglicol), un poli(propilenglicol) o un poli(tetrametilenglicol). Además, unas poliamidas o copoliamidas modificadas con un EPDM o un ABS; así como unas poliamidas condensadas durante la elaboración (sistemas de poliamidas "RIM").

35 Los ácidos, los ésteres y las sales de ácidos dialquino-fosfínicos mono-funcionalizados con amino, que se han preparado de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 10, se utilizan de manera preferida en unas masas de moldeo, que se emplean ulteriormente para la producción de cuerpos moldeados poliméricos.

40 De manera especialmente preferida, la masa de moldeo ignifugada contiene de 5 a 30 % en peso de unos ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con amino o de sus sales o ésteres, que se habían preparado de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 10, 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.

45 El invento se refiere también a unos agentes ignifugantes, que contienen los ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con amino, o sus sales o ésteres, que se habían preparado de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 10.

50 Además de ello, el invento se refiere a unas masas de moldeo poliméricas así como a unos cuerpos moldeados, unas películas, unos hilos y unas fibras poliméricas/as, que contienen unas sales de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con amino (III) de los metales Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce o Fe, que se habían preparado conforme al invento.

55 El invento se ilustra mediante los siguientes Ejemplos.

Preparación, elaboración y ensayo de unas masas de moldeo poliméricas ignifugadas y de unos cuerpos moldeados poliméricos ignifugados.

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

Después de una desecación suficiente, las masas de moldeo se elaboraron en una máquina de moldeo por inyección (del tipo Aarburg Allrounder) a unas temperaturas de las masas de 240 a 270 °C (para un PBT - GV) o

respectivamente de 260 a 290 °C (para una PA 66 - GV) para formar unos cuerpos de probetas de ensayo. Los cuerpos de probetas de ensayo se ensayan y clasifican en cuanto a su ininflamabilidad (ignifugación) con ayuda del ensayo UL 94 (de Underwriter Laboratories).

En unas probetas de ensayo procedentes de cada mezcla se determinó la clase de incendios según la norma UL 94 (de Underwriter Laboratories) en unas probetas con el espesor de 1,5 mm.

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

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

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

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

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

En el caso de algunas muestras investigadas se midió además el valor del LOI. El valor del LOI (del inglés "Limiting Oxygen Index" = índice de oxígeno limitador) se determina según la norma ISO 4589. Según la norma ISO 4589, el valor del LOI corresponde a la más pequeña concentración de oxígeno en tantos por ciento en volumen, que precisamente mantiene todavía la combustión del material sintético. Cuanto más alto es el valor del LOI, tanto más difícilmente inflamable es el material ensayado.

LOI 23 combustible

LOI 24-28 combustible de manera condicionada

LOI 29-35 ininflamable

LOI >36 especialmente ininflamable

Agentes químicos empleados y abreviaturas

Agua VE agua totalmente desalinizada

AIBN azo-bis-(isobutironitrilo), (de la entidad WAKO Chemicals GmbH)

THF tetrahidrofurano

WakoV65 2,2'-azo-bis(2,4-dimetil-valeronitrilo),

(de la entidad WAKO Chemicals GmbH)

Deloxan® THP II un agente captador de metales (de la entidad Evonik Industries AG)

Ejemplo 1

A la temperatura ambiente, en un matraz de tres bocas que está provisto de un agitador y un refrigerador intensivo se disponen previamente 188 g de agua desgasificada y, bajo nitrógeno, se añaden a esto 0,2 mg de sulfato de paladio(II) y 2,3 mg de la sal de trisodio de la tris(3-sulfo-fenil)fosfina y se agita, luego se añaden 66 g del ácido fosfínico en 66 g de agua. La solución de reacción se transfiere a un reactor de Büchi con una capacidad de 2 l y mediando agitación y bajo presión se carga con etileno, y la mezcla de reacción se calienta a 80 °C. Despues de una absorción de 28 g de etileno, se enfriá y se deja salir el etileno libre. La mezcla de reacción se libera del disolvente en un evaporador rotatorio. El residuo se mezcla con 100 g de agua VE y luego se filtra, el material filtrado se extrae con tolueno, después de esto se libera del disolvente y se recoge el ácido etil-fosfonoso que se ha obtenido. Se obtienen de esta manera 92 g (98 % del valor teórico) del ácido etil-fosfonoso.

Ejemplo 2

Tal como en el Ejemplo 1, se hacen reaccionar 99 g del ácido fosfínico, 396 g del butanol, 42 g del etileno, 6,9 mg del tris(dibencilidenacetona)dipaladio y 9,5 mg del 4,5-bis(difenil-fosfino)-9,9-dimetil-xanteno, luego, para realizar la purificación, éstos se hacen pasar a través de una columna cargada con Deloxan® THP II, y después de esto se añade otra vez el n-butanol. A una temperatura de reacción de 80 - 110 °C, el agua que se ha formado se elimina por destilación azeotrópica. El producto se purifica mediante una destilación a una presión reducida. Rendimiento: 189 g (84 % del valor teórico) del éster butílico del ácido etil-fosfonoso.

Ejemplo 3

Tal como en el Ejemplo 1, se hacen reaccionar 198 g del ácido fosfínico, 198 g de agua, 84 g de etileno, 6,1 mg de sulfato de paladio(II), 25,8 mg de la sal de disodio del 9,9-dimetil-4,5-bis(difenil-fosfino)-2,7-sulfonato-xanteno, luego, para realizar la purificación, éstos se hacen pasar a través de una columna cargada con Deloxan® THP II y después de esto se añade el n-butanol. A una temperatura de reacción de 80 - 110 °C, el agua que se ha formado se elimina por destilación azeotrópica. El producto se purifica mediante una destilación a una presión reducida. Se obtienen de esta manera 374 g (83 % del valor teórico) del éster butílico de ácido etil-fosfonoso.

Ejemplo 4

En un matraz de cinco bocas con una capacidad de 500 ml que está provisto de un tubo para la introducción de gases, un termómetro, un agitador intensivo y un refrigerador de reflujo con una disposición de combustión de gases se disponen previamente 94 g (1 mol) del ácido etil-fosfonoso (que se ha preparado tal como en el Ejemplo 1). A la temperatura ambiente se introduce el óxido de etileno. Mediando refrigeración se ajusta una temperatura de reacción de 70 °C y se deja reaccionar posteriormente todavía durante una hora a 80 °C. La absorción del óxido de etileno es de 65,7 g. El índice de acidez del producto es más pequeño que 1 mg de KOH/g. Rendimiento: 129 g (94 % del valor teórico) del éster 2-hidroxi-etílico del ácido etil-fosfonoso como un producto transparente, incoloro.

Ejemplo 5

564 g (6 moles) del ácido etil-fosfonoso (que se ha preparado tal como en el Ejemplo 1) se disuelven en 860 g de agua y se disponen previamente en un matraz de cinco bocas con una capacidad de 5 l que está provisto de un termómetro, un refrigerador de reflujo, un agitador intensivo y un embudo de goteo. Después de haber calentado la mezcla de reacción a 100 °C, se añaden gota a gota a la presión normal 371 g (7 moles) del acrilonitrilo y 500 g de una solución al 5 % del peroxodisulfato de sodio (1,5 % en moles referido al acrilonitrilo). A continuación, el agua se separa por destilación, el residuo se recoge en THF, se extrae y se filtra. El disolvente del material filtrado se separa en vacío. Rendimiento: 752 g (83 % del valor teórico) del ácido etil-(3-amino-propil)-fosfínico como un material sólido incoloro.

Ejemplo 6

20 94 g (1 mol) del ácido etil-fosfonoso (que se ha preparado tal como en el Ejemplo 1) y 67 g (1 mol) del metacrilonitrilo se disponen previamente y se calientan en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas que está provisto de un agitador, un refrigerador de reflujo, un termómetro y una entrada para nitrógeno en 200 ml de ácido acético glacial. En el transcurso de 1 h se añaden gota a gota a aproximadamente 100 °C 98,4 g de una solución al 5 % de AIBN en ácido acético glacial. Después de esto, el disolvente se separó por destilación en vacío. Se obtienen 117 g (80 % del valor teórico) del ácido etil-(2-ciano-2-metil-etil)-fosfínico.

Ejemplo 7

30 150 g (1 mol) del éster butílico del ácido etil-fosfonoso (que se ha preparado tal como en el Ejemplo 2) y 64 g (1,2 moles) del acrilonitrilo en 217 g del tolueno se calientan a aproximadamente 100 °C. Mediando agitación se añaden dosificadamente 124 g de una solución al 10 % de Wako V65 en tolueno. El disolvente se separa por destilación en vacío. Se obtienen 171 g (84 % del valor teórico) del éster butílico del ácido etil-(2-ciano-ethyl)-fosfínico.

Ejemplo 8

35 441 g (3 moles) del ácido etil-(2-ciano-ethyl)-fosfínico (que se ha preparado tal como en el Ejemplo 5) se disuelven a 85 °C en 400 ml del tolueno y se reúnen con 888 g (12 moles) del butanol. A una temperatura de reacción de aproximadamente 100 °C el agua que se ha formado se elimina mediante una destilación azeotrópica. El producto éster butílico del ácido etil-(2-ciano-ethyl)-fosfínico se purifica mediante una destilación a presión reducida.

Ejemplo 9

40 441 g (3,0 moles) del ácido etil-(2-ciano-ethyl)-fosfínico (que se ha preparado tal como en el Ejemplo 5) se disuelven a 80 °C en 400 ml del tolueno y se reúnen con 315 g (3,5 moles) del 1,4-butanodiol y se esterifican durante 4 h a aproximadamente 100 °C en un equipo de destilación que está provisto de un dispositivo separador de agua. 45 Después de haberse terminado la esterificación, el tolueno se separa en vacío. Se obtienen 604 g (92 % del valor teórico) del éster 4-hidroxi-butílico del ácido etil-(2-ciano-ethyl)fosfínico en forma de un aceite incoloro.

Ejemplo 10

50 441 g (3,0 moles) del ácido etil-(2-ciano-ethyl)-fosfínico (que se ha preparado tal como en el Ejemplo 5) se disuelven a 85 °C en 400 ml de tolueno y se reúnen con 248 g (4 moles) del etilenglicol y se esterifican durante 4 h a aproximadamente 100 °C en un equipo de destilación que está provisto de un dispositivo separador de agua. Despues de haberse terminado la esterificación, el tolueno y el etilenglicol en exceso se separan en vacío. Se obtienen 510 g (89 % del valor teórico) del éster 2-hidroxi-etílico del ácido etil-(2-ciano-ethyl)-fosfínico en forma de un aceite incoloro.

Ejemplo 11

55 En un autoclave de vidrio se hacen reaccionar a 70 °C con hidrógeno a 25 bares 240 g del etanol, 68 g del amoníaco, 52 g de agua, 6,4 g de níquel Raney® (dopado con 1,5 % en peso de cromo) y 54,4 g (0,37 moles) del ácido etil-(2-ciano-ethyl)-fosfínico (que se ha preparado tal como en el Ejemplo 5). Despues de un período de tiempo de reacción de 8 horas el autoclave se descomprimió, la solución de reacción se filtró y se concentró por evaporación en vacío. El residuo obtenido se recoge en 150 g de agua, se reúne con aproximadamente 30 g (0,37 moles) de una solución al 50 % de hidróxido de sodio y se neutraliza mediante la adición de aproximadamente 18,1 g (0,19 moles) de ácido sulfúrico concentrado, y despues de esto el agua se separa por destilación en vacío. El residuo se recoge en etanol y se filtra. El disolvente del material filtrado se separa. El producto se purifica por

cromatografía. Se obtienen 37,4 g (67 % del valor teórico) del ácido etil-(3-amino-propil)-fosfínico en forma de un aceite incoloro.

Ejemplo 12

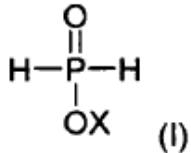
- 5 A la temperatura ambiente en un matraz de tres bocas que está provisto de un agitador, un embudo de goteo y un refrigerador intensivo, a 2,3 g (0,06 moles) de hidruro de aluminio y litio en 100 ml de dietil-éter absoluto bajo agitación constante se les añade gota a gota una solución de 21,7 g (0,1 moles) del éster butílico del ácido etil-(2-ciano-2-metil-etil)-fosfínico (que se ha preparado de una manera análoga a la del Ejemplo 8) en 100 ml de dietil-éter de tal manera que el dietil-éter hierva moderadamente. Después de esto se calienta a reflujo durante 1 hora y la solución de reacción se reúne con 1,8 g (0,1 moles) de agua, las sales insolubles se separan por filtración, el disolvente se separa en vacío y el producto se purifica por cromatografía. Se obtienen 18,8 g (85 % del valor teórico) del éster butílico del ácido etil-(2-metil-3-amino-propil)-fosfínico en forma de un aceite incoloro.

Ejemplo 13

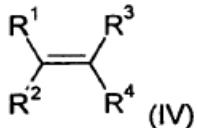
- 10 15 207 g (1 mol) del éster butílico del ácido etil-(3-amino-propil)-fosfínico (que se ha preparado tal como en el Ejemplo 12) y 242 g (1 mol) del trifenil-borano se agitan a la temperatura ambiente durante 1 hora en 400 ml de tolueno. El tolueno se separa por destilación a presión reducida. Se obtienen 449 g (100 % del valor teórico) del éster butílico de ácido etil-(3-amino-propil)-fosfínico en forma de un aducto con trifenil-borano.

REIVINDICACIONES

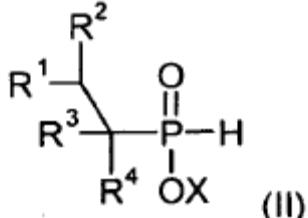
1. Procedimiento para la preparación de unos ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con amino o de sus ésteres y sales mediante unos acrilonitrilos, caracterizado por que
 5 a) una fuente de ácido fosfínico (I)



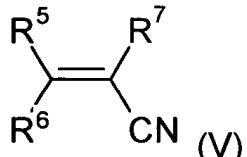
se hace reaccionar con unas olefinas (IV)



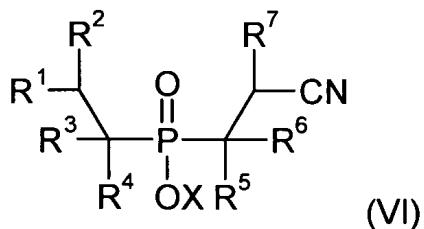
en presencia de un catalizador A para dar un ácido alquil-fosfonoso, o una/o de sus sales o ésteres (II)



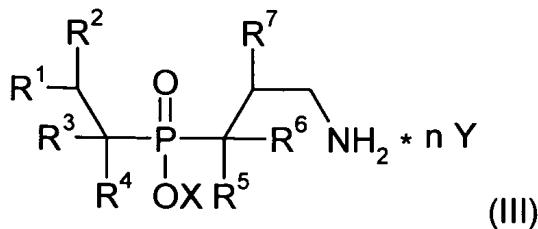
- 10 b) el ácido alquil-fosfonoso o una/o de sus sales o ésteres (II), resultante de esta manera, se hace reaccionar con un acrilonitrido (V)



- 15 en presencia de un catalizador B para dar un derivado de un ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con amino (VI) y



- 20 c) el derivado de ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado (VI), que ha resultado de esta manera, se hace reaccionar con un agente reductor o en presencia de un catalizador C, con hidrógeno para dar un derivado de un ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con amino (III)



- 25 o el ácido alquil-fosfonoso o una/uno de sus sales o ésteres (II), que se ha obtenido después de la etapa a), y/o el ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado o una/uno de sus sales o ésteres (VI), que se ha obtenido después de la etapa b) y/o el ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con amino, o una/uno de sus sales o ésteres (III), que se ha obtenido después de la etapa c), y/o la solución de reacción, en cada caso resultante, se esterifica con un óxido

- de alquíleno o con un alcohol M-OH y/o M'-OH, y los ésteres de ácidos alquil-fosfonosos (II), los ésteres de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados (VI) y/o los ésteres de ácidos dialquil-fosfínicos (III) en cada caso resultantes, se someten a las otras etapas de reacción b) o c), siendo R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ iguales o diferentes y significando independientemente unos de otros H, alquilo de C₁-C₁₈, arilo de C₆-C₁₈, aralquilo de C₆-C₁₈ o alquil-arilo de C₆-C₁₈, y/o representando X alquilo de C₁-C₁₈, arilo de C₆-C₁₈, aralquilo de C₆-C₁₈ o alquil-arilo de C₆-C₁₈ y/o 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, pudiendo los grupos arilo de C₆-C₁₈, aralquilo de C₆-C₁₈ y alquil-arilo de C₆-C₁₈ estar sustituidos con C(O)CH₃, OH, CH₂OH, NH₂, NO₂, OCH₃, SH y/o OC(O)CH₃ y representando Y un ácido inorgánico, un ácido carboxílico, un ácido de Lewis o un ácido orgánico, representando n un número entero o fraccionario de 0 a 4, y tratándose en el caso de tratándose en el caso de los catalizadores A y C de unos metales de transición, de unos compuestos de metales de transición y/o de unos sistemas de catalizadores que se componen de un metal de transición y/o de un compuesto de un metal de transición y de por lo menos un ligando, y tratándose en el caso del catalizador B de unos compuestos que forman peróxidos, de unos compuestos peroxygenados y/o de unos compuestos azoicos.
- 5 15 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el ácido dialquil-fosfínico mono-funcionalizado con amino o una/uno de sus sales o ésteres (III), que se ha obtenido después de la etapa c), se hace reaccionar a continuación en una etapa d) con unos compuestos de los metales Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Zn, Ce, Bi, Sr, Mn, Cu, Ni, Li, Na, K y/o con una base nitrogenada protonada, para dar las correspondientes sales de ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con amino (III) de estos metales y/o un compuesto nitrogenado.
- 10 20 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que los R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ son iguales o diferentes y significan, independientemente unos de otros, H, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo y/o fenilo.
- 25 30 4. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado por que X significa H, Ca, Mg, Al, Zn, Ti, Fe, Ce, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo, fenilo, etilenglicol, propilglicol, butilglicol, pentilglicol, hexilglicol, alilo y/o glicerol.
- 35 35 5. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado por que en el caso de los metales de transición y/o de los compuestos de metales de transición se trata de los que pertenecen a los grupos secundarios séptimo y octavo de la tabla periódica de los elementos.
- 40 40 6. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizado por que en el caso de los metales de transición y/o de los compuestos de metales de transición se trata de rodio, níquel, paladio, platino y/o rutenio.
- 45 45 7. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizado por que en el caso del catalizador B se trata de los compuestos peróxido de hidrógeno, peróxido de sodio, peróxido de litio, persulfato de potasio, persulfato de sodio, persulfato de amonio, peroxodisulfato de sodio, peroxoborato de potasio, ácido peracético, peróxido de benzoílo, peróxido de di-t-butilo y/o ácido peroxydisulfúrico y/o azodiisobutironitrilo, dihidrocloruro de 2,2'-azo-bis(2-amidino-propano) y/o dihidrocloruro de 2,2'-azo-bis(N,N'-dimetilen-isobutiramidina).
- 50 50 8. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 7, caracterizado por que en el caso del acrilonitrilo (V) se trata del acrilonitrilo, del metacrilonitrilo, del 2-ciano-acrilato de etilo, 3-fenil-acrilonitrilo o del 2-metil-2-butenonitrilo.
- 55 55 9. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 8, caracterizado porque en el caso de los agentes reductores se trata de unos hidruros de metales, hidruros de boro, hidruros de boro y de metales, hidruros de aluminio y/o hidruros de aluminio y de metales..
- 60 60 10. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 9, caracterizado por que en el caso del alcohol de la fórmula general M-OH se trata de unos alcoholes orgánicos monovalentes con una longitud de las cadenas de carbono de C₁-C₁₈ y en el caso del alcohol de la fórmula general M'-OH se trata de unos alcoholes orgánicos plurivalentes con una longitud de las cadenas de carbono de C₁-C₁₈.
- 65 65 11. Una preparación de unos ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con amino o de sus ésteres y sales, de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 10 y una subsiguiente utilización de estos productos como un producto intermedio para otras síntesis, como agentes aglutinantes, como agentes reticulantes o respectivamente como agentes aceleradores en el caso del endurecimiento de unas resinas epoxídicas, unos poliuretanos y unas resinas de poliésteres insaturados, como agentes estabilizadores de polímeros, como agentes fitoprotectores, como agentes secuestrantes, como un aditivo para aceites minerales, como agentes protectores contra la corrosión, en unos usos como agentes de lavado y limpieza, y en unos usos en la industria electrónica.

12. Una preparación de unos ácidos dialquil-fosfínicos mono-funcionalizados con amino o de sus ésteres y sales, de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 10 y una subsiguiente utilización de estos productos como agentes ignifugantes, en particular como agentes ignifugantes para barnices transparentes y revestimientos intumescentes, como agentes ignifugantes para madera y otros productos que contienen celulosas, como agentes ignifugantes reactivos y/o no reactivos para polímeros, para la producción de unas masas de moldeo poliméricas ignifugadas, para la producción de unos cuerpos moldeados poliméricos ignifugados y/o para el apresto ignifugante de unos tejidos puros y mixtos de poliésteres y de celulosas mediante una impregnación.
- 5

10