

ÁCIDOS FOSFÍNICOS MONO-SUSTITUIDOS CON ALQUIL ÉTERES DE POLIOXIALQUILENO COMO REGULADORES DEL PESO MOLECULAR

5

Área Técnica

La invención se relaciona con el área de producción de polímeros mediante la polimerización radical libre.

10

Técnica Previa

Se conoce que los ácidos fosfínicos y las sales de los mismos pueden utilizarse como reguladores de peso molecular, pero hay inconvenientes para su uso. Por ejemplo, cuando se utilizan, varios subproductos tóxicos no deseados y en algunos casos se producen, por ejemplo fosfina a temperaturas elevadas; reacciones de adición a veces no proceden a la terminación, y, además, dan como resultado polímeros con grados altamente no homogéneos de polimerización.

20

En la práctica, compuestos que contienen azufre inorgánicos y orgánicos se utilizan como reguladores del peso molecular, por ejemplo mercaptanos, mercaptoetanol, tioglicol, ácido mercaptopropiónico, tiocarbamatos y cisteína.

25

Las sustancias que contienen azufre no son favorables porque son difíciles de manejar durante la polimerización y porque su olor desagradable, especialmente a altas temperaturas, interfiere con el proceso de producción

y las propiedades de utilización de los productos fabricados con estos compuestos.

Además, los bajos de peso molecular reguladores utilizados en la técnica anterior hasta ahora, tales como fosfito o sulfito, tienen el inconveniente de que las sales formadas de los reguladores durante la reacción son de sólo una solubilidad limitada y por lo tanto se precipitan a partir de soluciones altamente concentradas.

10 **Breve descripción de la invención**

Por lo tanto el objetivo de la presente invención fue suministrar reguladores del peso molecular que no tienen los inconvenientes mencionados y se pueden utilizar en polimerizaciones por radicales libres.

15 Sorprendentemente, se ha encontrado ahora que un ácido mono-sustituido fosfínico de fórmula (I) según la reivindicación 1 logra esta tarea. El uso del ácido fosfínico mono-sustituido según la invención como un regulador de polimerizaciones por radicales libres no da lugar a la formación de mal sales solubles, y además, los polímeros producidos con el regulador de acuerdo con la invención tienen un grado uniforme de polimerización con una distribución de tamaño estrecha.

Además, un proceso de costo favorable y técnicamente sencillo para la producción de los ácidos fosfínicos mono-sustituidos de acuerdo con la invención en altos rendimientos se encontró.

Los aspectos adicionales de la invención

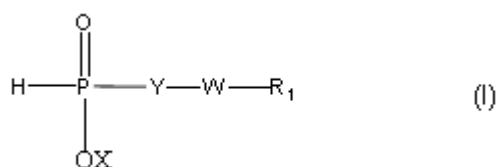
constituyen el objeto de las reivindicaciones independientes adicionales. Las modalidades particularmente preferidas de la invención son el objeto de las reivindicaciones dependientes.

5

Métodos de ejecución de la invención

La presente invención se refiere a ácidos fosfínicos mono-sustituídos de la fórmula (I)

10

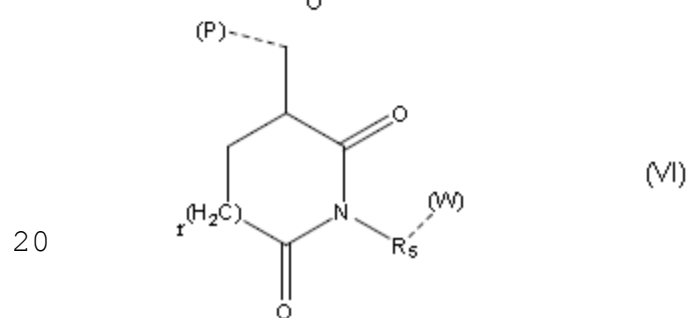
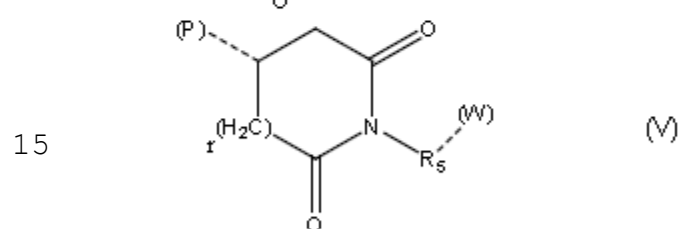
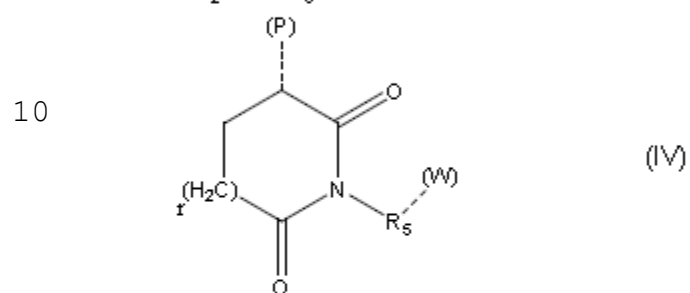
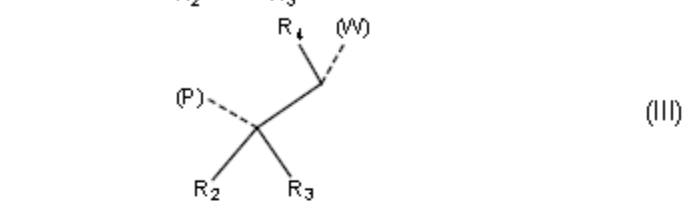
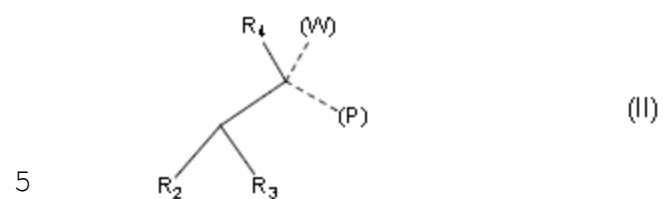


15

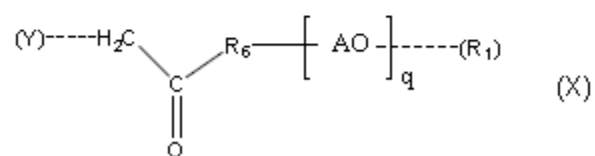
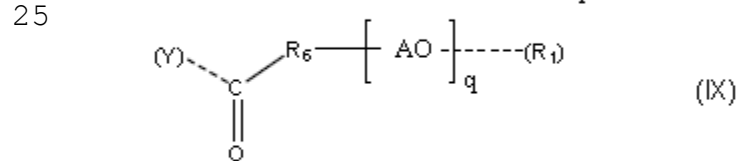
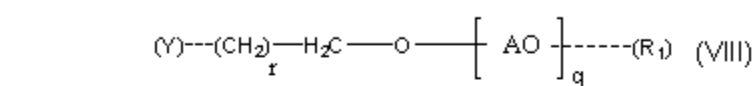
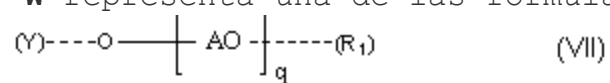
en donde X representa H⁺, un ion de metal alcalino, un ion de metal alcalinotérreo, un ion de metal divalente o trivalente, el ion amonio, un grupo amonio orgánico o un radical orgánico con un peso molecular de ≤ 200 g/mol, en particular, X representa Na⁺ o K⁺.

20

En el presente, Y representa una de las fórmulas (II) a (VI)

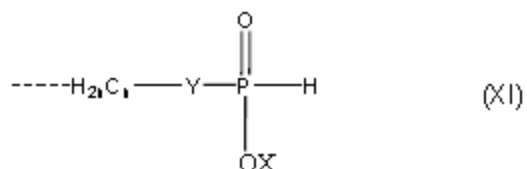


y **W** representa una de las fórmulas (VII) a (X).



R_1 representa H, un grupo alquilo, preferiblemente con 1-20 átomos de carbono, un grupo alquilarilo, preferiblemente con 7-20 átomos de carbono, o la fórmula (XI)

5



en el que el sustituyente A representa independientemente un grupo $\text{C}_2\text{--}$ a $\text{C}_4\text{--}$ alquilenos, el subíndice q representa un valor de 2 a 300, en particular, de 2 a 50, particularmente preferiblemente de 3 a 10, el subíndice n representa un valor de 2 a 4, preferiblemente un valor de 2, y el subíndice r representa un valor de 0 a 1,

en donde R_2 , R_3 y R_4 representan independientemente H, CH_3 , COOH o $\text{CH}_2\text{--COOH}$.

Es evidente para el técnico en la materia que, en esta conexión, COOH o $\text{CH}_2\text{--COOH}$ también se entiende que incluye las sales de los mismos con iones de metales alcalinos, iones de metales alcalinotérreos, iones metálicos divalentes o trivalentes o iones de amonio, por ejemplo COO^-Na^+ o $\text{CH}_2\text{--COO}^-\text{Na}^+$.

R_5 representa $\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--O--CH}_2\text{--CH}(\text{CH}_3)\text{--}$ y

R_6 representa O o N.

Preferiblemente, [AO] representa la fórmula (XV)

$$[(\text{EO})_x(\text{PO})_y(\text{BuO})_z] \quad (\text{XV})$$

Los subíndices x, y, z representan cada uno

independientemente los valores 0 - 300 y la suma de los mismos $x + y + z$ es de 2 - 300. Además, en la fórmula (XV) EO = etilenoxi, PO = propilenoxi, BuO = butilenoxi o isobutileneoxi. La secuencia de las unidades estructurales individuales EO-, PO-, y BuO puede ser alterna, estocástico, por bloques o al azar.

Preferiblemente, el subíndice x es de 2 a 50, particularmente preferiblemente de 3 a 15 y la suma $y + z = 0$.

"Peso molecular" o "peso molar" se define en el sentido de la invención como el peso promedio molecular de peso promedio Mw.

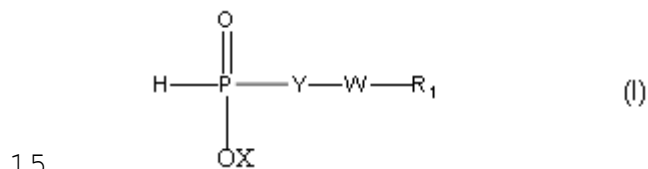
El término "polímero" en el presente documento comprende una población de macromoléculas que por un lado son químicamente uniformes, pero por otro lado difieren en términos de grado de polimerización, el peso molecular y la longitud de la cadena, producido por una polireacción (polimerización, poliadición, policondensación). El término también incluye derivados de una población de macromoléculas de polireacciones, por lo tanto, los compuestos obtenidos por reacciones que, por ejemplo, las adiciones o sustituciones, de grupos funcionales en macromoléculas preproporcionadas, y que pueden ser químicamente uniformes o químicamente no uniformes.

Las letras en negrita tales como **X, W, Y, Y', P, M** y similares, en el presente documento están destinados meramente para mejor comprensión de la lectura y la identificación.

Si **X** es un grupo amonio orgánico, este es preferiblemente una amina alifática o una amina hidroxialifáticos, en particular, un mono-, di-o trialquilamina, por ejemplo, metil éter, etil-, o dietilamina, o una mono-, di-o tri-(hidroxialquil)-amina, por ejemplo, etanolamina, di-o trietanolamina, tris-(hidroximetil) metil amina o N-(hidroxietyl)-N, N-di-etilaminas.

Si **X** es un radical orgánico con un peso molecular de ≤ 200 g/mol, que es preferiblemente un grupo alquilo C_1 -a C_{20} -alquilo o un radical de óxido de alquilenos que contiene, con un peso molecular de ≤ 200 g/mol.

Preferiblemente, el compuesto de fórmula (I)



es un compuesto con

X = H^+ o Na^+

una **W** de fórmula (VII)

una **Y** de fórmula (III),

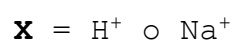
$\text{R}_1 = \text{H}$ o CH_3

$\text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{H}$

en donde los subíndices son $x = 14-15$ e $y = z = 0$.

o

un compuesto con



una **W** de la fórmula (VII)

una **Y** de la fórmula (III),

$$5 \quad \text{R}_1 = \text{H} \text{ o } \text{CH}_3$$

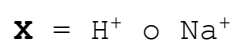
$$\text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{H}$$

en donde los subíndices son $x = 13-14$ e $y = 0$ y $z =$

1.

$$10 \quad \text{O}$$

un compuesto con



una **W** de la fórmula (VIII)

15 una **Y** de la fórmula (III),

$$\text{R}_1 = \text{H} \text{ o } \text{CH}_3$$

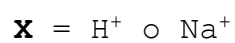
$$\text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{H}$$

en donde los subíndices son $x = 2-8$ e $y = z = 0$.

O

$$20$$

un compuesto con



una **W** de la fórmula (VIII)

una **Y** de fórmula (III),

$$25 \quad \text{R}_1 = \text{H} \text{ o } \text{CH}_3$$

$$R_2 = R_3 = R_4 = H$$

en donde los subíndices son $x = 3-10$ e $y = z = 0$.

O

5

un compuesto con

$$\mathbf{X} = H^+ \text{ o } Na^+$$

una **W** de la fórmula (VIII)

una **Y** de la fórmula (III),

10

$$R_1 = H \text{ o } CH_3$$

$$R_2 = R_3 = R_4 = H$$

en donde los subíndices son $x = 9-11$ e $y = z = 0$.

O

15

un compuesto con

$$\mathbf{X} = H^+ \text{ o } Na^+$$

una **W** de la fórmula (VIII)

una **Y** de la fórmula (III),

20

$$R_1 = H \text{ o } CH_3$$

$$R_2 = R_3 = R_4 = H$$

en donde la suma de los subíndices es $x+y = 20$ y $z =$

0.

25

O

un compuesto con

$\mathbf{X} = \text{H}^+ \text{ o } \text{Na}^+$

una $\mathbf{W}$ de la fórmula (IX)

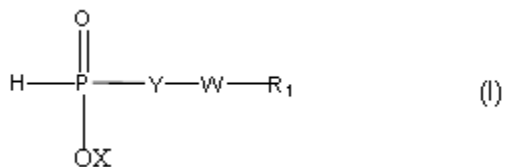
5 una $\mathbf{Y}$ de la fórmula (III),

$\text{R}_1 = \text{H} \text{ o } \text{CH}_3$

$\text{R}_2 = \text{H}$, $\text{R}_3 = \text{H} \text{ o } \text{CH}_3$, $\text{R}_4 = \text{COOH} \text{ o } \text{COO}^- \text{Na}^+$,

en donde los subíndices son $x = 2-8$ y $y = z = 0$.

10 Particularmente de manera preferible el compuesto de la fórmula (I)



15

es un compuesto seleccionado del grupo que consiste de:

Sodio [poli (oxietilen)]-fosfinato, preferiblemente con un peso molecular de 400-600 g/mol, 20 sodio-2-[poli (oxietileno) -1,4-dioxibutileno] etilfosfinato, preferiblemente con un peso molecular de 400 - 600 g/mol, sodio-3-[metil-poli (oxietileno)-oxi-] propilfosfinato (grado de alcoxilación: 2-8 EO), preferiblemente con un peso molecular de 250-500 g/mol, 25 sodio-3-[metil-poli (oxietileno)-oxi-] propilfosfinato (grado de alcoxilación: 3-10 EO), preferiblemente con un peso

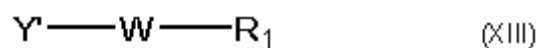
molecular de 300-550 g/mol, sodio-3-[metil-poli
 (oxietileno)-oxi-] propilfosfinato (grado de alcoxilación:.
 aprox. 10 EO), preferiblemente con un peso molecular de 500-
 600 g/mol, sodio-3-[metil-poli (oxietileno)-oxi-]
 5 propilfosfinato (grado de alcoxilación:. aprox. 24 EO),
 preferiblemente con un peso molecular de 1100-1200 g/mol,
 sodio-3-[metil-poli (oxietilenooxipropileno)-oxi-]
 propilfosfinato (grado de alcoxilación:. aprox 20 EO y PO
 aproximadamente 20), preferiblemente con un peso molecular
 10 de 1500-2200 g/mol.

En un aspecto adicional, la presente invención se
 refiere a un procedimiento para producir un ácido fosfínico
 mono-sustituido por reacción de un ácido fosfínico de la
 fórmula (XII)

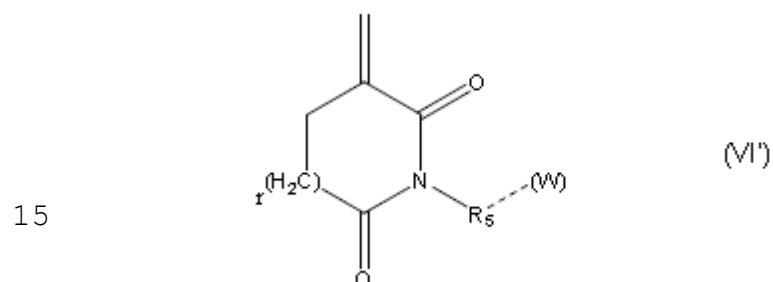
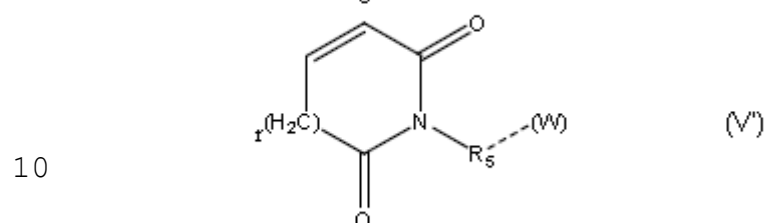
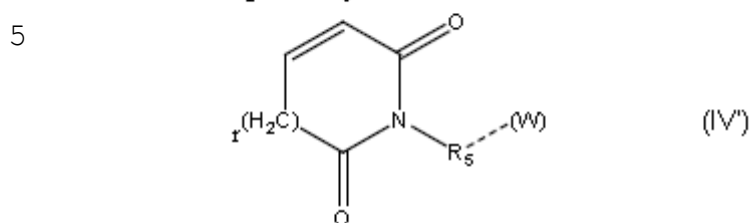
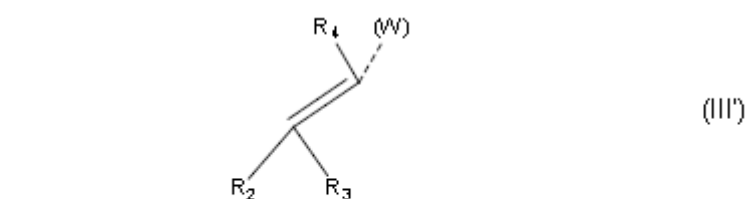
15



20 con un compuesto de la fórmula (XIII)



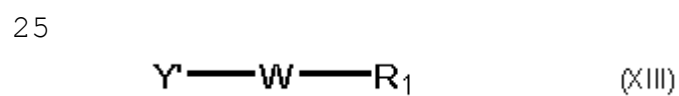
en donde **Y'** representa un compuesto para la fórmula
 25 (III') a (VI')



y en la que **W**, R₁-R₅, **X** y r representan radicales o subíndices respectivamente, como se describe en lo anterior como radicales y subíndices, respectivamente, para W, R₁-R₅, X y R, en presencia de un iniciador de radicales libres.

Preferiblemente, la reacción es una reacción de
25 adición de radicales libres.

Preferiblemente, el compuesto de fórmula (XIII)



es un compuesto con un **Y'** de fórmula (III'), un **W**

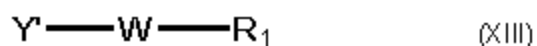
de la fórmula (VII) y $R_1 = CH_3$, R_2 , R_3 y R_4 representan cada uno independientemente H.

Particularmente preferiblemente es metilo-poli (oxietileno)-vinil-éter, metil-poli (oxipropileno)-vinil-éter, metil-o poli (oxietileneoxipropileno)-vinil-éter.

Particularmente preferidos son:

Poli (oxietileno)-vinil-éter (grado de alcoxilación: 13-14 EO), con un peso molecular de aprox. 500 g/mol, poli (oxietileno)-1-oxitetrametil etereno-vinil-éter (grado de alcoxilación: 8-9 EO), con un peso molecular de aproximadamente 500 g/mol.

Preferiblemente, el compuesto de fórmula (XIII)



15

es un compuesto con un Y' de fórmula (III'), un W de la fórmula (VIII) y $R_1 = CH_3$, R_2 y R_3 representan cada uno independientemente H y R_4 representa H o CH_3 .

En particular, este es preferiblemente metilo-poli (oxietileno) alil éter, metil-poli (oxipropileno)-alil-éter, metil-poli (oxietileneoxipropileno) alil éter, metil-poli (oxietileno) éter de metalilo, metil-poli (oxipropileno) éter de metalilo, metil-poli (oxietileno-oxipropileno) éter de metalilo, metil-poli (oxietileno-oxipropileno) metil buteno éter.

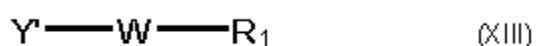
25

Particularmente preferidos son:

Poli (oxietileno)-alil metil éter (grado de alcoxilación: 2-8 EO) con un peso molecular de aprox. 250

g/mol, poli (oxietileno)-alil metil éter (grado de alcoxilación: 3-10 EO) con un peso molecular de aprox. 350 g/mol, poli (oxietileno)-alil metil éter (grado de alcoxilación: 10 EO) con un peso molecular de aprox. 500 g/mol, poli (oxietileno)-alil metil éter (grado de alcoxilación: 24 EO) con un peso molecular de aprox. 1100 g/mol, poli (oxialquilen)-alil metil éter (grado de alcoxilación: 20 EO y PO 20) con un peso molecular de aprox. 2100 g/mol.

Preferiblemente, el compuesto de fórmula (XII)



es un compuesto con una $\mathbf{Y'}$ de la fórmula (III'), una $\mathbf{W}$ de la fórmula (IX), y $R_1 = \text{CH}_3$, en el que R_2 y R_3 representan, independientemente, H, R_4 es H o CH_3 , y R_6 es O.

Particularmente preferiblemente es metilo-poli (oxietileno) acrilato, metil-poli (oxipropileno) acrilato, metil-poli (oxietilenoxipropileno) acrilato, metil-poli (oxietileno) metacrilato, metil-poli (oxipropileno) metacrilato, metil-poli (oxietilenooxipropileno) metacrilato.

Preferiblemente, el compuesto de fórmula (XIII)

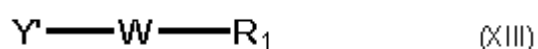


es un compuesto con un $\mathbf{Y'}$ de fórmula (III'), un $\mathbf{W}$ de la fórmula (IX), y $R_1 = \text{CH}_3$, R_2 y R_3 representan,

independientemente, H, CH₃, CH₂-COOH o sales de los mismos, R₄ es H o CH₃ y R₆ es O.

Particularmente preferiblemente es metilo-poli (oxietileno) crotonato de etilo, metil-crotonato de poli (oxipropileno), metil-poli (oxietilenoxipropileno) crotonato de etilo, metil-poli (oxietileno) maleato, metil-poli (oxipropileno) maleato, metil-poli (oxietilenooxipropileno) maleato, metil-poli (oxietileno) fumarato, metil-poli (oxipropileno) fumarato, metil-poli (oxietilenooxipropileno) fumarato, metil-poli (oxietileno), itaconato de metil-poli (oxipropileno), itaconato de metil-poli (oxietileno - oxipropileno) itaconato, metil-poli (oxietileno) citraconato, metil-poli (oxipropileno)-citraconato, metil-poli (oxietilenooxipropileno) citraconato, metil-poli (oxietileno) aconitato, metil-poli (oxipropileno) aconitato, metil-poli (oxietilenoxipropileno)-aconitato.

Preferiblemente, el compuesto de fórmula (XIII)

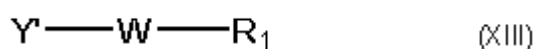


20

es un compuesto con un **Y'** de fórmula (III'), un **W** de la fórmula (X), y R₁ = CH₃, R₂ es CH₂-COOH, R₃ y R₄ son H y R₆ es O.

Particularmente preferiblemente es metilo-poli (oxietileno) pent-2-enodioico éster de ácido.

Preferiblemente, el compuesto de fórmula (XIII)

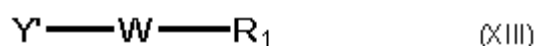


es un compuesto con un **Y'** de fórmula (III'), un **W** de la fórmula (IX), y $R_1 = CH_3$, en el que R_2 y R_3 representan, independientemente, H, CH_3 o CH_2-COOH , R_4 es H o CH_3 , y R_6 es N.

5 Particularmente preferiblemente, es N-[metil-poli (oxietileno)] hemiamida de ácido maleico, N-[metil-poli (oxipropileno)]- hemiamida de ácido maleico, o N-[metil-poli (oxietilenooxipropileno)] hemiamida de ácido maleico.

Preferiblemente, el compuesto de fórmula (XIII)

10



es un compuesto con un **Y'** de fórmula (V'), un **W** de la fórmula (VII), y $R_1 = CH_3$, en el que R_5 es $-CH_2-CH_2-o-CH_2-CH$ 15 $(CH_3)-CH_2$, R_6 es N, y el subíndice $r = 0$.

Particularmente preferiblemente, es N-[metil-poli (oxietileno)] maleimida, N-[metil-poli (oxipropileno)] maleimida, o N-[metil-poli (oxietilenooxipropileno)]- maleimida.

20 Preferiblemente, el ácido fosfínico de fórmula (XII) es una sal de metal alcalino o alcalinotérreo o sal de amonio de ácido fosfínico, en donde uno o más átomos de hidrógeno pueden estar reemplazados por grupos orgánicos.

Tales compuestos de amonio sustituidos se pueden 25 producir mediante la neutralización del ácido fosfónico con aminas o con aminas alifáticas C-hidroxilados, en particular, mono-, di-o tri-inferiores alquil-aminas, por ejemplo, metil éter, etil-, o dietilamina, mono -, di-o tri - (hidroxi

inferior alquilo-aminas, tales como etanolamina, di-o
trietanolamina, tris-(hidroximetil éter) amina metil éter o
N-(hidroxi alquilo inferior)-N, N-di-inferior aminas
alquilo.

5 Particularmente preferible, el ácido fosfínico de
fórmula (XII) es monohidrato fosfinato de sodio.

Los iniciadores de radicales libres preferidos son
ácidos peróxidos y/o sales de los mismos, en particular, una
sal de metal alcalino o de amonio del ácido
10 peroxodisulfúrico. Particularmente preferiblemente,
peroxodisulfato de sodio se usa como el iniciador de
radicales libres.

El método preferiblemente comprende los pasos
siguientes:

- 15 a) una reacción de adición de radicales libres del
ácido fosfínico de fórmula (XII) con un compuesto de fórmula
(XIII) y un iniciador de radicales libres en un disolvente;
b) opcionalmente, eliminación del disolvente, en
particular, por destilación, a partir de la mezcla de
20 reacción y, opcionalmente, la purificación del producto de
reacción desde la mezcla de reacción.

Preferiblemente, la relación molar del compuesto
de fórmula (XIII) para el ácido fosfínico de fórmula (XII)
es de 1:1 a 1:10, preferiblemente de 1:2 a 1:6,
25 particularmente preferiblemente de 1:2 a 1:3. Esto es
ventajoso debido a la mayor producción de ácido fosfínico
mono-sustituido.

Preferiblemente, el método utiliza un disolvente

que es agua o una solución acuosa de un disolvente seleccionado del grupo que consiste de etanol, metanol e isopropanol. Preferiblemente, el disolvente es agua.

5 El agua se prefiere por razones económicas y ambientales; también el uso de agua es seguro en términos de tecnología de fabricación, y la mayoría de las sales son fácilmente solubles en ella.

También es ventajoso si la etapa a) se realiza a una temperatura de reacción de 50°C a 100°C, preferiblemente
10 de 60°C a 80°C.

Si el compuesto de fórmula (XIII) es un compuesto con un Y' de fórmula (III') y un W de la fórmula (VII) o (VIII), es ventajoso para la etapa a) se realiza a un pH de 4 a 8, preferiblemente a un pH de 6 a 8.

15 También es ventajoso llevar a cabo la purificación en la etapa b) con un agente de extracción seleccionado del grupo que consiste en etanol, isopropanol, n-propanol, isobutanol, n-butanol, éter monometílico de etilenglicol, y éter dimetílico de etilenglicol. Preferiblemente, el agente
20 de extracción es isopropanol.

En una modalidad preferida en la etapa a) una solución acuosa de fosfinato de sodio se toma inicialmente y, a continuación, preferiblemente dentro de 60 a 300 min, una solución acuosa de un compuesto de fórmula (XIII) con un
25 **Y'** de fórmula (III') y un **W** de la fórmula (VII) o (VIII) junto con el iniciador de radicales libres se añade gota a gota. La temperatura durante la reacción en la etapa a) es preferiblemente de 60 a 80°C.

Preferiblemente, la relación molar de fosfinato de sodio al compuesto de fórmula (XIII) es de 1:1 a 1:10, particularmente preferiblemente de 1:2 a 1:6.

Preferiblemente, la relación molar de iniciador de radicales libres en el compuesto de fórmula (XIII) es 0,005:1 a 0,2:1, particularmente preferiblemente 0.01:1 a 0.05:1.

Además, puede ser ventajoso en la etapa b) para eliminar el disolvente por evaporación de la solución de reacción a sequedad. También es ventajosa la purificación del producto de reacción en la mezcla de reacción. Para este fin, el residuo se agita durante 30-60 min en un agente de extracción en la que el producto de reacción es soluble, en el que, después de filtrar las sales inorgánicas permanecer como una torta de filtro. A continuación, un producto de reacción en bruto se obtiene a partir del filtrado por evaporación.

El fosfinato exceso puede ser recuperado de la torta de filtro mediante el reciclado y puesto a disposición para su reutilización.

Otras modalidades preferidas son métodos con las siguientes reacciones:

Fosfinato de sodio con metil-poli (oxietileno) acrilato (grado de alcoxilación: 3-8 EO) o fosfinato de sodio con metil-poli (oxietileno) de maleato de (grado de alcoxilación: 11 EO), o fosfinato de sodio con N-[metil- poli (oxietileno)- hemiamida de ácido maleico (grado de alcoxilación: 13 EO), o fosfinato de sodio con N-[metil-poli (oxietileno)] maleimida (grado de alcoxilación: 13 EO).

Un aspecto adicional de la invención se refiere al uso de un ácido mono-sustituido fosfínico de fórmula (I), como se describe en el anterior, y el uso de un ácido mono-sustituido fosfínico, producido por la reacción de un ácido fosfínico de fórmula (XII) con un compuesto de fórmula (XIII), como se describe en el anterior, como reguladores de peso molecular en polimerizaciones por radicales libres.

En el presente documento, el término "reguladores de peso molecular" se utiliza para designar un compuesto con constantes de transferencia alta que se utilizan en polimerizaciones por radicales libres. Los reguladores del peso molecular aceleran las reacciones de terminación de cadena y por lo tanto provocan una reducción en el grado de polimerización del resultante polímero sin afectar a la velocidad de la reacción global.

En un aspecto adicional, la invención se refiere a un procedimiento para producir polímeros **P** por polimerización de radicales libres de monómeros **M** usando un ácido de fórmula fosfínico mono-sustituido (I) o un ácido fosfínico mono-sustituido producido por la reacción de un ácido fosfínico de fórmula (XII) con un compuesto de fórmula (XIII), como se describe en el anterior.

También es posible, además de un ácido fosfínico mono-sustituido nombrado en el párrafo anterior, utilizar también otros reguladores convencionales del peso molecular, por ejemplo tioles orgánicos. Los reguladores del peso molecular según la invención pueden añadirse simultáneamente con otros componentes de reacción, pero también en diferentes

momentos. La adición de los reguladores de peso molecular se lleva a cabo preferiblemente de forma continua en el curso de la reacción de polimerización o mediante la colocación en el reactor de antemano.

5 Preferiblemente, los monómeros **M** se seleccionan del grupo que consiste en:

- monoetilénicamente insaturados (C_3-C_6)-ácidos mono- y dicarboxílicos,
- acrilatos (C_1-C_{20})-(met-) de alquilo, acrilamidas
- 10 (C_1-C_{20})-(met-)-alquilo, acrilonitrilos (C_1-C_{20})-(met-)-alquilo y acrilatos poli(oxialquileno) (met-),
- ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos que contienen de 2 a 20 átomos de C, vinilaromáticos con hasta 20 átomos de C,
- 15 • éteres vinílicos y éteres alílicos de alcoholes que contienen 1 a 12 átomos de C, metil-poli (oxialquilen)-éteres de alilo, metil-poli(oxialquilen) éteres de vinilo,
- hidrocarburos alifáticos con 2 hasta 10 átomos de C y 1 o 2 dobles enlaces olefínicos, cíclicos y de cadena
- 20 abierta, N-vinilamidas,
- y mezclas de estos monómeros.

Preferente monoetilénicamente insaturado (C_3-C_6)-ácidos mono-y dicarboxílicos son, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido vinilacético, ácido

25 crotónico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido itacónico y sus ésteres C_1-C_{20} -alquil y metil- poli (oxialquileno) ésteres, sus amidas, nitrilos y anhídridos.

Los siguientes pueden mencionarse como ejemplos:

acrilatos de metilo, acrilatos de etilo, metacrilatos de metilo, metacrilatos de etilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, poli metil-(oxietilen) acrilato, metil-poli (oxipropileno) acrilato, metil-poli (oxietilenoxipropileno) acrilato, metil-poli (oxietileno) metacrilato, metil-poli (oxipropileno), metacrilato de metil-poli (oxietilenooxipropileno) metacrilato, anhídrido maleico, anhídrido de ácido itacónico, maleato de monometilo, maleato de dimetilo, maleato de monoetilo, dietilo maleato, mono-[metil-poli(oxietileno)] maleato, mono-[metil-poli (oxipropileno)] maleato, mono-[metil-poli (oxietilenoxipropileno)], maleato de di-[metil-poli (oxietileno)], maleato de di-[metil-poli (oxipropileno)], maleato de di-[metil-poli (oxietilenooxipropileno) maleato], acrilatos y metacrilatos de alquilenglicol, maleatos de alquilen glicol y itaconatos, acrilamida, metacrilamida, N, N- dimetil acrilamida, y dialquilaminoalquilacrilamidas y metacrilamidas.

Como alquilo (C_1 - C_{20}) - (met-) acrilatos de alquilo, (C_1 - C_{20}) - (met-) acrilamidas de alquilo, (C_1 - C_{20}) - (met-) alquilacrilonitrilos y poli (oxialquilen) (met-) acrilatos se prefieren:

(C_1 - C_{10})-hidroxialquil acrilatos y-metacrilatos tales como acrilato de hidroxí etilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de hidroxibutilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato hidroxipropil, hidroxiiisobutmetacrilato.

Los monómeros de vinilo preferidos son, por

ejemplo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, laurato de vinilo, estearato de vinilo, éster de ácido Versatic de vinilo y N-vinilpirrolidona.

Los compuestos vinilaromáticos preferidos son o-y
 5 p-metilestireno, viniltolueno y en particular preferiblemente estireno.

Los éteres de vinilo preferidos que se pueden
 mencionar son, por ejemplo, metil vinil éter, etil vinil
 éter, butil vinil éter, 4-hidroxibutil vinil éter, isopropil
 10 vinil éter, propil vinil éter, vinil éter isobutil y dodecilo
 vinil éter.

Los monómeros de vinilo particularmente preferidos
 son los éteres de vinilo de los metil-polialquilenglicoles
 tales como metil-poli (oxietilen) éter de vinilo (grado de
 15 alcoxilación: 2-24 EO), metil-poli (oxipropileno)-vinil-éter
 (grado de alcoxilación: 2-20 EO) y metil-poli
 (oxietilenooxipropileno) éter de vinilo con EO variable:
 índices PO.

Sin embargo, compuestos de cadena abierta N-
 20 vinilamida tales como N-vinil formamida, N-vinil-N-metil
 formamida, N-vinilacetamida y N-vinil-N-metilacetamida
 también se pueden usar.

Otros monómeros preferidos son, por ejemplo,
 éteres (C₁-C₁₀)-alquilo alilalilsulfonato, y muy
 25 particularmente preferidos son los poli (oxialquilen) éteres
 de alilo y el poli metil-(oxialquilen) éteres de alilo, que
 pueden tener diferentes grados de alcoxilación. Los
 siguientes pueden mencionarse como ejemplos: poli

(oxietilen) éteres de alilo, poli (oxipropileno), alil éteres de poli (oxietilenoxipropileno) éteres de alilo con EO: PO- variable de ratios, metil-poli (oxietilen) éteres de alilo, metil-poli - (oxipropileno) éteres de alilo y metil-poli
 5 (oxipropileno oxietileno) éteres de alilo con EO: proporciones variables de PO.

Los ejemplos de hidrocarburos alifáticos con 2 hasta 8 átomos de C y uno o dos dobles enlaces olefínicos son etileno, propileno, 1-buteno, isobuteno e isopreno.

10 Además, todos los otros monómeros etilénicamente insaturados, la polimerización de los cuales procede de acuerdo con un mecanismo de radicales libres iniciada, son posibles.

Preferiblemente, la polimerización por radicales
 15 libres se lleva a cabo en emulsión, a granel, o en solución, preferiblemente en solución, en particular, de preferencia en agua. La polimerización por radicales libres puede realizarse de la manera conocida para un técnico en la materia, típicamente en un reactor de polimerización que está
 20 equipado con un agitador, varios recipientes de flujo de entrada y líneas, condensadores de reflujo, calefacción y equipos de enfriamiento, y es adecuado para trabajar bajo una atmósfera de gas inerte y a presiones por encima o por debajo de la presión atmosférica.

25 La elección de los diversos grupos oxialquilo en el [(EO) x-(PO) y-(BuO) z] de fórmula (XV) en [AO] de W del compuesto (I) hace que el control sistemático del comportamiento de la solución regulador del peso molecular

en el sistema posible.

En las reacciones de polimerización que se realizan en disolventes orgánicos o como polimerización en emulsión, preferiblemente reguladores con grupos hidrófobos en exceso se utilizan, por ejemplo, PO o grupos BuO, individualmente o en combinación, con una pequeña fracción, en particular, $\leq 30\%$ en peso, preferiblemente $\leq 20\%$ en peso, con especial preferencia $\leq 10\%$ en peso, grupos EO, basado en el peso molecular del ácido mono-sustituido fosfínico.

Por la introducción de $\geq 50\%$ en peso, Especialmente de grupos EO exclusivamente en [AO] de W del compuesto (I), los reguladores del peso molecular lograr un comportamiento de solubilidad hidrófila, de modo que estos reguladores de peso molecular se utilizan preferiblemente para polimerizaciones en solución en medios acuosos.

Es también ventajoso que la polimerización por radicales libres se lleva a cabo en presencia de al menos un disolvente orgánico y el ácido mono-sustituido fosfínico tiene una fracción de $\geq 70\%$ en peso, preferiblemente $\geq 80\%$, Oxipropil grupos (PO) o grupos oxibutil (BO), basados en el peso molecular de la mono-sustituido fosfínico, donde la fracción de disolvente orgánico es de 5 a 90% en peso, preferiblemente de 5 a 50% en peso, basado en el total peso del disolvente.

Esto es favorable en que, como resultado, la solubilidad del ácido mono-sustituido fosfínico en el disolvente se mejora y el ácido mono-sustituido fosfínico precipitados apenas, o particularmente preferiblemente no

precipita en absoluto, lo que es ventajoso para el proceso de producción.

El término "disolvente orgánico" en el presente documento se aplica a los compuestos mencionados como
5 disolventes orgánicos en CD Römpp Chemie Lexikon, 9ª edición, versión 1.0, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1995.

Además, es ventajoso que la polimerización por radicales libres se lleva a cabo en presencia de agua y el ácido mono-sustituido fosfínico tiene una fracción de $\geq 50\%$
10 en peso Preferiblemente $\geq 70\%$ en peso, especialmente, $\geq 80\%$ en peso, grupos etileno (EO), basados en el peso molecular de la mono-sustituido fosfínico, donde la fracción de agua es de 50-100 en peso%, basado en el peso total del disolvente.

Esto es ventajoso en que, como resultado se mejora
15 la solubilidad de la ácido fosfínico mono-sustituido en agua, y el ácido mono-sustituido fosfínico apenas precipita, o particularmente preferiblemente no precipita en absoluto, lo que es ventajoso para el proceso de producción.

Es también ventajoso que la polimerización de
20 radicales libres tiene un iniciador de radicales libres seleccionado entre el grupo que consiste en:

Peroxodisulfatos tales como peroxodisulfato de sodio, potasio o amonio;

2,2'-azobis-isobutironitrilo;

25 y sistemas redox sobre la base de hidroperóxidos tales como peróxido de hidrógeno, t-butilo, hidroperóxido de cumeno, que se utilizan solos o junto con iniciadores redox, por ejemplo, bisulfito de sodio, sulfito de sodio, ácido

ascórbico, ácido isoascórbico y formaldehído sulfoxilato de sodio.

El término "iniciador de radicales libres" en el presente documento designa un compuesto tal como se describe
5 como un iniciador en CD Römpp Chemie Lexikon, 9ª Edición, Versión 1.0, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1995, adecuados para polimerizaciones por radicales libres.

Preferiblemente, el iniciador de radicales libres se utiliza en una proporción de 0.05 a 20 % en peso,
10 Preferiblemente de 0.01 a 10% en peso, con especial preferencia en una proporción de 0.1 a 2% en peso, basado en el peso total de la monómero **M**.

Si la reacción se realiza en agua, preferiblemente se utilizan iniciadores que son fácilmente solubles en agua.
15 Particularmente preferidos son los peroxodisulfatos tales como peroxodisulfato de sodio, de potasio o de amonio, pero también de 2,2 '-azo-bis-isobutironitrilo o sistemas redox sobre la base de hidroperóxidos tales como peróxido de hidrógeno, hidroperóxido de t-butilo, hidroperóxido de
20 cumeno, que se utilizan solo o en combinación con iniciadores redox, por ejemplo, bisulfito de sodio, sulfito de sodio, ácido ascórbico, ácido isoascórbico y formaldehído sulfoxilato de sodio.

El iniciador de radicales libres se puede añadir
25 al reactor de diversas maneras en el transcurso de la polimerización por radicales libres. Se puede agregar al recipiente de polimerización de una vez o añadido, ya que se consume durante la polimerización, de forma continua o por

etapas. Específicamente, esto depende de la temperatura de polimerización y en las propiedades químicas del sistema iniciador. Preferiblemente, una pequeña porción del iniciador normalmente se toma inicialmente, y el resto
5 añadido a la mezcla de polimerización a medida que se consume. Con frecuencia se recomienda realizar la reacción de polimerización de modo que primero 40 a 50% en peso del iniciador de radicales libres se añade continuamente durante un período de tiempo más largo y, a continuación 50 a 60% en
10 peso Del iniciador de radicales libres se añade a la reactor de polimerización durante un período de tiempo más corto.

Las temperaturas de polimerización dependerán de las constantes de degradación y normalmente están en el rango de 50 a 120°C, preferiblemente de 60 a 80°C, con especial
15 preferencia 80 a 100°C.

Favorablemente, la relación en moles% del ácido mono-sustituido fosfínico o la sal del mismo a los monómeros **M** utilizado en la polimerización de radicales libres es 0.1 a 20, preferiblemente de 1 a 5, basado en la cantidad molar
20 total de la fosfínico mono-sustituido ácido y monómeros **M** utilizado en la polimerización por radicales libres.

Preferiblemente, el iniciador de radicales libres se utiliza en una proporción de 0.001 a 10% en peso, Preferiblemente de 0.05 a 5% en peso, con especial
25 preferencia en una proporción de 0.1 a 2% en peso, basado en el peso total de los monómeros **M** utilizados.

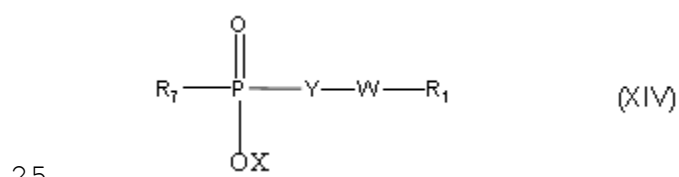
También es posible colocar una pequeña parte, de aproximadamente 5-10% en peso, de la cantidad total del

regulador de peso molecular en el reactor por adelantado, junto con una fracción de peso pequeño, de aproximadamente 5 a 10% en peso, de la cantidad total de iniciador de radicales libres y, a continuación añadir los componentes de reacción simultáneamente a través de entradas separadas, es decir, la adición de los reguladores del peso molecular se realiza en paralelo a la adición de monómero, en el que las cantidades se seleccionan de tal manera que preferiblemente la mayor parte del peso molecular regulador se añade durante el mismo período de tiempo en el que los monómeros se añaden también.

En modalidades preferidas adicionales, la adición del regulador de peso molecular se lleva a cabo a través de métodos de funcionamiento en las que se realiza la adición del regulador de peso molecular antes de que la entrada de monómero se inicie.

También es ventajoso si los polímeros **P** producido por la polimerización de radicales libres tienen un peso molecular de 500-200.000 g/mol, preferiblemente de 2.000-50.000 g/mol.

Un aspecto adicional de la invención se refiere a un polímero de fórmula (XIV)



en la que **X**, **Y**, **W**, y R_1 representan radicales como se describe en el anterior;

y R_7 representa un polímero que contiene al menos un monómero **M** como se describe en el anterior, en el estado polimerizado, en el que R_7 tiene un peso molecular de 500-200.000 g/mol, preferiblemente de 2.000-50.000 g/mol.

5 Preferentemente, R_7 se compone de $\geq 80\%$ en peso, en particular, $\geq 90\%$ en peso, con especial preferencia $\geq 95\%$ en peso de monómeros **M** en su estado polimerizado, basado en el peso molecular de R_7 .

10 Los monómeros **M** en su estado polimerizado se definen como **M** monómeros que, después de una reacción de polimerización por radicales libres, existen en la forma de un polímero.

Ejemplos

15 Descripción de los métodos de medición

Los **espectros infrarrojos** se midieron en un FT-IR 1600 dispositivo de Perkin-Elmer (unidad de medición ATR horizontal con cristales de ZnSe); las muestras se aplicaron sin diluir en las películas. Las bandas de absorción se
20 presentan en números de onda (cm^{-1}) (ventana de medida: 4000-650 cm^{-1}).

^1H -RMN spectra se midieron en un espectrómetro Bruker modelo DPX-300 a 300.13 MHz; los desplazamientos químicos δ se presentan en ppm. Los patrones de acoplamiento
25 (t, m) fueron reportados incluso si sólo fueran patrones de pseudo-acoplamiento.

^{31}P -RMN spectra se midieron en un espectrómetro Bruker modelo DPX-300 a 300.13 MHz usando CDCl_3 como

disolvente.

La **viscosidad** se midió en un viscosímetro rotacional modelo de Mettler Toledo RM 180 (sistema de medición 11, el cilindro 1, densidad 1.1, intervalo de 100, 5 velocidad de rotación 100 rpm).

Las mediciones cromatográficas fueron tomadas con una ACQUITY UPLC® de la Corporación Waters usando una ELS y un detector PDA y un BEH 300 C18, 2.1 x 100 mm, 1.7 micras columna con 0.15% HCOOH en agua como sistema de disolvente A 10 y acetonitrilo como sistema disolvente B.

Producción de compuestos de fórmula (I)

Ejemplo 1

15 Sodio-3-[metil-poli (oxietileno)-oxi-] propil fosfinato (grado de alcoxilación: 3-10 EO, Mw 400-600 g/mol).

En un reactor de vidrio con agitador mecánico, termómetro y embudo de goteo, 106 g (1 mol) de monohidrato de hipofosfito de sodio, disueltos en 300 g de agua, se 20 colocaron y se calentó a 70°C. A continuación, a esta solución se añadió gota a gota a 70-72°C durante 90 min una solución de 70 g (aprox. 0.2 mol) (poli (oxietileno)-alil metil éter (grado de alcoxilación: 3-10 EO) y 1 g de sodio peroxodisulfato en 100 g de agua.

25 A continuación, la reacción se continuó durante 30 min a 70°C hasta que no más éter metil alilo puede ser detectado en el cromatograma de gases. A continuación, la solución de reacción se evaporó a sequedad. El residuo se

recogió en 350 g de isopropanol y esta suspensión se agitó durante 30 min a temperatura ambiente y después se filtró sobre un embudo de filtro de vidrio.

La torta de filtro, que consisten principalmente de hipofosfito de sodio en exceso, se lavó con 50 ml de isopropanol y después se secó sobre 50 g de sulfato sódico anhidro. El filtrado seco se filtró a través de un filtro plegado y se evaporó a sequedad. El resultado fue 70 g de producto bruto. Para la purificación adicional, el producto bruto altamente higroscópico se secó durante dos horas bajo un alto vacío y luego se disolvió en 100 g de isopropanol y se filtra a través de un filtro de 10 micras. El filtrado se evaporó a sequedad y el residuo incoloro se secó durante la noche bajo un alto vacío 68.5 g (78.2%) de un líquido incoloro, ceroso, el producto cromatográficamente puro (UPLC) se obtuvo.

Análisis

20	Peso molecular (teórico)	454 g/mol
	Análisis elemental calculado (%):	C 45.92, H 8.15, P 6.83
	Análisis elemental encontrado (%):	C 42.54, H 7.68, P 7.88
25	IR (Película):	2289 cm ⁻¹ (P-H), 1296 cm ⁻¹ (P=O), 1098 cm ⁻¹ (C-O-C)
	H-NMR (CDCl ₃):	δ 8.00 – 5.90 ppm (m, 1H, P-H); 3.90 – 3.41 ppm (m, CH ₂ -O); 1.85-1.45 ppm (m, 4H, CH ₂ -CH ₂)
	³¹ P-NMR:	Δ (ppm): 47.05; 33.37; 29.11; 25.11.
	MS:	315 {[MH] ⁺ , n=4 mol EO}; 359 {[MH] ⁺ , n=5}; 403 {[MH] ⁺ , n=6}; 447 {[MH] ⁺ , n=7} 491 {[MH] ⁺ , n=8}; 535 {[MH] ⁺ , n=9}; 579 {[MH] ⁺ n=10}; 623 {[MH] ⁺ , n=11}, 667 {[MH] ⁺ , n=12}; 711 {[MH] ⁺ , n=13}; 755 {[MH] ⁺ , n=14};

Ejemplo 2

Sodio-3-[metil-poli (oxietileno)-oxi-] propil fosfinato (grado de alcoxilación: 2-8 EO, Mw = 250-400 g/mol)

5 En un reactor de vidrio de 2 litros con un agitador mecánico termómetro y embudo de goteo, 212 g (2 mol) de monohidrato de hipofosfito de sodio, disueltos en 600 g de agua, se colocaron y se calentó a 70°C. A continuación, a esta solución a 70-72 ° C durante 90 min se añadió gota a
10 gota una solución de 100 g (aprox. 0.4 mol) de poli-(oxietilen)-alil metil éter (grado de alcoxilación: 2-8 EO) y g 2 (0.008 mol) de sodio peroxodisulfato en 100 g de agua.

A continuación, la agitación se continuó durante un adicional de 30 min a 70°C hasta que no alil éter adicional
15 se pudo detectar por cromatografía líquida, y luego la solución de reacción se evaporó a sequedad en un evaporador rotatorio. El residuo se recogió en 600 g de isopropanol y esta suspensión se agitó durante 30 min. a temperatura ambiente y después se filtró sobre un embudo de filtro.

20 La torta del filtro, que consta principalmente de hipofosfito de sodio en exceso, se lavó ahora con 80 ml de isopropanol y el filtrado se secó sobre 75 g de sulfato sódico anhidro.

El filtrado seco se filtró a través de un filtro
25 plegado y se evaporó a sequedad. Se obtuvo producto crudo de 112.4 g.

Para la purificación adicional del producto crudo altamente higroscópico se secó durante dos horas a alto vacío

y después se disolvió en 150 g de isopropanol y se filtra a través de un filtro de 10 micras. El filtrado se evaporó a sequedad y el residuo incoloro se secó durante la noche bajo alto vacío. 109.1 g (81.2%) de un líquido incoloro, ceroso, producto cromatográficamente puro (UPLC) se obtuvo.

Ejemplo 3

Sodio-3-[metil-poli (oxietileno)-oxi-] propil fosfinato (grado de alcoxilación:. Aprox. 10 EO, Mw = 500-600 g/mol)

En un reactor de vidrio con agitador mecánico, termómetro y embudo de goteo, 106 g (1 mol) de monohidrato de hipofosfito de sodio, disueltos en 300 g de agua, se colocaron y se calentó a 70°C.

A continuación, a esta solución se añadió gota a gota a 75-76°C durante 120 min una solución de 100 g (aprox. 0.2 mol) de metil-poli (oxietileno)-metil-éter de alilo (grado de alcoxilación:. Aprox 10 EO) y 1.2 g peroxodisulfato de sodio en 100 g de agua. A continuación, la reacción se continuó durante 45 min a 75°C hasta que el poli (oxietileno)-alil-éter-sulfato de metilo ya no era detectable por cromatografía líquida. Después, la solución de reacción se evaporó a sequedad. El residuo se recogió en 400 g de isopropanol y esta suspensión se agitó durante 30 min a temperatura ambiente y se filtró sobre un embudo de filtro.

La torta del filtro, que consistió principalmente de hipofosfito de sodio en exceso, se lavó ahora con 75 ml

de isopropanol y el filtrado se secó sobre 80 g de sulfato
sódico anhidro. El filtrado seco se filtró a través de un
filtro plegado y se evaporó a sequedad 92 g de producto crudo
se obtuvo. Para la purificación adicional, el producto bruto
5 altamente higroscópico se secó durante dos horas a alto vacío
y después se disolvió en 150 g de isopropanol y se filtra a
través de un filtro de 10 micras.

El filtrado se evaporó a sequedad y el residuo
incoloro se secó durante la noche bajo alto vacío 88.5 g
10 (75.3%) de un líquido incoloro, ceroso, producto
cromatográficamente puro (UPLC) se obtuvo.

Ejemplo 4

Sodio-3-[metil-poli (oxietileno)-oxi-] propil
15 fosfinato (grado de alcoxilación:. Aprox. 24 EO, Mw = 1100-
1200 g/mol).

En un reactor de vidrio con agitador mecánico,
termómetro y embudo de goteo, 106 g (1 mol) de monohidrato
de hipofosfito de sodio, disueltos en 300 g de agua, se
20 colocaron y se calentó a 75°C. A continuación, a esta
solución se añadió gota a gota a 75-76°C durante 160 min una
solución de 220 g (aprox. 0.2 mol) de poli (oxi etileno)-
alil metil éter (grado de alcoxilación:. Aprox 24 EO) y 1.2
g peroxodisulfato de sodio en 230 g de agua. La reacción se
25 continuó durante 45 min adicionales a 75°C hasta que ningún
alil éter adicional se pudo detectar por cromatografía
líquida, y luego la solución de reacción se evaporó a
sequedad en un evaporador rotatorio. El residuo se recogió

en 800 g de isopropanol, y esta suspensión se agitó durante 30 min a temperatura ambiente y después se filtró sobre un embudo de filtro. La torta de filtro, que consisten principalmente de hipofosfito de sodio en exceso, se lavó
 5 ahora con 300 ml de isopropanol y el filtrado se secó sobre 120 g de sulfato sódico anhidro. El filtrado seco se filtró a través de un filtro plegado y se evaporó a sequedad. Se obtuvo producto crudo 195 g.

Para la purificación adicional, el producto bruto
 10 altamente higroscópico se secó durante dos horas a alto vacío y después se disolvió en 200 g de isopropanol y se filtra a través de un filtro de 10 micras. El filtrado se evaporó a sequedad y el residuo incoloro se secó durante la noche bajo alto vacío 171 g (72%) de un líquido incoloro, ceroso,
 15 producto puro cromatográficamente (UPLC) se obtuvo.

Ejemplo 5

Sodio-3-[metil-poli (oxietilenooxipropileno)-oxi-
] propil-fosfinato (grado de alcoxilación:. Aprox. 20 EO y
 20 PO 20, Mw = 1500-2200 g/mol)

En un reactor de vidrio con agitador mecánico, termómetro y embudo de goteo, 106 g (1 mol) de monohidrato de hipofosfito de sodio, disueltos en 300 g de agua, se colocaron y se calentó a 75°C. A continuación, a esta
 25 solución se añadió gota a gota a 75-76 ° C durante 160 min una solución de 420 g (aprox. 0.2 mol) de poli (oxi etileno-oxipropileno)-alil metil éter (grado de alcoxilación:. Aprox. 20 EO y 20 PO) y 1.2 g de peroxodisulfato sódico en

800 g de agua/etanol (1:1). A continuación, la reacción se continuó durante 60 min a 75°C hasta que no más éter metil alilo puede ser detectado por cromatografía líquida. Después, la solución de reacción se evaporó a sequedad en un evaporador rotatorio. El residuo se recogió en 900 g de isopropanol y esta suspensión se agitó durante 30 min a temperatura ambiente y después se filtró sobre un embudo de filtro. La torta de filtro, que consisten principalmente de hipofosfito de sodio en exceso, se lavó ahora con 300 ml de isopropanol, y los filtrados combinados se secaron sobre sulfato de sodio 120 ganhydrous. El filtrado seco se filtró a través de un filtro plegado y se evaporó a sequedad. Se obtuvo producto crudo 386 g.

Para la purificación adicional del producto bruto higroscópico se secó durante dos horas a alto vacío y después se disolvió en 500 g de isopropanol y se filtra a través de un filtro de 10 micras. El filtrado se evaporó a sequedad y el residuo incoloro se secó durante la noche bajo alto vacío. 355 g (81%) de una luz amarilla, cera, producto puro cromatográficamente (UPLC) se obtuvo.

Ejemplo 6

Sodio [poli (oxietilen)]-fosfinato (grado de alcoxilación: 13-14 EO, Mw = 500-700 g/mol)

En un reactor de vidrio con agitador mecánico, termómetro y embudo de goteo, 212 g (2 mol) de monohidrato de hipofosfito de sodio, disueltos en 600 g de agua, se colocó y se calentó a 70°C. A continuación, a esta solución

se añadió gota a gota a 70-72°C durante 90 min una solución de 200 g (aprox. 0.4 mol) de poli (oxietileno)-vinil-éter de peso molecular aprox. 500 g/mol y 2.3 g (0.01 moles) de peroxodisulfato sódico en 100 g de agua. A continuación, la
 5 reacción se continuó durante 30 min a 70°C hasta que el éter de vinilo ya no era detectable por cromatografía líquida, y luego la solución de reacción se evaporó a sequedad en un evaporador rotatorio.

El residuo se recogió en 600 g de isopropanol, esta
 10 suspensión se agitó durante 30 minutos a temperatura ambiente y después se filtró sobre un embudo de filtro. La torta de filtro, que consiste principalmente de hipofosfito de sodio en exceso, se lavó ahora con 80 ml de isopropanol, y los filtrados combinados se secaron sobre 75 g de sulfato sódico
 15 anhidro. El filtrado seco se filtró a través de un filtro plegado y se evaporó a sequedad. Se obtuvo producto crudo de 191.4 g.

Para la purificación adicional, el producto bruto altamente higroscópico se secó durante dos horas a alto vacío y después se disolvió en 150 g de isopropanol y se filtra a
 20 través de un filtro de 10 micras. El filtrado se evaporó a sequedad y el residuo incoloro se secó durante la noche bajo alto vacío. 167,1 g (71%) de un líquido incoloro, ceroso, producto puro cromatográficamente (UPLC) se obtuvo.

25

Ejemplo 7

Sodio-2-[poli (oxietileno) -1,4-dioxibutileno] etilfosfinato, Mw 500-700 g/mol.

En un reactor de vidrio con agitador mecánico, termómetro y embudo de goteo, 212 g (2 mol) de monohidrato de hipofosfito de sodio, disueltos en 600 g de agua, se colocaron y se calentó a 70°C. A continuación, a esta
5 solución se añadió gota a gota a 70-72°C durante 90 minutos una solución de 200 g (aprox. 0.4 mol) de poli (oxi etileno) -1,4-dioxibutileno éter de vinilo de peso molecular aprox. 500 g/mol y 2 g (0.008 moles) de peroxodisulfato sódico en 100 g de agua.

10 La reacción se continuó durante otros 30 minutos a 70°C hasta que el éter de vinilo ya no era detectable por cromatografía líquida, y luego la solución de reacción se evaporó a sequedad en un evaporador rotatorio. El residuo se recogió en 600 g de isopropanol y esta suspensión se agitó
15 durante 30 minutos a temperatura ambiente y después se filtró sobre un embudo de filtro. La torta de filtro, que consiste principalmente de hipofosfito de sodio en exceso, se lavó ahora con 80 ml de isopropanol, y los filtrados combinados se secaron sobre 75 g de sulfato sódico anhidro. El filtrado
20 seco se filtró a través de un filtro plegado y se evaporó a sequedad. Se obtuvo producto crudo de 189.4 g.

Para la purificación adicional, el producto bruto altamente higroscópico se secó durante dos horas a alto vacío y después se disolvió en 150 g de isopropanol y se filtra a
25 través de un filtro de 10 micras. El filtrado se evaporó a sequedad y el residuo incoloro se secó durante la noche bajo alto vacío. 174 g (74%) de un líquido incoloro, ceroso, cromatográficamente (UPLC) de producto puro se obtuvo.

Ejemplo 8

La producción de un producto de adición mediante la adición de fosfinato de sodio para di-[metil-poli (oxietileno)] maleato (grado de alcoxilación:. Aprox 22 EO, Mw 1200 a 1300 g/mol)

En un reactor de vidrio con agitador mecánico, termómetro y embudo de goteo, 43.2 g (0,4 mol) de monohidrato de hipofosfito de sodio, disueltos en 300 g de agua, se colocaron y se calentó a 65°C. Luego una solución de 228 g (0.2 mol) de di-[metil-poli (oxietileno)] maleato (grado de alcoxilación:. Aprox 22 EO) y 2.0 g (0.009 moles) de peroxodisulfato sódico en 150 g de agua se añadió gota a gota a esta solución más de 70 minutos, en el que la temperatura aumentó a 73°C. A continuación, la reacción se continuó durante 30 minutos adicionales a 70°C hasta que sólo trazas de éster de ácido maleico todavía pueden ser detectadas por cromatografía líquida, y luego la solución de reacción se evaporó a sequedad en un evaporador rotatorio. El residuo se recogió en 500 g de isopropanol y esta suspensión se agitó durante 30 minutos a temperatura ambiente y después se filtró sobre un embudo de filtro. La torta de filtro, que consisten principalmente de hipofosfito de sodio en exceso, se lavó ahora con 80 ml de isopropanol, y los filtrados combinados se secaron sobre 70 g de sulfato sódico anhidro. El filtrado seco se filtró a través de un filtro plegado y se evaporó a sequedad. Se obtuvo producto crudo 230.6 g.

Para la purificación adicional, el producto bruto

altamente higroscópico se secó durante dos horas a alto vacío y después se disolvió en 150 g de isopropanol y se filtra a través de un filtro de 10 micras. El filtrado se evaporó a sequedad y el residuo incoloro se secó durante la noche bajo alto vacío. 189.1 g (77%) de un líquido incoloro, producto ceroso, se obtuvo higroscópico, que todavía contenía aproximadamente no reactivo éster 1.5% de ácido maleico, que fue capaz de ser detectado por UPLC.

La producción de polímeros por polimerización de radicales libres (Ejemplos 9-12)

La relación entre la viscosidad y el peso molecular es descrita por la ecuación de Staudinger-Mark-Houwink, que es aplicable para todos los tipos de macromoléculas disueltas. Esta ecuación establece que la viscosidad de una solución de polímero es proporcional al peso molecular medio del polímero disuelto.

Basado en esto, las soluciones de polímeros, compuestos de los mismos monómeros en concentraciones iguales, se pueden comparar directamente mediante la medición de la viscosidad. La comparación permite una declaración cualitativa para hacerse con el grado de polimerización de los polímeros y por lo tanto con respecto a la actividad del regulador utilizado.

En los ejemplos que siguen, las soluciones de polímero se produjeron con un regulador de acuerdo con la invención y las mismas soluciones de polímero, usando fosfito de sodio, un regulador de peso molecular muy débil, y se compararon sobre la base de su viscosidad. La comparación

viscosidad muestra claramente la sorprendente actividad del regulador de peso molecular de acuerdo con la invención.

Ejemplo 9

5 La producción de un copolímero de ácido metacrílico
y metil-poli (oxietileno)-metacrilato (grado de
alcoxilación:. Aprox. 22 EO) usando sodio-3-[metil-poli
(oxietileno)-oxi-] propil fosfinato (grado de alcoxilación:
3-10 EO) de acuerdo con el Ejemplo 1 como regulador del peso
10 molecular

Entrada 1:

775 g (aprox. 0.5 mol) metil-poli (oxietileno) metacrilato
(70% en agua)
129 g (1.5 moles) de ácido metacrílico
15 100 g de agua

Entrada 2:

10 g de peroxodisulfato sódico
100 g de agua

Entrada 3:

20 114 g (aprox. 0,2 mol) de sodio-3-[metil-poli (oxietileno)]
propil fosfinato
(70% en agua)
50 g de agua

25 En un litro 3, 4-cuello matraz de fondo redondo,
equipado con un termómetro, un mezclador de herradura con un
sello agitador fresco capaz, un condensador de bulbo 40-cm y
un tubo fresco de entrada capaz de insumos, con dispositivos
de medición automáticos, 450 g agua se colocaron y se calentó

a 80°C. A continuación, 10% de la entrada 2 y 10% de la entrada 3 se coloca en el matraz. Luego de entrada 1 se añade gota a gota durante 3 horas y las entradas 2 y 3 simultáneamente más de 190 min con agitación, y la temperatura se mantuvo a 95°C. Después de la adición de las entradas era completa, la reacción se continuó durante un adicional de 30 min a 95°C hasta que el peróxido ya no era detectable, y luego la mezcla se enfrió. Una solución clara, incolora polímero con un contenido de sólidos de 39.6% y una viscosidad de 362 mPa • s se obtuvo.

Ejemplo 10 (Ejemplo de Comparación 1)

Un copolímero se produce en analogía al Ejemplo 9, con la diferencia de que en lugar del regulador de peso molecular de acuerdo con la invención, una cantidad equimolar de fosfito de sodio se utilizó.

Una solución clara, incolora polímero con un contenido de sólidos de 39.8% y una viscosidad de 811 mPa • s se obtuvo.

Ejemplo 11

La producción de un copolímero de éter de monovinilo polietilenglicol, ácido acrílico y acrilato de sodio utilizando hidroxipropil-3-[metil-poli (oxetileno)] propil fosfinato de acuerdo con el Ejemplo 1 como regulador del peso molecular

Mezcla de inicio:

300 g de agua

200 g (0.05 mol) de polietilenglicol monovinil-éter (monómero 1)

11.4 g (aprox. 0.02 mol) de sodio-3-[metil-poli (oxietileno)-oxi-] propil-fosfinato

5 2 g de NaOH (50%)

1 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (10%)

Entrada 1:

50 g de agua

7.2 g (0.1 mol) de ácido acrílico

10 23.4 g (0.18 moles) de acrilato de hidroxipropilo

Adición A:

1.2 g Rongalit (Na-formaldehído sulfoxilato)

10 g de agua

Adición B:

15 2.2 g de peróxido de hidrógeno (35%)

10 g de agua

En un matraz redondo inferior de cuello 4 de dos litros, equipado con termómetro, mezclador de herradura con
 20 sello frío agitador capaz, condensador 40 cm bulbo y tubo de entrada de enfriable para las entradas con dispositivos de dosificación automáticos, el material de partida, que contiene el monómero 1 y el regulador, se agitó hasta que el éter de vinilo se disolvió completamente. A continuación, 29
 25 g de entrada 1 se añadió al material de partida y se mezcló bien. Entonces Adición A se añade a la entrada 1 y se mezcló. Entonces B de adición se colocaron en el material de partida agitado y simultáneamente, la entrada 1 de adición que

contienen A se añadió gota a gota al material de partida en 1 en 6.5 minutos. En este proceso, la temperatura aumentó desde 21.3 auf 30.1°C, y después de 13 minutos la temperatura máxima de 31.7°C se alcanzó. Ahora, la agitación se continuó durante 15 minutos adicionales hasta que el peróxido ya no podía ser detectado. Una solución de polímero transparente, con un contenido de sólidos de 37.9% fue obtenida. Después de diluir la solución de polímero a un contenido de sólidos de 10%, una viscosidad de 23 mPa • s se midió.

Ejemplo 12 (Ejemplo de Comparación 2)

Producción de un copolímero de forma análoga al Ejemplo 11, con la diferencia de que en lugar del regulador de peso molecular de acuerdo con la invención, una cantidad equimolar de fosfito de sodio se utilizó

Una solución clara, polímero altamente viscoso se obtuvo. Después de diluir la solución de polímero a un contenido de sólidos de 10%, una viscosidad de 114 mPa • s se midió.

Ejemplo 13 (Ejemplo de Comparación 3)

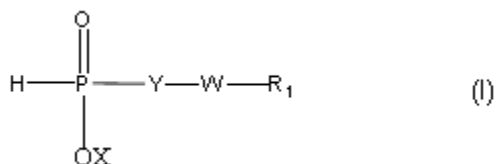
Se utilizó la producción de un copolímero de forma análoga al Ejemplo 11, con la diferencia de que ningún regulador de peso molecular.

La viscosidad aumentó en gran parte durante el curso de la polimerización. Después de que la reacción se terminó, se obtuvo un hidrogel, que ya no podía ser diluido.

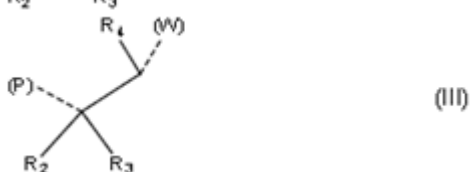
Reivindicaciones

1. El ácido fosfínico mono-sustituido de la fórmula (I)

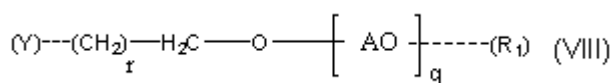
5



en donde **X** es H⁺, un ión metálico alcali o ión metálico de
10 tierra alcalino; en donde **Y** representa una de las fórmula
(II) o (III)

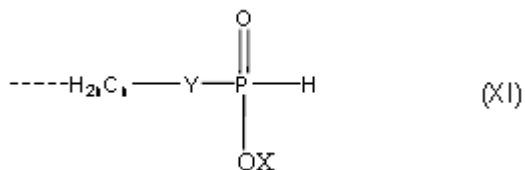


15 en donde **W** representa la fórmula (VIII) ;



en donde R₁ es H, un grupo alquilo con 1 al 20 C átomos, un grupo alquilarilo con 7 a 20 C átomos, o la fórmula (XI)

20



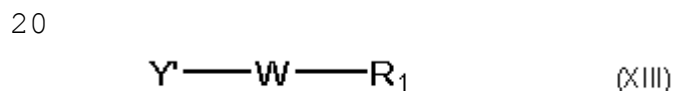
en donde A sustituyente representa independientemente al grupo alquileo C₂- al C₃-, el q suscrito tiene un valor de 2 a 50, n suscrito representa un valor de 2 a 4, y r suscrito representa un valor de 0 a 1,

5 en donde R₂, R₃ y R₄ representa independientemente H y CH₃,
R₅ es -CH₂-CH₂- o -CH₂-CH(CH₃) y
R₆ es O o N.

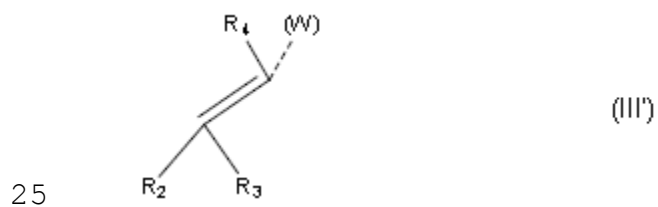
2. El ácido fosfínico mono-sustituido de la
10 fórmula (I) de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el q suscrito tiene un valor de 3 a 10 y el n suscrito representa un valor de 2.

3. Método para producir un ácido fosfínico mono-
15 sustituido caracterizado porque el método tiene los siguientes pasos:

a) una reacción de adición de radical libre del monohidrato de fosfinato de sodio con un compuesto de la fórmula (XIII):



en donde Y' representa un compuesto de la fórmula (III')



y en donde **W**, R_1-R_5 , **X** y r son radicales y un suscrito respectivamente como se describió en la Reivindicación 1, en la presencia de un iniciador radical libre en un solvente, con una relación molar del compuesto de la fórmula (XIII) para monohidrato de fosfinato de sodio de 1:1 a 1:10;.

b) remover opcionalmente el solvente, que es agua o una solución acuosa de un solvente seleccionado del grupo que consiste de etanol, metanol e isopropanol; en particular, mediante la destilación, de la mezcla de reacción y

c) opcionalmente purificación del producto de reacción de la mezcla de reacción.

4. El método de conformidad con la reivindicación 3, caracterizado porque la relación molar del compuesto de la fórmula (XIII) para monohidrato de fosfinato de sodio es 1:1 a 1:10, preferentemente 1:2 a 1:6.

5. El método de conformidad con la reivindicación 3, caracterizado porque el solvente es agua.

6. Método para producir polímeros P mediante polimerización de radical libre de monómeros **M** utilizando un ácido fosfínico mono-sustituido de la fórmula (I) de conformidad con la Reivindicación 1 o un ácido fosfínico mono-sustituido producido por un método de conformidad con una de las reivindicaciones 3 a la 5.

7. Método de conformidad con la reivindicación 6, caracterizado porque en los monómeros **M** son seleccionados del grupo que consiste de:

- 5 • ácidos monoetilenicamente no saturado (C₃-C₆)-mono- y dicarboxílicos,
- acrilatos alquilo (C₁-C₂₀)-(met-), (C₁-C₂₀)-(met)alquilo acrilamidos, (C₁-C₂₀)-(met-)alquilo acrilonitrilos y poli(oxialquileno) (met-)acrilatos,
- 10 • vinil ésteres de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 C átomos, aromáticos de vinil con hasta 20 C átomos,
- ésteres de vinil y ésteres de alilo de alcoholes que contienen 1 a 12 C átomos, metil-poli(oxialquileno)-
- 15 ésteres de alilo o metil-poli(oxialquileno) ésteres de vinilo,
- hidrocarburos alifáticos con 2 a 10 C átomos y 1 o 2 enlaces dobles olefínicos, vinilámidos-N de cadena abierta y cíclicos,
- 20 • y mezclas de estos monómeros.

8. Método de conformidad con una de las reivindicaciones 6 o 7, caracterizado en que la polimerización de radical libre se lleva a cabo en agua.

25 9. Método de conformidad con una de las reivindicaciones 6 o 7, caracterizado en que la polimerización de radical libre se lleva a cabo en presencia de al menos un solvente orgánico y el ácido fosfínico mono-

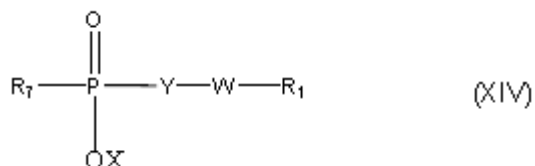
sustituido tiene una fracción de $\geq 70\%$ en peso de oxipropileno (PO) o grupos de oxibutileno (BO), basados en peso molecular del ácido fosfínico mono-sustituido, en donde la fracción del solvente orgánico es de 5-90% en peso, basado en el peso total del solvente.

10. Método de conformidad con una de las reivindicaciones 6 o 7, caracterizado en que la polimerización de radical libre se lleva a cabo en presencia de agua y ácido fosfínico mono-sustituido tiene una fracción de $\geq 50\%$ en peso de grupos etileno (EO), basados en el peso molecular del ácido fosfínico mono-sustituido, en donde la fracción del agua es de 50-100% en peso, basado en el peso total del solvente.

11. Método de conformidad con una de las reivindicaciones 6-10, caracterizado en que los polímeros **P** producidos por la polimerización de radical libre tienen un peso molecular de 500-200.000 g/mol.

12. El método de conformidad con la reivindicación 11, caracterizado en que los polímeros **P** producidos por la polimerización de radical libre tienen un peso molecular de 2.000-50.000 g/mol.

13. Polímero de la fórmula (XIV)



en donde **X**, **Y**, **W**, R_1 representan radicales como se describió en la Reivindicación 1, y R_7 representa un polímero que contiene al menos un monómero M, como se mencionó en la Reivindicación 7, en el estado polimerizado, en donde R_7 tiene un peso molecular de 500-200.000 g/mol.

14. El polímero de la fórmula (XIV) de conformidad con la reivindicación 13, caracterizado en que R_7 tiene un peso molecular de 2.000-50.000 g/mol.

Resumen

La invención se relaciona con un ácido fosfínico mono-sustituido y con el uso de los mismos como un regulador en una polimerización radical. Algunos reguladores no resultan en la formación de sales solubles de manera pobre, y además, los polímeros producidos con los reguladores de conformidad con la invención se caracterizan mediante un grado de polimerización uniforme que tiene una distribución de tamaño angosto. Además, la invención se relaciona con un método para producir dichos ácidos fosfínicos mono-sustituídos.