

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 758**

51 Int. Cl.:
C08K 5/5337 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08855790 .5**
96 Fecha de presentación: **22.11.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2217652**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.08.2010**

54 Título: **USO DE ÁCIDOS FOSFÓNICOS EN PROCESOS DE POLIMERIZACIÓN.**

30 Prioridad:
04.12.2007 DE 102007058600

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
05.12.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
05.12.2011

73 Titular/es:
**MERCK PATENT GMBH
FRANKFURTER STRASSE 250
64293 DARMSTADT, DE**

72 Inventor/es:
**HIERSE, Wolfgang y
IGNATYEV, Nikolai (Mykola)**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 369 758 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

Uso de ácidos fosfínicos y/o ácidos fosfónicos en procesos de polimerización

5 La presente invención se refiere al uso de ácidos fosfínicos y/o ácidos fosfónicos y sus sales para la humectación de compuestos de flúor, preferentemente para la preparación de suspensiones o emulsiones de compuestos de flúor, el uso en soluciones de recubrimiento que contienen compuestos de flúor y el uso en procesos de polimerización en suspensión y emulsión, en los que se usan y/o forman compuestos de flúor.

10 La humectación y la dispersión de partículas sólidas de polímeros fluorados o la emulsión de gotas de hidrocarburos fluorados líquidos en medios acuosos es un problema técnico de gran importancia, en particular en la preparación de polímeros fluorados.

15 Un método técnico importante para la preparación de polímeros fluorados, como por ejemplo politetrafluoroetileno (PTFE), es la polimerización en emulsión. En este proceso el polímero se prepara en una autoclave que contiene agua, el o los monómero(s) correspondiente(s), en su mayoría gaseosos, iniciadores, tensioactivos y otros aditivos, bajo agitación y control constante de presión y temperatura. Los tensioactivos se emplean, entre otras cosas, para mantener en disolución acuosa las gotas o partículas altamente hidrófobas de polímero fluorado.

20 Los polímeros fluorados como PTFE se emplean con frecuencia como aditivos en las formulaciones de recubrimiento. Reducen el coeficiente de fricción y la energía superficial del recubrimiento tras el endurecimiento y mejoran parámetros técnicos importantes, como por ejemplo, la resistencia a los rasguños, propiedades repelentes de la suciedad, etc. También aquí las partículas de polímero fluorado se deben dispersar en la formulación del recubrimiento, que puede ser acuosa o no acuosa.

Incluso en los recubrimientos de látex basados en resinas de polímero fluorado, las partículas de polímero fluorado deben estar dispersas en las formulaciones de recubrimiento, que normalmente son acuosas, para que el látex permanezca estable y no se produzca ninguna separación de fases.

25 En aplicaciones galvánicas, en particular en el proceso de niquelado sin corriente, a menudo las partículas de polímero fluorado se integran en la capa metálica formada sobre el sustrato para mejorar las propiedades superficiales, como el coeficiente de fricción. También aquí las partículas de polímero fluorado se deben suspender en primer lugar en el baño galvánico acuoso antes de poderse depositar sobre el sustrato.

30 Para preparar dispersiones o suspensiones de polímeros fluorados en medios acuosos se deben emplear tensioactivos fluorados, que contienen tanto un grupo de cabeza hidrófilo como un grupo perfluorado. Los tensioactivos no fluorados con grupos hidrocarburo o metilsiloxano normalmente no se pueden emplear, ya que los polímeros fluorados son tanto hidrófobos como lipófobos.

35 En los últimos años algunas clases de tensioactivos fluorados se han sometido a limitaciones de producción y aplicación cada vez mayores a causa de su persistencia en el medio ambiente, sus elevada bioacumulación y su toxicidad (las llamadas propiedades PBT). Esto también ha afectado a tensioactivos como el perfluorooctilsulfonato (PFOS) y el ácido perfluorooctanoico (PFOA). En particular las sales de PFOA, como la sal de amonio del ácido perfluorooctanoico (APFO) se han empleado hasta ahora frecuentemente como tensioactivos en la polimerización en emulsión de PTFE y han sido responsables de contaminaciones de aguas subterráneas en EEUU.

Por tanto, es necesario sustituir los tensioactivos fluorados PBT por sustancias con propiedades técnicas similares pero con un comportamiento de degradación mejorado.

40 Por consiguiente, el objetivo de la presente invención es proporcionar compuestos alternativos para la humectación y la dispersión de partículas sólidas de polímeros fluorados o para la emulsión de gotas de hidrocarburos fluorados líquidos.

45 El objetivo mencionado anteriormente se alcanza con el uso de ácidos fosfínicos y/o sus sales y/o ácidos fosfónicos y/o sus sales para la humectación de compuestos de flúor, mediante soluciones de recubrimiento que contienen tales compuestos y mediante procesos de polimerización en suspensión y emulsión en los cuales se usan tales compuestos.

Preferentemente se usan ácidos fosfínicos y/o sus sales y/o ácidos fosfónicos y/o sus sales para la preparación, en particular, de suspensiones o emulsiones acuosas de compuestos de flúor. Además, los compuestos según la invención se emplean preferentemente para la preparación de polímeros fluorados.

50 Los ácidos fosfínicos y/o sus sales según la invención son preferentemente aquellos de fórmula general (I)



donde Rf^1 y Rf^2 pueden ser, independientemente entre sí, cadenas alquílicas ramificadas o no ramificadas de fórmula $\text{C}_n\text{F}_{2n-z+1}\text{H}_z$, con $n = 2-16$, $z = 0-3$, y donde $\text{X} = \text{H}$, metal alcalino o $[\text{NR}_4]^+$. Los compuestos de fórmula general (I) se conocen a partir del documento WO 03/082884, donde se emplean en sistemas ópticos.

- 5 Se prefiere emplear compuestos con $\text{X} = \text{metal alcalino}$ o $[\text{NR}_4]^+$. En una variante de la invención se usan preferentemente compuestos con $\text{X} = [\text{NR}_4]^+$. Además, se prefieren compuestos en los que $n = 4-8$. Un valor preferido para z es 0. En los ácidos fosfónicos mencionados y/o sus sales, Rf^1 y Rf^2 pueden ser iguales o diferentes. En particular, se prefieren los compuestos en los que Rf^1 y Rf^2 son iguales.

Los ácidos fosfónicos y/o sus sales según la invención son preferentemente aquellos de fórmula general (II)



donde Rf^1 representa cadenas alquílicas ramificadas o no ramificadas de fórmula $\text{C}_n\text{F}_{2n-z+1}\text{H}_z$, con $n = 2-16$, $z = 0-3$, y en la que X y X' representan, independientemente entre sí, H , metal alcalino o $[\text{NR}_4]^+$.

- 15 Se prefiere emplear compuestos con X y/o $\text{X}' = \text{metal alcalino}$ o $[\text{NR}_4]^+$. En una variante de la invención se usan preferentemente compuestos con X y/o $\text{X}' = [\text{NR}_4]^+$. Además, se prefieren compuestos en los que $n = 4-8$. Un valor preferido para z es 0. En los ácidos fosfónicos mencionados X y X' pueden ser iguales o diferentes, prefiriéndose que X y X' sean iguales.

Cuando X y/o $\text{X}' = \text{metal alcalino}$, tanto para las sales de ácido fosfónico según la invención como para las sales de ácido fosfónico según la invención, éste representa en particular litio, sodio o potasio, preferentemente potasio o sodio.

- 20 En caso que X y/o $\text{X}' = [\text{NR}_4]^+$, R representa, tanto para las sales de ácido fosfónico según la invención como para las sales de ácido fosfónico según la invención, independientemente entre sí, H , alquilo de cadena lineal o ramificada con 1-20 átomos de C , cicloalquilo saturado con 3-7 átomos de C , arilo o alquil-arilo, que puede estar sustituido con grupos alquilo con 1-6 átomos de C , pudiendo estar sustituidos uno o varios R total o parcialmente con halógenos, en particular $-\text{F}$. Se prefiere $\text{R} = \text{H}$, alquilo de cadena lineal o ramificado con 1-4 átomos de C , en particular $= \text{H}$, CH_3 . En una variante de la invención particularmente preferida X y/o $\text{X}' = [\text{NH}_4]^+$.

Se prefieren las cadenas alquílicas de Rf^1 y Rf^2 no ramificadas. Se prefieren en particular ácidos fosfónicos y/o sus sales de fórmula (I) o ácidos fosfónicos y/o sus sales de fórmula (II), con $n = 4$ o 6 , $z = 0$ y X y/o $\text{X}' = \text{H}$ o metal alcalino o $[\text{NR}_4]^+$, en particular con $\text{X} = \text{H}$ o $[\text{NH}_4]^+$.

- 30 Se emplean como compuestos particularmente preferidos de las fórmulas I y II aquellos compuestos en los que tanto X , R , Rf^1 y Rf^2 como n y z tienen respectivamente los significados preferidos. Se prefieren en particular los siguientes ácidos fosfónicos y/o sus sales: $(\text{C}_4\text{F}_9)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ y $(\text{C}_6\text{F}_{13})_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ y/o las correspondientes sales de amonio o metal alcalino. Se prefieren en particular los siguientes ácidos fosfónicos y/o sus sales: $(\text{C}_4\text{F}_9)\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ y $(\text{C}_6\text{F}_{13})\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ y/o las correspondientes sales de amonio o metal alcalino.

- 35 Los tensioactivos fluorados alternativos según la invención son apropiados como agentes reticulantes y dispersantes para compuestos de flúor, en particular para polímeros fluorados, o como agentes emulsionantes para líquidos orgánicos fluorados en medios acuosos. La propiedad esencial que hace resaltar los presentes compuestos de flúor frente a los tensioactivos fluorados convencionales es su capacidad de hidrólisis en soluciones alcalinas, en particular en caliente, dando lugar a hidrocarburos fluorados, que son aceptables en lo referente a su compatibilidad medioambiental, ya que se fotooxidan en la atmósfera y no tienen potencial destructor del ozono.
- 40 Esto brinda la posibilidad de tratar los restos y residuos de los procesos industriales de forma sencilla con productos químicos estándar, de modo que los tensioactivos se degradan químicamente y no se liberan al medio ambiente. Al contrario que los tensioactivos fluorados como PFOS y PFOA, que esencialmente son estables frente a la hidrólisis, la sensibilidad a la descomposición hidrolítica de los compuestos según la invención comporta reducir a una cantidad aceptable su tiempo de vida en el medio ambiente.

- 45 Los ácidos fosfónicos o sus sales según la invención y/o los ácidos fosfónicos o sus sales según la invención se pueden usar en particular para la preparación de emulsiones y suspensiones estables de compuestos de flúor, especialmente de polímeros fluorados. Son apropiados en particular como agentes dispersantes y/o emulsionantes en procesos de polimerización. Esencialmente los ácidos fosfónicos y sus sales y los ácidos fosfónicos y sus sales son apropiados para todos los procesos de polimerización conocidos por el especialista, aunque en particular para los procesos de polimerización en emulsión y en suspensión.

5 Precisamente en los procesos de polimerización en emulsión y suspensión se exigen grandes requerimientos a los compuestos surfactantes que se usan para la humectación de los eductos y productos. En particular en la preparación de polímeros fluorados mediante procesos de polimerización en emulsión o suspensión son necesarios tensioactivos especiales, ya que los polímeros fluorados son tanto hidrófobos como lipóforos. Los compuestos alternativos que contienen flúor según la invención son particularmente apropiados para estas aplicaciones.

Los procesos de polimerización en emulsión y suspensión son procesos de polimerización habituales, plenamente conocidos por el especialista. En los procesos de polimerización en emulsión y suspensión el sistema contiene siempre al menos cuatro componentes: monómero insoluble en agua (predominante), agua, agente dispersante y/o agente emulsionante e iniciador.

10 En la polimerización en suspensión se emplean predominantemente monómeros insolubles en agua que se distribuyen como fase discontinua en forma de gotitas finas en una fase acuosa continua bajo agitación. La polimerización se inicia mediante iniciadores solubles en aceite, es decir, disueltos en los monómeros. Se impide una coagulación de las gotitas añadiendo agente dispersante. Los polímeros resultantes precipitan en forma de pequeñas perlas.

15 En la polimerización en emulsión se solubilizan en agua con ayuda de emulsionantes monómeros insolubles en agua, encerrándolos en las micelas formadas por el emulsionante. Usando iniciadores solubles en agua se polimerizan entonces los monómeros así emulsionados. Mediante la polimerización las micelas se vuelven cada vez más grandes y finalmente se convierten en partículas poliméricas esféricas, las llamadas partículas de látex. Los polímeros resultantes se pueden emplear directamente en muchas aplicaciones.

20 La realización del proceso de polimerización mencionado resulta familiar al especialista. Los procesos según la invención tienen la ventaja que de forma sencilla conducen a dispersiones poliméricas estables y tras el correspondiente procesado se forman menos residuos peligrosos para el medio ambiente.

25 En otra forma de realización de la presente invención se pueden usar los ácidos fosfónicos y/o sus sales y/o los ácidos fosfónicos y/o sus sales en combinación con otras sustancias surfactantes. Para ello son apropiados esencialmente todos los tipos de sustancias tensioactivas conocidas por el especialista, preferentemente las sustancias tensioactivas seleccionadas del grupo de los perfluoroalquilsulfonatos, en particular el ácido perfluorooctilsulfónico (PFOS) o sus sales. Sin embargo, con el uso de los tensioactivos fluorados alternativos según la invención en muchos casos se puede reducir la proporción de sustancia surfactante que se tiene que añadir.

30 Los ácidos fosfónicos y fosfónicos mencionados y/o las sales de los ácidos fosfónicos y fosfónicos han demostrado ser particularmente estables bajo las condiciones de polimerización habituales. Así, los compuestos mencionados según la invención son resistentes incluso frente a medios ácidos fuertes, presentan una elevada estabilidad y en los procesos de polimerización mencionados conducen a fases de polimerización estables. El uso de los compuestos según la invención puede tener considerable utilidad en la aplicación, como por ejemplo una
35 humectación mejorada de los eductos y productos, en particular de las partículas sólidas de polímero fluorado y una evolución más regular de la polimerización.

40 Adicionalmente, los compuestos según la invención se pueden hidrolizar en medios alcalinos, de modo que no forman hidrocarburos fluorados R_2H perjudiciales para el medio ambiente, que se pueden fotooxidar en la atmósfera y no tienen potencial destructor del ozono. Esta es una ventaja particular, especialmente en comparación con el uso de ácidos perfluoroalquilsulfónicos y sus sales, ya que ahora las soluciones y/o restos de polimerización se pueden tratar químicamente de forma más sencilla mediante la degradación de la sustancia surfactante.

45 Mediante la sustitución total o parcial reivindicada según la invención de ácidos perfluoroalquilsulfónicos y sus sales en los procesos de polimerización se reduce la liberación al medio ambiente de ácidos perfluoroalquilsulfónicos persistentes, tóxicos y de elevada bioacumulación, como por ejemplo de perfluorooctilsulfonato. Además, los compuestos mencionados tienen la ventaja que en su uso en procesos de polimerización existe un riesgo reducido de contaminación ambiental a largo plazo por vertidos químicos no degradables.

Aparte de los compuestos preferidos mencionados en la descripción, su uso, los medios y los procedimientos son otras combinaciones preferidas de los objetos según la invención que se dan a conocer en las reivindicaciones.

50 Los ejemplos siguientes explican más detalladamente la presente invención, sin limitar su ámbito de protección. En particular, las características, propiedades y ventajas descritas en los ejemplos de los compuestos en los que se basan los ejemplos correspondientes, se pueden aplicar también a otras sustancias y compuestos no descritos detalladamente pero incluidos en el ámbito de protección, mientras no se indique lo contrario en otro sitio. Además, la invención se puede llevar a cabo en todo el ámbito reivindicado y no se limita a los ejemplos aquí mencionados.

Ejemplos:

Ensayo de eficacia de $(C_4F_9)_2P(O)O^-NH_4^+$ en la humectación y dispersión de partículas de politetrafluoroetileno (PTFE) en agua:

5 Para ello se preparan las sales de amonio de $(C_4F_9)_2P(O)OH$ (ácido bis(nonafluorobutil)fosfínico) y $C_7F_{15}C(O)OH$ (ácido perfluorooctanoico, estado de la técnica) y se comparan entre sí con referencia a su efecto dispersante de partículas de PTFE (Perflutel 290, Fabricante Miteni) en agua.

El efecto dispersante se determina visualmente mediante un ensayo de agitación en viales transparentes (vidrio, 25 ml), en los que se realiza la dispersión de partículas de PTFE con ayuda de un aparato agitador (Tipo VV3, empresa fabricante Vortex) y un baño de ultrasonidos (tipo RK 52 H, empresa fabricante Bandelin).

10 Para ello, se introduce una cantidad definida de solución de agente humectante (sal de amonio de $(C_4F_9)_2P(O)OH$ y PFOA) en viales y se añade el polvo de PTFE. Tras la dispersión se compara visualmente si se produce la humectación de las partículas de PTFE (las partículas de PTFE hidrófobas se estabilizan en agua) o si las partículas de PTFE permanecen sin humedecerse (las partículas de PTFE hidrófobas flotan en la superficie). Como referencia se toma una muestra 0 sin aditivo dispersante.

15 Se preparan las siguientes muestras para el ensayo de dispersión:

Muestra 1: H₂O + polvo de PTFE (muestra 0)

Muestra 2: Solución acuosa de $C_7F_{15}C(O)O^-NH_4^+$ + polvo de PTFE

Muestra 3: Solución acuosa de $(C_4F_9)_2P(O)O^-NH_4^+$ + polvo de PTFE

Los pesos precisos de las muestras 1-3 se indican en las tablas siguientes (Tabla 1-3).

20 Tab.1 Preparación de la solución de amoníaco para las muestras 2 y 3

Muestra	Peso solución $NH_4^+OH^-$ [g]	Peso H ₂ O dest. [g]	Concentración [mol/l]
-	0,88 (al 32%)	165,01	0,1
2	5,0018 (0,1 M)	5,0325	0,05
3	7,5113 (0,1 M)	7,5179	0,05

Las soluciones de amoníaco para las muestras 2 y 3 se preparan bajo el supuesto siguiente: densidad (solución de amoníaco 0,1M)=1g/cm³. La adición de la solución de amoníaco a los aditivos dispersantes se realiza en relación estequiométrica (véase Tab. 2).

25

Tab.2 Preparación de las sales de amonio para las muestras 2 y 3

Muestra	Peso solución $NH_4^+OH^-$ [g]	Peso aditivo dispersante [g]	Concentración de sal [mol/l]
2	10,0343(0,05M)	0,2168 (PFOA)	0,05
3	9,4990 (0,05M)	0,2237 ((C_4F_9) ₂ P(O)OH))	0,05

Las soluciones de sal se solubilizan con ayuda del aparato agitador (2 min nivel 6) y del baño de ultrasonidos (10 min). Se forman soluciones transparentes. Después se añade el polvo de PTFE a los viales (véase Tab. 3).

Tab.3 Preparación de las dispersiones

Muestras	Peso solución de sal/H ₂ O[g]	Peso Perflutel 290 [g]	Concentración polvo de PTFE Perflutel 290 [%]
1	10,0156 H ₂ O	0,9884g	9%
2	10,2511 C ₇ F ₁₅ C(O)O ⁻ NH ₄ ⁺	0,9970	9%
3	9,7227 (C ₄ F ₉) ₂ P(O)O ⁻ NH ₄ ⁺	0,9720	9%

- 5 La dispersión del polvo de PTFE para las muestras 1-3 se realiza con el aparato agitador (2 min nivel 6) y el baño de ultrasonidos (40 min). Los resultados del ensayo de dispersión se indican en la Tabla 4 y muestran que tanto C₇F₁₅C(O)O⁻NH₄⁺ (sal de amonio de PFOA) como (C₄F₉)₂P(O)O⁻NH₄⁺ (sal de amonio del ácido bis(nonafluorobutil)fosfínico) tienen un efecto humectante sobre las partículas de PTFE. Al contrario que la muestra 0, en la que las partículas se separan en la superficie, las partículas son humedecidas por la solución de tensioactivo y se hunden. Este efecto es un poco más pronunciado para PFOA que para (C₄F₉)₂P(O)OH, con concentraciones de aditivo y polvo de PTFE comparables.
- 10

Tab.4 Resultados del ensayo de dispersión

	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
Concentración de aditivo de dispersión	0%	2,0% C ₇ F ₁₅ C(O)O ⁻ NH ₄ ⁺	2,2% (C ₄ F ₉) ₂ P(O)O ⁻ NH ₄ ⁺
Concentración de PTFE	9%	9%	9%
Observación	El polvo de PTFE se separa en la superficie	El polvo de PTFE se hunde	El polvo de PTFE se hunde, una parte se acumula arriba

B) Capacidad de degradación

- 15 Hidrólisis en solución alcalina

Tras mezclar 450 mg de (C₄F₉)₂P(O)OH con 4,5 ml de solución acuosa de NaOH al 20% se forma inmediatamente un precipitado de (C₄F₉)₂P(O)ONa, que tiene una solubilidad en agua limitada. Al cabo de tres días a temperatura ambiente el precipitado se disuelve completamente por hidrólisis de (C₄F₉)₂P(O)ONa a (C₄F₉)P(O)(ONa)₂. El producto formado contiene C₄F₉H gaseoso, también conocido como HFC-329ccb, que la Agencia de Protección Ambiental de EE.UU. contempla como posible sustituto de los HFC. La segunda etapa de la hidrólisis a Na₃PO₄ transcurre lentamente, incluso a 80°C. Partiendo de los datos de PFBS (C₄F₉SO₃H), con nula bioacumulación, se

20

espera que $\text{C}_4\text{F}_9\text{P}(\text{O})(\text{ONa})_2$, cuyo anión aún es más hidrófilo en comparación con PFBS debido a la carga negativa adicional, también presente una bioacumulación nula.

REIVINDICACIONES

1. Uso de ácidos fosfínicos y/o sus sales según la fórmula (I) o de ácidos fosfónicos y/o sus sales según la fórmula (II)



10 donde Rf^1 y Rf^2 pueden ser, independientemente entre sí, cadenas alquílicas ramificadas o no ramificadas de fórmula $C_nF_{2n-z+1}H_z$, con $n = 2-16$, $z = 0-3$, y donde X y X' = independientemente entre sí, H, metal alcalino o $[NR_4]^+$, siendo R independientemente entre sí H, alquilo de cadena lineal o ramificada con 1-20 átomos de C, cicloalquilo saturado con 3-7 átomos de C, arilo o alquil-arilo, que puede estar sustituido con grupos alquilo con 1-6 átomos de C, pudiendo estar sustituidos uno o varios R total o parcialmente con halógenos, en particular -F,

para la humectación de compuestos de flúor en soluciones de recubrimiento o de compuestos de flúor en procesos de polimerización en suspensión o emulsión.

2. Uso según la reivindicación 1, caracterizado porque las soluciones de recubrimiento contienen polímeros fluorados.

15 3. Uso según la reivindicación 1, caracterizado porque en los procesos de polimerización en suspensión o emulsión se emplean polímeros fluorados.

4. Uso según la reivindicación 1, caracterizado porque en los procesos de polimerización en suspensión o emulsión se forman polímeros fluorados.

20 5. Uso según una o varias de las reivindicaciones de la 1 a la 4, caracterizado porque se usan ácidos fosfínicos y/o sus sales, en los que Rf^1 y Rf^2 son iguales en la fórmula (I), con $n = 4-8$, $z = 0$ y $X =$ metal alcalino o $[NR_4]^+$, siendo R = H o CH_3 .

6. Uso según una o varias de las reivindicaciones de la 1 a la 5, caracterizado porque los ácidos fosfínicos y/o sus sales se seleccionan de $(C_4F_9)_2P(O)OH$, $(C_6F_{13})_2P(O)OH$ y sus correspondientes sales metálicas alcalinas.

25 7. Uso según una o varias de las reivindicaciones de la 1 a la 5, caracterizado porque se emplea $(C_4F_9)_2P(O)O^- NH_4^+$.

8. Uso según una o varias de las reivindicaciones de la 1 a la 4, caracterizado porque se usan ácidos fosfónicos y/o sus sales, para los que en la fórmula (II), $n = 4-8$, $z = 0$ y X y $X' =$ metal alcalino o $[NR_4]^+$, siendo R = H o CH_3 .

9. Uso según la reivindicación 8, caracterizado porque los ácidos fosfónicos y/o sus sales se seleccionan de $(C_4F_9)_2P(O)OH$, $(C_6F_{13})_2P(O)OH$ y sus correspondientes sales metálicas alcalinas.

30 10. Uso según una o varias de las reivindicaciones de la 1 a la 9, caracterizado porque los ácidos fosfínicos y/o sus sales y/o los ácidos fosfónicos y/o sus sales se usan en combinación con otras sustancias surfactantes.