

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 376 009**

51 Int. Cl.:
C07F 9/30

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07818768 .9**

96 Fecha de presentación: **06.10.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2081942**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.07.2009**

54 Título: **ÁCIDOS ETILENDIFOSFÍNICOS.**

30 Prioridad:
14.10.2006 DE 102006048698

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.03.2012

73 Titular/es:
**CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED
CITCO BUILDING WICKHAMS CAY P.O. BOX 662
ROAD TOWN, TORTOLA, VG**

72 Inventor/es:
**BAUER, Harald;
KRAUSE, Werner y
STANIEK, Peter**

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

ES 2 376 009 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

Ácidos etilendifosfínicos

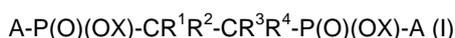
El invento se refiere a ácidos etilendifosfínicos, a un procedimiento para su preparación y a su utilización.

5 Los ácidos etilendifosfínicos son fundamentalmente conocidos a partir del estado de la técnica. Así, el documento de solicitud de patente alemana DE-A-199 12 920 y el documento de solicitud de patente internacional WO-A-0 157 050 describen unos ácidos fosfínicos del tipo $H-P(O)(OX)-[CH_2CH_2-P(O)(OX)]_nH$ con X igual a H, un metal o un grupo alquilo y n mayor que 1. Estos ácidos fosfínicos son oligoméricos o poliméricos. Ellos se preparan mediante unos procedimientos que producen telómeros, los cuales, sin embargo, no permiten ningún acceso a ácidos fosfínicos con una longitud de cadena específica.

10 Por lo tanto, una misión del presente invento consiste en poner a disposición unos ácidos etilendifosfínicos, que tengan en cada caso una longitud de cadena específica y que, por consiguiente, puedan ser "confeccionados a medida" para su respectiva finalidad de utilización.

15 En la base de datos DATABASE [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO; US; PODLAHOVA; JANA Y COLABORADORES: "Compounds structurally related to complexons. XX. Hydrolysis of ethylenediphosphinetetraacetate anions" (Compuestos emparentados estructuralmente con complexones. XX. Hidrólisis de aniones de tetraacetato de etilendifosfina) encontrado en la STN Database (base de datos del STN) n° de acceso 1984:51700 se describe la preparación de un ácido etilendifosfínico pasando por el diacetato de etilendifosfina como producto intermedio. Unos compuestos de la fórmula (I) con $A = CR_5R_6OH$ no se han descrito hasta ahora dentro del estado de la técnica.

20 Por consiguiente, constituyen un objeto del invento unos ácidos etilendifosfínicos y sus sales de la fórmula general (I)



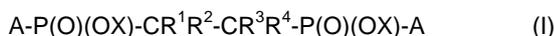
en la que A representa CR^5R^6-OH ,

25 R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 y R^6 son iguales o diferentes y significan, independientemente unos de otros, H, alquilo de C_1-C_{20} , arilo de C_6-C_{20} y/o aralquilo de C_6-C_{20} y

X representa H, un metal alcalino, un elemento del segundo grupo principal y secundario, un elemento del tercer grupo principal y secundario, un elemento del cuarto grupo principal y secundario, un elemento del quinto grupo principal y secundario, un elemento del sexto grupo secundario, un elemento del séptimo grupo secundario, un elemento del octavo grupo secundario y/o una base nitrogenada.

30 De manera preferida, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 y R^6 son iguales o diferentes y significan, independientemente unos de otros, H, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, terc.-butilo, n-pentilo y/o fenilo.

El invento se refiere también a un procedimiento (1) para la preparación de ácidos etilendifosfínicos y de sus sales de la fórmula general (I)



35 en la que A es igual a CR^5R^6-OH ,

R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 y R^6 son iguales o diferentes y significan, independientemente unos de otros, H, alquilo de C_1-C_{20} , arilo de C_6-C_{20} y/o aralquilo de C_6-C_{20} y

X representa H o un metal alcalino, caracterizado porque

a) se hace reaccionar un aducto de un ácido monofosfínico de la fórmula (II)



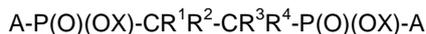
con acetileno o con un compuesto de acetileno y

b) facultativamente los obtenidos ácidos etilendifosfínicos del tipo $A-P(O)(OX)-CR^1R^2-CR^3R^4-P(O)(OX)-A$ se separan con respecto de los productos secundarios.

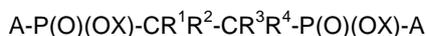
45 El invento se refiere también a un procedimiento (2) para la preparación de sales de ácidos etilen-bis-(hidroxialquilfosfínicos) o de sales de ácidos etilendifosfínicos del tipo $A-P(O)(OX)-CR^1R^2-CR^3R^4-P(O)(OX)-A$, en el que $A, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5$ y R^6 tienen los mismos significados que en la reivindicación 1 y X significa un metal alcalino, un elemento del segundo grupo principal y secundario, un elemento del tercer grupo principal y secundario, un elemento del cuarto grupo principal y secundario, un elemento del quinto grupo principal y secundario, un elemento del sexto grupo secundario, un elemento del séptimo grupo secundario, un elemento del octavo grupo

secundario y/o una base nitrogenada, caracterizado porque un ácido etilen-bis-(hidroxialquilfosfínico) o un ácido etilendifosfínico del tipo $A-P(O)(OX)-CR^1R^2-CR^3R^4-P(O)(OX)-A$, en donde **A**, **R¹**, **R²**, **R³**, **R⁴**, **R⁵** y **R⁶** tienen los mismos significados que en la reivindicación 1 y **X** significa H, se hace reaccionar en el seno de un sistema de disolventes con un partícipe I en la reacción, en cuyo caso se trata de un compuesto de un metal alcalino, de un elemento del segundo grupo principal y secundario, de un elemento del tercer grupo principal y secundario, de un elemento del cuarto grupo principal y secundario, de un elemento del quinto grupo principal y secundario, de un elemento del sexto grupo secundario, de un elemento del séptimo grupo secundario, de un elemento del octavo grupo secundario y/o una base nitrogenada.

El invento se refiere también a un procedimiento (3) para la preparación de sales de ácidos etilen-bis-(hidroxialquilfosfínicos) o de sales de ácidos etilendifosfínicos del tipo



en el que **A**, **R¹**, **R²**, **R³**, **R⁴**, **R⁵** y **R⁶** tienen los mismos significados que en la reivindicación 1 y **X** significa un elemento del segundo grupo principal y secundario, un elemento del tercer grupo principal y secundario, un elemento del cuarto grupo principal y secundario, un elemento del quinto grupo principal y secundario, un elemento del sexto grupo secundario, un elemento del séptimo grupo secundario, un elemento del octavo grupo secundario y/o una base nitrogenada, caracterizado porque un ácido etilen-bis-(hidroxialquilfosfínico) o un ácido etilendifosfínico del tipo



en el que **A**, **R¹**, **R²**, **R³**, **R⁴**, **R⁵** y **R⁶** tienen los mismos significados que en la reivindicación 1 y **X** significa un metal alcalino, se hace reaccionar en el seno de un sistema de disolventes con un partícipe II en la reacción para dar otra sal de un metal (sal de un metal no alcalino).

De manera preferida, en el caso del partícipe II en la reacción se trata de boratos, carbonatos, hidroxocarbonatos, hidroxocarbonatos hidratos, hidroxocarbonatos mixtos, hidroxocarbonatos mixtos hidratos, fosfatos, sulfatos, sulfatos hidratos, hidroxosulfatos hidratos, hidroxosulfatos mixtos hidratos, oxisulfatos, acetatos, nitratos, fluoruros, fluoruros hidratos, cloruros, cloruros hidratos, oxiclururos, bromuros, yoduros, yoduros hidratos, derivados de ácidos carboxílicos y/o alcóxidos.

El invento se refiere también a la utilización de ácidos etilendifosfínicos de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 5 como agentes ignífugantes, en particular agentes ignífugantes para barnices transparentes y revestimientos intumescientes, agentes ignífugantes para maderas y otros productos que contienen celulosas, como agentes ignífugantes reactivos y/o no reactivos para polímeros, para la producción de masas de moldeo poliméricas ignífugas, para la producción de cuerpos moldeados poliméricos ignífugados y/o para el apresto ininflamable de poliésteres y de tejidos hechos puramente de celulosa y de tejidos mixtos de celulosa mediante impregnación.

Se prefiere la utilización de los ácidos etilendifosfínicos conformes al invento y/o de sus sales como agentes aglutinantes p.ej. para masas de fundición y arenas de moldeo.

Se prefiere la utilización de los ácidos etilendifosfínicos conformes al invento y/o de sus sales como agentes reticulantes o aceleradores en el caso del endurecimiento de resinas epoxídicas, poliuretanos y resinas de poliésteres insaturados.

Se prefiere la utilización de los ácidos etilendifosfínicos conformes al invento y/o de sus sales como agentes estabilizadores de polímeros, p.ej. como un agente estabilizador para la protección frente a la luz, agentes captadores de radicales y/o agentes termoestabilizadores para tejidos de algodón, fibras poliméricas y materiales sintéticos.

Se prefiere la utilización de los ácidos etilendifosfínicos conformes al invento y/o de sus sales como agentes fitoprotectores, p.ej. como un agente regulador del crecimiento de plantas, o como un herbicida, plaguicida o fungicida.

Se prefiere la utilización de los ácidos etilendifosfínicos conformes al invento y/o de sus sales como agentes secuestrantes, p.ej. para el control de deposiciones en sistemas industriales de conducciones de agua, en el caso de la obtención de aceites minerales y en agentes para el tratamiento de metales.

Se prefiere la utilización de los ácidos etilendifosfínicos conformes al invento y/o de sus sales como un aditivo para aceites minerales p.ej. como un agente antioxidante, y para aumentar el índice de octano.

Se prefiere la utilización de los ácidos etilendifosfínicos conformes al invento y/o de sus sales como agentes protectores contra la corrosión.

Se prefiere la utilización de los ácidos etilendifosfínicos conformes al invento y/o de sus sales en usos en agentes de lavado y limpieza, p.ej. como un agente descolorante.

Se prefiere la utilización de los ácidos etilendifosfínicos conformes al invento y/o de sus sales en usos electrónicos p.ej. en polielectrolitos para condensadores, baterías y acumuladores, así como en calidad de agentes captadores de radicales en capas fotosensibles.

5 Se prefiere la utilización de los ácidos etilendifosfínicos conformes al invento y/o de sus sales como agentes captadores de aldehídos. Sorprendentemente, se encontró que los ácidos etilendifosfínicos conformes al invento se pueden utilizar para la disminución de la liberación de aldehídos. Los aldehídos preferidos son formaldehído y acetaldehído.

10 Los agentes captadores de aldehídos encuentran una utilización preferida en masas adhesivas, cuerpos moldeados p.ej. en usos en la construcción, en las industrias automovilística, náutica, aeronáutica y aeroespacial y para la electrotecnia, etc.

El invento se refiere también a una masa de moldeo polimérica termoplástica ignifugada, que contiene de 0,5 a 45 % en peso de un ácido etilendifosfínico de acuerdo con la reivindicación 1 o 2 y de 0,5 a 99,5 % en peso de un polímero termoplástico o de mezclas del mismo, siendo la suma de los componentes de 100 % en peso.

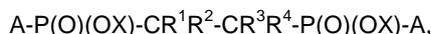
15 El invento se refiere también a una masa termoestable ignifugada, que contiene de 0,1 a 45 % en peso de un ácido etilendifosfínico de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, de 40 a 89,9 % en peso de un poliéster insaturado y de 10 a 60 % en peso de un monómero vinílico, siendo la suma de los componentes de 100 % en peso.

El invento se refiere también a una resina epoxídica aprestada de manera ininflamable, que contiene de 0,5 a 50 % en peso de un ácido etilendifosfínico de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, de 5 a 99,5 % en peso de una resina epoxídica y de 0 a 20 % en peso de un agente endurecedor, siendo la suma de los componentes de 100 % en peso.

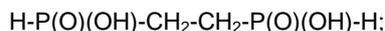
20 De manera preferida, **A** significa H y **X** significa Li, Na, K; Mg, Ca, Zn, Sr; Al, Ce, La; Ge, Sn, Pb, Ti, Zr; Sb, Bi; Cr, Mo, W; Mn; Fe, Co ó Ni.

De manera especialmente preferida, **A** significa H y **X** significa H, Na, Al, Zn, Ca, Mg, Ti o melamina.

Los ácidos etilendifosfínicos preferidos corresponden a la fórmula



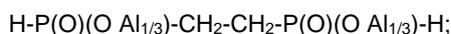
25 en la que **R¹**, **R²**, **R³** y **R⁴** son iguales a H y **A** es igual a H y, cuando **X** es igual a H, dan como resultado un ácido etilendifosfínico de la fórmula



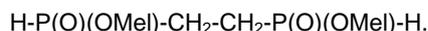
y, cuando **X** es igual a un metal alcalino, de manera preferida Na, dan como resultado una sal de un ácido etilendifosfínico de la fórmula



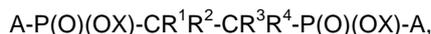
y, cuando **X** es igual a aluminio, es decir es Al_{1/3}, dan como resultado una sal de un ácido etilendifosfínico de la fórmula



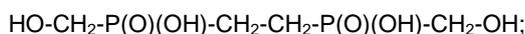
35 y, cuando **X** es igual a melamina, es decir es Mel, dan como resultado una sal de melamina de un ácido etilendifosfínico de la fórmula



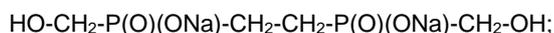
Unos ácidos etilendifosfínicos preferidos corresponden también a la fórmula



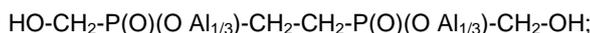
40 en la que **R¹**, **R²**, **R³** y **R⁴** son iguales a H y **A** es igual a CR⁵R⁶-OH con **R⁵** y **R⁶** iguales a H, y, cuando **X** es igual a H, dan como resultado un ácido etilendifosfínico de la fórmula



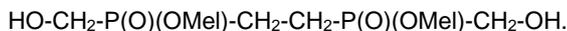
y, cuando **X** es igual a un metal alcalino, de manera preferida Na, dan como resultado una sal de un ácido etilendifosfínico de la fórmula



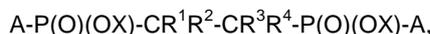
45 y, cuando **X** es igual a Al, es decir es Al_{1/3}, dan como resultado una sal de un ácido etilendifosfínico de la fórmula



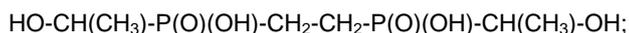
y, cuando **X** es igual a melamina, es decir es Mel, dan como resultado una sal de melamina de un ácido etilendifosfínico de la fórmula



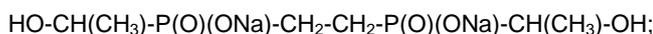
5 Unos ácidos etilendifosfínicos preferidos corresponden a la fórmula



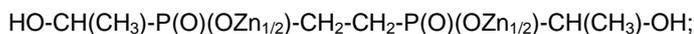
en la que **R**¹, **R**², **R**³ y **R**⁴ son iguales a H y **A** es igual a CR⁵R⁶-OH con **R**⁵ igual a CH₃, y **R**⁶ igual a H, y, cuando **X** es igual a H, dan como resultado un ácido etilendifosfínico de la fórmula



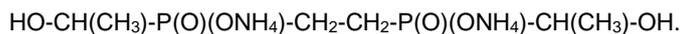
10 y, cuando **X** es igual a un metal alcalino, de manera preferida Na, dan como resultado una sal de un ácido etilendifosfínico de la fórmula



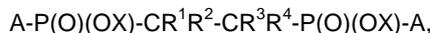
y, cuando **X** es igual a zinc, es decir es Zn_{1/2}, dan como resultado una sal de un ácido etilendifosfínico de la fórmula



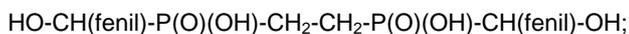
15 y, cuando **X** es igual a amonio, es decir es NH₄, dan como resultado una sal de amonio de un ácido etilendifosfínico de la fórmula



Unos ácidos etilendifosfínicos preferidos corresponden también a la fórmula



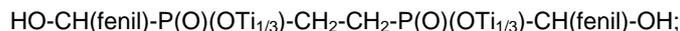
20 en la que **R**¹, **R**², **R**³ y **R**⁴ son iguales a H y **A** es igual a CR⁵R⁶-OH con **R**⁵ igual a fenilo, y **R**⁶ igual a H, y, cuando **X** es igual a H, dan como resultado un ácido etilendifosfínico de la fórmula



y, cuando **X** es igual a un metal alcalino, de manera preferida Na, dan como resultado una sal de un ácido etilendifosfínico de la fórmula

25
$$\text{HO-CH(fenil)-P(O)(ONa)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P(O)(ONa)-CH(fenil)-OH;}$$

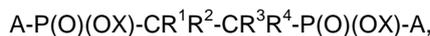
y, cuando **X** es igual a titanio, es decir es Ti_{1/3}, dan como resultado una sal de un ácido etilendifosfínico de la fórmula



y, cuando **X** es igual a melamina, es decir es Mel, dan como resultado una sal de melamina de un ácido etilendifosfínico de la fórmula

30
$$\text{HO-CH(fenil)-P(O)(OMel)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P(O)(OMel)-CH(fenil)-OH.}$$

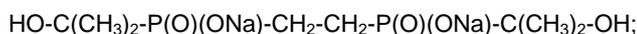
Unos ácidos etilendifosfínicos preferidos corresponden también a la fórmula



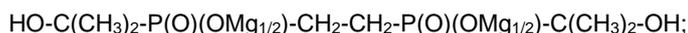
en la que **R**¹, **R**², **R**³ y **R**⁴ son iguales a H y **A** es igual a CR⁵R⁶-OH con **R**⁵ y **R**⁶ iguales a CH₃, y, cuando **X** es igual a H, dan como resultado un ácido etilendifosfínico de la fórmula

35
$$\text{HO-C(CH}_3\text{)}_2\text{-P(O)(OH)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P(O)(OH)-C(CH}_3\text{)}_2\text{-OH;}$$

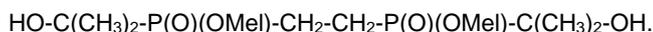
y, cuando **X** es igual a un metal alcalino, de manera preferida Na, dan como resultado una sal de un ácido etilendifosfínico de la fórmula



40 y, cuando **X** es igual a magnesio, es decir es Mg_{1/2}, dan como resultado una sal de un ácido etilendifosfínico de la fórmula



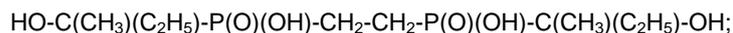
y, cuando **X** es igual a melamina, es decir es Mel, dan como resultado una sal de melamina de un ácido etilendifosfínico de la fórmula



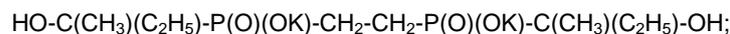
Unos ácidos etilendifosfínicos preferidos corresponden también a la fórmula



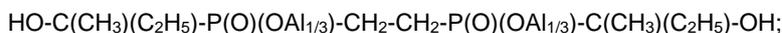
en la que **R**¹, **R**², **R**³ y **R**⁴ son iguales a H y **A** es igual a CR⁵R⁶-OH con **R**⁵ igual a CH₃, y **R**⁶ igual a C₂H₅, y, cuando **X** es igual a H, dan como resultado un ácido etilendifosfínico de la fórmula



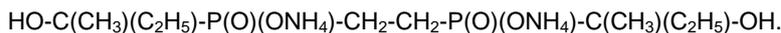
10 y, cuando **X** es igual a un metal alcalino, de manera preferida K dan como resultado una sal de un ácido etilendifosfínico de la fórmula



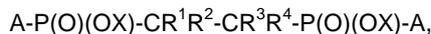
y, cuando **X** es igual a aluminio, es decir es Al_{1/3}, dan como resultado una sal de un ácido etilendifosfínico de la fórmula



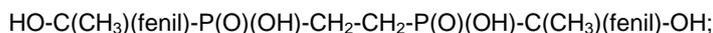
15 y, cuando **X** es igual a amonio, es decir es NH₄, dan como resultado una sal de amonio de un ácido etilendifosfínico de la fórmula



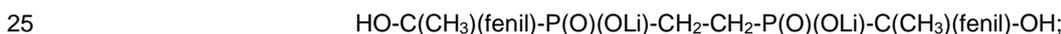
Unos ácidos etilendifosfínicos preferidos corresponden también a la fórmula



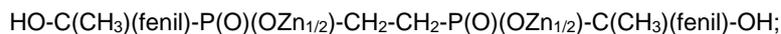
20 en la que **R**¹, **R**², **R**³ y **R**⁴ son iguales a H y **A** es igual a CR⁵R⁶-OH con **R**⁵ igual a CH₃, y **R**⁶ igual a fenilo, y, cuando **X** es igual a H, dan como resultado un ácido etilendifosfínico de la fórmula



y, cuando **X** es igual a un metal alcalino, de manera preferida Li, dan como resultado una sal de un ácido etilendifosfínico de la fórmula



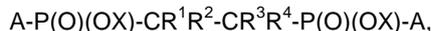
y, cuando **X** es igual a zinc, es decir es Zn_{1/2}, dan como resultado una sal de un ácido etilendifosfínico de la fórmula



y, cuando **X** es igual a melamina, es decir es Mel, dan como resultado una sal de melamina de un ácido etilendifosfínico de la fórmula



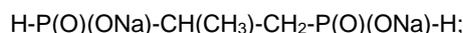
Unos ácidos etilendifosfínicos preferidos corresponden también a la fórmula



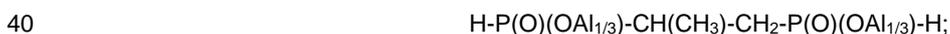
en la que **R**¹ es igual a metilo, **R**², **R**³ y **R**⁴ son iguales a H y **A** es igual a H, y, cuando **X** es igual a H, dan como resultado un ácido etilendifosfínico de la fórmula



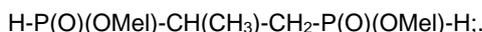
y, cuando **X** es igual a un metal alcalino, de manera preferida Na, dan como resultado una sal de un ácido etilendifosfínico de la fórmula



y, cuando **X** es igual a Al, es decir es Al_{1/3}, dan como resultado una sal de un ácido etilendifosfínico de la fórmula



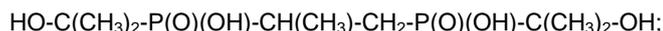
y, cuando **X** es igual a melamina, es decir es Mel, dan como resultado una sal de melamina de un ácido etilendifosfínico de la fórmula



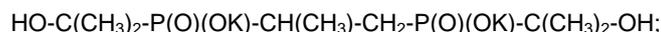
Unos ácidos etilendifosfínicos preferidos corresponden también a la fórmula



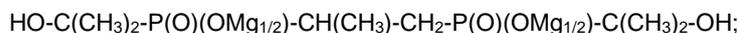
en la que **R**¹ es igual a metilo, **R**², **R**³ y **R**⁴ son iguales a H y **A** es igual a CR⁵R⁶-OH con **R**⁵ y **R**⁶ iguales a CH₃, y, cuando **X** es igual a H, dan como resultado un ácido etilendifosfínico de la fórmula



10 y, cuando **X** es igual a un metal alcalino, de manera preferida K, dan como resultado una sal de un ácido etilendifosfínico de la fórmula



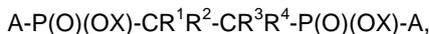
y, cuando **X** es igual a magnesio, es decir es Mg_{1/2}, dan como resultado una sal de un ácido etilendifosfínico de la fórmula



15 y, cuando **X** es igual a amonio, es decir es NH₄, dan como resultado una sal de amonio de un ácido etilendifosfínico de la fórmula



Unos ácidos etilendifosfínicos preferidos corresponden también a la fórmula



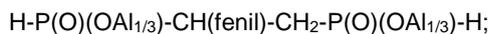
20 en la que **R**¹ es igual a fenilo, **R**², **R**³ y **R**⁴ son iguales a H y **A** es igual a H, y, cuando **X** es igual a H, dan como resultado un ácido etilendifosfínico de la fórmula



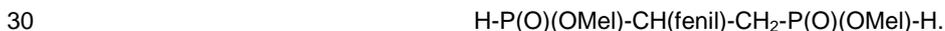
y, cuando **X** es igual a un metal alcalino, de manera preferida Na, dan como resultado una sal de un ácido etilendifosfínico de la fórmula



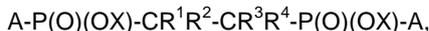
y, cuando **X** es igual a Al, es decir es Al_{1/3}, dan como resultado una sal de un ácido etilendifosfínico de la fórmula



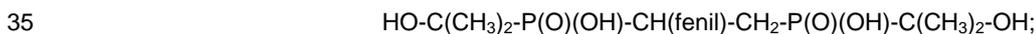
y, cuando **X** es igual a melamina, es decir es Mel, dan como resultado una sal de melamina de un ácido etilendifosfínico de la fórmula



Unos ácidos etilendifosfínicos preferidos corresponden también a la fórmula



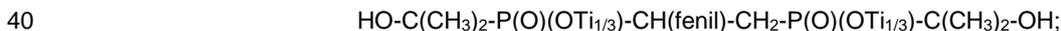
en la que **R**¹ es igual a fenilo, **R**², **R**³ y **R**⁴ son iguales a H y **A** es igual a CR⁵R⁶-OH con **R**⁵ y **R**⁶ iguales a CH₃, y, cuando **X** es igual a H, dan como resultado un ácido etilendifosfínico de la fórmula



y, cuando **X** es igual a un metal alcalino, de manera preferida K, dan como resultado una sal de un ácido etilendifosfínico de la fórmula



y, cuando **X** es igual a titanio, es decir es Ti_{1/3}, dan como resultado una sal de un ácido etilendifosfínico de la fórmula



y, cuando X es igual a amonio, es decir es NH₄, dan como resultado una sal de amonio de un ácido etilendifosfínico de la fórmula



5 Unas bases nitrogenadas preferidas son amonio, amonio sustituido, etilendiamina, hidroxilamina, urea, compuestos alicíclicos con N tales como pirrolidina, piperidina, imidazolidina, piperazina, compuestos aromáticos con N tales como compuestos con anillos heteroaromáticos tales como pirrol, piridina, imidazol, pirazina, derivados sustituidos de urea (p.ej. dimetil-urea, N,N'-difenil-urea, bencil-urea, acetilen-urea, tetrametil-urea), tiourea, acetilen-urea, guanidina, derivados sustituidos de guanidina, (p.ej. una alquil-guanidina, una aril-guanidina, difenil-guanidina), biguanida, melamina, derivados sustituidos de melamina, (p.ej. etilen-dimelamina), productos de condensación de la melamina y compuestos con más alto grado de condensación de ésta, tales como p.ej. melam o melon, sistemas de melamina y fenol, benzoguanamina, acetoguanamina, uretanos, cianamida, diciandiamida, anilina, sulfonamida, biuret, alantoína, toliltriazol, benzotriazol, 2-amino-4-metil-pirimidina, hidantoína, derivados sustituidos de hidantoína (p.ej. 5,5-difenil-hidantoína), amidina de amida de ácido malónico, etilen-bis-5-triazona, anhídrido de glicina y mezclas arbitrarias de éstas.

15 Los metales alcalinos preferidos son sodio y potasio.

De manera preferida, la reacción del aducto de un ácido monofosfínico tiene lugar según el procedimiento (1) con acetileno

- a) en presencia de un disolvente y de un agente iniciador por radicales,
- 20 b) disponiendo previamente un aducto de un ácido monofosfínico y un disolvente, y añadiendo dosificadamente por separado el acetileno y el agente iniciador (facultativamente en el seno de un disolvente),
- c) disponiendo previamente un aducto de un ácido monofosfínico, el acetileno y un disolvente, y añadiendo dosificadamente el agente iniciador (facultativamente en el seno de un disolvente),
- 25 d) disponiendo previamente un aducto de un ácido monofosfínico, un disolvente y un agente iniciador, y añadiendo dosificadamente el acetileno (facultativamente en el seno de un disolvente),
- e) disponiendo previamente un aducto de un ácido monofosfínico, el acetileno, un disolvente y un agente iniciador.

Se prefiere la separación del producto según el procedimiento (1) mediante

- a) una separación del tipo de sólido-líquido (p.ej. por filtración, centrifugación, sedimentación)
- 30 b) una separación del tipo de líquido-líquido (p.ej. por extracción, etc.).

Unos aductos preferidos según el procedimiento (1) son los obtenidos con aldehídos y/o cetonas.

Unos aldehídos preferidos según el procedimiento (1) son aldehídos alifáticos (formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído, valeraldehído, capronaldehído, acroleína, crotonaldehído, propargilaldehído) y/o aldehídos aromáticos (benzaldehído, p-tolilaldehído, anisaldehído o salicilaldehído, vainillina).

35 Unas cetonas preferidas según el procedimiento (1) son cetonas alifáticas (acetona, metil-etil-cetona, cloroacetona, metil-vinil-cetona, óxido de mesitilo, forona o cetonas aromáticas (acetofenona, benzófenona).

Unos aldehídos preferidos son ácidos aldehídocarboxílicos alifáticos (p.ej. ácido glioxílico).

Unas cetonas preferidas son ácidos cetocarboxílicos alifáticos (ácido pirúvico, ácido acetoacético, ácido levulínico).

Unos aldehídos preferidos son hidroxialdehídos alifáticos (glicolaldehído, glicerolaldehído).

40 Unos aldehídos preferidos son hidroxicetonas alifáticas (acetol, acetoína, dihidroxiacetona).

Unos aldehídos preferidos son dialdehídos alifáticos (glioxal, malonodialdehído, succinodialdehído).

Unos aldehídos preferidos son cetoaldehídos (metilglioxal).

Unas cetonas preferidas son dicetonas (diacetilo, acetilacetona, acetonilacetona).

45 Fundamentalmente, como agentes iniciadores por radicales según el procedimiento (1) se adecuan todos los sistemas, que generan radicales libres. La reacción por adición de la olefina se puede iniciar mediante un agente iniciador aniónico, un agente iniciador por radicales o por medios fotoquímicos.

Unos agentes iniciadores por radicales especialmente preferidos son unos compuestos peroxídicos tales como ácido peroxomonosulfúrico, persulfato de potasio (peroxomonosulfato de potasio), Carcoat®, Oxone®, ácido peroxidisulfúrico, persulfato de potasio (peroxidisulfato de potasio), persulfato de sodio (peroxidisulfato de sodio) y persulfato de amonio (peroxidisulfato de amonio).

- 5 Son especialmente preferidos unos compuestos, que en el sistema de disolventes pueden formar peróxidos, tales como peróxido de sodio, peróxido de sodio diperoxohidrato, peróxido de sodio diperoxohidrato hidrato, peróxido de sodio dihidrato, peróxido de sodio octahidrato, peróxido de litio, peróxido de litio monoperoxohidrato trihidrato, peróxido de calcio, peróxido de estroncio, peróxido de bario, peróxido de magnesio, peróxido de zinc, hiperóxido de potasio, peróxido de potasio diperoxohidrato, peroxoborato de sodio tetrahidrato, peroxoborato de sodio trihidrato, peroxoborato de sodio monohidrato, peroxoborato de sodio anhidro, peroxoborato de potasio peroxohidrato, peroxoborato de magnesio, peroxoborato de calcio, peroxoborato de bario, peroxoborato de estroncio, peroxoborato de potasio, ácido peroxomonofosfórico, ácido peroxodifosfórico, peroxodifosfato de potasio, peroxodifosfato de amonio, peroxodifosfatos de potasio y amonio (sal doble), carbonato de sodio peroxohidrato, urea peroxohidrato, peróxido de oxalato de amonio, peróxido de bario peroxohidrato, peróxidos de hidrógeno y calcio, peróxido de calcio peroxohidrato, diperoxofosfato de trifosfato de amonio hidrato, fluoruro de potasio peroxohidrato, fluoruro de potasio triperoxohidrato, fluoruro de potasio diperoxohidrato, pirofosfato de sodio diperoxohidrato, pirofosfato de sodio diperoxohidrato octahidrato, acetato de potasio peroxohidrato, fosfato de sodio peroxohidrato y silicato de sodio peroxohidrato.

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

25 De manera preferida, como agentes iniciadores por radicales se emplean compuestos azoicos solubles en agua.

Además, se prefieren unos agentes iniciadores azoicos tales como 2-t-butilazo-2-cianopropano, azo-diisobutirato de dimetilo, azodiisobutironitrilo, 2-t-butilazo-1-ciano-ciclohexano, 1-t-amilazo-1-ciano-ciclohexano. Además, se prefieren alquil-percetales tales como 2,2-bis-(t-butil-peroxi)butano, etil-3,3-bis(t-butil-peroxi)butirato, 1,1-di-(t-butil-peroxi)-ciclohexano.

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

Para la preparación según el procedimiento (1) se puede emplear un disolvente. Unos disolventes conformes al invento son de manera preferida agua, alcoholes, tales como p.ej. metanol, etanol, iso-propanol, n-propanol, n-butanol, iso-butanol, t-butanol, alcohol n-amílico, alcohol iso-amílico, alcohol t-amílico, n-hexanol, n-octanol, iso-octanol, n-tridecanol, alcohol bencílico, etc. Se prefieren además glicoles tales como p.ej. etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, di(etilenglicol), etc.; hidrocarburos alifáticos tales como pentano, hexano, heptano, octano, y éter de petróleo, bencina de petróleo, queroseno, petróleo, aceite de parafina etc.; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno, mesitileno, etil-benceno, dietil-benceno, etc.; hidrocarburos halogenados tales como cloruro de metileno, cloroformo, 1,2-dicloro-etano, clorobenceno, tetraclorocarbono, tetrabromoetileno, etc.; hidrocarburos alicíclicos tales como ciclopentano, ciclohexano y metil-ciclohexano etc.: éteres tales como anisol (metil-fenil-éter), t-butil-metil-éter, dibencil-éter, dietil-éter, dioxano, difenil-éter, metil-vinil-éter, tetrahidrofurano, triisopropil-éter, etc.; éteres de glicoles tales como di(etilenglicol)-dietil-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.; cetonas tales como acetona, diisobutil-cetona, metil-n-propil-cetona; metil-etil-cetona, metil-iso-butil-cetona, etc.; ésteres tales como formiato de metilo, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de n-propilo y acetato de n-butilo, etc.; ácidos carboxílicos tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, etc. Uno o varios de estos compuestos se pueden emplear a solas o en combinación.

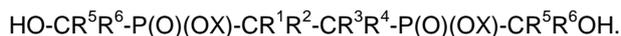
60 Según el procedimiento (1) se prefiere conforme al invento una relación entre el disolvente y el aducto de un ácido monofosfínico de 100 por 1 a 1 por 100, de manera especialmente preferida de 10 por 1 a 1 por 10 partes en peso.

Según el procedimiento (1) se prefiere conforme al invento una relación entre el agente iniciador y el aducto de un ácido monofosfínico de 1 por 1 a 1 por 1.000, de manera especialmente preferida de 1 por 2 a 1 por 100 mol/mol.

Según el procedimiento (1) se prefiere conforme al invento una relación entre el acetileno y el aducto de un ácido monofosfínico de 100 por 1 a 1 por 100, de manera especialmente preferida de 5 por 1 a 1 por 5 mol/mol.

- 5 Según el procedimiento (1) se prefiere conforme al invento un período de tiempo de reacción de 0,1 a 100 h, de manera especialmente preferida de 1 a 10 h.

Conforme al invento se prefiere purificar el ácido fosfínico del tipo



Un procedimiento preferido de purificación según el procedimiento (1) consiste en

- 10 a) una recristalización a partir del disolvente conforme al invento y una separación
b) una digestión con un disolvente conforme al invento y una separación.

Una relación preferida entre el disolvente y el ácido fosfínico del tipo

$\text{HO-CR}^5\text{R}^6\text{-P(O)(OX)-CR}^1\text{R}^2\text{-CR}^3\text{R}^4\text{-P(O)(OX)-CR}^5\text{R}^6\text{OH}$ para el procedimiento preferido de purificación según el procedimiento (1) es de 1.000 por 1 a 4 por 1, de manera especialmente preferida de 100 por 1 a 1 por 1.

- 15 Una temperatura preferida para el proceso de purificación según el procedimiento (1) es de 20 a 200 °C, de manera especialmente preferida de 50 a 150 °C.

Una presión preferida para el proceso de purificación según el procedimiento (1) es de 10 a 100.000.000 Pa.

Según el procedimiento (1) se prefiere una pureza de mayor que 90 %, de manera especialmente preferida de mayor que 95 %.

- 20 El invento se refiere también a un procedimiento para la preparación de las sales de ácidos etilen-bis-(hidroxialquilfosfínicos) y de las sales de ácidos etilendifosfínicos, en el que los ácidos se transforman en sales de aluminio o respectivamente las sales de metales alcalinos se transforman en sales de aluminio.

- 25 Conforme al invento se prefiere un procedimiento (2) en el que un ácido etilen-bis-(hidroxialquilfosfínico) o un ácido etilendifosfínico conforme al invento, con X igual a H, se hace reaccionar en el seno de un adecuado sistema de disolventes con un partícipe A en la reacción.

De manera preferida, en un procedimiento (3), la sal conforme al invento del ácido etilen-bis-(hidroxialquilfosfínico) o ácido etilendifosfínico conforme al invento, con X igual a un metal alcalino, se puede transformar, en el seno de un disolvente adecuado mediante la adición de otro componente B, en otra sal metálica.

- 30 De manera preferida, la reacción del ácido fosfínico conforme al invento con el componente A se efectúa según el procedimiento (2) en el caso de un contenido de materiales sólidos de las sales de los ácidos fosfínicos conformes al invento de 0,1 a 70 % en peso, de manera preferida de 5 a 40 % en peso.

La reacción según el procedimiento (2) se efectúa de manera preferida a una temperatura de -20 a +500 °C, de manera especialmente preferida de 70 a 160 °C.

- 35 De manera preferida, la relación entre el componente A y el fósforo (del ácido fosfínico conforme al invento) según el procedimiento (2) es de 0,8 a 3 equivalentes de iones (moles por carga eléctrica del catión), de manera especialmente preferida de 1 a 2.

De manera preferida, la relación entre el disolvente y el fósforo (del ácido fosfínico conforme al invento) según el procedimiento (2) es de 2 a 1.000 mol/mol, de manera especialmente preferida de 4 a 100 mol/mol.

- 40 Un sistema de disolventes preferido conforme al invento según el procedimiento (2) posee una constante de disociación pKa de 10 a 30.

- 45 Un componente A preferido conforme al invento según el procedimiento (2) es una sal de un elemento del primer grupo principal, de manera preferida un hidróxido de metal alcalino, un óxido-hidróxido de metal alcalino, un hidróxido-carbonato de metal alcalino, un alcoholato de metal alcalino, de manera especialmente preferida hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, metilato de sodio, etilato de sodio, n-propilato de sodio, i-propilato de sodio, n-butilato de sodio, i-butilato de sodio, terc.-butilato de sodio, amilato de sodio y glicolato de sodio.

Un componente A preferido conforme al invento según el procedimiento (2) es una sal de un elemento del primer grupo principal, de manera preferida un elemento del segundo grupo principal y secundario, de manera preferida un hidróxido de metal alcalino-térreo, un óxido-hidróxido de metal alcalino-térreo, un hidróxido-carbonato de metal

- 5 alcalino-térreo, de manera especialmente preferida hidróxido de magnesio (@Magnifin H5, de Albermarle), hidrotalcitas ($Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot nH_2O$), dihidrotalcita, carbonatos de magnesio o carbonatos de magnesio y calcio, hidróxido de calcio, carbonato de zinc básico, hidróxido-carbonato de zinc, carbonato de zinc hidrato básico, hidróxidos de zinc u óxido-hidróxidos de zinc mixtos (un óxido de zinc clásico, p.ej. de Grillo, un óxido de zinc activado, p.ej. de Rheinchemie, zincita, calamina), y un hidroxiestanoato de zinc.
- 10 Un componente A preferido conforme al invento según el procedimiento (2) es una sal de un elemento del tercer grupo principal y secundario, de manera preferida hidróxido de aluminio, hidróxido de cerio, hidróxido de lantano, un alcoholato de aluminio, un alcoholato de cerio, un alcoholato de lantano, hidróxido de aluminio o un óxido-hidróxido de aluminio mixto, dihidroxialuminio-carbonato de sodio, $NaAl(OH)_2CO_3$ y/o compuestos de poli(aluminio-hidroxi), que poseen de manera preferida un contenido de aluminio de 9 a 40 % en peso.
- 15 Un componente A preferido conforme al invento según el procedimiento (2) es una sal de un elemento del cuarto grupo principal y secundario, de manera preferida hidróxidos de estaño, hidróxidos de plomo, óxido-hidróxidos de titanio, óxido-hidróxidos de zirconio, alcoholatos de estaño, alcoholatos de titanio y, alcoholatos de zirconio.
- Unos alcoholatos de titanio preferidos conforme al invento, es decir alcóxidos de titanio, son n-propóxido de titanio-(IV) (@Tilcom NPT, @Vertec NPT), n-butóxido de titanio-(IV), cloruro-triisopropóxido de titanio, etóxido de titanio-(IV), (2-etil-hexil)-óxido de titanio-(IV) (@Tilcom EHT, @Vertec EHT).
- 20 Uno de los alcoholatos de estaño (alcóxidos de estaño) preferidos conforme al invento es terc.-butóxido de estaño (IV).
- Uno de los alcoholatos de zirconio preferidos conforme al invento, es decir alcóxidos de zirconio, es el terc.-butóxido de zirconio-(IV).
- 25 Unos componentes B preferidos conforme al invento según el procedimiento (3) son boratos, carbonatos, hidroxocarbonatos, hidroxocarbonatos hidratos, hidroxocarbonatos mixtos, hidroxocarbonatos mixtos hidratos, fosfatos, sulfatos, sulfatos hidratos, hidroxosulfatos hidratos, hidroxosulfatos mixtos hidratos, oxisulfatos, acetatos, nitratos, fluoruros, fluoruros hidratos, cloruros, cloruros hidratos, oxiclорuros, bromuros, yoduros, yoduros hidratos, derivados de ácidos carboxílicos y/o alcóxidos de elementos del primer grupo principal, del segundo grupo principal y secundario - de manera preferida Mg, Ca, Zn - o del tercer grupo principal y secundario - de manera preferida Al, Ce, La -.
- 30 Unos componentes B preferidos conforme al invento según el procedimiento (3) son cloruro de aluminio, nitrato de aluminio, sulfato de aluminio, sulfato de titanilo, nitrato de zinc, sulfato de zinc y/o cloruro de zinc.
- De manera preferida, la reacción según el procedimiento (3) se efectúa en un recipiente con sistema de agitación, un mezclador y/o un amasador.
- De manera preferida, la reacción se efectúa según el procedimiento (3) con una entrada de energía de 0,083 a 1,65 kW/m^3 , de manera especialmente preferida de 0,33 - 1,65 kW/m^3 .
- 35 De manera preferida, las sales de ácidos fosfínicos conformes al invento según el procedimiento (3) se separan desde la mezcla de reacción mediante filtración y/o centrifugación.
- De manera preferida, las sales de ácidos fosfínicos conformes al invento según el procedimiento (3) se separan con filtros de succión a presión, filtros de succión en vacío, filtros de succión con mecanismo agitador, filtros de bujías a presión, filtros de paletas planas axiales, filtros de paletas planas circulares, filtros de discos centrifugos, prensas de filtración de cámaras / bastidores, prensas de filtración de cámaras automáticas, filtros de celdas y de tambor en vacío, filtros de celdas y de discos en vacío, filtros de celdas internas en vacío, filtros de celdas planas en vacío, filtros a presión rotatorios o filtros de bandas en vacío.
- 40 De manera preferida, la presión de filtración según el procedimiento (3) es de 0,5 Pa a 6 MPa.
- De manera preferida, la temperatura de filtración según el procedimiento (3) es de 0 a 400 °C.
- De manera preferida, el rendimiento específico de filtración según el procedimiento (3) es de 10 a 200 $kg \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$.
- 45 De manera preferida, la humedad residual de la torta del filtro según el procedimiento (3) es de 5 a 60 %.
- De manera preferida, las sales de ácidos etilen-bis-(hidroxialquilfosfínicos) o de ácidos etilendifosfínicos conformes al invento según el procedimiento (3) se separan con centrifugadoras de envoltura completa, tales como centrifugadoras de rebose, centrifugadoras de desprendimiento, centrifugadoras de cámaras, centrifugadoras de descarga con tornillo sinfín, centrifugadoras de platos, centrifugadoras de tubos, centrifugadoras con tamices tales como centrifugadoras colgantes y de péndulo, centrifugadoras de tornillo sinfín y con tamices, centrifugadoras de desprendimiento y con tamices o centrifugadoras de empuje.
- 50 De manera preferida, la relación de aceleración según el procedimiento (3) es de 300 a 15.000.

De manera preferida, el rendimiento de caudal de paso de suspensiones según el procedimiento (3) es de 2 a 400 m³*h⁻¹.

De manera preferida, el rendimiento de caudal de paso de materiales sólidos según el procedimiento (3) es de 5 a 80 t*h⁻¹.

- 5 De manera preferida, la humedad residual de la torta según el procedimiento (3) es de 5 a 60 %.

De manera preferida, según el procedimiento (3), las sales de los ácidos fosfínicos conformes al invento son secadas.

- 10 Unos equipos conformes al invento para la desecación según el procedimiento (3) son secadores de cámaras, secadores de canales, secadores de bandas (velocidad del aire 2 - 3 m/s), secadores de platos (temperatura de 20 a 400 °C), secadores de tambor (temperatura del gas caliente 100 – 250 °C), secadores de paletas álabes (temperatura 50 – 300 °C), secadores de corrientes circulantes (velocidad del aire 10 – 60 m/s, temperatura del aire de salida 50 – 300 °C), secadores de lecho fluidizado (velocidad del aire 0,2 – 0,5 m/s, temperatura del aire de salida 50 – 300 °C), secadores de cilindros, secadores tubulares (temperatura de 20 a 200 °C), secadores de paletas álabes, estufas de desecación en vacío (temperatura de 20 a 300 °C, presión 0,001 – 0,016 MPa), secadores de cilindros en vacío (temperatura de 20 a 300 °C, presión 0,004 – 0,014 MPa), secadores de paletas álabes en vacío (temperatura de 20 a 300 °C, presión 0,003 – 0,02 MPa), secadores cónicos en vacío (temperatura de 20 a 300 °C, presión 0,003 – 0,02 MPa).

- 20 Es conforme al invento un procedimiento (4) para la formación de un ácido etilendifosfínico conforme al invento del tipo H-P(O)(OH)-CR¹CR²-CR³R⁴-P(O)(OH)-H a partir de un ácido etilen-bis-(hidroxialquilfosfínico) conforme al invento del tipo HO-CR⁵R⁶-P(O)(OX)-CR¹R²-CR³R⁴-P(O)(OX)-CR⁵R⁶OH.

Una forma de realización conforme al invento del procedimiento (4) consiste en calentar el ácido etilen-bis-(hidroxialquilfosfínico) conforme al invento del tipo HO-CR⁵R⁶-P(O)(OX)-CR¹R²-CR³R⁴-P(O)(OX)-CR⁵R⁶-OH.

Una temperatura preferida para el proceso de formación según el procedimiento (4) es de 20 a 300 °C, de manera especialmente preferida de 50 a 200 °C.

- 25 Una presión preferida para el proceso de formación según el procedimiento (4) es de 10 a 100.000.000 Pa.

Según el procedimiento (4) se prefiere una relación entre el ácido protónico y el ácido etilen-bis-(hidroxialquilfosfínico) conforme al invento del tipo HO-CR⁵R⁶-P(O)(OX)-CR¹R²-CR³R⁴-P(O)(OX)-CR⁵R⁶-OH de 100 por 1 a 1 por 100, de manera especialmente preferida de 10 por 1 a 1 por 10 mol/mol.

- 30 De manera preferida, según el procedimiento (4) se elimina el ácido protónico. La eliminación se efectúa de manera preferida mediante separación por destilación, extracción y/o separación por cristalización.

Una temperatura preferida para la separación del ácido protónico según el procedimiento (4) es de 20 a 300 °C, de manera especialmente preferida de 50 a 200 °C.

Una presión preferida para la separación del ácido protónico según el procedimiento (4) es de 10 a 10⁸ Pa.

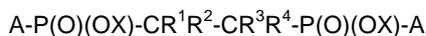
- 35 Es preferido conforme al invento, según el procedimiento (4), llevar a cabo el calentamiento en presencia de un disolvente.

Una temperatura preferida para la separación del disolvente según el procedimiento (4) es de 20 a 300 °C, de manera especialmente preferida de 50 a 200 °C.

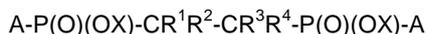
Una presión preferida para la separación del disolvente según el procedimiento (4) es de 10 a 10⁸ Pa.

- 40 De manera preferida, el ácido etilen-bis-(hidroxialquilfosfínico) se emplea para la preparación del ácido etilendifosfínico mediando separación de los grupos extremos (esto es posible como ácidos / sales de metales alcalinos / sales de aluminio, etc.).

En este caso, la utilización del ácido fosfínico conforme al invento y/o de sus sales del tipo



- 45 y de sus derivados con R¹, R², R³ y R⁴ iguales a H, alquilo de C₁-C₂₀, arilo (de manera preferida fenilo), y/o aralquilo, A igual a CR¹R²OH, X igual a H, un metal alcalino, Al, Zn, Ca, Mg, Ti, una base nitrogenada (de manera preferida NH₄, etilendiamina, melamina, etc.) para la preparación del ácido fosfínico conforme al invento y/o de sus sales del tipo



y de sus derivados con R¹, R², R³ y R⁴ iguales a H, alquilo de C₁-C₂₀, arilo (de manera preferida fenilo), y/o aralquilo,

A igual a H, X igual a H, un metal alcalino, Al, Zn, Ca, Mg, Ti, una base nitrogenada (de manera preferida NH₄, etilendiamina, melamina, etc.).

Se prefiere la utilización del ácido fosfínico conforme al invento y/o de sus sales para la producción de masas de moldeo poliméricas ignifugadas.

5 De manera preferida, la masa de moldeo polimérica ignifugada contiene de 0,5 a 45 % en peso del ácido fosfínico conforme al invento y/o de sus sales, de 0,5 a 95 % en peso de un polímero o de mezclas del mismo, de 0,5 a 55 % en peso de aditivos, de 0,5 a 55 % en peso de un material de carga o respectivamente de materiales de refuerzo, siendo la suma de los componentes de 100 % en peso.

10 De manera preferida, la masa de moldeo polimérica ignifugada contiene de 10 a 40 % en peso del ácido fosfínico conforme al invento y/o de sus sales, de 10 a 80 % en peso de un polímero o de mezclas del mismo, de 2 a 40 % en peso de aditivos, de 2 a 40 % en peso de un material de carga o respectivamente de materiales de refuerzo, siendo la suma de los componentes de 100 % en peso.

15 Un procedimiento para la producción de masas de moldeo poliméricas ignifugadas está caracterizado porque el ácido fosfínico conforme al invento y/o su sal se mezcla con el granulado polimérico y eventualmente con aditivos, y se incorpora en una extrusora de dos husillos (ZSK 25 WLE, 14,5 kg/h, 200 rpm, L/D: 4) a unas temperaturas de 170 °C (para un poliestireno), de aproximadamente 270 °C (para un PET, poli(tereftalato de etileno)), de 230 a 260 °C (para un poli(tereftalato de butileno), PBT), de 260 °C (para una PA6), o respectivamente de 260 a 280 °C (para una PA 66). El cordón polimérico homogeneizado se retira, se enfría en el baño de agua, a continuación se granula y se seca hasta llegar a un contenido residual de humedad de 0,05 a 5 %, de manera preferida de 0,1 a 1 % en peso.

20 Un procedimiento para la producción de una masa de moldeo polimérica ignifugada está caracterizado porque se polimerizan 1.000 partes en peso de tereftalato de dimetilo y 720 partes en peso de etilenglicol y 35 hasta 700 partes en peso de un ácido fosfínico conforme al invento. Facultativamente, la polimerización se puede efectuar en presencia de acetato de zinc. Facultativamente, la masa de moldeo polimérica ignifugada se puede hilar para formar fibras.

De manera preferida, en el caso del polímero se trata de un polímero termoplástico o termoestable.

25 De manera preferida, en el caso de los polímeros termoplásticos se trata de unos polímeros de mono- y diolefinas, por ejemplo, un polipropileno, un poliisobutileno, un poli(buteno-1), un poli-(4-metil-penteno-1), un poliisopreno o un polibutadieno, así como de unos polímeros de cicloolefinas tales como p.ej. los de ciclopenteno o norborneno; además un polietileno (que eventualmente puede estar reticulado), p.ej. un polietileno de alta densidad (HDPE), un polietileno de alta densidad y de alta masa molecular (HDPE-HMW), un polietileno de alta densidad y de ultra alta masa molecular (HDPE-UHMW), un polietileno de mediana densidad (MDPE), un polietileno de baja densidad (LDPE), un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), un polietileno ramificado de baja densidad (VLDPE), así como mezclas de éstos.

35 De manera preferida, en el caso de los polímeros termoplásticos se trata de unos copolímeros de mono- y diolefinas unas con otras o con otros monómeros vinílicos, tales como p.ej. copolímeros de etileno y propileno, un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y mezclas del mismo con un polietileno de baja densidad (LDPE), copolímeros de propileno y buteno-1, copolímeros de propileno e isobutileno, copolímeros de etileno y buteno-1, copolímeros de etileno y hexeno, copolímeros de etileno y metilpenteno, copolímeros de etileno y hepteno, copolímeros de etileno y octeno, copolímeros de propileno y butadieno, copolímeros de isobutileno e isopreno, copolímeros de etileno y un acrilato de alquilo, copolímeros de etileno y un metacrilato de alquilo, copolímeros de etileno y acetato de vinilo y sus copolímeros con monóxido de carbono, o copolímeros de etileno y ácido acrílico y sus sales (ionómeros), así como terpolímeros de etileno con propileno y un dieno, tal como hexadieno, dicitropentadieno o etiliden-norborneno; además mezclas de tales copolímeros unos con otros, p.ej. mezclas de un polipropileno y de copolímeros de etileno y propileno, mezclas de LDPE's y de copolímeros de etileno y acetato de vinilo, mezclas de LDPE's y de copolímeros de etileno y ácido acrílico, mezclas de LLDPE's y de copolímeros de etileno y acetato de vinilo, mezclas de LLDPE's y de copolímeros de etileno y ácido acrílico, y mezclas de polialquilenos y de copolímeros de monóxido de carbono constituidos de manera alternante o estadística, y sus mezclas con otros polímeros tales como p.ej. poliamidas.

50 De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de resinas de hidrocarburos (p.ej. de C₅-C₉) inclusive modificaciones hidrogenadas de éstas (p.ej. resinas que confieren pegajosidad) y mezclas de polialquilenos y almidones.

De manera preferida, en el caso de los polímeros termoplásticos se trata de un poliestireno, un poli-(p-metil-estireno) y/o un poli-(alfa-metil-estireno).

55 De manera preferida, en el caso de los polímeros termoplásticos se trata de unos copolímeros de estireno o de alfa-metil-estireno con dienos o derivados acrílicos, tales como p.ej. los de estireno y butadieno, los de estireno y acrilonitrilo, los de estireno y metacrilatos de alquilo, los de estireno, butadieno y acrilatos y metacrilatos de alquilo,

los de estireno y anhídrido de ácido maleico, los de estireno, acrilonitrilo y acrilato de metilo; mezclas de copolímeros de estireno con una alta tenacidad al impacto (resistencia a los golpes) a base de copolímeros de estireno y de otro polímero distinto, tales como p.ej. de un poli(acrilato), de un polímero de dieno o de un terpolímero de etileno, propileno y un dieno; así como copolímeros de bloques del estireno, tales como p.ej. los de estireno - butadieno - estireno, los de estireno - isopreno - estireno, los de estireno - etileno/butileno - estireno o los de estireno - etileno/propileno - estireno.

De manera preferida, en el caso de los polímeros termoplásticos se trata de unos copolímeros por injerto de estireno o de alfa-metil-estireno, tales como p.ej. los de estireno sobre un polibutadieno, los de estireno sobre copolímeros de polibutadieno y estireno o copolímeros 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 anhídrido de ácido maleico sobre un polibutadieno; los de estireno, acrilonitrilo y anhídrido de ácido maleico o imida de ácido maleico sobre un polibutadieno; los de estireno e imida de ácido maleico sobre un polibutadieno, los de estireno y acrilatos de alquilo o respectivamente metacrilatos de alquilo sobre un polibutadieno, los de estireno y acrilonitrilo sobre terpolímeros de etileno, propileno y un dieno, los de estireno y acrilonitrilo sobre poli(acrilatos de alquilo) o poli(metacrilatos de alquilo), los de estireno y acrilonitrilo sobre copolímeros de acrilatos y butadieno, así como sus mezclas, tales como los que se conocen p.ej. como los denominados polímeros de ABS, MBS, ASA o AES.

De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de unos polímeros halogenados, tales como p.ej. un policloropreno, un caucho clorado, un copolímero clorado y bromado a base de isobutileno e isopreno (un caucho halobutílico), un polietileno clorado o clorosulfonado, copolímeros de etileno y de etileno clorado, homo- y copolímeros de epiclohidrina, en particular polímeros a base de compuestos vinílicos halogenados, tales como p.ej. un poli(cloruro de vinilo), un poli(cloruro de vinilideno), un poli(fluoruro de vinilo), un poli(fluoruro de vinilideno); así como sus copolímeros, tales como los de cloruro de vinilo y de cloruro de vinilideno, los de cloruro de vinilo y de acetato de vinilo o los de cloruro de vinilideno y de acetato de vinilo.

De manera preferida, en el caso de los polímeros termoplásticos se trata de unos polímeros, que se derivan de ácidos insaturados en alfa, beta y de sus derivados, tales como poli(acrilatos) y poli(metacrilatos), poli(metacrilatos de metilo), poli(acrilamidas) y poli(acrilonitrilos) que se han modificado con acrilato de butilo para ser resistentes a los golpes, y copolímeros de los mencionados monómeros unos con otros o con otros monómeros insaturados, tales como p.ej. copolímeros de acrilonitrilo y butadieno, copolímeros de acrilonitrilo y acrilatos de alquilo, copolímeros de acrilonitrilo y acrilatos de alcoxialquilo, copolímeros de acrilonitrilo y halogenuros de vinilo o terpolímeros de acrilonitrilo, metacrilatos de alquilo y butadieno.

De manera preferida, en el caso de los polímeros termoplásticos se trata de unos polímeros, que se derivan de alcoholes y aminas insaturados/as o respectivamente de sus derivados acílicos o acetales, tales como un poli(alcohol vinílico), un poli(acetato, estearato, benzoato o maleato de vinilo), un poli(vinil-butiral), un poli(ftalato de alilo), una poli(alil-melamina); así como sus copolímeros con las olefinas antes mencionadas.

De manera preferida, en el caso de los polímeros termoplásticos se trata de unos homo- y copolímeros de éteres cíclicos, tales como poli(alquilenglicoles), un poli(óxido de etileno), un poli(óxido de propileno) o sus copolímeros con bis-glicidil-éteres.

De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de unos poli(acetales) termoplásticos, tales como un poli(oximetileno), así como los poli(oximetilenos) que contienen unos comonómeros, tales como p.ej. óxido de etileno; de unos poli(acetales) que han sido modificados con poliuretanos termoplásticos, acrilatos o un MBS.

De manera preferida, en el caso de los polímeros termoplásticos se trata de unos poli(óxidos y sulfuros de fenileno) y sus mezclas con polímeros de estireno o poliamidas.

De manera preferida, en el caso de los polímeros termoplásticos se trata de unos poliuretanos, que se derivan de poliéteres, poliésteres y poli(butadienos) con grupos hidroxilo situados en los extremos, por una parte, y de poliisocianatos alifáticos o aromáticos, por otra parte, así como sus productos precursores.

De manera preferida, en el caso de los polímeros termoplásticos se trata de unas poliamidas y copoliamidas, que se derivan de diaminas y ácidos dicarboxílicos y/o de ácidos amino-carboxílicos o de las correspondientes lactamas, tales como una poliamida 4, una poliamida 6 (@Akulon K122, DSM; @Zytel 7301, de la entidad DuPont; @Durethan B 29, de la entidad Bayer), una poliamida 6/6 (@Zytel 101, de la entidad DuPont; @Durethan A30, @Durethan Akv, @Durethan AM, de la entidad Bayer; @Ultramid A3, de la entidad BASF) 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, una poliamida 11, una poliamida 12 (@Grillamid L20, de la entidad Ems Chemie), poliamidas aromáticas que parten de m-xileno, una diamina y ácido adípico; unas poliamidas, preparadas a partir de hexametilen-diamina y de los ácidos iso- y/o tereftálico y eventualmente de un elastómero como agente modificador, p.ej. una poli(2,4,4-trimetil-hexametilen-tereftalamida) o una poli(m-fenilen-isoftalamida), copolímeros de bloques de las poliamidas precedentemente mencionadas con poliolefinas, copolímeros de olefinas, ionómeros o elastómeros combinados químicamente o injertados; o con poliéteres, tales como p.ej. con un poli(etilenglicol), un poli(propilenglicol) o un poli(tetrametilenglicol). Además, se trata de poliamidas o copoliamidas modificadas con un EPDM o un ABS; así

como de poliamidas condensadas durante la elaboración ("sistemas de poliamidas para RIM").

De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de poliureas, poliimidadas, poli(amida-imidas), poli(éter-imidas), poli(éster-imidas), poli(hidantoínas) y poli(bencimidazoles).

5 De manera preferida, en el caso de los polímeros termoplásticos se trata de unos poliésteres, que se derivan de ácidos dicarboxílicos y dialcoholes y/o de ácidos hidroxycarboxílicos o las correspondientes lactonas, tales como un poli(tereftalato de etileno), un poli(tereftalato de butileno) (®Celanex 2500, ®Celanex 2002, de la entidad Celanese; ®Ultradur, de la entidad BASF), un poli(tereftalato de 1,4-dimetilol-ciclohexano), poli(hidroxi-benzoatos), así como de poli(éter-ésteres) de bloques, que se derivan de poliéteres con grupos hidroxilo situados en los extremos; y además de poliésteres modificados con policarbonatos o con un MBS.

10 De manera preferida, en el caso de los polímeros termoplásticos se trata de policarbonatos y poli(éster-carbonatos), y de polisulfonas, poli(éter-sulfonas) y poli(éter-cetonas).

15 De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de unas mezclas preparadas (en inglés polyblends) de los polímeros antes mencionados, tales como p.ej. las de un PP y un EPDM, las de una poliamida y un EPDM o ABS, las de un PVC y un EVA, las de un PVC y un ABS, las de un PVC y un MBS, las de un PC y un ABS, las de un PBTP y un ABS, las de un PC y un ASA, las de un PC y un PBT, las de un PVC y un CPE, las de un PVC y acrilatos, las de un POM y un PUR termoplástico, las de un PC y un PUR termoplástico, las de un POM y un acrilato, las de un POM y un MBS, las de un PPO y un HIPS, las de un PPO y una PA 6.6 y sus copolímeros, las de una PA y un HDPE, las de una PA y un PP, las de una PA y un PPO, las de un PBT, un PC y un ABS o las de un PBT, un PET y un PC.

20 Se prefiere la utilización de los ácidos fosfínicos conformes al invento y/o de sus sales para la producción de cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras de polímeros ignifugados/as.

De manera preferida, los cuerpos moldeados, las películas, los hilos y las fibras de polímeros ignifugados/as contienen de 0,5 a 45 % en peso del ácido fosfínico conforme al invento y/o de sus sales, de 0,5 a 95 % en peso del polímero termoplástico o de mezclas del mismo.

25 De manera preferida, los cuerpos moldeados, las películas, los hilos y las fibras de polímeros ignifugados/as contienen de 0,5 a 45 % en peso del ácido fosfínico conforme al invento y/o de sus sales, de 0,5 a 95 % en peso de un polímero termoplástico o de mezclas del mismo, de 0,5 a 55 % en peso de aditivos y de 0,5 a 55 % en peso de un material de carga o respectivamente de materiales de refuerzo.

30 El invento se refiere finalmente también a un procedimiento para la producción de cuerpos moldeados poliméricos ignifugados, el cual está caracterizado porque unas masas de moldeo poliméricas ignifugadas conformes al invento se elaboran mediante moldeo por inyección (p.ej. en una máquina de moldeo por inyección (del tipo Aarburg Allrounder)) y prensado, moldeo por inyección y espumado, moldeo por inyección con presión interna de gas, moldeo por soplado, moldeo por colada de láminas, calandrado, estratificación o revestimiento a temperaturas elevadas para dar el cuerpo moldeado polimérico ignifugado.

35 El procedimiento para la producción de cuerpos moldeados poliméricos ignifugados está caracterizado porque la masa de moldeo polimérica ignifugada conforme al invento se elabora a unas temperaturas de la masa conformes al invento para dar cuerpos moldeados poliméricos.

40 Unas temperaturas de la masa, que se prefieren conforme al invento, en el caso de un poliestireno son de 200 a 250 °C, en el caso de un polipropileno son de 200 a 300 °C, en el caso de un poli(tereftalato de etileno) (PET) son de 250 a 290 °C, en el caso de un poli(tereftalato de butileno) (PBT) son de 230 a 270 °C, en el caso de una poliamida 6 (PA 6) son de 260 a 290 °C, en el caso de una poliamida 6.6 (PA 6.6) son de 260 a 290 °C y en el caso de un policarbonato son de 280 a 320 °C.

45 Una masa termoestable ininflamable conforme al invento se compone de 0,1 a 45 % en peso del ácido fosfínico conforme al invento, de 40 a 90 % en peso de un poliéster insaturado y de 10 a 60 % en peso de un monómero vinílico.

De manera preferida, en el caso de los polímeros termoestables se trata de unas resinas de poliésteres insaturados, que se derivan de copoliésteres de ácidos dicarboxílicos saturados e insaturados o de sus anhídridos con alcoholes plurivalentes, así como de compuestos vinílicos como agentes de reticulación. Las resinas de UP se endurecen mediante una polimerización por radicales con agentes iniciadores (p.ej. peróxidos) y agentes aceleradores.

50 Unos preferidos ácidos dicarboxílicos insaturados y derivados de ellos para la preparación de poliésteres son el anhídrido de ácido maleico y el ácido fumárico.

Unos ácidos dicarboxílicos saturados preferidos son ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico y ácido adípico.

Unos dioles preferidos son 1,2-propanodiol, etilenglicol, di(etilenglicol), neopentilglicol y bisfenol A etoxilado o

propoxilado.

Un compuesto vinílico preferido para la reticulación es estireno.

5 Unos preferidos sistemas de agentes endurecedores son peróxidos y agentes iniciadores concomitantes metálicos p.ej. hidroperóxidos y octanoato de cobalto y/o peróxido de benzoilo y aminas aromáticas y/o luz UV (ultravioleta) y agentes fotosensibilizadores p.ej. éteres de benzoína.

Unos hidroperóxidos preferidos son peróxido de di-terc.-butilo, peroctoato de terc.-butilo, perpivalato de terc.-butilo, per-2-etil-hexanoato de terc.-butilo, permaleato de terc.-butilo, perisobutirato de terc.-butilo, peróxido de benzoilo, peróxido de diacetilo, peróxido de succinilo, peróxido de p-clorobenzoilo o peróxido-dicarbonato de dicitlohexilo.

10 De manera preferida, los agentes iniciadores se emplean en unas proporciones de 0,1 a 20 % en peso, de manera más preferida de 0,1 a 15 % en peso, calculadas sobre la base de la masa de todos los comonomeros.

Unos agentes iniciadores concomitantes metálicos preferidos son compuestos de cobalto, manganeso, hierro, vanadio, níquel o plomo. De manera preferida, los agentes iniciadores concomitantes metálicos se emplean en unas proporciones de 0,05 a 1 % en peso, calculadas sobre la base de la masa de todos los comonomeros.

Unas aminas aromáticas preferidas son dimetil-anilina, dimetil-p-tolueno, dietil-anilina y fenil-dietanolaminas.

15 Un procedimiento para la producción de copolímeros ignifugados se realiza de tal manera que se copolimerizan (A) por lo menos un anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado etilénicamente, que se deriva de por lo menos un ácido dicarboxílico de C₄-C₈, (B) por lo menos un compuesto vinil-aromático y (C) un poliol, y luego (D) se hacen reaccionar con un ácido fosfínico conforme al invento.

20 Un procedimiento para la producción de masas termoestables ininflamables se realiza de tal manera que una resina termoestable se mezcla con un componente agente ignifugante a base de un ácido fosfínico conforme al invento, y la mezcla resultante se prensa en húmedo (prensado en frío) a unas presiones de 3 a 10 bares y a unas temperaturas de 20 a 60 °C.

25 Otro procedimiento para la producción de masas termoestables ininflamables se realiza de tal manera que una resina termoestable se mezcla con un ácido fosfínico conforme al invento y la mezcla resultante se prensa en húmedo a unas presiones de 3 a 10 bares y a unas temperaturas de 80 a 150 °C (prensado en caliente o a temperatura templada).

30 De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de unas resinas epoxídicas reticuladas, que se derivan de compuestos glicidílicos alifáticos, cicloalifáticos, heterocíclicos o aromáticos, p.ej. productos de bisfenol-A-diglicidil-éteres, de bisfenol-F-diglicidil-éteres, que se reticulan por medio de usuales agentes endurecedores y/o aceleradores.

35 Unos compuestos glicidílicos empleables conforme al invento son ésteres diglicidílicos de bisfenol-A, ésteres diglicidílicos de bisfenol F, poli(ésteres glicidílicos) de resinas de fenol y formaldehído y de resinas de cresol y formaldehído, ésteres poliglicidílicos de los ácidos ftálico, isoftálico y tereftálico, así como del ácido trimelítico, compuestos N-glicidílicos de aminas aromáticas y de bases nitrogenadas heterocíclicas, así como compuestos di- y poliglicidílicos de alcoholes alifáticos plurivalentes.

Unos agentes endurecedores adecuados son unas poliaminas tales como dietilen-triamina, trietilen-tetraamina, aminoetil-piperazina, isoforona-diamina, una poli(amidoamina), diamino-difenil-metano, diamino-difenol-sulfonas y diciandiamida.

40 Unos agentes endurecedores adecuados son unos ácidos pluribásicos o sus anhídridos tales como p.ej. anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido metil-tetrahidroftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico y anhídrido de ácido metil-hexahidroftálico.

45 Unos agentes endurecedores adecuados son unos fenoles tales como p.ej. una resina de fenol y novolaca, una resina de cresol y novolaca, una resina de un aducto de dicitlopentadieno y fenol, una resina de fenol y aralquilo, una resina de cresol y aralquilo, una resina de naftol y aralquilo, una resina de fenol y aralquilo modificada con bifenol, una resina de fenol y trimetilolmetano, una resina de tetrafeniloletano, una resina de naftol y novolaca, una resina de un condensado concomitante de naftol y fenol, una resina de un condensado concomitante de naftol y cresol, una resina fenólica modificada con bifenol y una resina fenólica modificada con aminotriazina.

Estos agentes endurecedores se pueden emplear a solas o en combinación unos con otros.

50 Unos catalizadores o respectivamente agentes aceleradores conformes al invento para realizar la reticulación en el caso de la polimerización, son aminas terciarias, bencil-dimetil-amina, N-alquil-piridinas, imidazol, 1-metil-imidazol, 2-metil-imidazol, 2-etil-4-metil-imidazol, 2-etil-4-metil-imidazol, 2-fenil-imidazol, 2-heptadecil-imidazol, sales metálicas de ácidos orgánicos, ácidos de Lewis y sales de compuestos complejos con aminas.

Las resinas epoxídicas son adecuadas para el relleno con masilla de piezas constructivas eléctricas o respectivamente electrónicas y para procesos de humectación e impregnación. En la electrotecnia, las resinas epoxídicas utilizadas son aprestadas predominantemente de manera ininflamable y se emplean para placas de circuitos impresos y aisladores.

- 5 De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de unos polímeros reticulados, que se derivan de aldehídos, por una parte, y de fenoles, urea o melamina, por otra parte, tales como resinas de fenol y formaldehído, de urea y formaldehído y de melamina y formaldehído.

De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de unas resinas acrílicas reticulables, que se derivan de ésteres sustituidos de ácido acrílico, tales como p.ej. epoxiacrilatos, uretanoacrilatos o poliéster-acrilatos.

- 10 De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de resinas alquídicas, resinas de poliésteres y resinas de acrilatos, que están reticuladas con resinas de melamina, resinas de urea, isocianatos, isocianuratos, poliisocianatos o resinas epoxídicas.

- 15 Una masa de moldeo de poliuretano ignifugada se puede producir por reacción de 0,1 a 50 partes en peso de un ácido fosfínico conforme al invento con 30 a 65 partes en peso de un poliisocianato y con 30 a 65 partes en peso de un poliol.

- 20 Un procedimiento para la producción de una masa de moldeo de poliuretano ignifugada está caracterizado porque se llevan a reaccionar de 170 a 70 partes en peso, de manera preferida de 130 a 80 partes en peso, de unos poliisocianatos conformes al invento con 100 partes en peso de un poliol conforme al invento, de 0,1 a 50 partes en peso de un ácido fosfínico conforme al invento y de 0,1 a 4 partes en peso, de manera especialmente preferida de 1 a 2 partes en peso, de un catalizador conforme al invento, y facultativamente se espuman con 0,1 a 1,8 partes en peso, de manera preferida 0,3 a 1,6 partes en peso, de un agente de expansión.

- 25 Unos polioles preferidos son unos aductos con óxidos de alquileo de etilenglicol, 1,2-propanodiol, bisfenol A, trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol, sorbitol, azúcares, almidones degradados, etilendiamina, diaminotolueno y/o anilina, que sirven como un agente iniciador. Los agentes de oxialquilación preferidos conforme al invento contienen de manera preferida de 2 a 4 átomos de carbono, de manera especialmente preferida son óxido de etileno y óxido de propileno.

- 30 Unos poliéster-polioles preferidos se obtienen mediante policondensación de un polialcohol tal como etilenglicol, di(etilenglicol), propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, metil-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol, diglicerol, glucosa y/o sorbitol, con una ácido dibásico tal como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido tartárico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico y ácido tereftálico. Estos poliéster-polioles se pueden utilizar a solas o en combinación.

- 35 Unos poliisocianatos adecuados son poliisocianatos aromáticos, alicíclicos o alifáticos, que tienen no menos que dos grupos isocianato y mezclas de éstos. Se prefieren unos poliisocianatos aromáticos tales como toliil-diisocianato, metilendifenil-diisocianato, naftilen-diisocianatos, xililen-diisocianato, tris(4-isocianato-fenil)metano y polimetilfenil-poliisocianatos; unos poliisocianatos alicíclicos son metilendifenil-diisocianato, toliil-diisocianato; y unos poliisocianatos alifáticos son hexametilen-diisocianato, isoforen-diisocianato, demeril-diisocianato, una mezcla de isómeros de 1,1-metilenbis(4-isocianato-ciclohexano-4,4'-diisocianato-diciclohexilmetano), 1,4-ciclohexil-diisocianato, los tipos (R)Desmodur (de Bayer) y lisina-diisocianato, y mezclas de éstos.

- 40 Unos poliisocianatos adecuados son unos productos modificados, que se obtienen por reacción de un poliisocianato con un poliol, urea, carbodiimida y/o biuret.

- 45 Unos catalizadores adecuados son bases fuertes, sales con metales alcalinos de ácidos carboxílicos o de aminas terciarias alifáticas. Se prefieren hidróxidos de amonio cuaternarios, un hidróxido o alcóxido de un metal alcalino, acetato de sodio o potasio, octoato de potasio, benzoato de sodio, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, N,N,N',N'-tetrametil-hexametilen-diamina, N,N,N',N'-tetrametil-propilendiamina, N,N,N',N''-pentametil-dietilentriammina, N,N'-di-(alquil de C₁-C₂)-piperazina, trimetilaminoetil-piperazina, N,N-dimetil-ciclohexilamina, N,N-dimetil-bencilamina, N-metil-morfolina, N-etil-morfolina, trimetilamina, trietilamina, tributilamina, trietilendiamina, bis(dimetilaminoalquil)-piperazinas, N,N,N',N'-tetrametil-etilendiamina, N,N-dietil-bencilamina, adipato de bis(N,N-dietilaminoetilo), N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamina, N,N-dietil-[beta]-feniletilamina, 1,2-dimetil-imidazol, 2-metil-imidazol, etc.

- 50 Se prefiere la relación ponderal entre el poliisocianato y el poliol que es de manera preferida de 170 por 70 y de manera más preferida de 130 por 80, referida a 100 partes en peso del poliol.

Se prefiere la relación ponderal del catalizador de 0,1 a 4 partes en peso, de manera especialmente preferida de 1 a 2 partes en peso, referidas a 100 partes en peso del poliol.

Unos agentes de expansión preferidos son agua, un hidrocarburo, un hidrocarburo fluoro-clorado, un hidrocarburo fluorado, etc.

La cantidad de un agente de hinchamiento eventualmente empleado es de 0,1 a 1,8 partes en peso, de manera preferida de 0,3 a 1,6 partes en peso, de manera más preferida de 0,8 a 1,6 partes en peso, referida a 100 partes en peso del polirol.

- 5 La temperatura de descomposición se determina según procedimientos termogravimétricos clásicos. En este caso, la temperatura de descomposición se define como la temperatura a la que se presenta una pérdida de peso de 2 %.

Agentes químicos utilizados:

	HMEPPS:	ácido 1-hidroxi-1-metil-etil-fosfínico H-P(O)(OH)C(CH ₃) ₂ OH
	Wako V 65 B	2,2'-azobis-2,4-dimetil-valeronitrilo
10	Waco V50:	hidrocloruro de 2,2'-azobis-2-amidinopropano
	VAZO 52:	2,2'-azobisisopropilbutironitrilo
	VAZO 67:	2,2'-azobismetilbutironitrilo
	VAZO 64:	AIBN 2,2'-azobisisobutironitrilo
	EBHS:	ácido etilen-bis-(1-hidroxi-1-metiletil)-fosfínico, HO-C(CH ₃) ₂ -P(O)(OH)-CH ₂ -CH ₂ -P(O)(OH)-C(CH ₃) ₂ -OH
15	EBHNa:	etilen-bis-(1-hidroxi-1-metiletil)-fosfinato de sodio, HO-C(CH ₃) ₂ -P(O)(ONa)-CH ₂ -CH ₂ -P(O)(ONa)-C(CH ₃) ₂ -OH,
	EBHA1:	etilen-bis-(1-hidroxi-1-metiletil)-fosfinato de aluminio, HO-C(CH ₃) ₂ -P(O)(OAl _{1/3})-CH ₂ -CH ₂ -P(O)(OAl _{1/3})-C(CH ₃) ₂ -OH,
20	EBHZn:	etilen-bis-(1-hidroxi-1-metiletil)-fosfinato de zinc, HO-C(CH ₃) ₂ -P(O)(OZn _{1/2})-CH ₂ -CH ₂ -P(O)(OZn _{1/2})-C(CH ₃) ₂ -OH,
	EBHCa:	etilen-bis-(1-hidroxi-1-metiletil)-fosfinato de calcio, HO-C(CH ₃) ₂ -P(O)(OCa _{1/2})-CH ₂ -CH ₂ -P(O)(OCa _{1/2})-C(CH ₃) ₂ -OH,
	EBHMg:	etilen-bis-(1-hidroxi-1-metiletil)-fosfinato de magnesio, HO-C(CH ₃) ₂ -P(O)(OMg _{1/2})-CH ₂ -CH ₂ -P(O)(OMg _{1/2})-C(CH ₃) ₂ -OH,
25	EBHFe:	etilen-bis-(1-hidroxi-1-metiletil)-fosfinato de hierro, HO-C(CH ₃) ₂ -P(O)(OFe _{1/3})-CH ₂ -CH ₂ -P(O)(OFe _{1/3})-C(CH ₃) ₂ -OH,
	EBPS:	ácido etilen-bisfosfínico, H-P(O)(OH)-CH ₂ -CH ₂ -P(O)(OH)-H
30	EBPNa:	etilen-bisfosfinato de sodio, H-P(O)(ONa)-CH ₂ -CH ₂ -P(O)(ONa)-H
	EBPA1:	etilen-bisfosfinato de aluminio H-P(O)(OAl _{1/3})-CH ₂ -CH ₂ -P(O)(OAl _{1/3})-H
	EBPZn:	etilen-bisfosfinato de zinc, H-P(O)(OZn _{1/2})-CH ₂ -CH ₂ -P(O)(OZn _{1/2})-H
35	EBPCa:	etilen-bisfosfinato de calcio, H-P(O)(OCa _{1/2})-CH ₂ -CH ₂ -P(O)(OCa _{1/2})-H
	EBPFe:	etilen-bisfosfinato de hierro

	$\text{H-P(O)(OFe}_{1/3}\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P(O)(OFe}_{1/3}\text{)-H}$
EBPMel:	etilen-bisfosfinato de melamina
	$\text{H-P(O)(OC}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P(O)(OC}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{)-H}$
Poliestireno:	Poliestireno 143 E, de la entidad BASF
5 Pa 6.6:	®Ultramid A3, de la entidad BASF
MPP:	®Melapur 200/70, de la entidad Ciba SC
Fibras de vidrio 1:	VPPG 3540, de la entidad PPG Industries, Inc
Fibras de vidrio 2:	®Vetrotex EC 10983, de la entidad Saint Gobain

Ejemplos

10 Preparación de ácido hipofosforoso concentrado (HPS, H_3PO_2)

Un HPS concentrado se puede preparar de acuerdo con el estado de la técnica. En este caso, un ácido hipofosforoso acuoso al 50 %, adquirible comercialmente, se concentra mediante concentración por evaporación hasta la constancia del peso en un evaporador rotatorio en el vacío de una trompa de agua y a una temperatura que no sobrepasa los 40 °C.

15 Ácido 1-hidroxi-1-metiletil-fosfínico (HMEPPS)

El ácido 1-hidroxi-1-metiletil-fosfínico se prepara de acuerdo con el estado de la técnica a partir de un HPS concentrado y se aísla desde como un aceite de color amarillo pálido hasta como una resina de color blanco en un rendimiento de 96 %.

Prescripción de preparación para el ácido etilen-bis-(1-hidroxi-1-metiletil-fosfínico)

- 20 En un matraz de cinco bocas con una capacidad de dos litros, equipado con un mecanismo agitador, un termómetro, un refrigerante intenso, una dispositivo de dosificación del agente iniciador, una frita para la introducción de acetileno y un cubrimiento con nitrógeno, se dispusieron previamente el HMEPPS y el alcohol amílico y se homogeneizaron. En este caso la mezcla de reacción se calentó. La velocidad de agitación fue de 460 rpm (revoluciones por minuto). Después de haberse alcanzado la temperatura de reacción, se añadió dosificadamente el agente iniciador en forma de una solución al 10 % en el correspondiente disolvente por medio de una bomba. Se introdujo acetileno con un caudal de 5 - 6 l/h. El producto precipitó en el transcurso de la reacción, y, después de haber terminado la reacción, se filtró a través de un filtro de succión, y se lavó dos veces con acetona. El polvo se secó en una estufa de desecación a 120 °C. Pureza típica: 93,6 % (según ^{31}P -RMN). El producto es cristalino según los rayos X. Se observan los siguientes reflejos (radiación de $\text{CuK}_{\alpha 1}$ 1,54056 Ang): Intensidad relativa / valor d; 20,2, 7,78620; 62,9, 5,63264; 100,0, 5,33438; 27,5, 4,91046; 47,2 %, 4,49822 Ang. El índice de grupos hidroxilo es de 290 mg de KOH/g.

30 Facultativamente, el producto se puede digerir con etanol para realizar la purificación adicional (dispersión al 25 %). Los rendimientos en el caso de esta etapa son de 80-90 % y conducen a unas purezas de 99,2 % (según ^{31}P -RMN).

Ejemplo 1

- 35 A partir de 345 g del ácido 1-hidroxi-1-metiletil-fosfínico, con 29,8 g del agente iniciador Wako V65 B en total en 803 g de alcohol amílico, a 80 °C, durante 11 h, se obtienen 210 g del producto.

Ejemplo 2

A partir de 345 g del ácido 1-hidroxi-1-metiletil-fosfínico, con 18,3 g del agente iniciador Wako 52 en total en 803 g de alcohol amílico, a 50 °C, durante 11 h, se obtienen 141 g del producto.

Ejemplo 3

- 40 A partir de 345 g del ácido 1-hidroxi-1-metiletil-fosfínico, con 19,7 g del agente iniciador AIBN en total en 803 g de alcohol amílico, a 120 °C, durante 8 h, se obtienen 240 g del producto.

Ejemplo 4

A partir de 345 g del ácido 1-hidroxi-1-metiletil-fosfínico, con 6,9 g del agente iniciador Wako V65 B en total en 803 g de alcohol amílico, a 80 °C, durante 32 h, se obtienen 187 g del producto.

45 Ejemplo 5

A partir de 345 g del ácido 1-hidroxi-1-metiletil-fosfínico, con 29,8 g del agente iniciador Wako V65 B en total en 350 g de alcohol amílico, a 80 °C, durante 11 h, se obtienen 259 g del producto.

Ejemplo 6

(Etilen-bis-(1-hidroxi-1-metiletil-fosfinato) de sodio)

- 5 En un vaso de precipitados con una capacidad de 1 l se disponen previamente 141 g de agua desmineralizada y mediando agitación se añaden con precaución primeramente 40 g de escamas de NaOH, y luego 137,1 g de EBHS. Se obtienen 318 g de una solución al 50 % en peso de EBHNa.

Prescripción general para la preparación de las sales etilen-bis-(1-hidroxi-1-metiletil)-fosfinatos y de las sales etilen-bisfosfinatos

- 10 En un matraz de seis bocas con una capacidad de dos litros o respectivamente de cuatro litros (equipado con un mecanismo agitador, un termómetro, un tapón, un tubo de introducción y un refrigerante de reflujo) o bien se dispone previamente el agua desmineralizada y la sal metálica se disuelve mediando calentamiento a la temperatura de precipitación, o se dispone previamente la solución acabada de la sal metálica y se calienta a la temperatura de precipitación. A través de un tubo de introducción, con ayuda de una bomba se aporta por bombeo la cantidad calculada de la solución de EBHNa en el transcurso de un período de tiempo preestablecido. La temperatura de precipitación previamente escogida se mantiene en este caso, y se agita a una velocidad de agitación previamente escogida. El producto sólido se separa por filtración en caliente a través de un filtro de succión, después de esto se dispersa con agua desmineralizada a 90 °C (en la cantidad quintuple del rendimiento teórico) y de nuevo se filtra en caliente a través de un filtro de succión. El material sólido se seca durante 15 h en la estufa de desecación a 100 °C y a 30 mbar.

Ejemplo 7

(Etilen-bis-(1-hidroxi-1-metiletil)-fosfinato de aluminio)

- 25 Según la prescripción general para la preparación de los etilen-bis-(1-hidroxi-1-metiletil)-fosfinatos de metales, se hacen reaccionar 318 g de una solución de EBHNa con 209 g de una solución de sulfato de aluminio durante 2 h a 90 °C y con una velocidad de agitación de 750 rpm. Se obtienen 132 g de un producto sólido. El producto es cristalino según los rayos X. Se observan los siguientes reflejos (radiación de $\text{CuK}_{\alpha 1}$ 1,54056 Ang): Intensidad relativa / valor d; 65,6, 11,03554; 100,0, 10,55511; 30,2, 8,91804; 33,4 %, 8,74638 Ang. Los datos de los análisis se exponen en la Tabla 2.

Ejemplo 8

- 30 (Etilen-bis-(1-hidroxi-1-metiletil)-fosfinato de zinc)

- Según la prescripción general para la preparación de los etilen-bis-(1-hidroxi-1-metiletil)-fosfinatos de metales, se hacen reaccionar 318 g de una solución de EBHNa con 144 g de sulfato de zinc heptahidrato, que están disueltos en 1.240 g de agua desmineralizada, durante 2 h a 90 °C y con una velocidad de agitación de 250 rpm. Se obtienen 135 g de un producto sólido. El producto es cristalino según los rayos X. Se observan los siguientes reflejos (radiación de $\text{CuK}_{\alpha 1}$ 1,54056 Ang): Intensidad relativa / valor d; 100,0, 11,09087; 35,7, 10,67607; 29,4, 5,26978; 40,3 %, 4,91046 Ang. Los datos de los análisis se exponen en la Tabla 2.

Ejemplo 9

(Etilen-bis-(1-hidroxi-1-metiletil)-fosfinato de magnesio)

- 40 Según la prescripción general para la preparación de los etilen-bis-(1-hidroxi-1-metiletil)-fosfinatos de metales, se hacen reaccionar 318 g de una solución de EBHNa con 102 g de cloruro de magnesio hexahidrato, que están disueltos en 568 g de agua desmineralizada, durante 2 h a 50 °C y con una velocidad de agitación de 750 rpm. Se obtienen 111 g de un producto sólido. El producto es cristalino según los rayos X. Se observan los siguientes reflejos (radiación de $\text{CuK}_{\alpha 1}$ 1,54056 Ang): Intensidad relativa / valor d; 11,23166 Ang. Los datos de los análisis se exponen en la Tabla 2.

- 45 **Ejemplo 10**

(Etilen-bis-(1-hidroxi-1-metiletil)-fosfinato de hierro)

- Según la prescripción general para la preparación de los etilen-bis-(1-hidroxi-1-metiletil)-fosfinatos de metales, se hacen reaccionar 318 g de una solución de EBHNa con 67 g de sulfato de hierro, que están disueltos en 2.710 g de agua desmineralizada, durante 8 h a 90 °C y con una velocidad de agitación de 750 rpm. Se obtienen 139 g de un producto sólido. El producto es cristalino según los rayos X. Los datos de los análisis se exponen en la Tabla 2.

Ejemplo 11

Prescripción para la preparación de un ácido etilen-bisfosfínico mediante separación de acetona a partir de un ácido etilen-bis-(1-hidroxi-1-metiletil-fosfínico)

5 En un matraz de cuatro bocas, equipado con un cuadrilátero de destilación, un embudo de goteo y un termómetro, se pesan e introducen 274 g de EBHS y se mezclan con 4 moles de ácido clorhídrico (al 37 %). El equipo se inertiza con nitrógeno. Se calienta con un baño de aceite hasta la temperatura de ebullición del ácido clorhídrico y la solución se hierve a reflujo (temperatura de cabeza 105-108 °C). Mediante la separación de la acetona disminuye la temperatura de cabeza en el transcurso del tiempo. Una y otra vez se descarga un material destilado hasta que la temperatura de cabeza permanezca constante en 108 °C (entretanto se rellena de nuevo por medio de un embudo de goteo con ácido clorhídrico al 37 %). Si se ha alcanzado la constancia de la ebullición, el ácido clorhídrico restante se separa por destilación con un evaporador rotatorio a 1 mbar y como máximo a 110 °C.

Ejemplo 12

(Etilen-bisfosfinato de sodio)

15 En un vaso de precipitados con una capacidad de 1 l se disponen previamente 83 g de agua desmineralizada mediando agitación y se añaden con precaución primeramente 40 g de escamas de NaOH, y luego se añaden 79 g de EBPS. Se obtienen 202 g de una solución al 50 % en peso de EBPNa.

Ejemplo 13

(Etilen-bisfosfinato de aluminio)

20 Según la prescripción general para la preparación de los etilen-bisfosfinatos de metales, se hacen reaccionar 202 g de una solución de EBPNa con 209 g de una solución de sulfato de aluminio durante 2 h a 90 °C y con una velocidad de agitación de 750 rpm. Se obtienen 71 g de un producto sólido. Los datos de los análisis se exponen en la Tabla 3.

Ejemplo 14

(Etilen-bisfosfinato de zinc)

25 Según la prescripción general para la preparación de los etilen-bisfosfinatos de metales, se hacen reaccionar 202 g de una solución de EBPNa con 144 g de una solución de sulfato de zinc heptahidrato, que están disueltos en 770 g de agua desmineralizada, durante 1 h a 100 °C y con una velocidad de agitación de 1.500 rpm. Se obtienen 95 g de un producto sólido. El producto es cristalino según los rayos X. Se observan los siguientes reflejos (radiación de $\text{CuK}_{\alpha 1}$ 1,54056 Ang): Intensidad relativa / valor d; 39,2, 7,82398; 37,2, 6,52943; 100,0, 3,909381; 63,3 %, 3,22809 Ang. Los datos de los análisis se exponen en la Tabla 3.

Ejemplo 15

30 (Etilen-bisfosfinato de calcio)

Según la prescripción general para la preparación de los etilen-bisfosfinatos de metales, se hacen reaccionar 202 g de una solución de EBPNa con 74 g de cloruro de calcio dihidrato, que están disueltos en 380 g de agua desmineralizada, durante 2 h a 90 °C y con una velocidad de agitación de 750 rpm. Se obtienen 58 g de un producto sólido. Los datos de los análisis se exponen en la Tabla 3.

Ejemplo 16

(Etilen-bisfosfinato de hierro)

40 Según la prescripción general para la preparación de los etilen-bisfosfinatos de metales, se hacen reaccionar 202 g de la solución de EBPNa con 67 g de sulfato de hierro, que están disueltos en 2.720 g de agua desmineralizada, durante 2 h a 90 °C y con una velocidad de agitación de 750 rpm. Se obtienen 90 g de un producto sólido. Los datos de los análisis se exponen en la Tabla 3.

Ejemplo 17

(Etilen-bisfosfinato de dimelamina)

45 En caliente se disuelven 79 g de EBPS y 126 g de melamina en etilenglicol. Al enfriar, precipitan 148 g de un producto sólido. El producto es cristalino según los rayos X. Se observan los siguientes reflejos (radiación de $\text{CuK}_{\alpha 1}$ 1,54056 Ang): Intensidad relativa / valor d; 39,0, 5,71392; 40,2, 3,95093; 100,0 %, 3,43265 Ang. Los datos de los análisis se exponen en la Tabla 3.

Ejemplo 18

(Comparativo)

Según la prescripción general se formula una mezcla de 70 % en peso de un poliestireno y 30 % en peso de hipofosfito de calcio en una extrusora de dos husillos a 170 °C para dar una masa de moldeo polimérica ignifugada. Aparece una inflamación mediante descomposición del agente ignifugante al realizar la elaboración.

Ejemplo 19

- 5 Según la prescripción general se formula una mezcla de 70 % en peso de un poliestireno y de 30 % en peso del producto del Ejemplo 12 en una extrusora de dos husillos a 170 °C para dar una masa de moldeo polimérica ignifugada. Después de la desecación, se elaboran las masas de moldeo en una máquina de moldeo por inyección a 200 hasta 250 °C para dar cuerpos moldeados poliméricos ignifugados y se determina una clasificación según la norma UL-94 de V-0.

10 **Ejemplo 20**

- 15 Según la prescripción general se formula una mezcla de 70 % en peso de un poliestireno y de 30 % en peso del producto del Ejemplo 13 en una extrusora de dos husillos a 170 °C para dar una masa de moldeo polimérica ignifugada. Después de la desecación, se elaboran las masas de moldeo en una máquina de moldeo por inyección a 200 hasta 250 °C para dar cuerpos moldeados poliméricos ignifugados y se determina una clasificación según la norma UL-94 de V-0.

Ejemplo 21

- 20 Según la prescripción general se formula una mezcla de 70 % en peso de un poliestireno y de 30 % en peso del producto del Ejemplo 14 en una extrusora de dos husillos a 170 °C para dar una masa de moldeo polimérica ignifugada. Después de la desecación, se elabora la masa de moldeo ignifugada en una máquina de moldeo por inyección a 200 hasta 250 °C para dar cuerpos moldeados poliméricos ignifugados y se determina una clasificación según la norma UL-94 de V-0.

Ejemplo 22

- 25 Según la prescripción general se formula una mezcla de 70 % en peso de un poliestireno y de 30 % en peso del producto del Ejemplo 15 en una extrusora de dos husillos a 170 °C para dar una masa de moldeo polimérica ignifugada. Después de la desecación, se elaboran las masas de moldeo en una máquina de moldeo por inyección a 200 hasta 250 °C para dar cuerpos moldeados poliméricos ignifugados y se determina una clasificación según la norma UL-94 de V-0.

Ejemplo 23

5 Según la prescripción general se formula una mezcla de 50 % en peso de una PA 6.6, de 12,5 % en peso del producto del Ejemplo 12, de 12,5 % en peso de MPP y de 25 % en peso de fibras de vidrio en una extrusora de dos husillos a 260 hasta 280 °C para dar una masa de moldeo polimérica ignifugada. Después de la desecación, se elabora la masa de moldeo ignifugada en una máquina de moldeo por inyección a 260 hasta 290 °C para dar cuerpos moldeados poliméricos ignifugados y se determina una clasificación según la norma UL-94 de V-1.

Ejemplo 24

10 Según la prescripción general se formula una mezcla de 50 % en peso de un PBT, de 12,5 % en peso del producto del Ejemplo 13, de 12,5 % en peso de MPP y de 25 % en peso de fibras de vidrio en una extrusora de dos husillos a 230 hasta 260 °C para dar una masa de moldeo polimérica ignifugada. Después de la desecación, se elabora la masa de moldeo ignifugada en una máquina de moldeo por inyección a 230 hasta 270 °C para dar cuerpos moldeados poliméricos ignifugados y se determina una clasificación según la norma UL-94 de V-1.

Ejemplo 25 (comparativo)

15 Se produce una masa adhesiva a base de 82 % de Airflex 920 (de Air Products and Chemicals Inc), de 1 % del agente antiespumante Tego (de East Falls Corp.), de 15 % de AP 422 (de Clariant GmbH) y de 2 % de Alkogum 296W (de ALCO Chemical). 100 g de esta masa se pesan e introducen en una botella roscada de boca ancha con una capacidad de 250 ml y se almacenan durante 8 h a 60 °C. Con bastoncitos de ensayo de formaldehído de la entidad Dräger Sicherheitstechnik GmbH (tipo 0.2/a) se investiga el recinto gaseoso después del almacenamiento. Después de haber bombeado diez veces, se lee una concentración de formaldehído mayor que 50 ppm.

Ejemplo 26

20 Se produce una masa adhesiva a base de 80 % de Airflex 920 (de Air Products and Chemicals Inc), de 1 % del agente antiespumante Tego (de East Falls Corp.), de 15 % de AP 422 (de Clariant GmbH), de 2 % de Alkogum 296W (de ALCO Chemical) y de 2 % del producto del Ejemplo 11. El producto se ensaya tal como se describe en el Ejemplo 25. Se lee una concentración de formaldehído mayor que 10 ppm. El pegamento se adecua sobre todo para
25 usos en la construcción.

Tabla 1: Preparación del ácido etilen-bis-(1-hidroxi-2-metiletil-fosfínico)

Ejemplo	Aducto de HPS		Agente iniciador		Disolvente		Acetileno	T	t	Producto		ZT	³¹ P-RMN	
	g		tipo	G	tipo	G				g	%		°C, 2 % de GV	ppm
1	345		Wako V65 B	29,8	AmOH	803	64	80	11	210	55	167	54,8	
2	345		VAZO 52	18,3	AmOH	803	64	50	11	141	37			
3	345		AIBN	19,7	OctOH	803	64	120	8	240	63			
4	345		Wako V65 B	6,9	AmOH	803	64	80	32	187	49			
5	345		Wako V65 B	29,8	AmOH	350	64	80	11	259	68			

GV = pérdida de peso ZT = temperatura de descomposición

Tabla 2: Preparación de sales etilen-bis-(1-hidroxi-1-metil-etil-fosfinatos)

Ejemplo	Educto A	Educto B		Disolvente	t	T	Velocidad de agitación	Producto	ZT	³¹ P-RMN	Contenido de P	
		g	G								g	ppm
6	EBHS	137	NaOH	40	H ₂ O	0,5	300	318	-	46	-	-
7	EBHNa	318	solución de Al ₂ (SO ₄) ₃ 4,3 % de Al	209	H ₂ O	2	750	132	248	46	20,6	21,4
8	EBHNa	318	ZnSO ₄ * 7aq	144	H ₂ O	2	250	135	283	46	17,9	18,4
9	EBHNa	318	MgCl ₂ * 6aq	102	H ₂ O	2	750	111	260	46	19,8	20,9
10	EBHNa	318	Fe ₂ (SO ₄) ₃	67	H ₂ O	8	750	139	262	46	19,5	20

Tabla 3: Preparación de sales etilen-bisfosfinatos

Ejemplo	Educto A	Educto B	Disolvente	t	T	Velocidad de agitación	Producto	ZT	³¹ P-RMN	Contenido de P
	G	G	g	h	°C	Rpm	g	°C, 2 % de GV	ppm	exp. % teo. %
12	EBPS 79	NaOH 40	H ₂ O 83	0,5	30	300	202	-	31	- -
13	EBPNa 202	solución de Al ₂ (SO ₄) ₃ 4,3 % de Al 209	H ₂ O 0	2	90	750	71	> 600	31	33,2 35,6
14	EBPNa 202	ZnSO ₄ *7aq 144	H ₂ O 770	1	100	1.500	95	> 1.000	31	27,7 28,0
15	EBPNa 202	CaCl ₂ *2aq 74	H ₂ O 380	2	90	750	58	> 600	31	30,0 31,6
16	EBPNa 202	Fe ₂ (SO ₄) ₃ 67	H ₂ O 2.720	2	90	750	90	> 600	31	29,9 32,1
17	EBPS 79	melamina 126	etilenglicol 3.900	2	100	750	148	279	31	14,9 15,1

Tabla 4: Masas de moldeo poliméricas ignifugadas y ensayos de ignifugación en cuerpos moldeados poliméricos ignifugados

Ejemplos		18	19	20	21	22
Poliestireno	[% en peso]	70	70	70	70	70
Hipofosfito de calcio	[% en peso]	30				
Producto del Ejemplo 13	[% en peso]		30			
Producto del Ejemplo 14	[% en peso]			30		
Producto del Ejemplo 15	[% en peso]				30	
Producto del Ejemplo 16	[% en peso]					30
Clasificación según la norma UL-94 (1,5 mm)]		V-0	V-0	V-0	V-0
			Inflamación al realizar la elaboración			

ES 2 376 009 T3

Tabla 5: Masas de moldeo poliméricas ignifugadas y ensayos de ignifugación en cuerpos moldeados poliméricos ignifugados

Ejemplos	23	24
	[% en peso]	[% en peso]
PA 6.6	50	
PBT		50
Fibras de vidrio 1	25	
Fibras de vidrio 2		25
Producto del Ejemplo 13	12,5	
Producto del Ejemplo 14		12,5
MPP	12,5	-
MC	-	12,5
Clase según la norma UL-94	V-1	V-1

REIVINDICACIONES

1. Ácidos etilendifosfínicos y sus sales de la fórmula general (I)



en la que **A** representa CR^5R^6-OH ,

5 **R¹, R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶** son iguales o diferentes y significan, independientemente unos de otros, H, alquilo de C₁-C₂₀, arilo de C₆-C₂₀ y/o aralquilo de C₆-C₂₀ y **X** representa H, un metal alcalino, un elemento del segundo grupo principal y secundario, un elemento del tercer grupo principal y secundario, un elemento del cuarto grupo principal y secundario, un elemento del quinto grupo principal y secundario, un elemento del sexto grupo secundario, un elemento del séptimo grupo secundario, un elemento del octavo grupo secundario y/o una base nitrogenada.

10 2. Ácidos etilendifosfínicos y sus sales de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizados porque **R¹, R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶** son iguales o diferentes y significan, independientemente unos de otros, H, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, terc.-butilo, n-pentilo y/o fenilo.

3. Procedimiento (1) para la preparación de ácidos etilendifosfínicos y de sus sales de la fórmula general (I)



15 en la que **A** representa CR^5R^6-OH ,

R¹, R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ son iguales o diferentes y significan, independientemente unos de otros, H, alquilo de C₁-C₂₀, arilo de C₆-C₂₀ y/o aralquilo de C₆-C₂₀ y

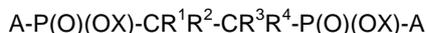
X significa H, un metal alcalino, caracterizado porque

a) se hace reaccionar un aducto del ácido monofosfínico de la fórmula (II)



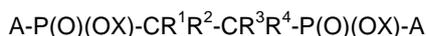
con acetileno o con un compuesto de acetileno y

b) facultativamente se separan los ácidos etilendifosfínicos obtenidos del tipo

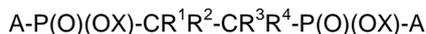


con respecto de los productos secundarios.

25 4. Procedimiento (2) para la preparación de sales de ácidos etilen-bis-(hidroxialquilfosfínicos) o de sales de ácidos etilendifosfínicos del tipo

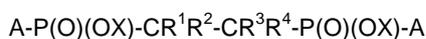


30 en el que **A, R¹, R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶** tienen los mismos significados que en la reivindicación 1 y **X** representa un metal alcalino, un elemento del segundo grupo principal y secundario, un elemento del tercer grupo principal y secundario, un elemento del cuarto grupo principal y secundario, un elemento del quinto grupo principal y secundario, un elemento del sexto grupo secundario, un elemento del séptimo grupo secundario, un elemento del octavo grupo secundario y/o una base nitrogenada, caracterizado porque un ácido etilen-bis-(hidroxialquilfosfínico) o un ácido etilendifosfínico del tipo



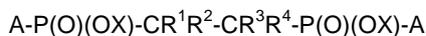
35 en el que **A, R¹, R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶** tienen los mismos significados que en la reivindicación 1 y **X** significa H, se hace reaccionar en el seno de un sistema de disolventes con un partícipe I en la reacción, en cuyo caso se trata de un compuesto de un metal alcalino, de un elemento del segundo grupo principal y secundario, de un elemento del tercer grupo principal y secundario, de un elemento del cuarto grupo principal y secundario, de un elemento del quinto grupo principal y secundario, de un elemento del sexto grupo secundario, de un elemento del séptimo grupo secundario, de un elemento del octavo grupo secundario y/o una base nitrogenada,

40 5. Procedimiento (3) para la preparación de sales de ácidos etilen-bis-(hidroxialquilfosfínicos) o de sales de ácidos etilendifosfínicos del tipo



45 en el que **A, R¹, R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶** tienen los mismos significados que en la reivindicación 1 y **X** significa un elemento del segundo grupo principal y secundario, un elemento del tercer grupo principal y secundario, un elemento del cuarto grupo principal y secundario, un elemento del quinto grupo principal y secundario, un elemento

del sexto grupo secundario, un elemento del séptimo grupo secundario, un elemento del octavo grupo secundario y/o una base nitrogenada, caracterizado porque un ácido etilen-bis-(hidroxialquilfosfínico) o un ácido etilendifosfínico del tipo



- 5 en el que **A**, **R¹**, **R²**, **R³**, **R⁴**, **R⁵** y **R⁶** tienen los mismos significados que en la reivindicación 1 y **X** significa un metal alcalino, se hace reaccionar en el seno de un sistema de disolventes con un partícipe II en la reacción para dar otra sal metálica (una sal de un metal no alcalino).
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque en el caso del partícipe en la reacción II se trata de boratos, carbonatos, hidroxocarbonatos, hidroxocarbonatos hidratos, hidroxocarbonatos mixtos, hidroxocarbonatos mixtos hidratos, fosfatos, sulfatos, sulfatos hidratos, hidroxosulfatos hidratos, hidrógenosulfatos mixtos hidratos, oxisulfatos, acetatos, nitratos, fluoruros, fluoruros hidratos, cloruros, cloruros hidratos, oxiclорuros, bromuros, yoduros, yoduros hidratos, derivados de ácidos carboxílicos y/o alcóxidos.
7. Utilización de ácidos etilendifosfínicos de acuerdo con la reivindicación 1 o 2 como agentes ignífugantes, en particular como agentes ignífugantes para barnices transparentes y para revestimientos intumescentes, como agentes ignífugantes para maderas y otros productos que contienen celulosas, como agentes ignífugantes reactivos y/o no reactivos para polímeros, para la producción de masas de moldeo poliméricas ignífugadas, para la producción de cuerpos moldeados poliméricos ignífugados y/o para el apresto ininflamable de poliésteres y de tejidos hechos puramente de celulosa y de tejidos mixtos mediante impregnación.
8. Utilización de ácidos etilendifosfínicos de acuerdo con la reivindicación 1 o 2 como agentes aglutinantes para masas de fundición y arenas de moldeo; como agentes reticulantes o respectivamente aceleradores en el caso del endurecimiento de resinas epoxídicas, poliuretanos y resinas de poliésteres insaturados; como agentes estabilizadores de polímeros, tales como agentes estabilizadores para la protección frente a la luz, agentes captadores de radicales y/o agentes termoestabilizadores para tejidos de algodón, fibras poliméricas y materiales sintéticos; como agentes fitoprotectores, tales como un agente regulador del crecimiento de plantas, como un herbicida, plaguicida o fungicida; como agentes secuestrantes, en el caso de la obtención de aceites minerales y en agentes para el tratamiento de metales, como aditivos para aceites minerales; como agentes protectores contra la corrosión en usos en agentes de lavado y limpieza; en usos electrónicos; como agentes captadores de radicales en capas fotosensibles; como agentes captadores de aldehídos; como agentes captadores de formaldehído en masas adhesivas, y cuerpos moldeados.
9. Masa de moldeo polimérica termoplástica ignífugada, que contiene de 0,5 a 45 % en peso de un ácido etilendifosfínico de acuerdo con la reivindicación 1 o 2 y de 0,5 a 99,5 % en peso de un polímero termoplástico o de mezclas del mismo, siendo la suma de los componentes de 100 % en peso.
10. Masa termoestable ignífugada, que contiene de 0,1 a 45 % en peso de un ácido etilendifosfínico de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, de 40 a 89,9 % en peso de poliésteres insaturados y de 10 a 60 % en peso de un monómero vinílico, siendo la suma de los componentes de 100 % en peso.
11. Resina epoxídica aprestada de manera ininflamable, que contiene de 0,5 a 50 % en peso de un ácido etilendifosfínico de acuerdo con por lo menos la reivindicación 1 o 2, de 5,5 a 99,5 % en peso de una resina epoxídica y de 0 a 20 % en peso de un agente endurecedor, siendo la suma de los componentes de 100 % en peso.