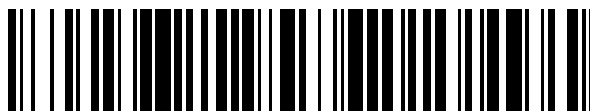


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 419**

51 Int. Cl.:
C07F 9/30

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09012790 .3**

96 Fecha de presentación: **03.05.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **2141169**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.01.2010**

54 Título: **Sales del ácido diorganilfosfínico, un procedimiento para su preparación y su uso**

30 Prioridad:
11.05.2004 DE 102004023085

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.06.2012

73 Titular/es:
**CLARIANT PRODUKTE (DEUTSCHLAND) GMBH
BRÜNINGSTRASSE 50
65929 FRANKFURT AM MAIN, DE**

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

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

ES 2 382 419 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

Sales del ácido diorganilfosfínico, un procedimiento para su preparación y su uso

La invención se refiere a sales del ácido diorganilfosfínico, a un procedimiento para su preparación y a su uso.

5 Las sales del ácido diorganilfosfínico preparadas según el estado conocido de la técnica (documentos US-A-3.197.436; US-A-3.255.125; US-A-3.415.762; DE-A-19616025; DE-A-19910232; DE-A-19851729 y WO-99/28327) o compuestos análogos presentan, en virtud de su composición, una compatibilidad no suficiente con los polímeros en los que se han de emplear.

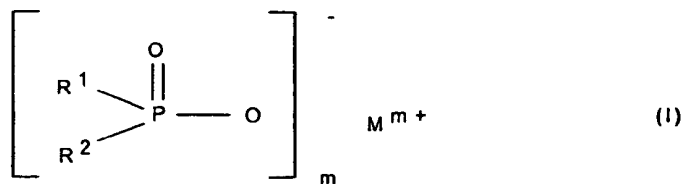
Por consiguiente, existía la misión de habilitar sales del ácido diorganilfosfínico que, en virtud de su composición específica, presenten una compatibilidad mejorada con los polímeros.

10 Además, la misión consistía en proporcionar composiciones de agentes ignifugantes a base de las sales del ácido diorganilfosfínico de acuerdo con la invención, además masas de moldeo polímeras ignifugadas basadas en sales del ácido diorganilfosfínico o bien composiciones de agentes ignifugantes, así como, además, cuerpos moldeados polímeros ignifugados con propiedades mecánicas mejoradas.

15 Sorprendentemente, se encontró ahora que el contenido en compuestos parcialmente solubles en agua e ionizables posee una influencia determinante sobre la compatibilidad con el polímero o bien que un contenido no de acuerdo con la invención en compuestos parcialmente solubles en agua e ionizables puede conducir a una compatibilidad deficiente de sales del ácido diorganilfosfínico o bien composiciones de agentes ignifugantes y el polímero.

De acuerdo con la invención, el problema antes mencionado se resolvió mediante sales del ácido diorganilfosfínico con un contenido específico en compuestos parcialmente solubles en agua e ionizables.

20 Por lo tanto, objeto de la invención son sales del ácido diorganilfosfínico de la fórmula (I)



en donde

R¹, R² son iguales o diferentes y significan alquilo C₁-C₆, lineal o ramificado, y/o arilo;

25 M significa Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Zn, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K y/o una base nitrogenada protonada;

m significa 1 a 4; x significa 1 a 4,

30 caracterizadas porque el contenido total en compuestos parcialmente solubles en agua e ionizables y el contenido soluble en agua de los compuestos parcialmente solubles en agua e ionizables asciende a 8.200 hasta 100 ppm, y porque en el caso de los compuestos parcialmente solubles en agua e ionizables se trata de aquellos que se derivan de acetatos, cloruros, nitratos, sulfatos, fosfitos o fosfatos, y porque el contenido total en fosfato (compuesto parcialmente soluble en agua e ionizable) asciende a 7.000 hasta 500 ppm, y el contenido en fosfato soluble en agua (contenido soluble en agua del compuesto parcialmente soluble en agua e ionizable) asciende a 3.000 hasta 50 ppm.

35 Los compuestos antes mencionados son, por lo tanto, en cualquier caso ionizables y se componen de una porción soluble en agua (p. ej., de sal, que se puede separar por disolución del contenido total de los compuestos antes mencionados) y una porción no soluble en agua (por ejemplo una porción de sal que permanece en parte y que, por consiguiente, no es soluble).

Por bases nitrogenadas protonadas se entienden, preferiblemente, las formas protonadas de amoníaco, aminas primarias, secundarias, terciarias y cuaternarias.

40 Por bases nitrogenadas protonadas se entienden, preferiblemente, las formas protonadas de melamina, urea, biuret, guanidina, alquilguanidina, arilguanidina, difenilguanidina, biguanida, biuret, alantoína, acetoguanamina, benzoguanamina, toliiltriazol, benzotriazol, 2-amino-4-metilpirimidina, bencilurea, etilendimelamina, acetilenurea, hidantoína, amidoamidina del ácido malónico, dimetilurea, 5,5-difenilhidantoína, N,N-difenilurea, etilen-bis-5-triazona,

ES 2 382 419 T3

anhídrido de glicina, tetrametilurea, trietanolamina, productos de condensación de la melamina, p. ej. melem, melam o melon, o bien compuestos más altamente condensados de este tipo.

De manera preferida, el contenido soluble en agua de los compuestos parcialmente solubles en agua e ionizables asciende a 3.200 hasta 10 ppm, preferiblemente a 2.000 hasta 40 ppm.

- 5 Preferiblemente, el contenido total en fosfato (compuesto parcialmente soluble en agua e ionizable) asciende a 5.000 hasta 1.000 ppm, y el contenido en fosfato soluble en agua (contenido soluble en agua del compuesto parcialmente soluble en agua e ionizable) asciende a 2.000 hasta 100 ppm.

Preferiblemente, M significa aluminio, calcio, titanio, zinc, estaño o zirconio.

- 10 Preferiblemente, R¹, R² son iguales o diferentes y significan metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, terc-butilo, n-pentilo y/o fenilo.

- 15 Preferiblemente, en el caso de las sales del ácido diorganilfosfínico de la fórmula (I) se trata de aquellas del grupo trisdietilfosfinato de aluminio, trismetiletilfosfinato de aluminio, trisdifenilfosfinato de aluminio, bisdietetilfosfinato de zinc, bismetiletilfosfinato de zinc, bisdifenilfosfinato de zinc, bisdietetilfosfinato de titanilo, tetraquisdietilfosfinato de titanilo, bismetiletilfosfinato de titanilo, tetraquismetiletilfosfinato de titanilo, bisdifenilfosfinato de titanilo, tetraquisdifenilfosfinato de titanilo y mezclas arbitrarias de los mismos.

Preferiblemente, la humedad residual de las sales del ácido diorganilfosfínico de acuerdo con la invención asciende a 0,01 hasta 10% en peso, su tamaño de partículas es de 0,1 a 1.000 µm y su densidad aparente es de 80 a 800 g/l.

Preferiblemente, la solubilidad de las sales del ácido diorganilfosfínico de acuerdo con la invención en agua y/o disolventes orgánicos oscila entre 0,001 y 10% en peso.

- 20 La invención se refiere también a un procedimiento para la preparación de sales del ácido diorganilfosfínico de la fórmula (I), caracterizado porque el ácido diorganilfosfínico se hace reaccionar

- a) con una base libre o
- b) con el metal elemental del catión deseado o
- c) en su forma como sal de metal alcalino, con una sal del catión deseado o

- 25 d) en forma de un derivado reactivo, con un derivado del catión deseado durante 0,01 a 1 horas a 0 hasta 300°C.

La invención se refiere también al uso de las sales del ácido diorganilfosfínico de acuerdo con la invención en calidad de agentes ignifugantes o en composiciones de agentes ignifugantes, en particular para polímeros.

- 30 Preferiblemente, en el caso de este uso, la composición de agentes ignifugantes contiene 50 a 99,9% en peso de la sal del ácido diorganilfosfínico de acuerdo con la invención y 0,1 a 50% en peso de al menos un aditivo.

- 35 Preferiblemente, en el caso del uso de una composición de agentes ignifugantes, los aditivos proceden del grupo de fosfato de melamina, fosfato de dimelamina, trifosfato de pentamelamina, difosfato de trimelamina, trifosfato de tetraquismelamina, pentafofosfato de hexaquismelamina, difosfato de melamina, tetrafosfato de melamina, pirofosfato de melamina, polifosfato de melamina, polifosfato de melam, polifosfato de melem y/o polifosfato de melon; del grupo de ésteres oligómeros del isocianurato de tris(hidroxietilo) con ácidos policarboxílicos aromáticos, benzoguanamina, isocianurato de tris(hidroxietilo), alantoína, glicourilo, melamina, cianurato de melamina, cianurato de urea, diaciandiamida y/o guanidina; del grupo de los compuestos de zinc tales como óxido de zinc, hidróxido de zinc, óxido de estaño hidrato, carbonato de zinc, estannato de zinc, hidroxiestannato de zinc, silicato de zinc, fosfato de zinc, borato de zinc, molibdato de zinc; del grupo de las carbodiimidias y/o poli(isocianatos) tales como carbonilbiscaprolactama y/o polímeros de estireno-acrilo.

- 40 La invención se refiere también al uso de las sales del ácido diorganilfosfínico de acuerdo con la invención en o para la producción de masas de moldeo polímeras ignifugadas, conteniendo la masa de moldeo polímera ignifugada 1 a 50% en peso de sales del ácido diorganilfosfínico de acuerdo con la invención, 1 a 99% en peso de polímero o mezclas de los mismos.

- 45 Preferiblemente, en este caso, los polímeros proceden del grupo de los polímeros termoplásticos tales como poliésteres, poliestireno o poliamida y/o de los polímeros duroplásticos.

Preferiblemente, en el caso de este uso se obtuvo la masa de moldeo polímera al mezclar en una mezcladora las sales del ácido diorganilfosfínico y/o las composiciones de agentes ignifugantes con el granulado polímero y,

ES 2 382 419 T3

eventualmente, aditivos, se homogeneizan en un grupo de mezcladura bajo altas temperaturas en la masa fundida del polímero y, a continuación, se retira la hebra de polímero homogeneizada, se enfría y se divide en porciones.

5 La invención se refiere también al uso de las sales del ácido diorganilfosfínico de acuerdo con la invención en cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras de polímeros ignifugados, conteniendo los cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras de polímeros ignifugados 1 a 50% en peso de sales del ácido diorganilfosfínico de acuerdo con la invención, 1 a 99% en peso de polímero o mezclas de los mismos, 0 a 60% en peso de aditivos y 0 a 60% en peso de material de carga o bien materiales de refuerzo.

10 Preferiblemente, en el caso de este uso, los cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras de polímeros ignifugados contienen 1 a 50% en peso de sales del ácido diorganilfosfínico de acuerdo con la invención, 1 a 99% en peso de polímero o mezclas de los mismos, 0,1 a 60% en peso de aditivos y 0,1 a 60% en peso de material de carga o materiales de refuerzo.

15 Preferiblemente, el contenido total en acetato (compuesto parcialmente soluble en agua e ionizable) asciende a 2.800 hasta 100 ppm, preferiblemente a 2.000 hasta 200 ppm, y el contenido en acetato soluble en agua (contenido soluble en agua a partir del compuesto parcialmente soluble en agua e ionizable) asciende a 1100 hasta 10 ppm, preferiblemente a 800 hasta 40 ppm.

Preferiblemente, el contenido total en cloruro (compuesto parcialmente soluble en agua e ionizable) asciende a 1.700 hasta 100 ppm, preferiblemente a 1.500 hasta 200 ppm, y el contenido en cloruro soluble en agua (contenido soluble en agua a partir del compuesto parcialmente soluble en agua e ionizable) asciende a 950 hasta 10 ppm, preferiblemente a 750 hasta 40 ppm.

20 Preferiblemente, el contenido total en nitrato (compuesto parcialmente soluble en agua e ionizable) asciende a 2.100 hasta 100 ppm, preferiblemente a 900 hasta 150 ppm, y el contenido en acetato soluble en agua (contenido soluble en agua a partir del compuesto parcialmente soluble en agua e ionizable) asciende a 1.100 hasta 10 ppm, preferiblemente a 500 hasta 30 ppm.

25 Preferiblemente, el contenido total en fosfito (compuesto parcialmente soluble en agua e ionizable) asciende a 8.200 hasta 500 ppm, preferiblemente a 7.000 hasta 1000 ppm, y el contenido en fosfito soluble en agua (contenido soluble en agua a partir del compuesto parcialmente soluble en agua e ionizable) asciende a 3.000 hasta 50 ppm, preferiblemente a 1.800 hasta 100 ppm.

30 Preferiblemente, el contenido total en sulfato (compuesto parcialmente soluble en agua e ionizable) asciende a 3.800 hasta 100 ppm, preferiblemente a 2.500 hasta 200 ppm, y el contenido en sulfato soluble en agua (contenido soluble en agua a partir del compuesto parcialmente soluble en agua e ionizable) asciende a 1.200 hasta 10 ppm, preferiblemente a 750 hasta 50 ppm.

Preferiblemente, en el caso de las bases libres se trata de bases nitrogenadas tal como se describen bajo "bases nitrogenadas protonadas", pero en la forma no protonada.

35 Preferiblemente, en el caso de la base libre se trata de un óxido, un óxido-hidróxido de metal mixto, hidróxido, carbonato, hidróxido-carbonato y/o hidrógeno-carbonato del catión deseado.

Preferiblemente, en el caso de los cationes deseados se trata de Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Zn, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na y/o K.

40 Preferiblemente, en el caso de la sal del catión deseada se trata de fluoruros, cloruros, bromuros, yoduros; hipohalogenitos, halogenitos, halogenatos, p. ej., yodato; perhalogenatos p. ej., perclorato; óxidos, hidróxidos, peróxidos, superóxidos; sulfatos, hidrógeno-sulfatos, sulfatos hidratados, sulfitos, peroxosulfatos; nitruros, fosfuros; nitratos, nitratos hidratados, nitritos, fosfatos, peroxofosfatos, fosfitos, hipofosfitos, pirofosfatos; carbonatos, hidrógeno-carbonatos, hidróxido-carbonatos, carbonatos hidratados, silicatos, hexafluorosilicatos, hexafluorosilicatos hidratados, estannatos; boratos, poliboratos, peroxoboratos; tiocianatos, cianatos, cianuros; cromatos, cromitos, molibdatos, permanganato.

45 Preferiblemente, en el caso de la sal del catión deseada se trata, además, de compuestos con aniones orgánicos del grupo de los ácidos mono-, di-, oligo-, poli-carboxílicos tales como formiatos, acetatos, acetatos hidratados, trifluoroacetatos hidratados, propionatos, butiratos, valeratos, caprilatos, oleatos, estearatos, oxalatos, tartratos, citratos, citratos de carácter básico, citratos hidratados, benzoatos, salicilatos, lactatos, lactatos hidratados, ácido acrílico, ácido maleico, ácido succínico, glicina, fenolatos, para-fenolsulfonatos, para-fenolsulfonatos hidratados, acetilacetatos hidratados, tannatos, dimetilditiocarbamatos, trifluorometanosulfonato, alquilsulfonatos y/o aralquilsulfonatos.

Preferiblemente, en el caso de la sal del catión deseada se trata, además, de compuestos con aniones del grupo de

los mono-organilfosfinatos tales como mono-(alquil C₁₋₁₈)-fosfinatos, mono-(aril C₆₋₁₀)-fosfinatos, mono-(aralquil C₁₋₁₈)-fosfinatos, p. ej. monometilfosfinatos, monoetilfosfinatos, monobutilfosfinatos, monohexilfosfinatos, monofenilfosfinatos, monobencilfosfinatos, etc.

5 Preferiblemente, en el caso de la sal del catión deseado se trata, además de compuestos con aniones del grupo de los mono-organilfosfinatos tales como mono-(alquil C₁₋₁₈)-fosfonatos, mono-(aril C₆₋₁₀)-fosfonatos, mono-(aralquil C₁₋₁₈)-fosfonatos, p. ej. monometilfosfonatos, monoetilfosfonatos, monobutilfosfonatos, monohexilfosfonatos, monofenilfosfonatos, monobencilfosfonatos, etc.

Preferiblemente, en el caso de la sal del catión deseado se trata de sales de bases nitrogenadas protonadas, p. ej. de amoniaco, aminas primarias, secundarias, terciarias y cuaternarias.

10 Preferiblemente, en el caso de la sal del catión deseado se trata de sales de bases nitrogenadas protonadas, p. ej. de melamina, urea, biuret, guanidina, alquilguanidina, arilguanidina, difenilguanidina, biguanida, alantoína, acetoguanamina, benzoguanamina, toliitriazol, benzotriazol, 2-amino-4-metilpirimidina, bencilurea, etilendimelamina, acetilurea, hidantoína, amidoamidina del ácido malónico, dimetilurea, 5,5-difenilhidantoína, N,N'-difenilurea, etilenbis-5-triazona, anhídrido de glicina, tetrametilurea, trietanolamina, productos de condensación de la melamina, p. ej. melem, melam o melon, o bien compuestos más altamente condensados de este tipo.

Preferiblemente, en el caso de los derivados reactivos se trata de ésteres, piroésteres, cloruros, fosfatos, acetatos, fenolatos del ácido diorganilfosfínico y/u otros derivados.

20 De manera particularmente preferida, en el caso de este uso, la composición de agentes ignifugantes contiene 95 a 70% en peso de la sal del ácido diorganilfosfínico de acuerdo con la invención y 5 a 30% en peso de al menos un aditivo.

Preferiblemente, en el caso del uso antes mencionado, el tamaño medio de partículas de la composición de agentes ignifugantes asciende a 0,1 hasta 3.000 µm, preferiblemente a 0,1 hasta 1.000 µm y, en particular, a 1 hasta 100 µm.

Preferiblemente, en el caso del uso antes mencionado, la humedad residual de la composición de agentes ignifugantes asciende a 0,01 hasta 10% en peso, preferiblemente a 0,1 hasta 1% en peso.

25 Preferiblemente, en el caso de este uso, la masa de moldeo polímera ignifugada contiene 1 a 50% en peso de sales del ácido diorganilfosfínico de acuerdo con la invención, 1 a 99% en peso de polímero o mezclas de los mismos y 0,1 a 60% en peso de aditivos.

30 De manera particularmente preferida, en el caso de este uso, la masa de moldeo polímera ignifugada contiene 5 a 30% en peso de sales del ácido diorganilfosfínico de acuerdo con la invención, 5 a 90% en peso de polímero o mezclas de los mismos y 5 a 40% en peso de aditivos.

Grupos de mezcladura adecuados son extrusoras de un husillo, tornillos sinfín de varias zonas o extrusoras de dos tornillos.

35 Preferiblemente, en el caso de este uso, los cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras polímeros ignifugados contienen 1 a 70% en peso de una composición de agentes ignifugantes de acuerdo con la invención o una masa de moldeo polímera ignifugada, 1 a 99% en peso de polímero o mezclas de los mismos, 0,1 a 60% en peso de aditivos y 0,1 a 60% en peso de material de carga o materiales de refuerzo.

40 Preferiblemente, en los procedimientos para la preparación de las masas de moldeo polímeras arriba mencionadas, las temperaturas de tratamiento en el caso de poliestireno ascienden a 170 hasta 200°C, en el caso de polipropileno a 200 hasta 300°C, en el caso de poli(tereftalato de etileno) (PET) a 250 hasta 290°C, en el caso de poli(tereftalato de butileno) (PBT) a 230 hasta 270°C, en el caso de poliamida 6 (PA 6) a 260 hasta 290°C, en el caso de poliamina 6.6 (PA 6.6) a 260 hasta 290°C, en el caso de policarbonato a 280 hasta 320°C.

45 Preferiblemente, en el procedimiento para la producción de cuerpos moldeados polímeros ignifugados se elaboran masas de moldeo polímeras ignifugadas mediante colada por inyección y prensado, colada por inyección para espuma, colada por inyección bajo presión interna de gas, moldeo por soplado, colada de láminas, calandrado, laminación, estratificación, etc. para formar cuerpos moldeados polímeros ignifugados.

50 Las temperaturas de tratamiento en el procedimiento antes mencionado ascienden en el caso de poliestireno a 200 hasta 250°C, en el caso de polipropileno a 200 hasta 300°C, en el caso de poli(tereftalato de etileno) (PET) a 250 hasta 290°C, en el caso de poli(tereftalato de butileno) (PBT) a 230 hasta 270°C, en el caso de poliamida 6 (PA 6) a 260 hasta 290°C, en el caso de poliamida 6.6 (PA 6.6) a 260 hasta 290°C, en el caso de policarbonato a 280 hasta 320°C.

La compatibilidad de un aditivo con un polímero se puede expresar como en qué medida se reduce el peso

molecular medio durante el tratamiento de un polímero por parte del aditivo. Para ello, se compara un indicativo característico del peso molecular medio del polímero no tratado con el indicativo del polímero tratado con el aditivo.

5 Un indicativo adimensional de este tipo es la viscosidad específica (valor SV). Esta se deduce de la determinación de la viscosidad de una disolución del polímero en un disolvente. En este caso, la viscosidad de la disolución del polímero se relaciona con la viscosidad del disolvente puro.

La compatibilidad se expresa con ayuda del índice SV. Según éste, la compatibilidad (índice SV) mejora a saltos, p. ej. con poli(tereftalato de butileno) a partir de un determinado contenido en compuestos parcialmente solubles en agua e ionizables.

10 De acuerdo con la invención, en el caso de poli(tereftalato de butileno) se prefieren índices SV de 750 a 1.400, siendo particularmente preferidos 850 a 1.250. El índice SV puede determinarse a partir de una masa de moldeo polímera de acuerdo con la invención o de un cuerpo moldeado polímero.

Para valorar la compatibilidad, también se puede recurrir al índice de fluidez (Melt Flow Index, MFI, MVR). Un fuerte incremento del valor MVR apunta a una degradación del polímero.

15 En el caso de masas de moldeo polímeras ignifugadas y reforzadas con fibras de vidrio de acuerdo con la invención a base de poliamida 6.6, el valor asciende a 2 hasta 200 cm³/min (275°C, 5 kg).

20 Se prefieren compuestos parcialmente solubles en agua e ionizables con aniones inorgánicos tales como, p. ej., fluoruros, cloruros, bromuros, yoduros; hipohalogenitos, halogenitos, halogenatos, p. ej., yodato; perhalogenatos p. ej., perclorato; óxidos, hidróxidos, peróxidos, superóxidos; sulfatos, hidrógeno-sulfatos, sulfatos hidratados, sulfitos, peroxosulfatos; nitruros, fosfuros; nitrato, nitratos hidratados, nitritos, fosfatos, peroxofosfatos, fosfitos, hipofosfitos, pirofosfatos; carbonatos, hidrógeno-carbonatos, hidróxido-carbonatos, carbonatos hidratados, silicatos, hexafluorosilicatos, hexafluorosilicatos hidratados, estannatos; boratos, poliboratos, peroxoboratos; tiocianatos, cianatos, cianuros; cromatos, cromitos, molibdatos, permanganato.

25 Se prefieren también compuestos parcialmente solubles en agua e ionizables con aniones orgánicos del grupo de los ácidos mono-, di-, oligo-, poli-carboxílicos, p. ej. formiatos, acetatos, acetatos hidratados, trifluoroacetatos hidratados, propionatos, butiratos, valeratos, caprilatos, oleatos, estearatos, oxalatos, tartratos, citratos, citratos de carácter básico, citratos hidratados, benzoatos, salicilatos, lactato, lactatos hidratados, ácido acrílico, ácido maleico, ácido succínico, de aminoácidos (glicina), de funciones hidroxilo de carácter ácido (fenolatos, etc.), para-fenolsulfonatos, para-sulfonatos hidratados, acetilacetatos hidratados, tannatos, dimetilditiocarbamatos, trifluorometansulfonatos, alquilsulfonatos, aralquilsulfonatos.

30 Se prefieren también compuestos parcialmente solubles en agua e ionizables con aniones del grupo de los mono-organilfosfinatos tales como mono-(alquil C₁₋₁₈)-fosfinatos, mono-(aril C₆₋₁₀)-fosfinatos, mono-(aralquil C₁₋₁₈)-fosfinatos, p. ej. monometilfosfinatos, monoetilfosfinatos, monobutilfosfinatos, monohexilfosfinatos, monofenilfosfinatos, monobencilfosfinatos, etc.

35 Se prefieren también compuestos parcialmente solubles en agua e ionizables con aniones del grupo de los mono-organilfosfonatos tales como mono-(alquil C₁₋₁₈)-fosfonatos, mono-(aril C₆₋₁₀)-fosfonatos, mono-(aralquil C₁₋₁₈)-fosfonatos, p. ej. monometilfosfonatos, monoetilfosfonatos, monobutilfosfonatos, monohexilfosfonatos, monofenilfosfonatos, monobencilfosfonatos, etc.

Además, también pueden emplearse de acuerdo con la invención mezclas arbitrarias.

40 Se prefieren también compuestos parcialmente solubles en agua e ionizables con cationes de metales alcalinos así como con cationes de bases nitrogenadas protonadas, p. ej. de amoníaco, aminas primarias, secundarias, terciarias y cuaternarias.

45 Se prefieren también compuestos parcialmente solubles en agua e ionizables con cationes de bases nitrogenadas protonadas, p. ej. de melamina, urea, biuret, guanidina, alquilguanidina, arilguanidina, difenilguanidina, biguanida, alantoína, acetoguanamina, benzoguanamina, toliltriazol, benzotriazol, 2-amino-4-metilpirimidina, bencilurea, etilendimelamina, acetilurea, hidantoína, amidoamidina del ácido malónico, dimetilurea, 5,5-difenilhidantoína, N,N'-difenilurea, etilen-bis-5-triazona, anhídrido de glicina, tetrametilurea, trietanolamina, productos de condensación de la melamina, p. ej. melem, melam o melon, o bien compuestos más altamente condensados de este tipo.

50 Se prefieren compuestos parcialmente solubles en agua e ionizables con cationes de los metales alcalinotérreos; con cationes de los elementos del tercer grupo principal; con cationes de los elementos de los grupos secundarios. Elementos de los grupos secundarios particularmente preferidos son en este caso titanio, hierro, zinc.

El contenido en compuestos parcialmente ionizables resulta de la preparación de la sal del ácido diorganilfosfínico.

Fuentes pueden ser, p. ej., el disolvente y/o los compuestos de partida.

El contenido en compuestos parcialmente ionizables se ha de considerar en este caso de manera diferenciada. Primeramente, es importante el contenido total presente en el diorganilfosfinato de metal (contenido global). Se prefieren contenidos globales de 8.200 a 100 ppm, de manera particularmente preferida de 7.000 a 200.

5 Se ha encontrado ahora, sorprendentemente, que sólo una parte de los compuestos ionizables se puede separar mediante extracción acuosa a partir de la sal del ácido diorganilfosfínico (porción soluble en agua de compuestos ionizables). El resto remanente, es decir, la diferencia entre el contenido global de compuestos parcialmente ionizables y la porción soluble en agua de compuestos ionizables no se puede extraer de la sal del ácido diorganilfosfínico, tampoco mediante separación por lavado repetida. Dado que en el caso de las presentes sales del
10 ácido diorganilfosfínico se trata de compuestos de coordinación polímeros, pueden estar ligados aniones en forma de fosfinatos de metales, hidroxofosfinatos de metales o bien hidroxosales de metales.

Se prefieren contenidos en compuestos solubles en agua e ionizables de 3.200 a 10 y, de manera particularmente preferida, de 2.000 a 40 ppm.

15 Un tamaño de partículas por encima del intervalo preferido dificulta la distribución uniforme de las sales del ácido diorganilfosfínico de acuerdo con la invención, un tamaño de partículas por debajo del intervalo preferido dificulta la incorporación debido a una formación incrementada de polvo y a un riesgo de explosión.

Humedades residuales por encima de los intervalos preferidos de acuerdo con la invención determinan una degradación reforzada del polímero.

20 El trisdietilfosfinato de aluminio de acuerdo con la invención recorre a 160 hasta 200, preferiblemente a 175 hasta 185°C una transformación reversible de los cristales (datos en polvo por rayos X). Una transformación de este tipo puede ser ventajosa en el caso del tratamiento con materiales sintéticos.

25 Las sales del ácido diorganilfosfínico de acuerdo con la invención tienen un contenido preferido en grupos extremos en los iniciadores de 0,0001 a 10% en moles, de manera particularmente preferida de 0,001 a 1% en moles. Grupos extremos de los iniciadores pueden permanecer unidos, en el caso de la rotura de la cadena en los radicales a la última molécula de la cadena de los radicales, y en el caso de la adición de la olefina, al hipofosfito.

Las sales del ácido diorganilfosfínico de acuerdo con la invención tienen valores de color L preferidos de 85 a 99,9, de manera particularmente preferida de 90 a 98.

30 Sales del ácido diorganilfosfínico con valores L por debajo del intervalo de acuerdo con la invención requieren una incorporación más elevada de pigmento blanco. Ésta empeora las propiedades de estabilidad mecánicas del cuerpo moldeado polímero (p. ej. módulo E).

Las sales del ácido diorganilfosfínico de acuerdo con la invención tienen valores de color a preferidos de -4 a +9, de manera particularmente preferida de -2 a +6.

Las sales del ácido diorganilfosfínico de acuerdo con la invención tienen valores de color b preferidos de -2 a +6, de manera particularmente preferida de -1 a +3.

35 Presentan una humedad residual preferida de 1 a 0,1% en peso, un tamaño de partículas de 10 a 100 µm y una densidad aparente de 200 a 700 g/l.

Los valores de color se indican en el sistema según Hunter (sistema CIE-LAB, Commission Internationale d'Eclairage).

40 Sales del ácido diorganilfosfínico con valores a o bien b por fuera del intervalo de acuerdo con la invención requieren una incorporación mayor de pigmento blanco. Ésta empeora las propiedades de estabilidad mecánicas del cuerpo moldeado polímero (p. ej. módulo E).

45 Las sales del ácido diorganilfosfínico de acuerdo con la invención muestran una compatibilidad mejorada en el caso de una pluralidad de polímeros que se emplean en masas de moldeo polímeras ignifugadas de acuerdo con la invención o bien en cuerpos moldeados polímeros ignifugados de acuerdo con la invención, p. ej. en el caso de poliolefinas, poliestirenos y copolímeros de poliestireno, poliácridatos y polimetacrilatos, polímeros de vinilo y de alilo, homopolímeros y copolímeros de alcoholes insaturados, poliácetales, poli(sulfuros de fenileno), poliamidas y copoliamidas, poliésteres, policarbonatos.

50 De acuerdo con la invención, la sal del ácido diorganilfosfínico se prepara haciendo reaccionar el ácido diorganilfosfínico con un metal elemental, o una sal de metales durante 0,01 a 1 horas a 0 hasta 300°C. Sales de metales preferidas son en este caso óxidos de metales, óxidos-hidróxidos de metales mixtos, hidróxidos, etc.

En otra forma de realización de acuerdo con la invención, se prepara la sal del ácido diorganilfosfínico haciendo reaccionar el ácido diorganilfosfínico con una base libre durante 0,01 a 1 horas a 0 hasta 300°C.

5 En otra forma de realización, la sal del ácido diorganilfosfínico de acuerdo con la invención se prepara haciendo reaccionar el ácido diorganilfosfínico en forma de una sal de un metal alcalino con una sal del catión deseado durante 0,01 a 1 horas a 0 hasta 300°C.

Sales preferidas que proporcionan los cationes deseados son en este caso acetatos, hidroxacetatos, cloruros, hidroxocloruros, nitratos, sulfatos, hidroxosulfatos. De manera preferida, su concentración en la disolución acuosa es de 5 a 95% (sólido anhidro), de manera particularmente preferida de 20 a 50% en peso.

10 De acuerdo con la invención las sales del ácido diorganilfosfínico de metales alcalinos se prefieren en forma anhidra, hidratada o disuelta.

Las sales del ácido diorganilfosfínico de metales alcalinos de acuerdo con la invención tienen en agua y/o en los disolventes orgánicos habituales una solubilidad preferida entre 1 y 70% en peso (sólido anhidro).

Las sales del ácido diorganilfosfínico de acuerdo con la invención del catión deseado tienen en agua y/o en los disolventes orgánicos habituales una solubilidad preferida entre 0,001 y 10% en peso (sólido anhidro).

15 En otra forma de realización, las sales del ácido diorganilfosfínico de acuerdo con la invención se preparan haciendo reaccionar el ácido diorganilfosfínico en forma de un derivado reactivo con un derivado del catión deseado durante 0,01 a 1 horas a 0 hasta 300°C. Derivados del ácido diorganilfosfínico preferidos son ésteres, piroésteres, cloruros, fosfatos, acetatos, fenolatos, etc. del ácido diorganilfosfínico.

20 Opcionalmente, las reacciones pueden tener lugar en un sistema disolvente. Se prefieren disolventes orgánicos e inorgánicos.

La invención se refiere también a la aplicación de las sales del ácido diorganilfosfínico de acuerdo con la invención en composiciones de agentes ignifugantes. Para ello, se emplean preferiblemente junto con otros aditivos.

Preferiblemente, la composición de agentes ignifugantes de acuerdo con la invención contiene:

- 1) 30 a 99,9% en peso de una sal del ácido diorganilfosfínico de acuerdo con la invención
- 25 2) 0,1 a 50% de al menos un aditivo.

De manera particularmente preferida, la composición de agentes ignifugantes de acuerdo con la invención contiene 95 a 70% en peso de una sal del ácido diorganilfosfínico de acuerdo con la invención y 5 a 30% de al menos un aditivo.

30 Aditivos adicionales preferidos en composiciones de agentes ignifugantes son, p. ej., sinérgidas tal como se describen en los documentos DE-A-2827867, DE-A-19933901, DE-A-19614424, DE-A-19734437.

35 De acuerdo con la invención, en calidad de sinérgidas se prefieren fosfato de melamina (p. ej. Melapur[®] MP de la razón social Ciba-DSM Melapur), fosfato de dimelamina, trifosfato de pentamelamina, difosfato de trimelamina, trifosfato de tetraquismelamina, pentafofosfato de hexaquismelamina, difosfato de melamina, tetrafosfato de melamina, pirofosfato de melamina, polifosfatos de melamina, polifosfatos de melam, polifosfatos de melem y/o polifosfatos de melon, o mezclas de los mismos. Particularmente preferidos son polifosfatos de melamina.

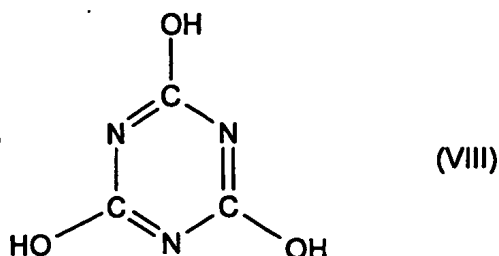
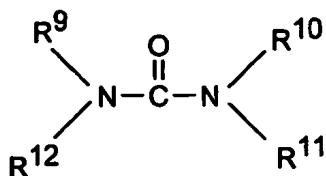
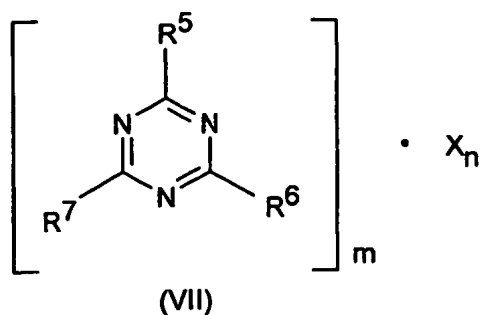
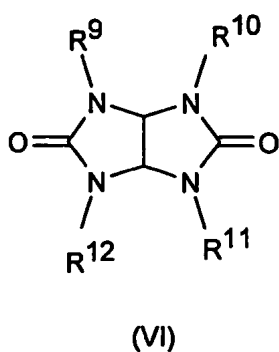
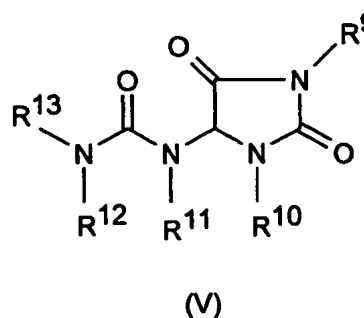
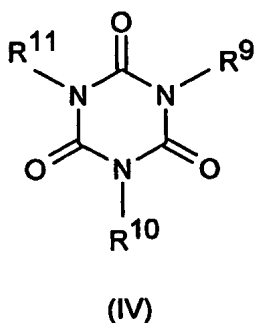
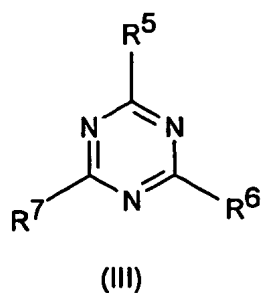
En otra forma de realización, se prefieren productos de condensación de la melamina (p. ej., melam, melem y/o melon (documento WO 96/16948)) o productos de reacción de la melamina con ácido fosfórico o bien productos de reacción de productos de condensación de la melamina con ácido fosfórico, así como mezclas de los productos mencionados.

40 Por los productos de reacción con ácido fosfórico se entienden compuestos que resultan por reacción de melamina o de los compuestos de melamina condensados tales como melam, melem o melon, etc. con ácido fosfórico (documentos WO-98/39306, WO-98/45364, WO-98/08898).

45 De acuerdo con la invención, se prefieren como sinérgidas, además, ésteres oligómeros del isocianurato de tris(hidroxietilo) con ácidos policarboxílicos aromáticos, benzoguanamina, isocianurato de tris(hidroxietilo), alantoína, glicourilo, melamina, cianurato de melamina, diciandiamida y/o guanidina.

De acuerdo con la invención, en calidad de sinérgidas se prefieren, además, fosfatos con contenido en nitrógeno de las fórmulas $(\text{NH}_4)_y\text{H}_{3-y}\text{PO}_4$ o $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_z$, con y igual a 1 a 3 y z igual a 1 a 10.000.

De acuerdo con la invención, en calidad de sinérgidas se prefieren compuestos nitrogenados, p. ej. los de las fórmulas (III) a (VIII) o mezclas de los mismos



5 en donde significan

R^5 a R^7 hidrógeno, alquilo C_1-C_8 , cicloalquilo o alquilocicloalquilo C_5-C_{16} , posiblemente sustituido con una función hidroxilo o una función hidroxialquilo C_1-C_4 , alquenilo C_2-C_8 , alcoxi, acilo, aciloxi C_1-C_8 , arilo o arilalquilo C_6-C_{12} , $-OR^8$ y $-N(R^8)R^9$, así como N-alicíclico o N-aromático,

10 R^8 hidrógeno, alquilo C_1-C_8 , cicloalquilo o alquilocicloalquilo C_5-C_{16} , posiblemente sustituido con una función hidroxilo o una función hidroxialquilo C_1-C_4 , alquenilo C_2-C_8 , alcoxi, acilo, aciloxi C_1-C_8 , arilo o aralquilo C_6-C_{12} ,

R^9 a R^{13} los mismos grupos que R^8 , así como $-OR^8$,

m y n, independientemente uno de otro, 1, 2, 3 ó 4,

X ácidos que pueden formar aductos con compuestos de triazina (III).

15 Otros aditivos preferidos en composiciones de agentes ignifugantes son, de acuerdo con el documento EP-A-1024167, compuestos oxigenados del silicio, compuestos de magnesio, carbonatos de metales del segundo grupo principal del Sistema Periódico, fósforo rojo, compuestos de zinc o aluminio.

Otros aditivos preferidos en composiciones de agentes ignifugantes son óxidos, hidróxidos, carbonatos, silicatos,

boratos, estannatos, óxido-hidróxidos mixtos, óxido-hidróxidos-carbonatos, hidróxido-silicatos o hidróxido-boratos o mezclas de estas sustancias.

- 5 Otros aditivos preferidos en composiciones de agentes ignifugantes son, p. ej., óxido de magnesio, hidróxido de magnesio, hidrotalcitas, dihidrotalcita, carbonatos de magnesio o carbonatos de magnesio-calcio; hidróxido de calcio, óxido de calcio, hidrocalumita; óxido de zinc, hidróxido de zinc, óxido de estaño hidrato, carbonato, estannato, hidroxiestannato de zinc, silicato, fosfato, borato, molibdatos o sulfuros de zinc de carácter básico; óxido de estaño.

Otros aditivos preferidos en composiciones de agentes ignifugantes se describen en el documento DE-A-19920276, p. ej. del grupo de las carbodiimidias y/o (poli)isocianatos; además carbonilbiscaprolactama o polímeros de estireno-acrilo.

- 10 Otros aditivos preferidos en composiciones de agentes ignifugantes proceden del grupo de los fenoles impedidos estéricamente, aminas impedidas estéricamente y estabilizadores de la luz, fosfonitos, antioxidantes y agentes de separación.

- 15 Preferiblemente, la sal del ácido diorganilfosfínico de acuerdo con la invención se emplea en una forma confeccionada (revestida, reducida a polvo, granulada en masa fundida y/o granulada por goteo, compactada, granulada por rociado, dispersada, en forma de pasta, entre otros) en formulaciones de agentes ignifugantes.

El tamaño medio de partículas de las composiciones de agentes ignifugantes de acuerdo con la invención asciende a 0,1 hasta 3.000 μm .

- 20 Un tamaño de partículas por encima del intervalo preferido dificulta la distribución uniforme de la sal del ácido diorganilfosfínico de acuerdo con la invención, un tamaño de partícula por debajo del intervalo preferido dificulta la incorporación debido a una formación incrementada de polvo y al riesgo de explosión.

La densidad aparente de la composición de agentes ignifugantes de acuerdo con la invención asciende a 80 hasta 1.500 g/l, de manera particularmente preferida a 200 hasta 1.000 g/l; en otra forma de realización, a 80 hasta 800 g/l, de manera particularmente preferida a 200 hasta 700 g/l, y en otra forma de realización, a 200 hasta 1.500 g/l, preferiblemente a 300 hasta 1.000 g/l.

- 25 En particular, la invención se refiere a la aplicación de las sales del ácido diorganilfosfínico de acuerdo con la invención y/o de las composiciones de agentes ignifugantes en masas de moldeo polímeras ignifugadas que contienen polímero. Polímeros preferidos de acuerdo con la invención son polímeros termoplásticos tales como poliésteres, poliestireno o poliamida y/o polímeros duroplásticos.

Preferiblemente, la masa de moldeo polímera ignifugada contiene

- 30 1 a 50% en peso de sales del ácido diorganilfosfínico de acuerdo con la invención
1 a 99% en peso de polímero o mezclas de los mismos
0 a 60% en peso de aditivos.

De manera particularmente preferida, la masa de moldeo polímera ignifugada contiene

- 35 5 a 30% en peso de sales del ácido diorganilfosfínico de acuerdo con la invención
5 a 90% en peso de polímero o mezclas de los mismos
5 a 40% en peso de aditivos
5 a 40% en peso de material de carga o materiales de refuerzo.

Preferiblemente, la masa de moldeo polímera ignifugada contiene

- 40 1 a 50% en peso de una composición de agentes ignifugantes de acuerdo con la invención
1 a 99% en peso de polímero o mezclas de los mismos
0 a 60% en peso de aditivos.

De manera particularmente preferida, la masa de moldeo polímera ignifugada contiene

- 5 a 30% en peso de una composición de agentes ignifugantes de acuerdo con la invención
5 a 90% en peso de polímero o mezclas de los mismos

5 a 40% en peso de aditivos

5 a 40% en peso de material de carga o materiales de refuerzo.

5 Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata de polímeros de mono- y di-olefinas, por ejemplo polipropileno, poliisobutileno, polibuteno-1, poli-4-metilpenteno-1, poliisopreno o polibutadieno, así como polímeros de cicloolefinas, además polietileno (que puede estar eventualmente reticulado), así como mezclas de los mismos.

10 Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata de copolímeros de mono- y di-olefinas entre sí o con otros monómeros de vinilo tales como, p. ej., copolímeros de etileno-propileno, además mezclas de este tipo de copolímeros entre sí, p. ej. copolímeros de polipropileno/etileno-propileno, copolímeros de LDPE/etileno-acetato de vinilo, copolímeros de LDPE/etileno-ácido acrílico, copolímeros de LLDPE/etileno-acetato de vinilo, copolímeros de LLDPE/etileno-ácido acrílico y copolímeros de polialquileno/monóxido de carbono constituidos de forma alternante o estadística, y sus mezclas con otros polímeros tales como, p. ej., poliamidas.

Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata de resinas hidrocarbonadas (p. ej., C₅-C₉), incluidas modificaciones hidratadas de las mismas (p. ej., resinas de pegajosidad) y mezclas de polialquilenos y almidón.

Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata de poliestireno, poli-(p-metilestireno), poli-(alfa-metilestireno).

15 Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata de copolímeros de estireno o de alfa-metilestireno con dienos o derivados de acrílo tales como, p. ej., estireno-butadieno, estireno-acrilonitrilo, estireno-metacrilato de alquilo, estireno-butadieno-acrilato y metacrilato de alquilo, estireno-anhídrido del ácido maleico, estireno-acrilonitrilo-acrilato de metilo; mezclas de una tenacidad al impacto mayor a base de copolímeros de estireno y otro polímero tales como, p. ej., un poliácrilato, un polímero de dieno o un terpolímero de etileno-propileno-dieno; así como copolímeros de
20 bloques del estireno tales como, p. ej., estireno-butadieno-estireno, estireno-isopreno-estireno, estireno-etileno/butileno-estireno o estireno-etileno/propileno-estireno.

Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata de copolímeros de injerto de estireno o alfa-metilestireno tales como, p. ej., estireno sobre polibutadieno así como sus mezclas tal como se conocen, p. ej., como los denominados polímeros ABS, MBS, ASA o AES.

25 Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata de polímeros con contenido en halógeno tales como, p. ej., policloropreno, caucho de cloro, copolímero clorado y bromado a base de isobutileno-isopreno (caucho de halobutilo), polietileno clorado o clorosulfonado, copolímeros de etileno y etileno clorados, homopolímeros y copolímeros de epíclorhidrina, en particular polímeros a base de compuestos vinílicos con contenido en halógeno
30 tales como, p. ej., poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno), poli(fluoruro de vinilo), poli(fluoruro de vinilideno); así como sus copolímeros tales como cloruro de vinilo-cloruro de vinilideno, cloruro de vinilo-acetato de vinilo o cloruro de vinilideno-acetato de vinilo.

Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata de polímeros que se derivan de ácidos alfa-,beta-insaturados y sus derivados, y copolímeros de los monómeros mencionados entre sí o con otros monómeros insaturados.

35 Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata de polímeros que se derivan de alcoholes insaturados y aminas o bien de sus derivados de acilo o acetales tales como poli(alcohol vinílico), poli(acetato, estearato, benzoato, maleato de vinilo), polivinilbutiral, poli(ftalato de alilo), polialilimelamina; así como sus copolímeros con olefinas.

Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata de homopolímeros y copolímeros de éteres cíclicos tales como polialquilenglicoles, poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno) o sus copolímeros con bisglicidiléteres.

40 Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata de poliacetales tales como polioximetileno, así como de aquellos polioximetilenos que contienen comonómeros tales como, p. ej., óxido de etileno; poliacetales que están modificados con poliuretano termoplásticos, acrilatos o MBS.

Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata de poli(óxidos y sulfuros de fenileno) y sus mezclas con polímeros de estireno o poliamidas.

45 Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata de poliuretanos que se derivan de poliéteres, poliésteres y polibutadienos con grupos hidroxilo en posición terminal, por una parte, y poliisocianatos alifáticos o aromáticos, por otra parte, así como sus productos precursores.

50 Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata de poliamidas y copoliamidas que se derivan de diaminas y ácidos dicarboxílicos y/o de ácidos aminocarboxílicos o de las correspondientes lactamas tales como poliamida 2,12, poliamida 4, poliamida 4,6, poliamida 6, poliamida 6,6, poliamida 6,9, poliamida 6,10, poliamida 6,12, poliamida 6,66, poliamida 7, poliamida 7,7, poliamida 8, poliamida 8,8, poliamida 9, poliamida 9,9, poliamida 10, poliamida 10,9, poliamida 10,10, poliamida 11, poliamida 12, poliamidas aromáticas partiendo de m-xileno, diamina y ácido adípico;

- poliamidas preparadas a partir de hexametildiamina y ácido isoftálico y/o tereftálico (polihexametilenisofalamida, polihexametilentereftalamida) y, eventualmente, un elastómero como modificador, p. ej. poli-2,4,4-trimetilhexameten-tereftalamida o poli-m-fenilenisofalamida. Copolímeros de bloques de las poliamidas precedentemente mencionadas con poliolefinas, copolímeros de olefina, ionómeros o elastómeros químicamente ligados o injertados; o con poliéteres tales como, p. ej., con polietilenglicol, polipropilenglicol o politetrametilenglicol. Además, poliamidas o copoliamidas modificadas con EPDM o ABS; así como poliamidas condensadas durante el tratamiento ("sistemas de poliamida RIM").
- 5
- Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata de poliureas, poliimidazoles, poliamidoimidazoles, poliéter-imidas, poliéster-imidas, polihidantoínas y polibencimidazoles.
- 10
- Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata de poliésteres que se derivan de ácidos dicarboxílicos y dialcoholes y/o de ácidos hidroxycarboxílicos o de las correspondientes lactonas tales como poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), poli(tereftalato de 1,4-dimetilciclohexano), polihidroxibenzoatos, así como poliéter-ésteres de bloques que se derivan de poliéteres con grupos extremos hidroxilo; además con policarbonatos o poliésteres modificados con MBS.
- 15
- Polímeros adecuados son también policarbonatos y poliéster-carbonatos, polisulfonas, poliéter-sulfonas y poliéter-cetonas. Polímeros reticulados que se derivan de aldehídos, por una parte, y fenoles, urea o melanina, por otra parte, tales como resinas de fenol-formaldehído, de urea-formaldehído y de melamina-formaldehído. Resinas alquídicas secantes y no secantes.
- 20
- Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata de resinas de poliésteres insaturadas que se derivan de copoliésteres de ácidos dicarboxílicos saturados e insaturados con alcoholes polivalentes, así como compuestos vinílicos como agentes reticulantes, al igual que sus modificaciones halogenadas y difícilmente combustibles.
- Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata de polímeros se trata de resinas acrílicas reticulables que se derivan de ésteres del ácido acrílico sustituidos tales como, p. ej., de epoxiacrilatos, acrilatos de uretano o acrilatos de poliéster.
- 25
- Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata de resinas alquídicas, resinas de poliéster y resinas de acrilato que están reticuladas con resinas de melamina, resinas de urea, isocianatos, isocianuratos, poliisocianatos o resinas epoxídicas.
- 30
- Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata de resinas epoxídicas reticuladas que se derivan de compuestos de glicidilo alifáticos, cicloalifáticos, heterocíclicos o aromáticos, p. ej. productos de bisfenol-A-diglicidiléteres, bisfenol-F-diglicidiléteres que están reticulados por medio de endurecedores habituales tales como, p. ej., anhídridos o aminas con o sin aceleradores.
- 35
- Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata de mezclas (polimezclas) de los polímeros antes mencionados tales como, p. ej., PP/EPDM, poliamida/EPDM o ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/acrilatos, POM/PUR termoplástica, PC/PUR termoplástica, POM/acrilato, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6.6 y copolímeros, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO, PBT/PC/ABS o PBT/PET/PC.
- Materiales de refuerzo preferidos para masas de moldeo polímeras ignifugadas y cuerpos moldeados polímeros ignifugados son fibras, velos, esterillas, tejidos, mechas, cintas, mangueras, cordones trenzados, cuerpos macizos, cuerpos moldeados y cuerpos huecos.
- 40
- Materiales de refuerzo preferidos para masas de moldeo polímeras ignifugadas y cuerpos moldeados polímeros ignifugados son materiales inorgánicos tales como vidrio de cuarzo, carbono, minerales, metal (acero, aluminio, magnesio, molibdeno, wolframio), material cerámico (óxidos de metales).
- Materiales preferidos para materiales de refuerzo para masas de moldeo polímeras ignifugadas y cuerpos moldeados polímeros ignifugados son policondensados tales como, p. ej., poliamida-6, poliamida-6.6, poliamida-11, poliamidas aromáticas, poli-p-fenilentereftalamida, poli(tereftalato de etilenglicol), poli(tereftalato de 1,4-dimetilciclohexano), policarbonato, elastómeros de poliuretano.
- 45
- Materiales de refuerzo preferidos para masas de moldeo polímeras ignifugadas y cuerpos moldeados polímeros ignifugados son polímeros tales como, p. ej., polietileno, polipropileno, homopolímero de poliacrilonitrilo, polímeros mixtos de poliacrilonitrilo, modacriló, poli(cloruro de vinilo), atáctico, poli(cloruro de vinilo) sindiotáctico, poli(alcohol vinílico), politetrafluoroetileno, poliestireno.
- 50
- Materiales de refuerzo preferidos para masas de moldeo polímeras ignifugadas y cuerpos moldeados polímeros

ignifugados son fibras naturales y semisintéticas.

La adición de fibras de vidrio a poliamidas dentro de los intervalos de concentraciones de acuerdo con la invención conduce a un aumento significativo de la resistencia mecánica, rigidez, temperatura de reblandecimiento, resistencia a la abrasión y estabilidad de forma.

5 Un procedimiento de acuerdo con la invención para producir masas de moldeo polímeras ignifugadas consiste en mezclar en una mezcladora las composiciones de agentes ignifugantes y/o sales del ácido diorganilfosfínico con el granulado polímero y, eventualmente, aditivos, y homogeneizarla en un grupo de mezcladura de acuerdo con la invención bajo condiciones de acuerdo con la invención en la masa fundida del polímero. El cordón de masa de moldeo homogeneizado se retira, se enfría en el baño de agua y, a continuación, se granula.

10 En otra forma de realización, las composiciones de agentes ignifugantes y/o sales del ácido diorganilfosfínico y/o los aditivos se aportan dosificadamente a una extrusora a través de una entrada lateral a la corriente del polímero y se homogeneizan.

15 Grupos de mezcladura adecuados son extrusoras de un husillo o bien extrusoras de un tornillo sinfín, extrusoras de tornillos sinfín de varias zonas con tornillos sinfín de tres zonas y/o tornillos de compresión cortos; co-amasadoras y/o amasadoras de laboratorio así como extrusoras de doble tornillo sinfín.

La masa de moldeo polímera ignifugada se presenta preferiblemente en forma de granulado (mezcla).

El granulado tiene preferiblemente un diámetro de 0,5 a 15 mm, de manera particularmente preferida de 2 a 3 mm y, preferiblemente, una longitud de 0,5 a 15 mm, de manera particularmente preferida de 2 a 5 mm.

20 Las masas de moldeo polímeras ignifugadas de acuerdo con la invención tienen una humedad residual de 0,01 a 10% en peso, preferiblemente de 0,1 a 1% en peso. Humedades residuales por encima de los intervalos preferidos de acuerdo con la invención determinan una degradación reforzada del polímero.

De acuerdo con la invención, en el caso de masas de moldeo de poli(tereftalato de butileno) se prefieren índices SV de 750 a 1.400 y se prefieren particularmente de 1.000 a 1.200.

25 Para valorar la compatibilidad, también se puede recurrir al índice de fluidez (Melt Flow Index, MFI, MVR). Un fuerte incremento del valor MVR apunta a una degradación del polímero.

En el caso de masas de moldeo polímeras ignifugadas reforzadas con fibras de vidrio de acuerdo con la invención a base de poliamida 6.6, el valor asciende a 2 hasta 200 cm³/min (275°C, 5 kg).

30 La invención se refiere, finalmente, también a cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras polímeros que contienen las sales del ácido diorganilfosfínico de acuerdo con la invención y/o las composiciones de agentes ignifugantes de acuerdo con la invención y/o las masas de moldeo polímeras ignifugadas de acuerdo con la invención.

De acuerdo con la invención, se prefiere la aplicación de las sales del ácido diorganilfosfínico de acuerdo con la invención, de las composiciones de agentes ignifugantes de acuerdo con la invención y de las masas de moldeo polímeras ignifugadas de acuerdo con la invención en cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras polímeros ignifugados.

35 Las masas de moldeo polímeras ignifugadas de acuerdo con la invención se adecuan para la producción de fibras, láminas y cuerpos moldeados, en particular para aplicaciones en el sector eléctrico y electrónico. Preferida de acuerdo con la invención es la aplicación de los cuerpos moldeados polímeros ignifugados de acuerdo con la invención como piezas de lámparas tales como casquillos y portalámparas, enchufes y regletas de enchufes, cuerpos de bobina, carcasas para condensadores o contactores-disyuntores así como interruptores de seguridad, carcasas para relés y reflectores.

40 En el caso del polímero de los cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras polímeros se trata preferiblemente de un polímero termoplástico o duroplástico.

De manera particularmente preferida, los cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras, polímeros contienen

5 a 30% en peso de sales del ácido diorganilfosfínico de acuerdo con la invención

45 5 a 90% en peso de polímero o mezclas de los mismos

5 a 40% en peso de aditivos

5 a 40% en peso de material de carga o materiales de refuerzo.

De manera particularmente preferida, los cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras, polímeros contienen

1 a 70% en peso de composiciones de agentes ignifugantes de acuerdo con la invención, o masas de moldeo de material sintético ignifugadas

1 a 99% en peso de polímero o mezclas de los mismos

5 0,1 a 60% en peso de aditivos

0,1 a 60% en peso de material de carga o materiales de refuerzo.

Sorprendentemente, se encontró que las propiedades mecánicas de cuerpos moldeados polímeros que se basan en las sales del ácido diorganilfosfínico de acuerdo con la invención, agentes ignifugantes o masas de moldeo ignifugadas, son considerablemente mejores que las del estado conocido de la técnica.

10 Preferiblemente, el módulo E de cuerpos moldeados polímeros que se basan en las sales del ácido diorganilfosfínico de acuerdo con la invención, agentes ignifugantes o masas de moldeo ignifugadas y poli(tereftalato de butileno) o poliamida 6.6 o poliamida 6, asciende a 10.000 hasta 12.000 N/mm².

15 Un procedimiento preferido para la producción de cuerpos moldeados polímeros ignifugados es la colada por inyección y el prensado, la colada por inyección para espuma, colada por inyección con presión interna de gas, moldeo por soplado, colada de láminas, calandrado, laminación, revestimiento, hilatura, etc.

Aditivos preferidos para masas de moldeo polímeras ignifugadas y cuerpos moldeados polímeros ignifugados son antioxidantes, absorbedores de UV, agentes fotoprotectores, agentes deslizantes, colorantes, antiestáticos, agentes nucleantes, compuestos orgánicos tales como ácidos mono- o poli-carboxílicos así como sus sales, compuestos polímeros, materiales de carga.

20 De acuerdo con la invención es un revestimiento ignifugante que contiene al menos

1 a 50% en peso de una composición de agentes ignifugantes de acuerdo con la invención

0 a 60% de polifosfato de amonio.

Parte experimental

Determinación de la granulometría con el granulómetro Microtrac

25 El tamaño de partículas en dispersión acuosa se determina con ayuda de un granulómetro Microtrac ASVR/FRA de la razón social Leeds u. Northrup. Se mide la reflexión o bien difracción de un rayo láser al atravesar la dispersión. Para ello, se bombean 400 ml de etanol a través de la celda de medición por láser. Automáticamente, se aporta dosificadamente la muestra de cuerpo sólido (p. ej. 70 mg) y, después de 10 min, se determina la distribución del tamaño de partículas. La unidad de valoración del aparato calcula el valor d50 y el valor d90.

30 Determinación del contenido total en sulfato

Una muestra de la sal del ácido diorganilfosfínico de acuerdo con la invención se disuelve en un disolvente (preferiblemente agua, lejía de sosa o ácido clorhídrico) y el sulfato se cuantifica según los procedimientos habituales (se prefiere la cromatografía de iones).

Determinación del contenido en sulfato soluble

35 90 g de una disolución de isopropanol al 2% se pesan en un vaso de precipitación de 250 ml y se calientan en un baño regulado en temperatura a 90°C y se agitan con un disco disolventador a 900 rpm. Luego se añaden 10 g de sal del ácido diorganilfosfínico. La suspensión se agita durante 5 min a 900 rpm y a 90°C. El sólido se filtra con succión con un embudo Buchner (filtro: banda negra, diámetro de 9 cm), y la torta de filtración se lava a continuación con 20 g de agua desmineralizada (DM) a aprox. 90°C. El filtrado se completa con agua DM hasta 100 g. La disolución se analiza mediante cromatografía de iones en cuanto al contenido en sulfato. El contenido en sulfato soluble se calcula como sigue: contenido en sulfato (muestra) [mg/kg] = contenido en sulfato (en el filtrado) [mg/kg] * volumen final [mg] / cantidad pesada de sal del ácido diorganilfosfínico [mg].

45 En lugar de ácido dicloroacético se puede emplear para poli(tereftalato de etileno) y poli(tereftalato de butileno) también una mezcla de fenol y 1,2-diclorobenceno (1:1, p/p) o m-cresol. Para la poliamida pueden utilizarse ácido sulfúrico, ácido fórmico o m-cresol.

Preparación, tratamiento y examen de mezclas ignifugantes y cuerpos moldeados de material sintético

Los componentes ignífugantes se mezclan con el granulado polímero y, eventualmente, aditivos y se incorporan en una extrusora de doble tornillo sinfin (tipo Leistritz LSM 30/34) a temperaturas de 230 hasta 280°C (PBT reforzado con fibras de vidrio) o bien de 260 a 280°C (PA 66 reforzada con fibras de vidrio). El cordón de polímero homogeneizado se retira, se enfría en el baño de agua y, a continuación, se granula

- 5 Después de un secado suficiente, las masas de moldeo se elaboran en una máquina de colada por inyección (tipo Aarburg Allrounder) a temperaturas de la masa de 240 a 260°C (PBT reforzado con fibras de vidrio) o bien de 260 a 290°C (PA 66 reforzada con fibras de vidrio) para formar probetas.

Ejemplo 1, comparativo

- 10 En una amasadora de laboratorio se mezclan 56 g de Celanex[®] 2500 (PBT) previamente secado y 14 g de sal del ácido diorganilfosfínico (contenido global en fosfato 7.200 ppm, contenido en fosfato soluble 3.400 ppm) a 240°C a lo largo de un espacio de tiempo de 6 min a 40 rpm. Después del enfriamiento, a partir de una muestra de la masa se determina que el valor SV es de 460. Este valor indica una compatibilidad insuficiente de la sal del ácido diorganilfosfínico con el polímero.

Ejemplo 2

- 15 En una amasadora de laboratorio se mezclan 56 g de Celanex[®] 2500 (PBT) previamente secado y 14 g de sal del ácido diorganilfosfínico (contenido global en fosfato 6.700 ppm, contenido en fosfato soluble 3.100 ppm) a 240°C a lo largo de un espacio de tiempo de 6 min a 40 rpm. Después del enfriamiento, a partir de una muestra de la masa se determina que el valor SV es de 930.

Ejemplo 3

- 20 En una amasadora de laboratorio se mezclan 56 g de Celanex[®] 2500 (PBT) previamente secado y 14 g de sal del ácido diorganilfosfínico (contenido global en fosfato 5.100 ppm, contenido en fosfato soluble 2.300 ppm) a 240°C a lo largo de un espacio de tiempo de 6 min a 40 rpm. Después del enfriamiento, a partir de una muestra de la masa se determina que el valor SV es de 1110.

Ejemplo 4

- 25 En una amasadora de laboratorio se mezclan 56 g de Celanex[®] 2500 (PBT) previamente secado y 14 g de sal del ácido diorganilfosfínico (contenido global en fosfato 1.100 ppm, contenido en fosfato soluble 190 ppm) a 240°C a lo largo de un espacio de tiempo de 6 min a 40 rpm. Después del enfriamiento, a partir de una muestra de la masa se determina que el valor SV es de 1250.

Ejemplo 5

- 30 En una amasadora de laboratorio se mezclan 56 g de Celanex[®] 2500 (PBT) previamente secado y 14 g de sal del ácido diorganilfosfínico (contenido global en fosfato 500 ppm, contenido en fosfato soluble 50 ppm) a 240°C a lo largo de un espacio de tiempo de 6 min a 40 rpm. Después del enfriamiento, a partir de una muestra de la masa se determina que el valor SV es de 1360.

- 35 Ejemplo 6, comparativo

Conforme a la prescripción general, una mezcla de 50% en peso de poli(tereftalato de butileno), 15% en peso de sal del ácido fosfínico del Ejemplo 1, 5% en peso de cianurato de melamina y 30% en peso de fibras de vidrio se combina en una extrusora de doble tornillo sinfin a 230 hasta 260°C para formar una masa de moldeo polímera. Después del secado, las masas de moldeo se elaboran en una máquina de colada por inyección a 240 hasta 270°C para formar cuerpos moldeados polímeros y se mide un módulo E de 9.200 N/mm². Este módulo E de un cuerpo moldeado polímero a base de una sal del ácido fosfínico según el estado conocido de la técnica es peor que el del Ejemplo 8, en el que se utilizó una sal de ácido fosfínico de acuerdo con la invención.

Ejemplo 7

- 45 Conforme a la prescripción general, una mezcla de 50% en peso de poli(tereftalato de butileno), 5% en peso de sal del ácido fosfínico del Ejemplo 2, 15% en peso de cianurato de melamina y 30% en peso de fibras de vidrio se combina en una extrusora de doble tornillo sinfin a 230 hasta 260°C para formar una masa de moldeo polímera. Después del secado, las masas de moldeo se elaboran en una máquina de colada por inyección a 240 hasta 270°C para formar cuerpos moldeados polímeros y se mide un módulo E de 12.060 N/mm². Este módulo E de un cuerpo moldeado polímero a base de una sal del ácido fosfínico de acuerdo con la invención es mejor que el del Ejemplo 6,
- 50 en el que se utilizó una sal de ácido fosfínico según el estado conocido de la técnica.

ES 2 382 419 T3

Ejemplo 8

Conforme a la prescripción general, una mezcla de 50% en peso de poli(tereftalato de butileno), 15% en peso de sal del ácido fosfínico del Ejemplo 4, 5% en peso de cianurato de melamina y 30% en peso de fibras de vidrio se combina en una extrusora de doble tornillo sinfín a 230 hasta 260°C para formar una masa de moldeo polímera. Después del secado, las masas de moldeo se elaboran en una máquina de colada por inyección a 240 hasta 270°C para formar cuerpos moldeados polímeros y se mide un módulo E de 11.000 N/mm². Este módulo E de un cuerpo moldeado polímero a base de una sal del ácido fosfínico de acuerdo con la invención es mejor que el del Ejemplo 6, en el que se utilizó una sal de ácido fosfínico según el estado conocido de la técnica.

Ejemplo 9

Conforme a la prescripción general, una mezcla de 50% en peso de poli(tereftalato de butileno), 20% en peso de sal del ácido fosfínico del Ejemplo 5 y 30% en peso de fibras de vidrio se combina en una extrusora de doble tornillo sinfín a 230 hasta 260°C para formar una masa de moldeo polímera. Después del secado, las masas de moldeo se elaboran en una máquina de colada por inyección a 240 hasta 270°C para formar cuerpos moldeados polímeros y se mide un módulo E de 11.300 N/mm². Este módulo E de un cuerpo moldeado polímero a base de una sal del ácido fosfínico de acuerdo con la invención es mejor que el del Ejemplo 6, en el que se utilizó una sal de ácido fosfínico según el estado conocido de la técnica.

Ejemplo 10

Conforme a la prescripción general, una mezcla de 50% en peso de poli(tereftalato de butileno), 5% en peso de sal del ácido fosfínico del Ejemplo 3, 15% en peso de polifosfato de melamina y 30% en peso de fibras de vidrio se combina en una extrusora de doble tornillo sinfín a 230 hasta 260°C para formar una masa de moldeo polímera. Después del secado, las masas de moldeo se elaboran en una máquina de colada por inyección a 240 hasta 270°C para formar cuerpos moldeados polímeros y se mide un módulo E de 10.100 N/mm². Este módulo E de un cuerpo moldeado polímero a base de una sal del ácido fosfínico de acuerdo con la invención es mejor que el del Ejemplo 6, en el que se utilizó una sal de ácido fosfínico según el estado conocido de la técnica.

Ejemplo 11

Conforme a la prescripción general, una mezcla de 50% en peso de poli(tereftalato de butileno), 15% en peso de sal del ácido fosfínico del Ejemplo 4, 5% en peso de polifosfato de melamina y 30% en peso de fibras de vidrio se combina en una extrusora de doble tornillo sinfín a 230 hasta 260°C para formar una masa de moldeo polímera. Después del secado, las masas de moldeo se elaboran en una máquina de colada por inyección a 240 hasta 270°C para formar cuerpos moldeados polímeros y se mide un módulo E de 10.500 N/mm². Este módulo E de un cuerpo moldeado polímero a base de una sal del ácido fosfínico de acuerdo con la invención es mejor que el del Ejemplo 6, en el que se utilizó una sal de ácido fosfínico según el estado conocido de la técnica.

Ejemplo 12

Conforme a la prescripción general, una mezcla de 50% en peso de poliamida 6.6, 13% en peso de sal del ácido fosfínico del Ejemplo 1, 7% en peso de polifosfato de melamina y 30% en peso de fibras de vidrio se combina en una extrusora de doble tornillo sinfín a 230 hasta 260°C para formar una masa de moldeo polímera. Después del secado, las masas de moldeo se elaboran en una máquina de colada por inyección a 260 hasta 290°C para formar cuerpos moldeados polímeros y se mide un módulo E de 8.900 N/mm². Este módulo E de un cuerpo moldeado polímero a base de una sal del ácido fosfínico según el estado conocido de la técnica es peor que el del Ejemplo 14, en el que se utilizó una sal de ácido fosfínico de acuerdo con la invención. Además, se determinó una clasificación según UL-94 de V-0.

Ejemplo 13

Conforme a la prescripción general, una mezcla de 50% en peso de poliamida 6.6, 5% en peso de sal del ácido fosfínico del Ejemplo 3, 15% en peso de polifosfato de melamina y 30% en peso de fibras de vidrio se combina en una extrusora de doble tornillo sinfín a 230 hasta 260°C para formar una masa de moldeo polímera. Después del secado, las masas de moldeo se elaboran en una máquina de colada por inyección a 260 hasta 290°C para formar cuerpos moldeados polímeros y se mide un módulo E de 9.700 N/mm². Este módulo E de un cuerpo moldeado polímero a base de una sal del ácido fosfínico de acuerdo con la invención es mejor que el del Ejemplo 12, en el que se utilizó una sal de ácido fosfínico según el estado conocido de la técnica. Además, se determinó una clasificación según UL-94 de V-0.

Ejemplo 14

Conforme a la prescripción general, una mezcla de 50% en peso de poliamida 6.6, 13% en peso de sal del ácido

fosfínico del Ejemplo 4, 7% en peso de polifosfato de melamina y 30% en peso de fibras de vidrio se combina en una extrusora de doble tornillo sinfín a 230 hasta 260°C para formar una masa de moldeo polímera. Después del secado, las masas de moldeo se elaboran en una máquina de colada por inyección a 260 hasta 290°C para formar cuerpos moldeados polímeros y se mide un módulo E de 11.300 N/mm². Este módulo E de un cuerpo moldeado polímero a base de una sal del ácido fosfínico de acuerdo con la invención es mejor que el del Ejemplo 12, en el que se utilizó una sal de ácido fosfínico según el estado conocido de la técnica. Además, se determinó una clasificación según UL-94 de V-0.

Ejemplo 15

Conforme a la prescripción general, una mezcla de 50% en peso de poliamida 6.6, 17% en peso de sal del ácido fosfínico del Ejemplo 4, 2% en peso de polifosfato de melamina, 1% en peso de borato de zinc y 30% en peso de fibras de vidrio se combina en una extrusora de doble tornillo sinfín a 230 hasta 260°C para formar una masa de moldeo polímera. Después del secado, las masas de moldeo se elaboran en una máquina de colada por inyección a 260 hasta 290°C para formar cuerpos moldeados polímeros y se mide un módulo E de 11.200 N/mm². Este módulo E de un cuerpo moldeado polímero a base de una sal del ácido fosfínico de acuerdo con la invención es mejor que el del Ejemplo 12, en el que se utilizó una sal de ácido fosfínico según el estado conocido de la técnica. Además, se determinó una clasificación según UL-94 de V-0.

Ejemplo 16

Conforme a la prescripción general, una mezcla de 50% en peso de poliamida 6.6, 13% en peso de sal del ácido fosfínico del Ejemplo 4, 6% en peso de polifosfato de melamina, 1% en peso de borato de zinc y 30% en peso de fibras de vidrio se combina en una extrusora de doble tornillo sinfín a 230 hasta 260°C para formar una masa de moldeo polímera. Después del secado, las masas de moldeo se elaboran en una máquina de colada por inyección a 260 hasta 290°C para formar cuerpos moldeados polímeros y se mide un módulo E de 10.200 N/mm². Este módulo E de un cuerpo moldeado polímero a base de una sal del ácido fosfínico de acuerdo con la invención es mejor que el del Ejemplo 12, en el que se utilizó una sal de ácido fosfínico según el estado conocido de la técnica. Además, se determinó una clasificación según UL-94 de V-0.

Productos químicos utilizados

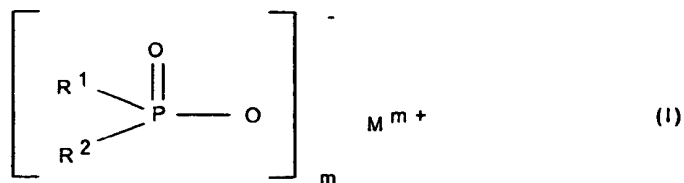
poli(tereftalato de butileno):	Celanex 2500, razón social Ticona
poliamida 6.6:	Ultramid A3, razón social BASF
30 poliamida 6:	Zytel 7301, razón social Du Pont
polifosfato de melamina:	Melapur 200/70, razón social Ciba DSM-Melapur
cianurato de melamina:	Melapur MC, razón social Ciba DSM-Melapur
borato de zinc:	Firebrake 500, razón social Borax
óxido de zinc:	razón social Rheinchemie
35 hidroxiestannato de zinc:	Flamtard H, razón social Blythe
estearato de zinc:	Liga 101, razón social Greven Fett-Chemie
fibras de vidrio 1:	Vetrotex EC 10 983, razón social Saint-Gobain
fibras de vidrio 2:	PPG 3540, razón social PPG Industries, Inc.

Tabla 1

	Ejemplos															
	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16					
Poli(tereftalato de butileno) [% en peso]	50	50	50	50	50	50	-	-	-	-	-					
Poliamida 6.6 [% en peso]	-	-	-	-	-	-	50	50	50	50	50					
Sal del ácido fosfínico Ej. 1 (Com) [% en peso]	15	-	-	-	-	-	13	-	-	-	-					
Sal del ácido fosfínico Ej. 2 [% en peso]	-	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-					
Sal del ácido fosfínico Ej. 3 [% en peso]	-	-	-	-	5	-	-	5	-	-	-					
Sal del ácido fosfínico Ej. 4 [% en peso]	-	-	15	-	-	15	-	-	13	17	13					
Sal del ácido fosfínico Ej. 5 [% en peso]	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-					
Polifosfato de melanina [% en peso]	-	-	-	-	15	5	7	15	7	2	6					
Cianurato de melanina [% en peso]	5	15	5	-	-	-	-	-	-	-	-					
Borato de zinc [% en peso]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	1					
Fibras de vidrio 1 [% en peso]	30	30	30	30	30	30	-	-	-	-	-					
Fibras de vidrio 2 [% en peso]	-	-	-	-	-	-	30	30	30	30	30					
Módulo E [N/mm ²]	9200	12060	11000	11300	10100	10500	8900	9700	11300	11200	10200					
Clasificación según UL-94	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0					

REIVINDICACIONES

1.- Sales del ácido diorganilfosfínico de la fórmula (I)



en donde

5 R^1, R^2 son iguales o diferentes y significan alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, lineal o ramificado, y/o arilo;

M significa Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Zn, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K y/o una base nitrogenada protonada;

m significa 1 a 4; x significa 1 a 4,

10 caracterizadas porque el contenido total en compuestos parcialmente solubles en agua e ionizables y el contenido soluble en agua de los compuestos parcialmente solubles en agua e ionizables asciende a 8.200 hasta 100 ppm, y porque en el caso de los compuestos parcialmente solubles en agua e ionizables se trata de aquellos que se derivan de acetatos, cloruros, nitratos, sulfatos, fosfitos o fosfatos, y porque el contenido total en fosfato (compuesto parcialmente soluble en agua e ionizable) asciende a 7.000 hasta 500 ppm, y el contenido en fosfato soluble en agua (contenido soluble en agua del compuesto parcialmente soluble en agua e ionizable) asciende a 3.000 hasta 50 ppm.

15 2.- Sales del ácido diorganilfosfínico de la fórmula (I) según la reivindicación 1, caracterizadas porque el contenido total en fosfato (compuesto parcialmente soluble en agua e ionizable) asciende a 5.000 hasta 1.000 ppm, y el contenido en fosfato soluble en agua (contenido soluble en agua del compuesto parcialmente soluble en agua e ionizable) asciende a 2.000 hasta 100 ppm.

20 3.- Sales del ácido diorganilfosfínico de la fórmula (I) según la reivindicación 1 ó 2, caracterizadas porque M significa aluminio, calcio, titanio, zinc, estaño o zirconio.

4.- Sales del ácido diorganilfosfínico de la fórmula (I) según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas porque R^1, R^2 son iguales o diferentes y significan metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, terc-butilo, n-pentilo y/o fenilo.

25 5.- Sales del ácido diorganilfosfínico de la fórmula (I) según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizadas porque en el caso de las sales del ácido diorganilfosfínico de la fórmula (I) se trata de aquellas del grupo trisdietilfosfinato de aluminio, trismetiletilfosfinato de aluminio, trisdifenilfosfinato de aluminio, bisdietilfosfinato de zinc, bismetiletilfosfinato de zinc, bisdifenilfosfinato de zinc, bisdietilfosfinato de titanilo, tetraquisdietilfosfinato de titanilo, bismetiletilfosfinato de titanilo, tetraquismetiletilfosfinato de titanilo, bisdifenilfosfinato de titanilo, tetraquisdifenilfosfinato de titanilo y mezclas arbitrarias de los mismos.

30 6.- Sales del ácido diorganilfosfínico de la fórmula (I) según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizadas porque su humedad residual asciende a 0,01 hasta 10% en peso, su tamaño de partículas es de 0,1 a 1.000 μm y su densidad aparente es de 80 a 800 g/l.

7.- Procedimiento para la preparación de sales del ácido diorganilfosfínico de la fórmula (I) según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el ácido diorganilfosfínico se hace reaccionar

35 a) con una base libre o

b) con el metal elemental del catión deseado o

c) en su forma como sal de metal alcalino, con una sal del catión deseado o

d) en forma de un derivado reactivo, con un derivado del catión deseado durante 0,01 a 1 horas a 0 hasta 300°C.

40 8.- Uso de sales del ácido diorganilfosfínico según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6 en calidad de agentes ignifugantes, en particular en polímeros, o en composiciones de agentes ignifugantes, en particular para polímeros.

- 9.- Uso según la reivindicación 8, caracterizado porque la composición de agentes ignifugantes contiene 50 a 99,9% en peso de una sal del ácido diorganilfosfínico según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6 y 0,1 a 50% en peso de al menos un aditivo.
- 5 10.- Uso de una composición de agentes ignifugantes según la reivindicación 8 ó 9, caracterizado porque los aditivos proceden del grupo de fosfato de melamina, fosfato de dimelamina, trifosfato de pentamelamina, difosfato de trimelamina, trifosfato de tetraquismelamina, pentafofosfato de hexaquismelamina, difosfato de melamina, tetrafosfato de melamina, pirofosfato de melamina, polifosfato de melamina, polifosfato de melam, polifosfato de melam y/o polifosfato de melon; del grupo de ésteres oligómeros del isocianurato de tris(hidroxiétilo) con ácidos policarboxílicos aromáticos, benzoguanamina, isocianurato de tris(hidroxiétilo), alantoína, glicourilo, melamina, cianurato de melamina, cianurato de urea, diaciandiamida y/o guanidina; del grupo de los compuestos de zinc tales como óxido de zinc, hidróxido de zinc, óxido de estaño hidrato, carbonato de zinc, estannato de zinc, hidroxiestannato de zinc, silicato de zinc, fosfato de zinc, borato de zinc, molibdato de zinc; del grupo de las carbodiimidias y/o poli(isocianatos) tales como carbonilbiscaprolactama y/o polímeros de estireno-acrilo.
- 10 11.- Uso de sales del ácido diorganilfosfínico según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6 en o para la producción de masas de moldeo polímeras ignifugadas, conteniendo la masa de moldeo polímera ignifugada 1 a 50% en peso de sales del ácido diorganilfosfínico según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, 1 a 99% en peso de polímero o mezclas de los mismos.
- 15 12.- Uso según una o varias de las reivindicaciones 8 a 11, caracterizado porque los polímeros proceden del grupo de los polímeros termoplásticos tales como poliésteres, poliestireno o poliamida y/o de los polímeros duroplásticos.
- 20 13.- Uso según una o varias de las reivindicaciones 8 a 12, caracterizado porque la masa de moldeo polímera se obtuvo al mezclar en una mezcladora las sales del ácido diorganilfosfínico y/o las composiciones de agentes ignifugantes con el granulado polímero y, eventualmente, aditivos, al homogeneizar en un grupo de mezcladura bajo altas temperaturas en la masa fundida del polímero y, a continuación, al retirar la hebra de polímero homogeneizada, al enfriarla y al dividirla en porciones.
- 25 14.- Uso de las sales del ácido diorganilfosfínico según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6 en cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras de polímeros ignifugados, conteniendo los cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras de polímeros ignifugados 1 a 50% en peso de sales del ácido diorganilfosfínico según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, 1 a 99% en peso de polímero o mezclas de los mismos, 0 a 60% en peso de aditivos y 0 a 60% en peso de material de carga o bien materiales de refuerzo.
- 30 15.- Uso según la reivindicación 14, caracterizado porque los cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras de polímeros ignifugados contienen 1 a 50% en peso de sales del ácido diorganilfosfínico según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, 1 a 99% en peso de polímero o mezclas de los mismos, 0,1 a 60% en peso de aditivos y 0,1 a 60% en peso de material de carga o materiales de refuerzo.