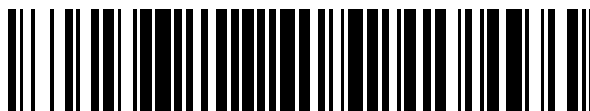


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 389 283**

51 Int. Cl.:

C07F 9/30 (2006.01)

C08K 5/5313 (2006.01)

C08K 3/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09012793 .7**

96 Fecha de presentación: **03.05.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **2145893**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.01.2010**

54 Título: **Sales de ácidos diorganil-fosfínicos, un procedimiento para su preparación y su utilización**

30 Prioridad:
11.05.2004 DE 102004023085

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.10.2012

73 Titular/es:
**CLARIANT PRODUKTE (DEUTSCHLAND) GMBH
(100.0%)
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 2 389 283 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 de ácidos diorganil-fosfínicos, un procedimiento para su preparación y su utilización

El invento se refiere a sales de ácidos diorganil-fosfínicos, a un procedimiento para su preparación y a su utilización.

5 Tales compuestos y su preparación se describieron p.ej. en los documentos de patente de los EE.UU. US-A-3.197.436; US-A-3.255.125 y US-A-3.415.762; los documentos de solicitudes de patentes alemanas DE-A-19616025; DE-A-19910232; DE-A-19851729; y el documento de solicitud de patente internacional WO-99/28327

En el estado de la técnica resulta desventajoso el hecho de que las sales de ácidos diorganil-fosfínicos preparadas de acuerdo con éste, a causa de su composición, tienen una compatibilidad no suficiente con los polímeros, en los cuales ellas se deben de emplear.

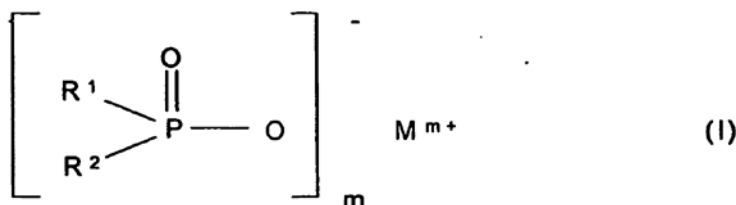
10 Subsistía por consiguiente la misión de poner a disposición unas sales de ácidos diorganil-fosfínicos que, a causa de su composición específica, presenten una compatibilidad mejorada con los polímeros.

Además, la misión consistía en poner a disposición unas composiciones de agentes ignifugantes constituidas sobre la base de las sales de ácidos diorganil-fosfínicos conformes al invento, por lo demás unas masas de moldeo poliméricas ignifugadas que se basan en sales de ácidos diorganil-fosfínicos, o respectivamente unas
15 composiciones de agentes ignifugantes, y por lo demás unos cuerpos moldeados poliméricos ignifugados con propiedades mecánicas mejoradas.

De modo sorprendente se encontró por fin que el contenido de compuestos ionizables, parcialmente solubles en agua, posee una influencia decisiva sobre la compatibilidad con el polímero, o respectivamente que un contenido que no es conforme al invento de compuestos ionizables, parcialmente solubles en agua, puede conducir a una
20 deficiente compatibilidad de las sales de ácidos diorganil-fosfínicos o respectivamente de las composiciones de agentes ignifugantes y de los polímeros.

Conforme al invento el problema planteado por las misiones antes mencionadas se resolvió mediante unas sales de ácidos diorganil-fosfínicos con un contenido específico de compuestos ionizables parcialmente solubles en agua.

Son objeto del invento, por lo tanto, unas sales de ácidos diorganil-fosfínicos de la fórmula (I)



25 en la que
R¹, R² son iguales o diferentes y significan alquilo de C₁-C₆, 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;
 30 **m** significa de 1 hasta 4, y
x significa de 1 hasta 4,
 caracterizadas porque el contenido total de compuestos ionizables parcialmente solubles en agua y el contenido soluble en agua a base de los compuestos ionizables parcialmente solubles en agua es de 8.200 a 100 ppm (partes por millón), de manera preferida de 7.000 a 200 ppm, y porque en el caso de los compuestos ionizables
 35 parcialmente solubles en agua se trata de los que se derivan de acetatos, cloruros, nitratos, sulfatos, fosfitos o fosfatos, y porque el contenido total de cloruro (compuesto ionizable, parcialmente soluble en agua) es de 1.700 a 100 ppm y el contenido de sulfato soluble en agua (contenido soluble en agua a base del compuesto ionizable parcialmente soluble en agua) es de 950 a 10 ppm.

40 Los compuestos antes mencionados son por lo tanto en cualquier caso ionizables y se componen de una porción soluble en agua (p.ej. de una sal, que puede ser extraída por disolución a partir del contenido total de los compuestos antes mencionados) y de una porción no soluble en agua (por ejemplo una porción de una sal, que queda atrás parcialmente y por consiguiente no es soluble).

De manera preferida **R¹, R²** son iguales o diferentes y significan metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, terc.-butilo, n-pentilo y/o fenilo.

De manera preferida, en el caso de las sales de ácidos diorganil-fosfínicos de la fórmula (I) se trata de las tomadas del conjunto formado por tris(dietil-fosfinato) de aluminio, tris(metil-etil-fosfinato) de aluminio, tris(difenil-fosfinato) de aluminio, bis(dietil-fosfinato) de zinc, bis(metil-etil-fosfinato) de zinc, bis(difenil-fosfinato) de zinc, bis(dietil-fosfinato) de titanilo, tetrakis(dietil-fosfinato) de titanio, bis(metil-etil-fosfinato) de titanilo, tetrakis(metil-etil-fosfinato) de titanio, bis(difenil-fosfinato) de titanilo, tetrakis(difenil-fosfinato) de titanio y mezclas arbitrarias de ellas.

De manera preferida, la humedad residual de las sales de ácidos diorganil-fosfínicos conformes al invento es de 0,01 a 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.

El invento se refiere también a un procedimiento para la preparación de sales de ácidos diorganil-fosfínicos de la fórmula (I), que está caracterizado porque el ácido diorganil-fosfínico 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
- d) en forma de un derivado reactivo, con un derivado del catión deseado durante 0,01 hasta 1 hora(s) a 0 hasta 300 °C.

El invento se refiere también a la utilización de las sales de ácidos diorganil-fosfínicos de acuerdo con el invento como agentes ignifugantes o en composiciones de agentes ignifugantes, en particular para polímeros.

De manera preferida, en el caso de esta utilización, la composición de agente ignifugante contiene de 50 a 99,9 % en peso de la sal de un ácido diorganil-fosfínico de acuerdo con el invento, y de 0,1 a 50 % en peso de por lo menos un aditivo,

De manera preferida, en el caso de esta utilización, los aditivos proceden del conjunto formado por fosfato de melamina, fosfato de dimelamina, trifosfato de pentamelamina, difosfato de trimelamina, trifosfato de tetrakismelamina, pentafofosfato de hexakismelamina, difosfato de melamina, tetrafosfato de melamina, pirofosfato de melamina, un polifosfato de melamina, un polifosfato de melam, un polifosfato de melam y/o un polifosfato de melon; del conjunto formado por ésteres oligoméricos del isocianurato de tris(hidroxi-etilo) con ácidos policarboxílicos aromáticos, benzoguanamina, isocianurato de tris(hidroxi-etilo), alantoína, glicolurilo, melamina, cianurato de melamina, cianurato de urea, dicianidamida y/o guanidina; del conjunto formado por los compuestos de zinc tales como óxido de zinc, hidróxido de zinc, un hidrato de óxido de zinc, carbonato de zinc, estannato de zinc, hidroxiestannato de zinc, silicato de zinc, fosfato de zinc, borato de zinc, molibdato de zinc; del conjunto formado por las carbodiimidias y/o los (poli-)isocianatos, tales como carbonil-bis-caprolactama y/o de polímeros de estireno y compuestos acrílicos.

El invento se refiere también a la utilización de las sales de ácidos diorganil-fosfínicos conformes al invento en o para la producción de masas de moldeo poliméricas ignifugadas, conteniendo la masa de moldeo polimérica ignifugada de 1 a 50 % en peso de sales de ácidos diorganil-fosfínicos conformes al invento, de 1 a 99 % en peso de un polímero o de mezclas de polímeros de este tipo.

De manera preferida, en este caso los polímeros proceden del conjunto de los polímeros termoplásticos, tales como un poliéster, un poliestireno o una poliamida, y/o de los polímeros termoestables.

De manera preferida, en el caso de esta utilización, la masa de moldeo polimérica se obtuvo mezclando en un aparato mezclador las sales de ácidos diorganil-fosfínicos y/o las composiciones de agentes ignifugantes con el granulado polimérico y eventualmente con unos aditivos, homogeneizándolas en un equipo de composición y formulación a temperaturas más altas en la masa fundida polimérica, y a continuación retirando, enfriando y dividiendo en porciones el cordón polimérico homogeneizado.

El invento se refiere también a la utilización de las sales de ácidos diorganil-fosfínicos conformes al invento en cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras poliméricos/as ignifugados/as, conteniendo los cuerpos moldeados, las películas, los hilos y las fibras ignifugados/as de 1 a 50 % en peso de sales de ácidos diorganil-fosfínicos conformes al invento, de 1 a 99 % en peso de un polímero o de mezclas de polímeros de este tipo, de 0 a 60 % en peso de unos aditivos y de 0 a 60 % en peso de un material de carga o respectivamente de unos materiales de refuerzo.

Como bases nitrogenadas protonadas se entienden de manera preferida las formas protonadas de amoníaco, y de aminas primarias, secundarias, terciarias y cuaternarias.

Como bases nitrogenadas protonadas se entienden de manera preferida las formas protonadas de melamina, urea, biuret, guanidina, una alquil-guanidina, una aril-guanidina, difenil-guanidina, biguanida, biuret, alantoína, acetoguanamina, benzoguanamina, tolil-triazol, benzotriazol, 2-amino-4-metil-pirimidina, bencil-urea, etilen-

dimelamina, acetilen-urea, hidantoína, amidina de amida de ácido malónico, dimetil-urea, 5,5-difenil-hidantoína, N,N'-difenil-urea, etilen-bis-5-triazona, anhídrido de glicina, tetrametil-urea, trietanol-amina, productos de condensación de la melamina, p.ej. melem, melam o melon, o respectivamente compuestos de este tipo con un grado de condensación más alto.

- 5 De manera preferida, el contenido soluble en agua a base de los compuestos ionizables, parcialmente solubles en agua, es de 3.200 a 10 ppm, de manera preferida de 2.000 a 40 ppm.

De manera preferida, en el caso de los compuestos ionizables, parcialmente solubles en agua, se trata de los que se derivan de acetatos, cloruros, nitratos, sulfatos, fosfitos o fosfatos

- 10 De manera preferida, el contenido total de acetato (compuesto ionizable, parcialmente soluble en agua) es de 2.800 a 100 ppm, de manera preferida de 2.000 a 200 ppm, y el contenido de acetato soluble en agua (contenido soluble en agua a base del compuesto ionizable, parcialmente soluble en agua) es de 1.100 a 10 ppm, de manera preferida de 800 a 40 ppm.

- 15 De manera preferida, el contenido total de cloruro (compuesto ionizable, parcialmente soluble en agua) es de 1.500 a 200 ppm, y el contenido de cloruro soluble en agua (contenido soluble en agua a base del compuesto ionizable, parcialmente soluble en agua) es de 750 a 40 ppm.

De manera preferida, el contenido total de nitrato (compuesto ionizable parcialmente soluble en agua) es de 2.100 a 100 ppm, de manera preferida de 900 a 150 ppm, y el contenido de nitrato soluble en agua (contenido soluble en agua a base del compuesto ionizable parcialmente soluble en agua) es de 1.100 a 10 ppm, de manera preferida de 500 a 30 ppm.

- 20 De manera preferida, el contenido total de fosfito (compuesto ionizable, parcialmente soluble en agua) es de 8.200 a 500 ppm, de manera preferida de 7.000 a 1.000 ppm, y el contenido de fosfito soluble en agua (contenido soluble en agua a base del compuesto ionizable, parcialmente soluble en agua) es de 3.000 a 50 ppm, de manera preferida de 1.800 a 100 ppm.

- 25 De manera preferida, el contenido total de sulfato (compuesto ionizable, parcialmente soluble en agua) es de 3.800 a 100 ppm, de manera preferida de 2.500 a 200 ppm, y de manera especialmente preferida de 1.000 a 300 ppm, y el contenido de sulfato soluble en agua (contenido soluble en agua a base del compuesto ionizable parcialmente soluble en agua) es de 1.200 a 10 ppm, de manera preferida de 750 a 50 ppm.

- 30 De manera preferida, el contenido total de fosfato (compuesto ionizable, parcialmente soluble en agua) es de 7.000 a 500 ppm, de manera preferida de 5.000 a 1.000 ppm, y el contenido de fosfato soluble en agua (contenido soluble en agua a base del compuesto ionizable, parcialmente soluble en agua) es de 3.000 a 50 ppm, de manera preferida de 2.000 a 100 ppm.

De manera preferida, **M** significa aluminio, calcio, titanio, zinc, estaño o zirconio.

- 35 De manera preferida, en el caso de las bases libres se trata de las bases nitrogenadas, como las que se han descrito dentro del concepto de "sales nitrogenadas protonadas", pero en la forma no protonada.

De manera preferida, en el caso de la base libre se trata de un óxido, un óxido-hidróxido metálico mixto, un hidróxido, un carbonato, un hidróxido-carbonato o un hidrógeno-carbonato del catión deseado.

De manera preferida, 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 De manera preferida, en el caso de la sal del catión deseado se trata de fluoruros, cloruros, bromuros, yoduros; de hipohalogenitos, halogenitos, halogenatos, yodatos, perhalogenatos; de óxidos, hidróxidos, peróxidos, superóxidos; de sulfatos, hidrógeno-sulfatos, sulfatos hidratados, sulfitos, peroxosulfatos; de nitruros, fosfuros: de nitratos, nitratos hidratados, nitritos, fosfatos, peroxofosfatos, fosfitos, hipofosfitos, pirofosfatos; de carbonatos, hidrógeno-carbonatos, hidróxido-carbonatos, carbonatos hidratados, silicatos, hexafluorosilicatos, hexafluorosilicatos hidratados, estannatos; de boratos, poliboratos, peroxoboratos; de tiocianatos, cianatos, cianuros; o de cromatos, cromitos, molibdatos y permanganatos.

- 50 De manera preferida, en el caso de la sal del catión deseado se trata, por lo demás, de compuestos con aniones orgánicos tomados del conjunto formado por los ácidos mono-, di-, oligo- y poli-carboxílicos, 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

hidratos, ácido acrílico, ácido maleico, ácido succínico, glicina, fenolatos, para-fenol-sulfonatos, acetil-acetonatos hidratos, tanatos, dimetil-ditio-carbamatos, trifluorometano-sulfonatos, alquil-sulfonatos y aralquil-sulfonatos.

De manera preferida, en el caso de la sal del catión deseado se trata, por lo demás, de mono-(alquil de C₁₋₁₈)-fosfinatos, mono-(aril de C₆-C₁₀)-fosfinatos, mono-(aralquil de C₁₋₁₈)-fosfinatos, p.ej. monometil-fosfinatos, monoetil-fosfinatos, monobutil-fosfinatos, monohexil-fosfinatos, monofenil-fosfinatos, monobencil-fosfinatos, etc.

De manera preferida, en el caso de la sal del catión deseado se trata, por lo demás, de mono-(alquil de C₁₋₁₈)-fosfonatos, mono-(aril de C₆-C₁₀)-fosfonatos, mono-(aralquil de C₁₋₁₈)-fosfonatos, p.ej. monometil-fosfonatos, monoetil-fosfonatos, monobutil-fosfonatos, monohexil-fosfonatos, monofenil-fosfonatos, monobencil-fosfonatos, etc.

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

De manera preferida, en el caso de la sal del catión deseado se trata de sales de bases nitrogenadas protonadas, p.ej. de melamina, urea, biuret, guanidina, una alquil-guanidina, una aril-guanidina, difenil-guanidina, biguanida, alantoína, acetoguanamina, benzoguanamina, tolil-triazol, benzotriazol, 2-amino-4-metil-pirimidina, bencil-urea, etilen-dimelamina, acetilen-urea, hidantoína, amidina de amida de ácido malónico, dimetil-urea, 5,5-difenil-hidantoína, N,N'-difenil-urea, etilen-bis-5-triazona, anhídrido de glicina, tetrametil-urea, trietanol-amina, productos de condensación de la melamina, p.ej. melem, melam o melon, o respectivamente compuestos de este tipo que están condensados en más alto grado.

De manera preferida, en el caso de los derivados reactivos se trata de ésteres, piroésteres, cloruros o fosfatos de ácidos diorganil-fosfínicos.

De manera preferida, en el caso de la utilización antes mencionada, el tamaño medio de partículas de la composición de agente ignifugante es de 0,1 a 3.000 µm, en particular de 1 a 100 µm.

De manera preferida, en el caso de la utilización antes mencionada, la humedad residual de la composición de agente ignifugante es de 0,01 a 10 % en peso, de manera preferida de 0,1 a 1 % en peso.

De manera preferida, la masa de moldeo polimérica ignifugada contiene de 1 a 50 % en peso de sales de ácidos diorganil-fosfínicos de acuerdo con el invento, de 1 a 99 % en peso de un polímero o de mezclas de polímeros de este tipo y de 0,1 a 60 % en peso de unos aditivos..

De manera especialmente preferida, en el caso de esta utilización, la masa de moldeo polimérica ignifugada contiene de 5 a 30 % en peso de sales de ácidos diorganil-fosfínicos conformes al invento, de 5 a 90 % en peso de un polímero o de mezclas de polímeros de este tipo y de 5 a 40 % en peso de unos aditivos.

Unos equipos de composición y formulación apropiados son extrusoras de un solo árbol, tornillos sin fin de varias zonas, o extrusoras de doble husillo.

De manera preferida, en el caso de esta utilización, los cuerpos moldeados, las películas, los hilos y las fibras poliméricos/as ignifugados/as contienen de 1 a 50 % en peso de sales de ácidos diorganil-fosfínicos conformes al invento, de 1 a 99 % en peso de un polímero o de mezclas de polímeros de este tipo, de 0,1 a 60 % en peso de unos aditivos y de 0,1 a 60 % en peso de un material de carga o respectivamente de unos materiales de refuerzo.

De manera preferida, en el caso de esta utilización, los cuerpos moldeados, las películas, los hilos y las fibras poliméricos/as ignifugados/as contienen de 1 a 70 % en peso de una masa de moldeo polimérica ignifugada conforme al invento, de 1 a 99 % en peso de un polímero o de mezclas de polímeros de este tipo, de 0,1 a 60 % en peso de unos aditivos y de 0,1 a 60 % en peso de un material de carga o respectivamente de unos materiales de refuerzo.

De manera preferida, en el caso de los procedimientos para la producción de las masas de moldeo poliméricas antes mencionadas, las temperaturas de elaboración son, en el caso de un poliestireno de 170 a 200 °C, en el caso de un polipropileno de 200 a 300 °C, en el caso de un poli(tereftalato de etileno) (PET) de 250 a 290 °C, en el caso de un poli(tereftalato de butileno) (PBT) de 230 a 270 °C, en el caso de una poliamida 6 (PA 6) de 260 a 290 °C, en el caso de una poliamida 6.6 (PA 6.6) de 260 a 290 °C, y en el caso de un policarbonato de 280 a 320 °C.

De manera preferida, en el caso del procedimiento para la producción de cuerpos moldeados poliméricos ignifugados, una masa de moldeo polimérica ignifugada se elabora mediante moldeo por inyección y prensado, moldeo por inyección de espuma, moldeo por inyección con presión interna de gas, moldeo por soplado, moldeo por colada de láminas, calandrado, estratificación, revestimiento, etc, para dar el cuerpo moldeado polimérico ignifugado.

Las temperaturas de elaboración en el caso del procedimiento antes mencionado son, en el caso de un poliestireno de 200 a 250 °C, en el caso de un polipropileno de 200 a 300 °C, en el caso de un poli(tereftalato de etileno) (PET) de 250 a 290 °C, en el caso de un poli(tereftalato de butileno) (PBT) de 230 a 270 °C, en el caso de una poliamida 6 (PA 6) de 260 a 290 °C, en el caso de una poliamida 6.6 (PA 6.6) de 260 a 290 °C, y en el caso de un policarbonato de 280 a 320 °C.

La compatibilidad de un aditivo con un polímero se puede expresar por el grado en que es disminuido el peso molecular medio mediante el aditivo al realizar la elaboración de un polímero. Para ello, se compara un índice característico, que es distintivo para el peso molecular medio del polímero no tratado, con el índice característico del polímero tratado con el aditivo.

Un tal índice característico adimensional es la viscosidad específica (valor de VE). Ésta se deriva de la determinación de la viscosidad de una solución del polímero en un disolvente. En este caso, la viscosidad de la solución del polímero se pone en relación con la viscosidad del disolvente puro.

La compatibilidad se expresa con ayuda del índice de VE. Conforme a ello, la compatibilidad (el índice de VE) p.ej. con un poli(tereftalato de butileno) mejora bruscamente a partir de un determinado contenido de compuestos ionizables, parcialmente solubles en agua.

De acuerdo con el invento, en el caso de un poli(tereftalato de butileno) se prefieren unos índices de VE de 750 a 1.400 y se prefieren especialmente unos de 850 a 1.250. Se puede determinar el índice de VE de una masa de moldeo polimérica conforme al invento o de un cuerpo moldeado polimérico.

Para la valoración de la compatibilidad se puede hacer uso también del índice volumétrico de fusión (en inglés "Melt Flow Index", MFI, MVR). Un fuerte aumento del valor de MVR apunta a una degradación del polímero.

En el caso de las masas de moldeo poliméricas ignifugadas, reforzadas con fibras de vidrio, conformes al invento, que están constituidas sobre la base de una poliamida 6.6, el valor de este índice es de 2 a 200 cm³/min (a 275 °C, 5 kg).

En el caso de los compuestos ionizables, parcialmente solubles en agua, se trata p.ej. de unas sustancias escogidas entre el conjunto que se compone de las sales inorgánicas, orgánicas, en particular también de las sales orgánicas fosforadas, y de mezclas de éstas.

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

Se prefieren también compuestos ionizables, parcialmente solubles en agua, con aniones orgánicos tomados del conjunto formado por los ácidos mono-, di-, oligo- y poli-carboxílicos, tales como formiatos, acetatos, acetatos hidratos, trifluoroacetatos hidratos, propionatos, butiratos, valeratos, caprilatos, oleatos, estearatos, oxalatos, tartratos, citratos, citratos de carácter básico, citratos hidratos, benzoatos, salicilatos, lactatos, lactatos hidratos, ácido acrílico, ácido maleico, ácido succínico, por aminoácidos (glicina), por funciones hidroxilo de carácter ácido (fenolatos, etc), para-fenol-sulfonatos, para-fenol-sulfonatos hidratos, acetil-acetonatos hidratos, tanatos, dimetil-ditio-carbamatos, trifluorometano-sulfonatos, alquil-sulfonatos y/o aril-sulfonatos.

Se prefieren también compuestos ionizables, parcialmente solubles en agua, con aniones tomados del conjunto formado por los monoorganil-fosfinatos, tales como mono-(alquil de C₁₋₁₈)-fosfinatos, mono-(aril de C₆-C₁₀)-fosfinatos, mono-(aralquil de C₁₋₁₈)-fosfinatos, p.ej. monometil-fosfinatos, monoetil-fosfinatos, monobutil-fosfinatos, monohexil-fosfinatos, monofenil-fosfinatos, monobencil-fosfinatos, etc,

Se prefieren también compuestos ionizables, parcialmente solubles en agua, con aniones tomados del conjunto formado por los monoorganil-fosfonatos, tales como mono-(alquil de C₁₋₁₈)-fosfonatos, mono-(aril de C₆-C₁₀)-fosfonatos, mono-(aralquil de C₁₋₁₈)-fosfonatos, p.ej. monometil-fosfonatos, monoetil-fosfonatos, monobutil-fosfonatos, monohexil-fosfonatos, monofenil-fosfonatos, monobencil-fosfonatos, etc.

Por lo demás, se pueden emplear conforme al invento también mezclas arbitrarias.

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

- 5 Se prefieren compuestos ionizables, parcialmente solubles en agua, con cationes de bases nitrogenadas protonadas, p.ej. de melamina, urea, biuret, guanidina, una alquil-guanidina, una aril-guanidina, difenil-guanidina, biguanida, alantoina, acetoguanamina, benzoguanamina, tolil-triazol, benzotriazol, 2-amino-4-metil-pirimidina, bencil-urea, etilen-dimelamina, acetilen-urea, hidantoína, amidina de amida de ácido malónico, dimetil-urea, 5,5-difenil-hidantoína, N,N'-difenil-urea, etilen-bis-5-triazona, anhídrido de glicina, tetrametil-urea, trietanol-amina, productos de condensación de la melamina, p.ej. melem, melam o melon, o respectivamente compuestos de este tipo que están condensados en más alto grado.
- 10 Se prefieren compuestos ionizables, parcialmente solubles en agua, con cationes de los metales alcalino-térreos; con cationes de los elementos del tercer grupo principal; o con cationes de los elementos de grupos secundarios. Se prefieren especialmente titanio, hierro y zinc.
- El contenido de compuestos parcialmente ionizables se deduce de la preparación de la sal de un ácido diorganil-fosfínico. Las fuentes pueden ser p.ej. el disolvente y/o los compuestos de partida.
- 15 El contenido de compuestos parcialmente ionizables ha de ser considerado en este caso de una manera diferenciada. En primer término, es importante todo el contenido presente en el diorganil-fosfinato de un metal (contenido total). Se prefieren unos contenidos totales de 8.200 a 100 ppm, y se prefieren especialmente unos de 7.000 a 200 ppm.
- 20 Se encontró por fin de manera sorprendente que sólo una parte de los compuestos ionizables se puede eliminar mediante una extracción acuosa a partir de la sal de un ácido diorganil-fosfínico (porción soluble en agua de compuestos ionizables). El resto remanente, es decir la diferencia entre el contenido total de compuestos parcialmente ionizables y la porción soluble en agua de compuestos ionizables, no se puede extraer tampoco mediante una separación repetida por lavado a partir de la sal de un ácido diorganil-fosfínico. Puesto que en el caso de las presentes sales de ácidos diorganil-fosfínicos se trata de unos compuestos de coordinación poliméricos, pueden estar unidos y combinados unos aniones en forma de fosfinatos metálicos, hidroxofosfinatos metálicos o hidroxosales metálicas.
- 25 Se prefieren unos contenidos de compuestos ionizables solubles en agua de 3.200 a 10 y se prefieren especialmente unos de 2.000 a 40 ppm.
- Un tamaño de partículas situado por encima del intervalo preferido dificulta la distribución uniforme de la sal de un ácido diorganil-fosfínico conforme al invento, un tamaño de partículas situado por debajo del intervalo preferido dificulta la incorporación a causa de una reforzada formación de polvo y de un peligro de explosión.
- 30 Unas humedades residuales situadas por encima de los intervalos preferidos conforme al invento producen una descomposición reforzada de los polímeros.
- El tris(dietil-fosfinato) de aluminio conforme al invento pasa a 160 hasta 200, de manera preferida a 175 hasta 185 °C, por una transformación cristalina reversible (según los datos de análisis de rayos X de polvos). Una tal transformación puede ser ventajosa en el caso de la elaboración con materiales sintéticos.
- 35 Las sales de ácidos diorganil-fosfínicos conformes al invento tienen un contenido preferido de grupos extremos de agentes iniciadores de 0,0001 a 10 % en moles, de manera especialmente preferida de 0,001 a 1 % en moles. En el caso de una interrupción de la cadena de radicales, los grupos extremos de agentes iniciadores pueden permanecer unidos a la última molécula de la cadena de radicales al realizarse la reacción por adición de la olefina con el hipofosfito.
- 40 Las sales de ácidos diorganil-fosfínicos conformes al invento tienen unos valores cromáticos de **L** preferidos de 85 a 99,9, de manera especialmente preferida de 90 a 98.
- 45 Las sales de ácidos diorganil-fosfínicos conformes al invento con unos valores de **L** situados por debajo del intervalo conforme al invento necesitan una cantidad empleada más alta de un pigmento blanco. Éste empeora las propiedades mecánicas de estabilidad del cuerpo moldeado polimérico (p.ej. el módulo E)
- Las sales de ácidos diorganil-fosfínicos conformes al invento tienen unos valores cromáticos de **a** preferidos de -4 a +9, de manera especialmente preferida de -2 a +6, y unos valores cromáticos de **b** preferidos de -2 a +6, de manera especialmente preferida de -1 a +3.
- 50 Los valores cromáticos se indican en el sistema de acuerdo con Hunter (sistema CIE-LAB, de la Commission Internationale d'Eclairage = Comisión Internacional de Iluminación).

Unas sales de ácidos diorganil-fosfínicos con unos valores de **a** o respectivamente de **b** situados fuera del intervalo conforme al invento exigen una cantidad empleada más alta de un pigmento blanco. Éste empeora las propiedades mecánicas de estabilidad del cuerpo moldeado polimérico (p.ej. el módulo E).

5 Las sales de ácidos diorganil-fosfínicos conformes al invento muestran una compatibilidad mejorada en el caso de una multiplicidad de polímeros, que se emplean en masas de moldeo poliméricas ignifugadas conformes al invento o respectivamente de cuerpos moldeados poliméricos ignifugados conformes al invento, p.ej. en los casos de poliolefinas, poliestirenos y copolímeros de poliestirenos, poliacrilatos y polimetacrilatos, polímeros vinílicos y alílicos, homo- y co-polímeros de alcoholes insaturados, poliacetales, poli(sulfuros de fenileno), poliamidas y copoliamidas, poliésteres y policarbonatos.

10 Procedimiento
De acuerdo con el invento, la sal de un ácido diorganil-fosfínico se prepara haciendo reaccionar el ácido diorganil-fosfínico con un metal elemental, o con una sal metálica durante 0,01 hasta 1 hora(s) a 0 hasta 300 °C. Unas sales metálicas preferidas son en este caso óxidos metálicos, óxidos-hidróxidos metálicos mixtos, hidróxidos, etc.

15 En otra forma de realización conforme al invento, la sal de un ácido diorganil-fosfínico se prepara haciendo reaccionar el ácido diorganil-fosfínico con una base libre durante 0,01 hasta 1 hora(s) a 0 hasta 300 °C.

20 En otra forma de realización, la sal de un ácido diorganil-fosfínico conforme al invento se prepara haciendo reaccionar el ácido diorganil-fosfínico en forma de una sal de metal alcalino con una sal del catión deseado durante 0,01 hasta 1 hora(s) a 0 hasta 300 °C.

Unas sales preferidas, que proporcionan los deseados cationes, son en este caso acetatos, hidroxoacetatos, cloruros, hidroxocloruros, nitratos, sulfatos e hidroxosulfatos. De manera preferida, la concentración de éstas en la solución acuosa es de 5 a 95 % en peso (como un material sólido anhidro) y de manera especialmente preferida de 20 a 50 % en peso.

25 De acuerdo con el invento, las sales de metales alcalinos de ácidos diorganil-fosfínicos están preferentemente en forma anhidra, hidratada o disuelta.

Las sales de ácidos diorganil-fosfínicos de metales alcalinos conformes al invento tienen en agua y/o en los usuales disolventes orgánicos una solubilidad preferida situada entre 1 y 70 % en peso (como un material sólido anhidro).

30 Las sales de ácidos diorganil-fosfínicos conformes al invento del catión deseado tienen en agua y/o en los usuales disolventes orgánicos una solubilidad preferida comprendida entre 0,001 y 10 % en peso (como un material sólido anhidro).

35 En otra forma de realización, la sal de un ácido diorganil-fosfínico conforme al invento se prepara haciendo reaccionar el ácido diorganil-fosfínico en forma de un derivado reactivo con un derivado del catión deseado durante 0,01 a 1 hora(s) a 0 hasta 300 °C. Unos derivados preferidos de ácidos diorganil-fosfínicos son ésteres, piroésteres, cloruros, fosfatos, acetatos, fenolatos de ácidos diorganil-fosfínicos, etc.

Facultativamente, las reacciones se pueden efectuar en el seno de un sistema de disolventes.

40 El invento se refiere también al uso de las sales de ácidos diorganil-fosfínicos conformes al invento en composiciones de agentes ignifugantes. Para esto, ellas se emplean de manera preferida en común con otros aditivos.

De manera preferida la composición de agente ignifugante conforme al invento contiene de 30 a 99,9 % en peso de una sal de un ácido diorganil-fosfínico conforme el invento y de 0,1 a 50 % de por lo menos un aditivo.

45 De manera especialmente preferida, la composición de agente ignifugante de acuerdo con el invento contiene de 95 a 70 % en peso de una sal de un ácido diorganil-fosfínico conforme al invento y de 5 a 30 % de por lo menos un aditivo.

Otros aditivos preferidos en composiciones de agentes ignifugantes son p.ej. agentes sinérgicos tal como se describen en los documentos DE-A-2827867, DE-A-19933901, DE-A-19614424 y DE-A-19734437.

50 Como agentes sinérgicos se prefieren fosfato de melamina (p.ej. Melapur[®] MP de la entidad Ciba DSM-Melapur), fosfato de dimelamina, trifosfato de pentamelamina, difosfato de trimelamina, trifosfato de tetrakismelamina, pentafosfato de hexakismelamina, 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 ellos.

En otra forma de realización se prefieren unos productos de condensación de la melamina (p.ej. melam, melem y/o melon) o unos productos de reacción de la melamina con ácido fosfórico o respectivamente unos productos de

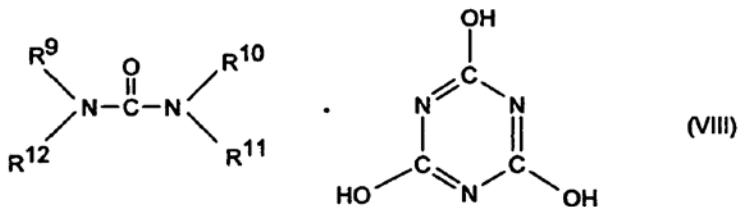
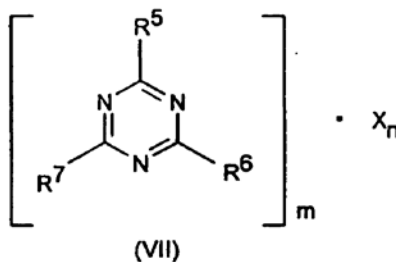
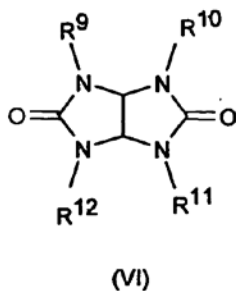
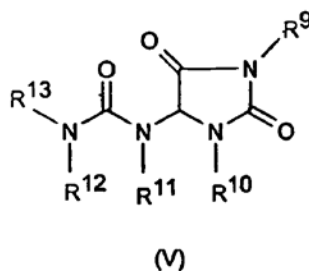
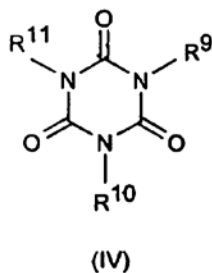
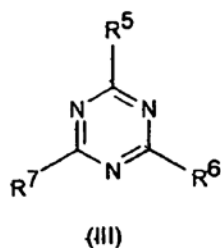
reacción de productos de condensación de la melamina con ácido fosfórico, así como unas mezclas de los productos mencionados. Productos de condensación de la melamina son p.ej. melam, melem o melon (documento WO-96/16948).

5 Por los productos de reacción con ácido fosfórico se entienden unos compuestos que resultan por reacción de melamina o de los compuestos condensados de melamina, tales como melam, melem o melon, etc., con ácido fosfórico. Ejemplos de ellos son un polifosfato de melamina, un polifosfato de melam y un polifosfato de melem o respectivamente polisales mixtas (documentos WO-98/39306, WO-98/45364, WO-98/08898).

10 Conforme al invento se prefieren como agentes sinérgicos, por lo demás, unos ésteres oligoméricos del isocianurato de tris(hidroxietilo) con ácidos policarboxílicos aromáticos, benzoguanamina, isocianurato de tris(hidroxietilo), alantoína, glicolurilo, melamina, productos de condensación de la melamina tales como melam, melem y/o melon, cianurato de melamina, diciandiamida y/o guanidina.

Conforme al invento se prefieren como agentes sinérgicos por lo demás unos compuestos nitrogenados de las fórmulas $(\text{NH}_4)_y\text{H}_{3-y}\text{PO}_4$ o respectivamente $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_z$, con y igual a 1 hasta 3 y z igual 1 hasta 10.000.

15 Se prefieren conforme al invento como agentes sinérgicos unos compuestos nitrogenados p.ej. los de las fórmulas (III) hasta (VIII) o unas mezclas de ellos



en las que R^5 hasta R^7

20 significan hidrógeno, alquilo de C_1 - C_8 , cicloalquilo o alquil-cicloalquilo de C_5 - C_{16} , posiblemente sustituido con una función hidroxilo o hidroxilo-alquilo de C_1 - C_4 , alquenilo de C_2 - C_8 , alcoxi, acilo o aciloxi de C_1 - C_8 , arilo o aril-alquilo de C_6 - C_{12} , $-\text{OR}^8$ y $-\text{N}(\text{R}^8)\text{R}^9$, así como un radical alicíclico con N o aromático con N,

R^8 significa hidrógeno, alquilo de C_1 - C_8 , cicloalquilo o alquil-cicloalquilo de C_5 - C_{16} , posiblemente sustituido con una función hidroxilo o hidroxilo-alquilo de C_1 - C_4 , alquenilo de C_2 - C_8 , alcoxi, acilo o aciloxi de C_1 - C_8 , arilo o aril-alquilo de C_6 - C_{12} ,

25 R^9 hasta R^{13} significan los mismos grupos que R^8 así como $-\text{O}-\text{R}^8$,

m y **n** significan, independientemente unos de otros, 1, 2, 3 ó 4, y
X significa unos ácidos, que pueden formar aductos con compuestos de triazina (III).

5 Otros aditivos preferidos en composiciones de agentes ignifugantes son, p.ej. de acuerdo con el documento de solicitud de patente europea EP-A-1024167, compuestos oxigenados de silicio, compuestos de magnesio, carbonatos metálicos de metales del segundo grupo principal del sistema periódico de los elementos, fósforo rojo, o bien compuestos de zinc o de aluminio.

Otros aditivos preferidos en composiciones de agentes ignifugantes son óxidos, hidróxidos, carbonatos, silicatos, boratos, estannatos, óxidos-hidróxidos mixtos, óxidos-hidróxidos-carbonatos, hidróxidos-silicatos o hidróxidos-boratos o mezclas de los mismos.

10 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 y calcio; hidróxido de calcio, óxido de calcio, hidrocalumita; óxido de zinc, óxido de zinc hidrato, carbonato, estannato e hidroxi-estannato de zinc, silicato, fosfato, borato, molibdatos o sulfuros de zinc de carácter básico; óxido de aluminio, hidróxido de aluminio, boehmita, gibbsita o fosfato de aluminio; óxido de manganeso, hidróxido de manganeso u óxido de estaño.

15 Otros aditivos preferidos en composiciones de agentes ignifugantes se describen en el documento DE-A 19920276, p.ej. del conjunto de las carbodiimidas y/o los (poli-)isocianatos; Se adecuan también carbonil-bis-caprolactama y polímeros de estireno y compuestos acrílicos.

20 Otros aditivos preferidos en composiciones de agentes ignifugantes proceden del conjunto de los fenoles impedidos estéricamente, las aminas impedidas estéricamente y los agentes fotoestabilizadores, fosfonitos y antioxidantes y los agentes de separación.

De manera preferida, la sal de un ácido diorganil-fosfínico conforme al invento se emplea en una forma confeccionada (revestida, reducida a la forma de polvo fino, granulada desde una masa fundida y/o granulada a partir de gotas, compactada, granulada por atomización, dispersada, en forma de pasta, entre otras) de formulaciones ignifugantes.

25 El tamaño medio de partículas de las composiciones de agentes ignifugantes conformes al invento es de 0,1 a 3.000 µm.

Un tamaño de partículas situado por encima del intervalo preferido dificulta la distribución uniforme de la sal de un ácido diorganil-fosfínico conforme al invento, un tamaño de partículas situado por debajo del intervalo preferido dificulta la incorporación a causa de una reforzada formación de polvo fino y de un peligro de explosión.

30 La densidad aparente preferida de la composición de agente ignifugante conforme al invento es de 80 a 1.500 g/l, de manera especialmente preferida de 200 a 1.000 g/l.

35 En particular, el invento se refiere al uso de las sales de ácidos diorganil-fosfínicos conformes al invento y/o de las composiciones de agentes ignifugantes en masas de moldeo poliméricas ignifugadas que contienen un polímero. Polímeros preferidos conforme al invento son unos polímeros termoplásticos tales como p.ej. un poliéster, un poliestireno o una poliamida y/o polímeros termoestables.

40 De manera especialmente preferida, la masa de moldeo polimérica ignifugada contiene de 5 a 30 % en peso de sales de ácidos diorganil-fosfínicos conformes al invento o de una composición de agente ignifugante conforme al invento, de 5 a 90 % en peso de un polímero o de mezclas de polímeros de este tipo, de 5 a 40 % en peso de unos aditivos, y de 5 a 40 % en peso de un material de carga o respectivamente de unos materiales de refuerzo.

45 De manera preferida, en el caso de los polímeros 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 polímeros de cicloolefinas; además de un polietileno (que eventualmente puede estar reticulado), así como de mezclas de los mismos.

50 De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de unos copolímeros de mono- y diolefinas unas con otras o con otros monómeros vinílicos, además mezclas de tales copolímeros entre ellos, p.ej. mezclas de polipropilenos y de copolímeros de etileno y propileno, mezclas de LDPE y de copolímeros de etileno y acetato de vinilo, mezclas de LDPE y de copolímeros de etileno y ácido acrílico, mezclas de LLDPE y de copolímeros de etileno y acetato de vinilo, mezclas de LLDPE y de copolímeros de etileno y ácido acrílico, y de mezclas de polialquilenos y copolímeros

de monóxido de carbono constituidos de manera alternante o estadística y mezclas de ellos con otros polímeros tales como p.ej, poliamidas.

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

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

10 De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de copolímeros de estireno o de alfa-metil-estireno con compuestos diénicos 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 con 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 poliacrilato, de un polímero de un compuesto diénico o de un terpolímero de etileno, propileno y un compuesto diénico; 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.

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

25 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 epíclorhidrina, 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.

30 De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de unos polímeros, que se derivan de ácidos insaturados en alfa, beta y de sus derivados y de copolímeros de los mencionados monómeros unos con otros o con otros monómeros insaturados.

35 De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de unos polímeros, que se derivan de alcoholes y de aminas insaturados/as o respectivamente de sus derivados acíclicos 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 olefinas.

40 De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de homo- y copolímeros de éteres cíclicos, tales como poli(alquilen-glicoles), 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 poliacetales, tales como un poli(oximetileno), así como aquellos poli(oximetilenos) que contienen comonómeros, tales como p.ej. óxido de etileno; poliacetales, que han sido modificados con poliuretanos, acrilatos o MBS termoplásticos.

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

De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de 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 de sus productos precursores.

50 De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de poliamidas y copoliamidas, que se derivan de diaminas y de ácidos dicarboxílicos y/o de ácidos aminocarboxílicos o de las correspondientes lactamas, tales como una poliamida 2,12, una poliamida 4, una poliamida 4,6, una poliamida 6, una poliamida 6,6, una poliamida 6,9, una poliamida 6,10, una poliamida 6,12, una poliamida 6,66, una poliamida 7, una poliamida 7,7, una poliamida 8, una poliamida 8,8, una poliamida 9, una poliamida 9,9, una poliamida 10, una poliamida 10,9, una poliamida 10,10, una poliamida 11, una poliamida 12, unas poliamidas aromáticas que parten de m-xileno, una diamina y ácido adípico; 55 unas poliamidas, que se preparan a partir de hexametilendiamina y de los ácidos iso- y/o tereftálicos (una

- 5 poli(hexametilenisoftalamida) y una poli(hexametilentereftalamida) y eventualmente con 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(etilen-glicol), un poli(propilen-glicol) o un poli(tetrametilen-glicol). Además, unas poliamidas o copoliamidas modificadas con un EPDM o un ABS; así como unas poliamidas condensadas durante la elaboración (sistemas de poliamidas "RIM").
- De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de poliureas, poliimidias, poli(amidas-imidas), poli(éteres-imidas), poli(ésteres-imidas), poli(hidantoínas) y poli(bencimidazoles).
- 10 De manera preferida en el caso de los polímeros se trata de unos poliésteres, que se derivan de ácidos dicarboxílicos y de dialcoholes y/o de ácidos hidroxycarboxílicos o de las correspondientes lactonas, tales como un poli(tereftalato de etileno), un poli(tereftalato de butileno), un poli(tereftalato de 1,4-dimetilol-ciclohexano), poli(hidroxi-benzoatos), así como copolímeros de bloques de poli(éteres-ésteres), que se derivan de poliéteres con grupos extremos hidroxilo; además, poliésteres modificados con policarbonatos o con un MBS.
- 15 Unos polímeros apropiados son también poli(carbonatos) y poli(éster-carbonatos), poli(sulfonas), poli(éteres-sulfonas) y poli(éteres-cetonas). 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, resinas alquídicas secantes y no secantes.
- 20 De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de resinas de poliésteres insaturados, que se derivan de copoliésteres de ácidos dicarboxílicos saturados e insaturados con alcoholes plurivalentes, así como de compuestos vinílicos como agentes de reticulación, así como también de sus modificaciones halogenadas, difícilmente combustibles.
- De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de resinas acrílicas reticulables, que se derivan de ésteres sustituidos de ácido acrílico, tal como p.ej. de epoxi-acrilatos, uretano-acrilatos o poliésteres-acrilatos.
- 25 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.
- 30 De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de 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 agentes endurecedores usuales, tales como p.ej. anhídridos con o sin agentes aceleradores
- 35 De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de 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 un acrilato, 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.
- 40 Unas formas preferidas para materiales de refuerzo para masas de moldeo poliméricas ignifugadas y para cuerpos moldeados poliméricos ignifugados son las de fibras, velos, esterillas, tejidos de telar, cordones, cintas, mangueras, hilos trenzados, cuerpos macizos, moldeados y huecos.
- 45 Unos materiales preferidos para materiales de refuerzo para masas de moldeo poliméricas ignifugadas y para cuerpos moldeados poliméricos ignifugados son unos materiales inorgánicos tales como vidrio cuarzoso, carbono, minerales, materiales metálicos (acero, aluminio, magnesio, molibdeno, wolframio) y materiales cerámicos (óxidos metálicos)
- 50 Unos materiales preferidos para materiales de refuerzo para masas de moldeo poliméricas ignifugadas y para cuerpos moldeados poliméricos ignifugados son unos policondensados tales como p.ej. una poliamida-6, una poliamida-6.6, una poliamida-11, poliamidas aromáticas, una poli(p-fenilen-tereftalamida), un poli(tereftalato de etilenglicol), un poli(tereftalato de 1,4-dimetilen-ciclohexano), un policarbonato o elastómeros de poliuretanos.
- Unos materiales preferidos para materiales de refuerzo para masas de moldeo poliméricas ignifugadas y para cuerpos moldeados poliméricos ignifugados son unos materiales polimerizados tales como p.ej. los de un polietileno, un polipropileno, un homopolímero de poliacrilonitrilo, un polímero mixto de poliacrilonitrilo, polímeros modacrílicos,

un poli(cloruro de vinilo) atáctico, un poli(cloruro de vinilo) sindiotáctico, un poli(alcohol vinílico), un poli(tetrafluoroetileno), o un poliestireno.

Unos materiales preferidos para materiales de refuerzo para masas de moldeo poliméricas ignifugadas y para cuerpos moldeados poliméricos ignifugados son fibras naturales y semisintéticas.

- 5 La adición de fibras de vidrio a las poliamidas dentro de los intervalos de concentraciones conformes al invento conduce a un significativo aumento en los casos de la resistencia mecánica, de la rigidez, de la temperatura de reblandecimiento, de la resistencia al amolado o a la rectificación y de la estabilidad de la forma.

10 Un procedimiento conforme al invento para la producción de masas de moldeo poliméricas ignifugadas consiste en mezclar en un aparato mezclador las composiciones de agentes ignifugantes y/o las sales de ácidos diorganil-fosfínicos con el granulado polimérico y con eventuales aditivos, y en homogeneizar en un equipo de composición y formulación conforme al invento en unas condiciones conformes al invento en la masa fundida polimérica. El cordón homogeneizado de la masa de moldeo se retira, se enfría en un baño de agua y a continuación se granula.

15 En otra forma de realización, las composiciones de agentes ignifugantes y/o las sales de ácidos diorganil-fosfínicos y/o los aditivos se añaden dosificadamente a la corriente polimérica en una extrusora a través de una entrada lateral y se homogeneizan.

Apropiados equipos de composición y formulación son extrusoras de un solo árbol; extrusoras de un solo husillo; extrusoras de husillos de múltiples zonas, amasadoras concomitantes, amasadoras de laboratorio o extrusoras de doble husillo.

20 La masa de moldeo polimérica ignifugada se presenta de manera preferida en forma de un granulado (una composición)

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

25 Las masas de moldeo poliméricas ignifugadas conformes al invento tienen una humedad residual de 0,01 a 10 % en peso, de manera preferida de 0,1 a 1 % en peso. Unas humedades residuales situadas por encima de los intervalos preferidos conforme al invento producen una descomposición reforzada de los polímeros.

Conforme al invento, en el caso de unas masas de moldeo de poli(tereftalato de butileno) se prefieren unos índices de VE de 750 a 1.400, se prefieren especialmente los de 950 a 1.300 y se prefieren particularmente los de 1.000 a 1.200.

30 Para la evaluación de la compatibilidad se puede hacer uso también del índice volumétrico de fusión (Melt Flow Index, MFI, MVR). Un fuerte aumento del valor de MVR apunta a una descomposición de los polímeros.

En el caso de unas masas de moldeo poliméricas ignifugadas, reforzadas con fibras de vidrio, conformes al invento, constituidas sobre la base de una poliamida 6.6, el valor es de 2 a 200 cm³/min (a 275 °C, 5 kg).

Las masas de moldeo poliméricas ignifugadas conformes al invento se utilizan conforme al invento además para la producción de cuerpos moldeados poliméricos ignifugados.

35 El invento se refiere finalmente también a cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras poliméricos/as, que contienen las sales de ácidos diorganil-fosfínicos conformes al invento y/o las composiciones de agentes ignifugantes conformes al invento y/o las masas de moldeo poliméricas ignifugadas conformes al invento.

40 Conforme al invento, se prefiere el uso de las sales de ácidos diorganil-fosfínicos conformes al invento o de las composiciones de agentes ignifugantes conformes al invento en cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras poliméricos/as ignifugados/as.

Conforme al invento, se prefiere el uso de las masas de moldeo poliméricas ignifugadas conformes al invento en cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras poliméricos/as ignifugados/as

Las masas de moldeo poliméricas ignifugadas conformes al invento son apropiadas para la producción de fibras, láminas y cuerpos moldeados, en particular para usos en el sector eléctrico y de la electrónica.

45 Conforme al invento, se prefiere el uso de los cuerpos moldeados poliméricos ignifugados conformes al invento como piezas y partes de lámparas tales como portalámparas y soportes de lámparas, enchufes y regletas de

enchufes, cuerpos de bobinas, alojamientos para condensadores o contactores así como conmutadores de seguridad, alojamientos de relevadores y reflectores.

En el caso del polímero de los cuerpos moldeados, de las películas, de los hilos y de las fibras poliméricos/as se trata de manera preferida de un polímero termoplástico o termoestable.

5 De manera preferida, los cuerpos moldeados, las películas, los hilos y las fibras poliméricos/as contienen de 1 a 50 % en peso de sales de ácidos diorganil-fosfínicos conformes al invento de 1 a 99 % en peso de un polímero o de mezclas de polímeros de este tipo de 0,1 a 60 % en peso de unos aditivos de 0,1 a 60 % en peso de un material de carga o respectivamente de materiales de refuerzo.

10 De manera preferida, los cuerpos moldeados, las películas, los hilos y las fibras poliméricos/as contienen de 1 a 70 % en peso de composiciones de agentes ignifugantes conformes al invento de 1 a 99 % en peso de un polímero o de mezclas de polímeros de este tipo de 0,1 a 60 % en peso de unos aditivos

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

De manera preferida, los cuerpos moldeados, las películas, los hilos y las fibras poliméricos/as contienen de 1 a 99 % en peso de masas de moldeo ignifugadas de materiales sintéticos conformes al invento de 1 a 99 % en peso de un polímero o de mezclas de polímeros de este tipo de 0,1 a 60 % en peso de unos aditivos de 0,1 a 60 % en peso de un material de carga o respectivamente de materiales de refuerzo.

20 De manera sorprendente, se encontró que las propiedades mecánicas de cuerpos moldeados poliméricos, que se basan en las sales de ácidos diorganil-fosfínicos conformes al invento, los agentes ignifugantes, o las masas de moldeo ignifugadas, son considerablemente mejores que las del estado de la técnica.

De manera preferida el módulo E de cuerpos moldeados poliméricos, que se basan en las sales de ácidos diorganil-fosfínicos conformes al invento, los agentes ignifugantes o las masas de moldeo ignifugadas y en un poli(tereftalato de butileno), una poliamida 6.6 o una poliamida 6, es de 10.000 a 12.000 N/mm².

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

35 Unos aditivos preferidos para masas de moldeo poliméricas ignifugadas y para cuerpos moldeados poliméricos ignifugados son agentes antioxidantes, agentes absorbentes de rayos UV, agentes fotoprotectores, agentes de deslizamiento, agentes colorantes, agentes antiestáticos, agentes de nucleación; sustancias inorgánicas tales como p.ej. talco, óxidos metálicos tales como dióxido de titanio u óxido de magnesio fosfatos, carbonatos o sulfatos; compuestos orgánicos, tales como ácidos mono- o policarboxílicos así como sus sales; o compuestos poliméricos, tales como p.ej. ionómeros; y materiales de carga.

40 Es conforme al invento un revestimiento ignifugante que contiene por lo menos de 1 a 50 % de una composición de agente ignifugante conforme al invento y de 0 a 60 % de un polifosfato de amonio.

Datos experimentales

Determinación de la distribución de tamaños de granos con el granulómetro Microtrac

45 El tamaño de partículas en una dispersión acuosa se determina con ayuda de un granulómetro Microtrac ASVR/FRA de la entidad Leeds and Northrup. Se mide la reflexión o respectivamente la difracción de un rayo láser al pasar a través de la dispersión. Para esto se bombean 400 ml de etanol a través de la celda de medición con láser. La muestra del material sólido (p.ej. 70 mg) se añade dosificadamente de manera automática y, después de 10 min, se determina la distribución de tamaños de partículas. La unidad de evaluación del aparato calcula los valores de d50 y de d90.

Determinación del contenido total de sulfato

55 Una muestra de la sal de un ácido diorganil-fosfínico conforme al invento se disuelve en un disolvente (de manera preferida agua, una solución de hidróxido de sodio (= lejía de sosa) o ácido clorhídrico) y el sulfato se cuantifica según los procedimientos usuales (se prefiere la cromatografía de iones).

Determinación del contenido de sulfato soluble

90 g de una solución al 2 % de isopropanol se pesan inicialmente en un vaso de precipitados con una capacidad de 250 ml y se calientan a 90 °C en un baño de atemperamiento, y se agitan con un disco disolvedor con 900 rpm

(revoluciones por minuto). Luego se añaden 10 g de una sal de un ácido diorganil-fosfínico. La suspensión se agita durante 5 min con 900 rpm y a 90 °C. El material sólido se filtra con succión con un filtro de succión (filtro: Schwarzband (cinta negra), con un diámetro de 9 cm) y la torta del filtro se lava a continuación con 20 g de agua VE (totalmente desmineralizada) calentada a aproximadamente 90 °C. El material filtrado se completa hasta un peso de 100 g con agua VE. La solución se analiza mediante una cromatografía de iones en cuanto al contenido de sulfato. El contenido de sulfato soluble se calcula de la siguiente manera: Contenido de sulfato (de la muestra) [mg/kg] = contenido de sulfato (en el material filtrado) [mg/kg] * volumen final [ml] / cantidad pesada inicialmente de la sal de un ácido diorganil-fosfínico [mg].

10 Determinación del índice de VE (viscosidad específica)

0,5 g de la muestra polimérica (p.ej. de un PBT) se pesan inicialmente con 50 ml de ácido dicloroacético (disolvente) en un matraz Erlenmeyer con una capacidad de 250 ml, provisto de un tapón esmerilado. La muestra se disuelve mediante agitación a 25 °C en el transcurso de un período de tiempo de 16 h. La solución se filtra a través de una frita (un cuerpo sinterizado) de vidrio G1. 20 ml de la solución se rellenan en los capilares, se cuelgan en el viscosímetro capilar (de Ubbelohde) y se atemperan a 25 °C. El valor de VE se calcula según la fórmula:
 Valor de VE = $100 \times [\text{período de tiempo de paso (de la solución de muestra)} / \text{período de tiempo de paso (del disolvente)} - 1]$.

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

Producción, elaboración y ensayo de composiciones ignifugantes y cuerpos moldeados de materiales sintéticos

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

Después de una desecación suficiente, las masas de moldeo se elaboraron en una máquina de moldeo por inyección (del tipo Aarburg Allrounder) a unas temperaturas de las masas de 240 a 270 °C (para un PBT reforzado con fibras de vidrio) o respectivamente de 260 a 290 °C (para un PA 66 reforzado con fibras de vidrio) para formar unas probetas de ensayo.

Ejemplo 1 (de comparación, polímero no tratado)

En una amasadora de laboratorio se mezclan 70 g de Celanex[®] 2500 (un PBT) secado previamente a 240 °C, en el transcurso de un período de tiempo de 6 min a 40 rpm. Después de haber enfriado, a partir de una muestra de la masa se determina el valor de VE como de 1.386.

Ejemplo 2, de comparación

En una amasadora de laboratorio se mezclan 56 g de Celanex[®] 2500 (un PBT) secado previamente y 14 g de una sal de un ácido diorganil-fosfínico de acuerdo con el documento DE-A-19851618 (1997DE128), Ejemplo 2 (con un contenido de acetato de 8.800 ppm) a 240 °C, en el transcurso de un período de tiempo de 6 min, a 40 rpm. Después de haber enfriado, a partir de una muestra de la masa se determina el valor de VE como de 578. Este valor indica una insuficiente compatibilidad de la sal de un ácido diorganil-fosfínico con el polímero.

Ejemplo 3, de comparación

En una amasadora de laboratorio se mezclan 56 g de Celanex[®] 200 (un PBT) secado previamente y 14 g de una sal de un ácido diorganil-fosfínico de acuerdo con el documento DE-A-19851618 (1997DE128), Ejemplo 4 (con un contenido de acetato de 4.500 ppm) a 240 °C, en el transcurso de un período de tiempo de 6 min, a 40 rpm. Después de haber enfriado, a partir de una muestra de la masa se determina el valor de VE como de 589 (insuficiente compatibilidad de la sal de un ácido diorganil-fosfínico con el polímero).

Ejemplo 4, de comparación

En una amasadora de laboratorio se mezclan 56 g de Celanex[®] 2500 (un PBT) secado previamente y 14 g de una sal de un ácido diorganil-fosfínico (con un contenido total de cloruro de 1.950 ppm, y un contenido de cloruro soluble de 1.073 ppm) a 240 °C, en el transcurso de un período de tiempo de 6 min, a 40 rpm. Después de haber enfriado, a partir de una muestra de la masa se determina el valor de VE como de 608. (insuficiente compatibilidad de la sal de un ácido diorganil-fosfínico con el polímero).

Ejemplo 5

En una amasadora de laboratorio se mezclan 56 g de Celanex[®] 2500 (un PBT) secado previamente y 14 g de una sal de un ácido diorganil-fosfínico (con un contenido total de cloruro de 1.677 ppm, y un contenido de cloruro soluble de 805 ppm) a 240 °C en el transcurso de un período de tiempo de 6 min a 40 rpm. Después de haber enfriado, a partir de una muestra de la masa se determina el valor de VE como de 605.

Ejemplo 6

En una amasadora de laboratorio se mezclan 56 g de Celanex® 2500 (un PBT) secado previamente y 14 g de una sal de un ácido diorganil-fosfínico (con un contenido total de cloruro de 1.257 ppm, y un contenido de cloruro soluble de 357 ppm) a 240 °C en el transcurso de un período de tiempo de 6 min a 40 rpm. Después de haber enfriado, a partir de una muestra de la masa se determina el valor de VE como de 948.

Ejemplo 7

En una amasadora de laboratorio se mezclan 56 g de Celanex® 2500 (un PBT) secado previamente y 14 g de una sal de un ácido diorganil-fosfínico (con un contenido total de cloruro de 584 ppm, y un contenido de cloruro soluble de 79 ppm) a 240 °C en el transcurso de un período de tiempo de 6 min a 40 rpm. Después de haber enfriado, a partir de una muestra de la masa se determina el valor de VE como de 1.121.

Ejemplo 8

En una amasadora de laboratorio se mezclan 56 g de Celanex® 2500 (un PBT) secado previamente y 14 g de una sal de un ácido diorganil-fosfínico (con un contenido total de cloruro de 280 ppm, y un contenido de cloruro soluble de 18 ppm) a 240 °C en el transcurso de un período de tiempo de 6 min a 40 rpm. Después de haber enfriado, a partir de una muestra de la masa se determina el valor de VE como de 1.242..

Ejemplo 9, de comparación

De acuerdo con la prescripción general se formula una mezcla de 50 % en peso de un poli(tereftalato de butileno), de 15 % en peso de la sal de ácido fosfínico del Ejemplo 2, de 5 % en peso de cianurato de melamina y de 30 % en peso de fibras de vidrio en una extrusora de doble husillo a 230 hasta 260 °C para dar una masa de moldeo polimérica. Después de una desecación, las masas de moldeo se elaboran en una máquina de moldeo por inyección a 240 hasta 270 °C para dar unos cuerpos moldeados poliméricos y se mide un módulo E de 9.150 N/mm².

Ejemplo 10, de comparación

De acuerdo con la prescripción general se formula una mezcla de 50 % en peso de un poli(tereftalato de butileno), de 15 % en peso de la sal de ácido fosfínico del Ejemplo 3, de 5 % en peso de cianurato de melamina y de 30 % en peso de fibras de vidrio en una extrusora de doble husillo a 230 hasta 260 °C para dar una masa de moldeo polimérica. Después de una desecación, las masas de moldeo se elaboran en una máquina de moldeo por inyección a 240 hasta 270 °C para dar unos cuerpos moldeados poliméricos y se mide un módulo E de 9.573 N/mm².

Ejemplo 11

De acuerdo con la prescripción general se formula una mezcla de 50 % en peso de un poli(tereftalato de butileno), de 5 % en peso de la sal de ácido fosfínico del Ejemplo 7, de 15 % en peso de cianurato de melamina y de 30 % en peso de fibras de vidrio en una extrusora de doble husillo a 230 hasta 260 °C para dar una masa de moldeo polimérica. Después de una desecación, las masas de moldeo se elaboran en una máquina de moldeo por inyección a 240 hasta 270 °C para dar unos cuerpos moldeados poliméricos y se mide un módulo E de 10.480 N/mm². Además se determinó una clasificación según UL-94 de V-0.

Ejemplo 12a, de comparación

De acuerdo con la prescripción general se formula una mezcla de 50 % en peso de una poliamida 6,6, de 13,3 % en peso de la sal de ácido fosfínico del Ejemplo 2, de 6,7 % en peso de un polifosfato de melamina y de 30 % en peso de fibras de vidrio en una extrusora de doble husillo a 230 hasta 260 °C para dar una masa de moldeo polimérica. Después de una desecación, las masas de moldeo se elaboran en una máquina de moldeo por inyección a 240 hasta 270 °C para dar unos cuerpos moldeados poliméricos y se mide un módulo E de 9.000 N/mm². Además, se determinó una clasificación según UL-94 de V-0.

Ejemplo 13

De acuerdo con la prescripción general se formula una mezcla de 50 % en peso de una poliamida 6.6, de 6,7 % en peso de la sal de ácido fosfínico del Ejemplo 8, de 13,3 % en peso de un polifosfato de melamina, y de 30 % en peso de fibras de vidrio en una extrusora de doble husillo a 230 hasta 260 °C para dar una masa de moldeo polimérica. Después de una desecación, las masas de moldeo se elaboran en una máquina de moldeo por inyección a 240 hasta 270 °C para dar unos cuerpos moldeados poliméricos y se determina una clasificación según UL-94 de V-0.

Ejemplo 14, de comparación

De acuerdo con la prescripción general se formula una mezcla de 50 % en peso de una poliamida 6.6, de 15 % en peso de la sal de ácido fosfínico del Ejemplo 2, de 4 % en peso de un polifosfato de melamina, de 1 % en peso de borato de zinc y de 30 % en peso de fibras de vidrio en una extrusora de doble husillo a 230 hasta 260 °C para dar una masa de moldeo polimérica. Después de una desecación las masas de moldeo se elaboran en una máquina de moldeo por inyección a 240 hasta 270 °C para dar unos cuerpos moldeados poliméricos y se mide un módulo E de 9.100 N/mm².

Ejemplo 15, de comparación

De acuerdo con la prescripción general se formula una mezcla de 50 % en peso de una poliamida 6.6, de 15 % en peso de la sal de ácido fosfínico del Ejemplo 3, de 4 % en peso de un polifosfato de melamina, de 1 % en peso de borato de zinc y de 30 % en peso de fibras de vidrio en una extrusora de doble husillo a 230 hasta 260 °C para dar una masa de moldeo polimérica. Después de una desecación las masas de moldeo se elaboran en una máquina de moldeo por inyección a 240 hasta 270 °C para dar unos cuerpos moldeados poliméricos y se mide un módulo E de 9.500 N/mm².

Ejemplo 16

De acuerdo con la prescripción general se formula una mezcla de 50 % en peso de una poliamida 6.6, de 8,3 % en peso de la sal de ácido fosfínico del Ejemplo 8, de 12,7 % en peso de un polifosfato de melamina, de 1 % en peso de óxido de zinc y de 30 % en peso de fibras de vidrio en una extrusora de doble husillo a 230 hasta 260 °C para dar una masa de moldeo polimérica. Después de una desecación las masas de moldeo se elaboran en una máquina de moldeo por inyección a 240 hasta 270 °C para dar unos cuerpos moldeados poliméricos y se determina una clasificación según UL 94 de V-0.

Agentes químicos utilizados

- Poli(tereftalato de butileno): Celanex 2500, de la entidad Ticona
- Poliamida 6.6: Ultramid A3, de la entidad BASF
- Poliamida 6: Zytel 7301, de la entidad Du Pont
- Polifosfato de melamina: Melapur 200/70, de la entidad Ciba DSM-Melapur
- Cianurato de melamina: Melapur MC, de la entidad Ciba DSM-Melapur
- Borato de zinc: Firebrake 500, de la entidad Borax
- Óxido de zinc: de la entidad Rheinchemie
- Hidroxiestannato de zinc: Flamtard H, de la entidad Blythe
- Estearato de zinc: Liga 101, de la entidad Greven Fett-Chemie
- Fibras de vidrio 1: Vetrotex EC 10 983, de la entidad Saint-Gobain
- Fibras de vidrio 2: PPG 3540, de la entidad PPG Industries, Inc

30 Tabla 1

Ejemplo	Acetato		Cloruro		Índice de VE
	Total [ppm]	Soluble [ppm]	Total [ppm]	Soluble [ppm]	
1 (polímero comp.)	-	-	-	-	1.386
2 (comp.) DE19851618, Ej. 2	8.800	-	-	-	578
3 (comp.) DE19851618, Ej. 4	4.500	-	-	-	589
4 (comp.)	-	-	1.950	1.073	608
5	-	-	1.677	805	805
6	-	-	1.257	357	948
7	-	-	564	70	1.121
8	-	-	280	18	1.242

Tabla 2

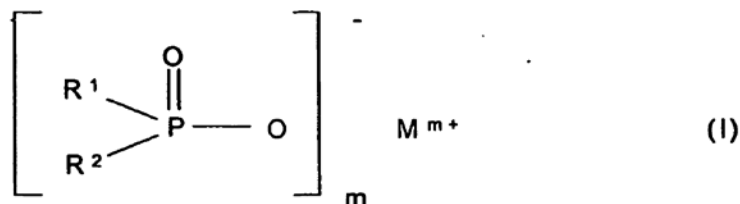
	Ejemplo							
	9 (comp.)	10 (comp.)	11	12	13	14	15	16
Poli(tereftalato de butileno) [% en peso]	50	50	50	-	-	-	-	-
Poliamida 6.6 [% en peso]	-	-	-	50	50	50	50	50
Poliamida 6 [% en peso]	-	-	-	-	-	-	-	-
Sal de ácido fosfínico Ej. 2 (comp.) [% en peso]	15	-	-	13,3	-	15	-	-
Sal de ácido fosfínico Ej. 3 (comp.) [% en peso]	-	15	-	-	-	-	15	-
Sal de ácido fosfínico Ej. 7 [% en peso]	-	-	5	-	-	-	-	-
Sal de ácido fosfínico Ej. 8 [% en peso]	-	-	-	-	6,7	-	-	6,3
Polifosfato de melamina [% en peso]	-	-	-	6,7	13,3	4	4	12,7
Cianurato de melamina [% en peso]	5	5	15	-	-	-	-	-
Borato de zinc [% en peso]	-	-	-	-	-	1	1	-
Óxido de zinc [% en peso]	-	-	-	-	-	-	-	1
Hidroxiestannato de zinc [% en peso]	-	-	-	-	-	-	-	-
Estearato de zinc [% en peso]	-	-	-	-	-	-	-	-

ES 2 389 283 T3

Fibras de vidrio 1	[% en peso]	30	30	30	-	-	-	-	-
Fibras de vidrio 2	[% en peso]	-	-	-	30	30	30	30	30
Módulo E	[N/mm ²]	9.150	9.573	10.480	9.000	9.100	-	9.500	-
Clasificación según UL-94	-	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

REIVINDICACIONES

1. Sales de ácidos diorganil-fosfínicos de la fórmula (I)



en la que

5 **R¹, R²** son iguales o diferentes y significan alquilo de C₁-C₆, 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 de 1 hasta 4, y

x significa de 1 hasta 4,

10 caracterizadas porque el contenido total de compuestos ionizables parcialmente solubles en agua y el contenido soluble en agua a base de los compuestos ionizables parcialmente solubles en agua es de 8.200 a 100 ppm, de manera preferida de 7.000 a 200 ppm, y porque en el caso de los compuestos ionizables parcialmente solubles en agua se trata de los que se derivan de acetatos, cloruros, nitratos, sulfatos, fosfitos o fosfatos, y porque el contenido total de cloruro (compuesto ionizable parcialmente soluble en agua) es de 1.700 a 100 ppm, y el contenido de cloruro soluble en agua (contenido soluble en agua a base del compuesto ionizable parcialmente soluble en agua) es de 950 a 10 ppm.

2. Sales de ácidos diorganil-fosfínicos de la fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque el contenido total de cloruro (compuesto ionizable parcialmente soluble en agua) es de 1.500 a 200 ppm, y el contenido de cloruro soluble en agua (contenido soluble en agua a base del compuesto ionizable parcialmente soluble en agua) es de 750 a 40 ppm.

3. Sales de ácidos diorganil-fosfínicos de la fórmula (I) de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizadas porque **M** significa aluminio, calcio, titanio, zinc, estaño o zirconio.

4. Sales de ácidos diorganil-fosfínicos de la fórmula (I) de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizadas porque **R¹** y **R²** son iguales o diferentes y significan metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, terc.-butilo, n-pentilo y/o fenilo.

5. Sales de ácidos diorganil-fosfínicos de la fórmula (I) de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizadas porque en el caso de las sales de ácidos diorganil-fosfínicos de la fórmula (I) se trata de las tomadas del conjunto formado por tris(dietil-fosfinato) de aluminio, tris(metil-etil-fosfinato) de aluminio, tris(difenil-fosfinato) de aluminio, bis(dietil-fosfinato) de zinc, bis(metil-etil-fosfinato) de zinc, bis(difenil-fosfinato) de zinc, bis(dietil-fosfinato) de titanilo, tetrakis(dietil-fosfinato) de titanio, bis(metil-etil-fosfinato) de titanilo, tetrakis(metil-etil-fosfinato) de titanio, bis(difenil-fosfinato) de titanilo, tetrakis(difenil-fosfinato) de titanio y mezclas arbitrarias de ellas.

6. Sales de ácidos diorganil-fosfínicos de la fórmula (I) de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizadas porque su humedad residual es de 0,01 a 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 las sales de ácidos diorganil-fosfínicos de la fórmula (I) de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizado porque el ácido diorganil-fosfínico se hace reaccionar

a) con una base libre, o

b) con el metal elemental del catión deseado, o

c) en su forma de 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 hasta 1 hora(s) a 0 hasta 300 °C.

8. Utilización de sales de ácidos diorganil-fosfínicos de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 6 como agentes ignífugantes, en particular en polímeros o en composiciones de agentes ignífugantes, en particular para polímeros.

9. Utilización de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizada porque la composición de agente ignifugante contiene de 50 a 99,9 % en peso de una sal de un ácido diorganil-fosfínico de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 6 y de 0,1 a 50 % en peso de por lo menos un aditivo
- 5 10. Utilización de una composición de agente ignifugante de acuerdo con la reivindicación 8 ó 9, caracterizada porque los aditivos proceden del conjunto formado por fosfato de melamina, fosfato de dimelamina, trifosfato de pentamelamina, difosfato de trimelamina, trifosfato de tetrakismelamina, pentafofosfato de hexakismelamina, difosfato de melamina, tetrafosfato de melamina, pirofosfato de melamina, un polifosfato de melamina, un polifosfato de melam, un polifosfato de melam y/o un polifosfato de melon; del conjunto formado por ésteres oligoméricos del isocianurato de tris(hidroxi-etilo) con ácidos policarboxílicos aromáticos, benzoguanamina, isocianurato de tris(hidroxi-etilo), alantoína, glicolurilo, melamina, cianurato de melamina, cianurato de urea, dicianidamida y/o 10 guanidina; del conjunto de los compuestos de zinc tales como óxido de zinc, hidróxido de zinc, un hidrato de óxido de zinc, carbonato de zinc, estannato de zinc, hidroxí-estannato de zinc, silicato de zinc, fosfato de zinc, borato de zinc, molibdato de zinc; del conjunto de las carbodiimidias y/o de los (poli-)isocianatos tales como carbonil-bis-caprolactama y/o de polímeros de estireno y de compuestos acrílicos.
- 15 11. Utilización de sales de ácidos diorganil-fosfínicos de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 6, en o para la producción de masas de moldeo poliméricas ignifugadas, conteniendo la masa de moldeo polimérica ignifugada de 1 a 50 % en peso de sales de ácidos diorganil-fosfínicos de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 6, de 1 a 99 % en peso de un polímero o mezclas de polímeros de este tipo.
- 20 12. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 8 hasta 11, caracterizada porque los polímeros proceden del conjunto de los polímeros termoplásticos, tales como un poliéster, un poliestireno o una poliamida y/o de los polímeros termoestables.
- 25 13. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 8 hasta 12, caracterizada porque la masa de moldeo polimérica se había obtenido mezclando en un aparato mezclador las sales de ácidos diorganil-fosfínicos y/o los agentes ignifugantes con el granulado polimérico y con unos eventuales aditivos, homogeneizando en un equipo de composición y formulación a temperaturas más altas en la masa fundida polimérica, y a continuación retirando, enfriando y dividiendo en porciones el cordón polimérico homogeneizado.
- 30 14. Utilización de las sales de ácidos diorganil-fosfínicos de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 6 en cuerpos moldeados, películas, hilos y/o fibras poliméricos/as ignifugados/as, conteniendo los cuerpos moldeados, las películas, los hilos y las fibras poliméricos/as ignifugados/as de 1 a 50 % en peso de sales de ácidos diorganil-fosfínicos de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 17, de 1 a 99 % en peso de un polímero o mezclas de polímeros de este tipo, de 0 a 60 % en peso de unos aditivos y de 0 a 60 % en peso de un material de carga o respectivamente de unos materiales de refuerzo.