

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 429 115**

51 Int. Cl.:

**C08K 5/5313** (2006.01)

**C08K 3/32** (2006.01)

**C07F 9/30** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.05.2005 E 09012791 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.07.2013 EP 2141170**

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

30 Prioridad:

**11.05.2004 DE 102004023085**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**13.11.2013**

73 Titular/es:

**CLARIANT PRODUKTE (DEUTSCHLAND) GMBH  
(100.0%)  
BRÜNINGSTRASSE 50  
65929 FRANKFURT AM MAIN, DE**

72 Inventor/es:

**BAUER, HARALD, DR.;  
KRAUSE, WERNER, DR.;  
SICKEN, MARTIN, DR. y  
WEFERLING, NORBERT, DR.**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 429 115 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

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

Lo desventajoso del 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; WO-99/28327) es que las sales del ácido diorganilfosfínico preparadas según el mismo, en virtud de su composición, no presentan una compatibilidad suficiente con los  
10 polímeros en los que se deben emplear.

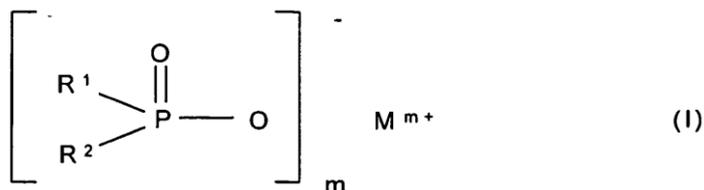
Por lo tanto, existía la misión de habilitar sales del ácido diorganilfosfínico que, en virtud de su composición específica, presenten una compatibilidad mejorada con los polímeros.

15 Además, existía la misión de habilitar composiciones de agentes ignífugos sobre la 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 ignífugos y, además, cuerpos moldeados polímeros ignifugados con propiedades mecánicas mejoradas.

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

25 Conforme a la invención, la misión antes mencionada se resolvió mediante sales del ácido diorganilfosfínico con un contenido específico en compuestos ionizables, parcialmente solubles en agua.

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



30 en donde

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> son iguales o diferentes y significan alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, 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

35 caracterizadas por que el contenido total en compuestos ionizables, parcialmente solubles en agua y el contenido soluble en agua procedente de los compuestos ionizables, parcialmente solubles en agua, asciende a 8.200 hasta 500 ppm, y por que en el caso de los compuestos ionizables, parcialmente solubles en agua, se trata de aquellos que se derivan de acetatos, cloruros, nitratos, sulfatos, fosfitos o fosfatos, y por que el contenido total en fosfito (compuesto ionizable parcialmente soluble en agua) asciende a 8.200 hasta 500 ppm, y el contenido en fosfito  
40 soluble en agua (contenido soluble en agua del compuesto ionizable, parcialmente soluble en agua) asciende a 3.000 hasta 50 ppm.

Los compuestos antes mencionados son, por lo tanto, en todos los casos ionizables y se componen de una porción soluble en agua (p. ej. de sal que puede separarse por disolución a partir del contenido total de los compuestos  
45 antes mencionados) y una porción no soluble en agua (por ejemplo una porción de sal que permanece en parte y, por consiguiente, no es soluble).

Preferiblemente, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> son iguales o diferentes y significan metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, terc.-butilo, n-pentilo y/o fenilo.

50 Preferiblemente, en el caso de las sales del ácido diorganilfosfínico de la fórmula (I) se trata de las del grupo de 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.

- 5 Preferiblemente, la humedad residual de las sales del ácido diorganilfosfínico asciende a 0,01 hasta 10% en peso, su tamaño de partículas asciende a 0,1 hasta 1.000  $\mu\text{m}$ , y su densidad aparente asciende a 80 hasta 800 g/l.

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

- 10 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  
 15 300°C.

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

- 20 Preferiblemente, en el caso de este uso, la composición de agentes ignífugos 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.

Preferiblemente, en el caso del uso de una composición de agentes ignífugos, los aditivos proceden del grupo de fosfato de melamina, fosfato de dimelamina, trifostato 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 los ésteres oligómeros del iso-cianurato de tris(hidroxietilo) con ácidos policarboxílicos aromáticos, benzoguanamina, isocianurato de tris(hidroxietilo), alantoina, glicourilo, melamina, cianurato de melamina, cianurato de urea, diciandiamida y/o guanidina; del grupo de los compuestos de zinc tales como óxido de zinc, hidróxido de zinc, oxihidrato de estaño, carbonato de zinc, estannato de zinc, hidroxí-estannato 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.

25  
30

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.

35

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.

- 40 Preferiblemente, en este caso, los polímeros proceden del grupo de los polímeros termoplástico tales como poliéster, poliestireno o poliamida y/o de los polímeros duroplásticos.

Preferiblemente, en el caso de este uso, la masa de moldeo polímera se obtiene mezclando en un mezclador las sales del ácido diorganilfosfínico y/o las composiciones de agentes ignífugos con el granulado de polímero y eventuales aditivos, homogeneizando en un grupo mezclador a temperaturas elevadas en la masa fundida del polímero y, a continuación, extrayendo, enfriando y dividiendo en porciones el cordón de polímero homogeneizado.

45

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 polímeros ignifugados.

50

Preferiblemente, en el caso de este uso, los cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras polímeros ignifugados contienen 1 a 50% en peso de sales del ácido diorganilfosfínico de acuerdo con la invención, 1 a 99% en peso de polímeros 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.

55

Preferiblemente, en el caso de este uso, los cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras polímeros ignifugados contienen 1 a 50% en peso de sales del ácido diorganilfosfínico de acuerdo con la invención, 1 a 99% en peso de polímeros 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 bien materiales de refuerzo.

## ES 2 429 115 T3

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

5 Por bases nitrogenadas protonadas se entienden preferiblemente las formas protonadas de melamina, urea, biuret, guanidina, alquilguanidina, arilguanidina, difenilguanidina, biguanida, biuret, alantoína, acetoguanamina, benzoguanamina, toliltriazol, benzotriazol, 2-amino-4-metilpirimidina, bencilurea, etilendimelamina, acetilenurea, hidantoína, amidoamidina del ácido malónico, dimetilurea, 5,5-difenilhidantoína, N,N'-difenilurea, etilen-bis-5-triazona, anhídrido glicínico, tetrametilurea, trietanolamina, productos de condensación de la melamina, p. ej. melem, melam o melon, o bien compuestos condensados superiores de este tipo.

10 Preferiblemente, el contenido soluble en agua de los compuestos ionizables y parcialmente solubles en agua asciende a 3.200 hasta 10 ppm, preferiblemente a 2.000 hasta 40 ppm.

15 Preferiblemente, el contenido total en acetato (compuesto ionizable, parcialmente soluble en agua) 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 del compuesto ionizable, parcialmente soluble en agua) asciende a 1.100 hasta 10 ppm, preferiblemente a 800 hasta 40 ppm.

20 Preferiblemente, el contenido total en cloruro (compuesto ionizable, parcialmente soluble en agua) 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 del compuesto ionizable, parcialmente soluble en agua) asciende a 950 hasta 10 ppm, preferiblemente a 750 hasta 40 ppm.

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

30 Preferiblemente, el contenido total en fosfito (compuesto ionizable, parcialmente soluble en agua) asciende a 8.200 hasta 500 ppm, preferiblemente a 7.000 hasta 1.000 ppm y el contenido en fosfito soluble en agua (contenido soluble en agua del compuesto ionizable, parcialmente soluble en agua) asciende a 3.000 hasta 50 ppm, preferiblemente a 1.800 hasta 100 ppm.

35 Preferiblemente, el contenido total en sulfato (compuesto ionizable, parcialmente soluble en agua) asciende a 3.800 hasta 100 ppm, preferiblemente a 1.000 hasta 300 ppm y el contenido en sulfato soluble en agua (contenido soluble en agua del compuesto ionizable, parcialmente soluble en agua) asciende a 1.200 hasta 10 ppm, preferiblemente a 750 hasta 50 ppm.

40 Preferiblemente, el contenido total en fosfato (compuesto ionizable, parcialmente soluble en agua) asciende a 7.000 hasta 500 ppm, preferiblemente a 5.000 hasta 1.000 ppm y el contenido en fosfato soluble en agua (contenido soluble en agua del compuesto ionizable, parcialmente soluble en agua) asciende a 3.000 hasta 50 ppm, preferiblemente a 2.000 hasta 100 ppm.

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

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.

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

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

55 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.

Preferiblemente, en el caso de la sal del catión deseado se trata de fluoruros, cloruros, bromuros, yoduros; hipohalogenitos, halogenitos, halogenatos, yodato, perhalogenatos, perclorato; óxidos, hidróxidos, peróxidos,

superóxidos; sulfatos, hidrógeno-sulfatos; sulfato-hidratos, sulfitos, peroxosulfatos; nitruros, fosfuros; nitrato, nitrato-hidratos, nitritos, fosfatos, peroxofosfatos, fosfitos, hipofosfitos, pirofosfatos; carbonatos, hidrógeno-carbonatos, hidróxido-carbonatos, carbonato-hidratos, silicatos, hexafluorosilicatos, hexfluorosilicato-hidratos, estannatos; boratos, poliboratos, peroxoboratos; tiocianatos, cianatos, cianuros; cromatos, cromitos, molibdatos, permanganato.

5 Preferiblemente, en el caso de la sal del catión deseado se trata, además, de compuestos con aniones orgánicos del grupo de los ácidos mono-, di-, oligo-, poli-carboxílicos tales como formiatos, acetatos, acetato-hidratos, trifluoroacetato-hidratos, propionatos, butiratos, valeratos, caprilatos, oleatos, estearatos, oxalatos, tartratos, citratos, citratos de carácter básico, citrato-hidratos, benzoatos, salicilatos, ácido láctico (lactato, lactato-hidratos),  
10 ácido acrílico, ácido maleico, ácido succínico, de aminoácidos (glicina), fenolatos, etc., para-fenolsulfonatos, para-fenilsulfonato-hidratos, acetilacetato-hidratos, tannatos, dimetilditiocarbamatos, trifluorometanosulfonato, alquilsulfonatos, aralquilsulfonatos.

15 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 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-fosfinatos, mono-(aril C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)-fosfinatos, mono-(aralquil C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-fosfinatos, p. ej. monometilfosfinatos, monoetilfosfinatos, monobutilfosfinatos, monohexilfosfinatos, monofenilfosfinatos, monobencilfosfinatos, etc., o con aniones del grupo de los mono-organilfosfonatos tales como mono-(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-fosfonatos, mono-(aril C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)-fosfonatos, mono-(aralquil C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-fosfonatos, p. ej. monometilfosfonatos, monoetilfosfonatos, monobutilfosfonatos, monohexilfosfonatos, monofenilfosfonatos,  
20 monobencilfosfonatos, etc.

Preferiblemente, 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.

25 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, biuret, alantoína, acetoguanamina, benzoguanamina, toliltriazol, benzotriazol, 2-amino-4-metilpirimidina, bencilurea, etilendimelamina, acetilenurea, hidantoína, amidoamidina del ácido malónico, dimetilurea, 5,5-difenilhidantoína, N,N'-difenilurea, etilen-bis-5-triazona, anhídrido glicínico, tetrametilurea, trietanolamina, productos de condensación de la melamina,  
30 p. ej. melem, melam o melon, o bien compuestos condensados superiores de este tipo.

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

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

40 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.

Grupos mezcladores adecuados son extrusoras de un solo tornillo, extrusoras con tornillos de varias zonas o extrusoras de doble tornillo.

45 Preferiblemente, en el caso de este uso, los cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras polímeros ignifugados contienen 1 a 70% en peso de la composición de agentes ignífugos de acuerdo con la invención, 1 a 99% en peso de polímeros o mezclas de los mismos y 0,1 a 60% en peso de aditivos y 0,1 a 60% en peso de material de carga o bien materiales de refuerzo.

50 Preferiblemente, en el caso de los procedimientos para la preparación de las masas de moldeo polímeras arriba mencionadas, las temperaturas de tratamiento en el caso del poliestireno ascienden a 170 a 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 poliamida 6.6 (PA 6.6) a 260 hasta 290°C, en el caso de policarbonato a 280 hasta 320°C.

55 Preferiblemente, en el procedimiento para la producción de cuerpos moldeados polímeros ignifugados, una masa de moldeo polímera ignifugada se elabora mediante colada por inyección y prensado, colada por inyección de espuma, colada por inyección con presión interna de gas, moldeo por soplado, colada de película, calandrado, laminación, revestimiento, etc. para formar el cuerpo moldeado polímero ignifugado.

Las temperaturas de tratamiento en el procedimiento antes mencionado ascienden en el caso del poliestireno a 200 a 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 puede expresarse 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 índice característico para el peso molecular medio del polímero no tratado con el índice característico del polímero tratado con aditivo.

Un índice característico adimensional de este tipo es la viscosidad específica (valor VE). Ésta se deriva de la determinación de la viscosidad de una disolución del polímero en un disolvente. En este caso, la viscosidad de la disolución polímera se relaciona con la viscosidad del disolvente puro.

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

De acuerdo con la invención, en el caso del poli(tereftalato de butileno) se prefieren índices VE de 750 a 1400, de manera particularmente preferida de 850 a 1250. El índice VE 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, puede recurrirse también al índice de fluidez en masa fundida (Melt Flow Index, MFI, MVR). Un fuerte aumento del valor MVR apunta a una degradación del polímero.

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 cm<sup>3</sup>/min (275°C, 5 kg).

En el caso de los compuestos ionizables, parcialmente solubles en agua, se trata, p. ej., de sustancias del grupo de las sales inorgánicas, orgánicas, en particular también fósforo-orgánicas y mezclas de las mismas.

Se prefieren compuestos ionizables, parcialmente solubles en agua, 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; sulfato-hidratos, sulfitos, peroxosulfatos; nitruros, fosfuros; nitrato, nitrato-hidratos, nitritos, fosfatos, peroxofosfatos, fosfitos, hipofosfitos, pirofosfatos; carbonatos, hidrógeno-carbonatos, hidróxido-carbonatos, carbonato-hidratos, silicatos, hexafluorosilicatos, hexfluorosilicato-hidratos, estannatos; boratos, poliboratos, peroxoboratos; tiocianatos, cianatos, cianuros; cromatos, cromitos, molibdatos, permanganato.

Se prefieren también compuestos ionizables, parcialmente solubles en agua, con aniones orgánicos del grupo de los ácidos mono-, di-, oligo-, poli-carboxílicos, p. ej. formiatos, acetatos, acetato-hidratos, trifluoroacetato-hidratos, propionatos, butiratos, valeratos, caprilatos, oleatos, estearatos, oxalatos, tartratos, citratos, citratos de carácter básico, citrato-hidratos, benzoatos, salicilatos, lactatos, lactato-hidratos, ácido acrílico, ácido maleico, ácido succínico, de aminoácidos (glicina), de funciones hidroxilo de carácter ácido (fenolatos, etc.), para-fenilsulfonatos, para-fenilsulfonato-hidratos, acetilacetato-hidratos, tannatos, dimetilditiocarbamatos, trifluorometanosulfonato, alquilsulfonatos, aralquilsulfonatos.

Se prefieren también compuestos ionizables, parcialmente solubles en agua, con aniones del grupo de los mono-organiulfosfinatos tales como mono-(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-fosfinatos, mono-(aril C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)-fosfinatos, mono-(aralquil C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-fosfinatos, p. ej. monometilfosfinatos, monoetilfosfinatos, monobutilfosfinatos, monohexilfosfinatos, monofenilfosfinatos, monobencilfosfinatos, etc.

Se prefieren también compuestos ionizables, parcialmente solubles en agua, con aniones del grupo de mono-organiulfosfonatos tales como mono-(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-fosfonatos, mono-(aril C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)-fosfonatos, mono-(aralquil C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-fosfonatos, p. ej. monometilfosfonatos, monoetilfosfonatos, monobutilfosfonatos, monohexilfosfonatos, monofenilfosfonatos, monobencilfosfonatos, etc.

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

10 El contenido en compuestos parcialmente ionizables se deduce de la preparación de la sal del ácido diorganilfosfínico. Fuentes pueden ser, p. ej., el disolvente y/o los compuestos de partida.

15 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 total). Se prefieren contenidos totales de 8.200 a 100 ppm, de manera particularmente preferida de 7.000 a 200 ppm.

20 Sorprendentemente, se encontró que sólo una parte de los compuestos ionizables se puede separar de la sal del ácido diorganilfosfínico mediante extracción acuosa (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 de compuestos ionizables no se puede extraer de la sal del ácido diorganilfosfínico tampoco mediante separación repetida por lavado. Dado que en el caso de las presentes sales del ácido diorganilfosfínico se trata de compuestos de coordinación polímeros, pueden estar unidos aniones en forma de fosfinatos de metales, hidroxofosfinatos de metales o bien hidroxosales de metales.

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

30 Un tamaño de partícula 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 un riesgo de explosión.

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

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

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

45 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. Sales del ácido diorganilfosfínico con valores L por debajo del intervalo de acuerdo con la invención requieren un empleo superior de pigmento blanco. Este empeora las propiedades de estabilidad mecánicas del cuerpo moldeado polímero (p. ej. módulo E).

50 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.

55 Los valores de color se indican en el sistema según Hunter (sistema CIE-LAB, Comisión Internacional de Iluminación).

Sales del ácido diorganilfosfínico con valores **a** o bien **b** fuera del intervalo de acuerdo con la invención requieren un mayor empleo de pigmento blanco. Éste empeora las propiedades de estabilidad mecánicas del cuerpo moldeado polímero (p. ej. módulo E).

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 cuerpos moldeados polímeros ignifugados de acuerdo con la invención, p. ej. en el caso de poliolefinas, poliestirenos y copolímeros de poliestireno, poliacrilatos y polimetacrilatos, polímeros de vinilo y alilo, homopolímeros y copolímeros de alcoholes insaturados, poliacetales, sulfuros de polifenileno, poliamidas y copoliamidas, poliésteres, policarbonatos.

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 un metal durante 0,01 a 1 horas a 0 hasta 300°C. Sales de metales preferidas son en este caso óxidos de metales, óxido-hidróxidos mixtos de metales, hidróxidos, etc.

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

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 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, hidroxoacetatos, cloruros, hidroxocloruros, nitratos, sulfatos, hidrosulfatos. Su concentración en la disolución acuosa es preferiblemente de 5 a 95% (sólido anhidro), de manera particularmente preferida 20 a 50% en peso.

De acuerdo con la invención, las sales de metales alcalinos del ácido diorganilfosfínico se prefieren en forma anhidra, hidratada o disuelta. Estas sales de metal alcalino del ácido diorganilfosfínico de acuerdo con la invención tienen una solubilidad en agua y/o en los disolventes orgánicos habituales entre 1 y 70% en peso (sólido anhidro).

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

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 un derivado reactivo con un derivado del catión deseado durante 0,01 a 1 horas a 0 hasta 300°C. Derivados del ácido diorganilfosfínico son ésteres, piroésteres, cloruros, fosfatos, acetatos, fenolatos, etc. del ácido diorganilfosfínico.

A elección, las reacciones pueden tener lugar en un sistema de disolventes.

La invención se refiere también a la aplicación de las sales del ácido diorganilfosfínico de acuerdo con la invención en composiciones de agentes ignífugos. La aplicación preferida de acuerdo con la invención para las sales del ácido diorganilfosfínico de acuerdo con la invención es como agente ignífugo o en composiciones de agentes ignífugos. Para ello, estas sales se emplean de preferencia conjuntamente con otros aditivos.

Preferiblemente, la composición de agente ignífugo de acuerdo con la invención contiene:

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

De manera particularmente preferida, la composición de agentes ignífugos 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.

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

De acuerdo con la invención, en calidad de sinérgidas se prefieren fosfato de melamina (p. ej. Melapur<sup>®</sup> MP de la razón social Ciba-DSM Melapur), fosfato de dimelamina, trifostato 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 melam y/o polifosfatos de melon, o mezclas de los mismos.

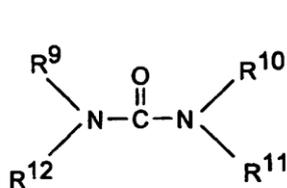
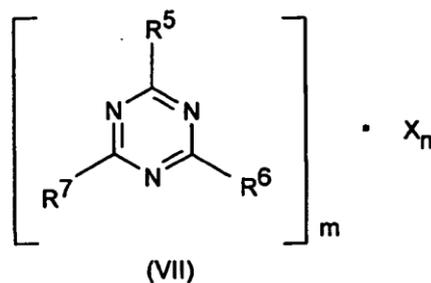
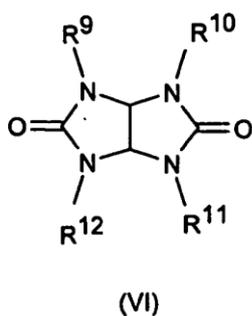
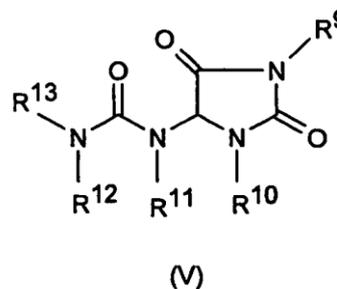
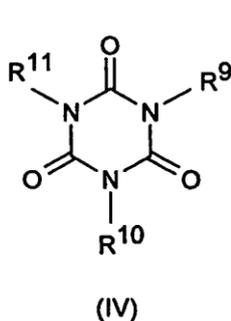
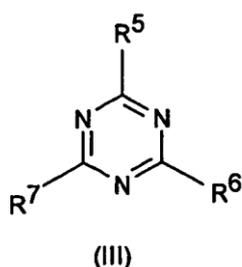
En otra forma de realización se prefieren productos de condensación de la melamina (p. ej. melam, melam y/o

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.

- 5 Por productos de reacción con ácido fosfórico se entienden compuestos que se forman por reacción de melamina o de los compuestos de melamina condensados tales como melam, melem o melon, etc. con ácido fosfórico. Ejemplos de ellos son polifosfato de melamina, polifosfato de melam o polifosfato de melem o bien polisales mixtas (documentos WO-98/39306, WO-98/45364, WO-98/08898).
- 10 De acuerdo con la invención, en calidad de sinérgidas se prefieren, además, ésteres oligómeros del isocianurato de tris(hidroxietilo) con ácidos policarboxílicos aromáticos, benzoguanamina, isocianurato de tris(hidroxietilo), alantoína, glicourilo, melamina, productos de condensación de melamina tales como melam, melem y/o melon, cianurato de melamina, diciandiamida y/o guanidina.
- 15 De acuerdo con la invención, en calidad de sinérgidas se prefieren, además, fosfatos nitrogenados de las fórmulas  $(\text{NH}_4)_y\text{H}_3-y\text{PO}_4$  o bien  $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_z$ , con y igual a 1 a 3 y z igual a 1 a 10.000.

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

20



- 25 en donde significan  
 $R^5$  a  $R^7$  hidrógeno, alquilo  $C_1-C_8$ , cicloalquilo o alquilcicloalquilo  $C_5-C_{16}$ , 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

R<sup>8</sup> arilalquilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, -OR<sup>8</sup> y -N(R<sup>8</sup>)R<sup>9</sup>, así como N-alicíclico o N-aromático, hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, cicloalquilo alquilcicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>16</sub>, posiblemente sustituido con una función hidroxil o una función hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, alcoxi, acilo, aciloxi C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, o arilo o arilalquilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>,  
 5 R<sup>9</sup> a R<sup>13</sup> los mismos grupos que R<sup>8</sup>, así como -O-R<sup>8</sup>,  
 m y n, independientemente uno de otro, 1, 2, 3 ó 4,  
 X ácidos que pueden formar aductos con compuestos de triazina (III).

10 Otros aditivos preferidos en composiciones de agentes ignífugos son, p. ej., según el documento EP-A-1 024 167, compuestos oxigenados del silicio, compuestos de magnesio, carbonatos de metales del segundo grupo principal del Sistema Periódico, fósforo rojo, compuestos de zinc o aluminio.

15 Otros aditivos preferidos en composiciones de agentes ignífugos son óxidos, hidróxidos, carbonatos, silicatos, boratos, estannatos, óxido-hidróxidos mixtos, óxido-hidróxido-carbonatos, hidróxido-silicatos o hidróxido-boratos o mezclas de estas sustancias.

20 Otros aditivos preferidos en composiciones de agentes ignífugos 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.

25 Otros aditivos preferidos son, p. ej., óxido de zinc, hidróxido de zinc, oxihidrato de estaño, carbonato, estannato, hidroxiestannato de zinc, silicato, fosfato, borato, molibdato o sulfuros de zinc de carácter básico.

30 Otros aditivos preferidos son, p. ej., óxido de aluminio, hidróxido de aluminio, boehmita, gibsita o fosfato de aluminio, óxido de manganeso, hidróxido de manganeso, óxido de estaño.

35 Otros aditivos preferidos están descritos en el documento DE-A-19920276, p. ej. del grupo de las carbodiimidias y/o (poli-)isocianatos, así como carbonilbiscaprolactama o polímeros de estireno-acrilo.

40 Otros aditivos preferidos proceden del grupo de los fenoles estéricamente impedidos, aminas estéricamente impedidas y foto-estabilizadores, fosfonitos y antioxidantes y agentes de separación.

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

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

55 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 partículas por debajo del intervalo preferido dificulta la incorporación debido a una formación incrementada de polvo y a un riesgo de explosión.

60 La densidad aparente preferida de la composición de agentes ignífugos de acuerdo con la invención asciende a 80 hasta 1.500 g/l, de manera particularmente preferida a 200 hasta 1.000 g/l.

65 En una forma de realización, la densidad aparente preferida de la composición de agentes ignífugos de acuerdo con la invención asciende a 80 hasta 800 g/l, de manera particularmente preferida a 200 hasta 700 g/l.

70 En otra forma de realización, la densidad aparente preferida de la composición de agentes ignífugos de acuerdo con la invención asciende a 200 hasta 1.500 g/l, de manera particularmente preferida a 300 hasta 1.000 g/l.

75 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 ignífugos en masas de moldeo polímeras ignifugadas que contienen polímeros. Polímeros preferidos de acuerdo con la invención son polímeros termoplásticos tales como, p. ej., poliéster, poliestireno o poliamida, y/o polímeros duroplásticos.

De manera particularmente preferida 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 polímeros o mezclas de los mismos,  
5 a 40% en peso de aditivos,  
5 a 40% en peso de material de carga o bien materiales de refuerzo.

5 Preferiblemente, la masa de moldeo polímera ignifugada contiene  
1 a 50% en peso de la composición de agentes ignífugos de acuerdo con la invención,  
1 a 99% en peso de polímeros o mezclas de los mismos,  
0 a 60% en peso de aditivos.

10 De manera particularmente preferida, la masa de moldeo polímera ignifugada contiene  
5 a 30% en peso de composición de agentes ignífugos de acuerdo con la invención,  
5 a 90% en peso de polímeros 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.

15 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 polimerizados de ciclo-olefinas; además, polietileno (que eventualmente puede estar reticulado) así como mezclas de los mismos.

20 Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata de copolímeros de mono- y di-olefinas entre sí o con otros monómeros vinílicos tales como, p. ej., copolímeros de etileno-propileno, etc., además mezclas de copolímeros de este tipo 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.

25 Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata de resinas hidrocarbonadas (p. ej. C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>) incluidas modificaciones hidrogenadas de las mismas (p. ej., resinas de pegajosidad) y mezclas de polialquilenos y almidón.

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

35 Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata de copolímeros de estireno o 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 elevada tenacidad al impacto a base de copolímeros de estireno y de otro polímero tal como, p. ej., un poliacrilato, un polímero de dieno o un terpolímero de etileno-propileno-dieno; así como copolímeros de bloques del estireno tales como, p. ej., estireno-butadieno-estireno, estireno-isopreno-estireno, estireno-etileno/butileno-estireno o estireno-etileno/propileno-estireno.

40 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, etc., así como sus mezclas tal como son conocidas, p. ej., como los así denominados polímeros ABS, MBS, ASA y AES.

45 Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata de polímeros halogenados tales como, p. ej., policloropreno, caucho clorado, copolímero clorado y bromado a base de isobutileno-isopreno (caucho de halobutilo), polietileno clorado o clorosulfonado, copolímeros de etileno y etileno clorado, homopolímeros y copolímeros de epiclorhidrina, en particular polímeros a base de compuestos vinílicos halogenados 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  
50 cloruro de vinilo-cloruro de vinilideno, cloruro de vinilo-acetato de vinilo o cloruro de vinilideno-acetato de vinilo.

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

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

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

10 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.

15 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, así como sus productos previos.

20 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 (polihexametilenisoftalamida, polihexametilentereftalamida) y, eventualmente, un elastómero en calidad de modificador, p. ej. poli-2,4,4-trimetilhexameten-tereftalamida o poli-m-fenilenisoftalamida. 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").

25 Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata de poliureas, poliimidias, poliamida-imidas, poliéter-imidas, poliéster-imidas, polihidantoínas y polibencimidazoles.

30 Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata de poliésteres que se derivan de ácidos dicarboxílicos y dialcoholes y/o de ácidos hidroxicarboxílicos o de las correspondientes lactonas tales como poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), poli-tereftalato de 1,4-dimetilolciclohexano, polihidroxibenzoatos, así como poliéter-ésteres de bloques que se derivan de poliéteres con grupos extremos hidroxilo; además, con poliésteres modificados con policarbonatos o MBS.

35 Polímeros adecuados son también policarbonatos y poliéster-carbonatos, polisulfonas, poliéter-sulfonas y poliéter-cetonas. Polímeros reticulados que se derivan, por una parte, de aldehídos y, por otra, de fenoles, urea o melamina tales como resinas de fenol-formaldehído, urea-formaldehído y melamina-formaldehído. Resinas alquídicas secantes y no secantes.

40 Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata de resinas de poliéster insaturadas que se derivan de copoliésteres de ácidos dicarboxílicos saturados e insaturados con alcoholes polivalentes, así como compuestos vinílicos en calidad de agentes reticulantes, al igual que sus modificaciones halogenadas y difícilmente combustibles.

45 Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata de resinas acrílicas reticulables que se derivan de ésteres del ácido acrílico sustituidos tales como, p. ej., de epoxi-acrilatos, acrilatos de uretano o acrilatos de poliéster.

50 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.

55 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 son reticulados mediante endurecedores habituales tales como p. ej. anhídridos o aminas con o sin aceleradores.

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 termoplástico, PC/PUR termoplástico, 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.

5 Formas preferidas para materiales de refuerzo para masas de moldeo polímeras ignifugadas y cuerpos moldeados polímeros ignifugados son fibras, telas no tejidas, esterillas, tejidos de telar, cordones, cintas, mangueras, hilos trenzados, cuerpos macizos, moldeados y huecos.

10 Materiales preferidos para materiales de refuerzo para masas de moldeo polímeras ignifugadas y cuerpos moldeados polímeros ignifugados son materiales inorgánicos tales como cuarzo-vidrio, carbono, minerales, metal, material cerámico.

15 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-dimetilenciclohexano), policarbonato, elastómeros de poliuretano.

20 Materiales preferidos para materiales de refuerzo para masas de moldeo polímeras ignifugadas y cuerpos moldeados polímeros ignifugados son polimerizados tales como, p. ej., polietileno, polipropileno, homopolímero de poliacrilonitrilo, polímeros mixtos de poliacrilonitrilo, modacrílicos, poli(cloruro de vinilo) atáctico, poli(cloruro de vinilo) sindiotáctico, poli(alcohol vinílico), politetrafluoroetileno, poliestirenos.

25 Materiales preferidos para materiales de refuerzo para masas de moldeo polímeras ignifugadas y cuerpos moldeados polímeros ignifugados son fibras naturales y semisintéticas.

La adición de fibras de vidrio a poliamidas conduce a un aumento importante en la resistencia mecánica, rigidez, temperatura de reblandecimiento, resistencia de rectificación y estabilidad de forma.

30 Un procedimiento de acuerdo con la invención para producir masas de moldeo polímeras ignifugadas consiste en combinar en un mezclador las composiciones de agentes ignífugos y/o sales del ácido diorganilfosfínico con el granulado polímero y eventuales aditivos y homogeneizar en un grupo mezclador 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.

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

40 Grupos mezcladores adecuados extrusoras de un solo árbol o bien extrusoras de un solo tornillo, extrusoras de tornillos de varias zonas con tornillos de tres zonas y/o tornillos de compresión corta; co-amasadoras y/o amasadoras de laboratorio; extrusoras de doble tornillo, extrusora de anillos; extrusora de rodillos planetarios, extrusora de desgasificación; extrusora de cascada, tornillos de Maillefer y mezcladores con un tornillo doble que se mueven en sentidos opuestos.

45 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.

50 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 intensificada del polímero.

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

55 Para valorar la compatibilidad, puede recurrirse también al índice de fluidez en volumen (Melt Flow Index, MFI, MVR). Un fuerte aumento 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 cm<sup>3</sup>/min (275°C, 5 kg).

5 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 ignífugos de acuerdo con la invención y/o las masas de moldeo polímeras ignifugadas de acuerdo con la invención.

Las masas de moldeo polímeras ignifugadas de acuerdo con la invención se adecúan para la preparación de fibras, láminas y cuerpos moldeados, en particular para aplicaciones en el sector eléctrico y electrónico.

10 De acuerdo con la invención se prefiere la aplicación de los cuerpos moldeados polímeros ignifugados de acuerdo con la invención como partes 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 de relés y reflectores.

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

20 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, 5 a 90% en peso de polímeros o mezclas de los mismos, 5 a 40% en peso de aditivos, 5 a 40% en peso de material de carga o bien materiales de refuerzo.

25 Preferiblemente, los cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras polímeros contienen 1 a 70% en peso de la composición de agentes ignífugos de acuerdo con la invención, 1 a 99% en peso de polímeros o mezclas de los mismos, 0,1 a 60% en peso de aditivos, 0,1 a 60% en peso de material de carga o bien materiales de refuerzo.

30 Preferiblemente, los cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras polímeros contienen 1 a 99% en peso de masas de moldeo de materiales sintéticos ignífugas 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, 0,1 a 60% en peso de material de carga o materiales de refuerzo.

35 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 ignífugos o masas de moldeo ignifugadas, son considerablemente mejores que las del estado conocido de la técnica.

40 Preferiblemente, el módulo E de cuerpos moldeados polímeros que se basan en las sales del ácido diorganilfosfínico de acuerdo con la invención, agentes ignífugos o masas de moldeo ignifugas y poli(tereftalato de butileno) o bien poliamida 6.6 ó 6, asciende a 10.000 hasta 12.000 N/mm<sup>2</sup>.

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

50 Aditivos preferidos para masas de moldeo polímeras ignifugadas y cuerpos moldeados polímeros ignifugados son antioxidantes, absorbedores de UV y agentes foto-protectores, agentes deslizantes, colorantes, antiestáticos, agentes nucleantes, compuestos polímeros tales como, p. ej., copolimerizados iónicos ("ionómeros").

Aditivos preferidos para masas de moldeo polímeras ignifugadas y cuerpos moldeados polímeros ignifugados son materiales de carga. Ejemplos de los aditivos utilizables se indican en el documento EP-A-0584567.

55 Conforme a la invención es un revestimiento ignifugante que contiene al menos 1 a 50% de composición de agentes ignífugos de acuerdo con la invención 0 a 60% de polifosfato de amonio

Parte experimental

Determinación de la granulometría con el granulómetro Microtrac

5 El tamaño de partículas en una 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 con láser. Automáticamente se aporta dosificadamente la muestra de cuerpos sólidos (p. ej. 70 mg) y después de 10 min se determina la distribución por tamaño de las partículas. La unidad de valoración del aparato calcula el valor d50 y el valor d90.

10 Determinación del contenido total de sulfato

15 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 de sulfato soluble

20 90 g de una disolución de isopropanol al 2% se pesan en un vaso de precipitados de 250 ml y se calientan hasta 90°C en un baño regulado en temperatura y se agitan con un disco disolvedor con 900 rpm. Después 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 separa por filtración con succión con un embudo Buchner (filtro: Schwarzband, 9 cm de diámetro), y la torta de filtración se lava a continuación con 20 g de agua totalmente desmineralizada (TD) de una temperatura de aprox. 90°C. El filtrado se completa hasta 100 g con agua TD. La disolución se analiza mediante cromatografía de iones en cuanto al contenido de sulfato. El contenido de sulfato soluble se calcula como sigue: contenido de sulfato (muestra) [mg/kg] = contenido de sulfato (en el filtrado) [mg/kg] \* volumen final [ml]/cantidad pesada de sal del ácido diorganilfosfínico [mg]

30 Determinación del índice VE (viscosidad específica)

35 0,5 g de la muestra de polímeros (p. ej. PBT) se pesan con 50 ml de ácido dicloroacético (LM) en un matraz Erlenmeyer con tapón esmerilado de 250 ml. La muestra se disuelve bajo agitación a 25°C a lo largo de un espacio de tiempo de 16 h. La disolución se filtra a través de una frita de vidrio G1. 20 ml de la disolución se introducen en el capilar, se suspenden en el viscosímetro capilar (Ubbelohde) y se regulan en temperatura a 25°C. El valor VE se calcula según la fórmula: valor VE = 100\*[tiempo de paso (disolución de muestra)/tiempo de paso (LM)-1].

40 En lugar de ácido dicloroacético, para el poli(tereftalato de etileno) y poli(tereftalato de butileno) se puede emplear 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, elaboración y ensayo de composiciones y cuerpos moldeados de material sintético anti-inflamables

45 Los componentes ignífugos se mezclan con el granulado polímero y eventuales aditivos y se incorporan en una extrusora de doble tornillo (tipo Leistritz LSM 30/34) a temperaturas de 230 a 260°C (PBT reforzado con fibras de vidrio) o bien de 260 a 280°C (PA 66 reforzada con fibras de vidrio). El cordón polímero homogeneizado se retiró, se enfrió en el baño de agua y a continuación se granuló.

50 Después de un secado suficiente, las masas de moldeo se elaboraron 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, polímero no tratado)

55 En un amasador de laboratorio se mezclan 70 g de Celanex® 2500 (PBT) previamente secado a 240°C a lo largo de un espacio de tiempo de 6 min a 40 rpm. Después del enfriamiento, de una muestra de la masa se determina que el valor VE es 1386.

## Ejemplo 2, Comparativo

5 En un amasador de laboratorio se mezclan 56 g de Celanex<sup>®</sup> 2500 (PBT) previamente secado y 14 g de sal del ácido diorganilfosfínico según el documento DE 19851618, Ejemplo 2 (contenido en acetato 8.800 ppm) a 240°C a lo largo de un espacio de tiempo de 6 min a 40 rpm. Después del enfriamiento, de una muestra de la masa se determina que el valor VE es 578. Este valor indica una compatibilidad insuficiente de la sal del ácido diorganilfosfínico con el polímero.

## Ejemplo 3, Comparativo

10 En un amasador de laboratorio se mezclan 56 g de Celanex<sup>®</sup> 2500 (PBT) previamente secado y 14 g de sal del ácido diorganilfosfínico según el documento DE 19851618, Ejemplo 4 (contenido en acetato 4.500 ppm) a 240°C a lo largo de un espacio de tiempo de 6 min a 40 rpm. Después del enfriamiento, de una muestra de la masa se determina que el valor VE es 589 (compatibilidad insuficiente de la sal del ácido diorganilfosfínico con el polímero).

## Ejemplo 4, Comparativo

15 En un amasador de laboratorio se mezclan 56 g de Celanex<sup>®</sup> 2500 (PBT) previamente secado y 14 g de sal del ácido diorganilfosfínico (contenido total en fosfito 9.425 ppm, contenido soluble en fosfito 3.582 ppm) a 240°C a lo largo de un espacio de tiempo de 6 min a 40 rpm. Después del enfriamiento, de una muestra de la masa se determina que el valor VE es 571 (compatibilidad insuficiente de la sal del ácido diorganilfosfínico con el polímero).

## Ejemplo 5 (Comparativo)

20 En un amasador de laboratorio se mezclan 56 g de Celanex<sup>®</sup> 2500 (PBT) previamente secado y 14 g de sal del ácido diorganilfosfínico (contenido total en fosfito 8.125 ppm, contenido soluble en fosfito 3.088 ppm) a 240°C a lo largo de un espacio de tiempo de 6 min a 40 rpm. Después del enfriamiento, de una muestra de la masa se determina que el valor VE es 753.

## Ejemplo 6

25 En un amasador de laboratorio se mezclan 56 g de Celanex<sup>®</sup> 2500 (PBT) previamente secado y 14 g de sal del ácido diorganilfosfínico (contenido total en fosfito 6.500 ppm, contenido soluble en fosfito 1.820 ppm) a 240°C a lo largo de un espacio de tiempo de 6 min a 40 rpm. Después del enfriamiento, de una muestra de la masa se determina que el valor VE es 878.

## Ejemplo 7

30 En un amasador de laboratorio se mezclan 56 g de Celanex<sup>®</sup> 2500 (PBT) previamente secado y 14 g de sal del ácido diorganilfosfínico (contenido total en fosfito 1.138 ppm, contenido soluble en fosfito 159 ppm) a 240°C a lo largo de un espacio de tiempo de 6 min a 40 rpm. Después del enfriamiento, de una muestra de la masa se determina que el valor VE es 1167.

## Ejemplo 8

35 En un amasador de laboratorio se mezclan 56 g de Celanex<sup>®</sup> 2500 (PBT) previamente secado y 14 g de sal del ácido diorganilfosfínico (contenido total en fosfito 650 ppm, contenido soluble en fosfito 59 ppm) a 240°C a lo largo de un espacio de tiempo de 6 min a 40 rpm. Después del enfriamiento, de una muestra de la masa se determina que el valor VE es 1250.

## Ejemplo 9, Comparativo

40 De acuerdo con la prescripción general, una mezcla de 50% en peso de poli(tereftalato de butileno), 15% en peso de sal del ácido fosfínico del Ejemplo 2, 5% en peso de cianurato de melamina y 30% en peso de fibras de vidrio se combina en una extrusora de doble tornillo 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 9.150 N/mm<sup>2</sup>.

## Ejemplo 10, Comparativo

De acuerdo con la prescripción general, una mezcla de 50% en peso de poli(tereftalato de butileno), 15% en peso de sal del ácido fosfínico del Ejemplo 3, 5% en peso de cianurato de melamina y 30% en peso de fibras de vidrio se combina en una extrusora de doble tornillo 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 9.573 N/mm<sup>2</sup>.

## Ejemplo 11

Conforme a la prescripción general, una mezcla de 50% en peso de poli(tereftalato de butileno), 6,7% en peso de sal del ácido fosfínico del Ejemplo 7, 13,3% en peso de cianurato de melamina y 30% en peso de fibras de vidrio se combinan en una extrusora de doble tornillo 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 10.130 N/mm<sup>2</sup>. 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 de los Ejemplos 9 y 10, en los que se utilizaron sales del ácido fosfínico según el estado conocido de la técnica. Además, se determinó una clasificación UL-94 de V-0. Debido a la clasificación UL-94 más favorable, la composición de la formulación de agentes ignífugos en la que se fundamenta este ejemplo, que contiene sal del ácido fosfínico y cianurato de melamina, la composición de la masa de moldeo polímera en la que se fundamenta este ejemplo, que contiene poli(tereftalato de butileno) y formulación ignífuga (que contiene sal del ácido fosfínico y cianurato de melamina) así como la composición de cuerpos moldeados polímeros en la que se fundamenta este ejemplo, que contiene masa de moldeo polímera y aditivos se prefiere frente a aquellas que proporcionan las clasificaciones V-1 y V-2.

## Ejemplo 12

Conforme a la prescripción general, una mezcla de 50% en peso de poli(tereftalato de butileno), 6,7% en peso de sal del ácido fosfínico del Ejemplo 8, 13,3% en peso de cianurato de melamina y 30% en peso de fibras de vidrio se combinan en una extrusora de doble tornillo 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 determina una clasificación UL-94 de V-0. Debido a la clasificación UL-94 más favorable, la composición de la formulación de agentes ignífugos en la que se fundamenta este ejemplo, que contiene sal del ácido fosfínico y polifosfato de melamina, la composición de la masa de moldeo polímera en la que se fundamenta este ejemplo, que contiene poli(tereftalato de butileno) y formulación ignífuga (que contiene sal del ácido fosfínico y polifosfato de melamina) así como la composición de cuerpos moldeados polímeros en la que se fundamenta este ejemplo, que contiene masa de moldeo polímera y aditivos se prefiere frente a aquellas que proporcionan las clasificaciones V-1 y V-2.

## Ejemplo 13

Conforme a la prescripción general, una mezcla de 50% en peso de poliamida 6.6, 2% en peso de sal del ácido fosfínico del Ejemplo 8, 18% en peso de polifosfato de melamina y 30% en peso de fibras de vidrio se combinan en una extrusora de doble tornillo 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 determina una clasificación UL-94 de V-2.

## Ejemplo 14

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 7, 2% en peso de polifosfato de melamina, 1% en peso de borato de zinc y 30% en peso de fibras de vidrio se combinan en una extrusora de doble tornillo 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 determina una clasificación UL-94 de V-0.

## Ejemplo 15

Conforme a la prescripción general, una mezcla de 50% en peso de poliamida 6.6, 2% en peso de sal del ácido fosfínico del Ejemplo 8, 17% en peso de polifosfato de melamina, 1% en peso de estearato de zinc y 30% en peso

## ES 2 429 115 T3

de fibras de vidrio se combinan en una extrusora de doble tornillo 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 determina una clasificación UL-94 de V-2.

|    |                                |  |
|----|--------------------------------|--|
| 5  | Productos químicos utilizados  |  |
|    | poli(tereftalato de butileno): | Celanex 2500, razón social Ticona              |
|    | poliamida 6.6:                 | Ultramid A3, razón social BASF                 |
|    | poliamida 6:                   | Zytel 7301, razón social Du Pont               |
|    | polifosfato de melamina:       | Melapur 200/70, razón social Ciba DSM-Melapur  |
| 10 | cianurato de melamina:         | Melapur MC, razón social Ciba DSM-Melapur      |
|    | borato de zinc:                | razón social Firebrake 500, razón social Borax |
|    | óxido de zinc:                 | razón social Rheinchemie                       |
|    | hidroxi-estannato de zinc:     | Flamtard H, razón social Blythe                |
|    | estearato de zinc:             | Liga 101, razón social Greven Fett-Chemie      |
| 15 | 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

| Ejemplo                         | Acetato     |               | Fosfito     |               | Índice VE |
|---------------------------------|-------------|---------------|-------------|---------------|-----------|
|                                 | Total [ppm] | Soluble [ppm] | Total [ppm] | Soluble [ppm] |           |
| 1 (polímero comp.)              | -           | -             | -           | -             | 1386      |
| 2 (Comp.)<br>DE 19851618, Ej. 2 | 8800        | -             | -           | -             | 578       |
| 3 (Comp.)<br>DE 19851618, Ej. 3 | 4500        | -             | -           | -             | 589       |
| 4 (Comp.)                       | -           | -             | 9425        | 3582          | 571       |
| 5 (Comp.)                       | -           | -             | 8125        | 3088          | 753       |
| 6                               | -           | -             | 6500        | 1820          | 878       |
| 7                               | -           | -             | 1138        | 159           | 1167      |
| 8                               | -           | -             | 650         | 59            | 1250      |

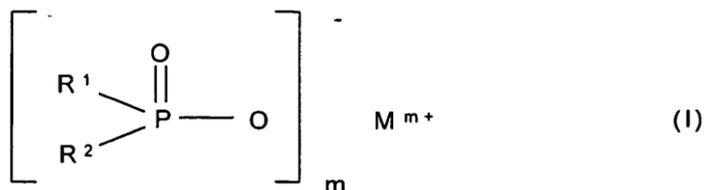
20

Tabla 2

|   | Ejemplo  |           |       |      |     |     |     |
|---|----------|-----------|-------|------|-----|-----|-----|
|   | 9 (Com.) | 10 (Com.) | 11    | 12   | 13  | 14  | 15  |
| Poli(tereftalato de butileno) [% en peso]         | 50       | 50        | 50    | 50   | -   | -   | -   |
| Poliamida 6.6 [% en peso]                         | -        | -         | -     | -    | 50  | 50  | 50  |
| Sal del ácido fosfínico, Ej .2 (Com.) [% en peso] | 15       | -         | -     | -    | -   | -   | -   |
| Sal del ácido fosfínico, Ej .3 (Com.) [% en peso] | -        | 15        | -     | -    | -   | -   | -   |
| Sal del ácido fosfínico, Ej .7 [% en peso]        | -        | -         | 6,7   | -    | -   | 17  | -   |
| Sal del ácido fosfínico, Ej .8 [% en peso]        | -        | -         | -     | 6,7  | 2   | -   | 2   |
| Polifosfato de melamina [% en peso]               | -        | -         | -     | 13,3 | 18  | 2   | 17  |
| Cianurato de melamina [% en peso]                 | 5        | 5         | 13,3  | -    | -   | -   | -   |
| Borato de zinc [% en pesos]                       | -        | -         | -     | -    | -   | 1   | -   |
| Estearato de zinc [% en peso]                     | -        | -         | -     | -    | -   | -   | 1   |
| Fibras de vidrio 1 [% en peso]                    | 30       | 30        | 30    | 30   | -   | -   | -   |
| Fibras de vidrio 2 [% en peso]                    | -        | -         | -     | -    | 30  | 30  | 30  |
| Módulo E [N/mm <sup>2</sup> ]                     | 9150     | 9573      | 10130 | -    | -   | -   | -   |
| Clasificación UL-94                               | -        | V-0       | V-0   | V-0  | V-0 | V-0 | V-2 |

## REIVINDICACIONES

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



5 en donde  
 $\text{R}^1, \text{R}^2$  son iguales o diferentes y significan alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_6$ , lineal o ramificado, y/o arilo;  
 $\text{M}$  significa Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Zn, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K y/o una base nitrogenada protonada;  
 10  $m$  significa 1 a 4;  $x$  significa 1 a 4  
 caracterizadas por que el contenido total en compuestos ionizables, parcialmente solubles en agua y el contenido soluble en agua procedente de los compuestos ionizables, parcialmente solubles en agua, asciende a 8.200 hasta 500 ppm, y por que en el caso de los compuestos ionizables, parcialmente solubles en agua, se trata de aquellos que se derivan de acetatos, cloruros, nitratos, sulfatos, fosfitos o fosfatos, y por que el contenido total en fosfito  
 15 (compuesto ionizable parcialmente soluble en agua) asciende a 8.200 hasta 500 ppm, y el contenido en fosfito soluble en agua (contenido soluble en agua del compuesto ionizable, parcialmente soluble en agua) asciende a 3.000 hasta 50 ppm.

20 2.- Sales del ácido diorganilfosfínico de la fórmula (I) según la reivindicación 1, caracterizadas por que  $\text{R}^1, \text{R}^2$  son iguales o diferentes y significan metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, terc-butilo, n-pentilo y/o fenilo.

3.- Sales del ácido diorganilfosfínico de la fórmula (I) según la reivindicación 1 ó 2, caracterizadas por que en el caso de las sales del ácido diorganilfosfínico de la fórmula (I) se trata de las del grupo de trisdietilfosfinato de aluminio, trismetiletilfosfinato de aluminio, trisdifenilfosfinato de aluminio, bisdietetilfosfinato de zinc,  
 25 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.

30 4.- Sales del ácido diorganilfosfínico de la fórmula (I) según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas por que su humedad residual asciende a 0,01 hasta 10% en peso, su tamaño de partículas asciende a 0,1 hasta 1.000  $\mu\text{m}$ , y su densidad aparente asciende a 80 hasta 800 g/l.

5.- Procedimiento para la preparación de sales del ácido diorganilfosfínico de la fórmula (I) según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que 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  
 40 d) en forma de un derivado reactivo con un derivado del catión deseado, durante 0,01 a 1 horas a 0 hasta 300°C.

6.- Uso de sales del ácido diorganilfosfínico según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, como agentes ignífugos, en particular en polímeros, o en composiciones de agentes ignífugos, en particular para polímeros.

45 7.- Uso según la reivindicación 29, caracterizado por que la composición de agentes ignífugos contiene 50 a 99,9% en peso de una sal del ácido diorganilfosfínico según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4 y contiene 0,1 a 50% en peso de al menos un aditivo.

50 8.- Uso de una composición de agentes ignífugos según la reivindicación 6 ó 7, caracterizado por que 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

- 5 polifosfato de melon; del grupo de los ésteres oligómeros del isocianurato de tris(hidroxi etilo) con ácidos policarboxílicos aromáticos, benzoguanamina, isocianurato de tris(hidroxi etilo), alantoina, glicourilo, melamina, cianurato de melamina, cianurato de urea, dicianidamida y/o guanidina; del grupo de los compuestos de zinc tales como óxido de zinc, hidróxido de zinc, oxihidrato de estaño, carbonato de zinc, estannato de zinc, hidroxi-estannato 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 9.- Uso de sales del ácido diorganilfosfínico según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, en o para la producción de masas de moldeo polímeras ignifugadas, caracterizado por que la masa de moldeo polímera ignifugada contiene 1 a 50% en peso de sales del ácido diorganilfosfínico según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, 1 a 99% en peso de polímero o mezclas de los mismos.
- 15 10.- Uso según la reivindicación 9, caracterizado por que la masa la masa de moldeo polímera ignifugada contiene 5 a 30% en peso de sales del ácido diorganilfosfínico según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, 5 a 90% en peso de polímeros o mezclas de los mismos y 5 a 40% en peso de aditivos.
- 20 11.- Uso según la reivindicación 9 ó 10, caracterizado por que los polímeros proceden del grupo de los polímeros termoplásticos tales como poliéster, poliestireno o poliamida y/o de los polímeros duroplásticos.
- 25 12.- Uso según una o varias de las reivindicaciones 9 a 11, caracterizado por que la masa de moldeo polímera se obtuvo mezclando en un mezclador las sales del ácido diorganilfosfínico y/o las composiciones de agentes ignífugos con el granulado de polímero y eventuales aditivos, homogeneizando en un grupo mezclador a temperaturas elevadas en la masa fundida del polímero y, a continuación, extrayendo, enfriando y dividiendo en porciones el cordón de polímero homogeneizado.
- 30 13.- Uso de las sales del ácido diorganilfosfínico según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, en cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras polímeros ignifugados, caracterizado por que los cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras polímeros ignifugados contienen 1 a 50% en peso de sales del ácido diorganilfosfínico según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, 1 a 99% en peso de polímeros 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.
- 35 14.- Uso según la reivindicación 13, caracterizado por que los cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras polímeros ignifugados contienen 1 a 50% en peso de sales del ácido diorganilfosfínico según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, 1 a 99% en peso de polímeros 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 bien materiales de refuerzo.