

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 602 821**

51 Int. Cl.:

C07F 9/30 (2006.01)

C07F 9/38 (2006.01)

C08K 5/5313 (2006.01)

C08K 5/5317 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.12.2012 PCT/EP2012/005079**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.06.2013 WO13087180**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.12.2012 E 12799076 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.09.2016 EP 2791151**

54 Título: **Mezclas de ácidos dialquifosfónicos y ácidos alquifosfónicos, un procedimiento para su preparación y su utilización**

30 Prioridad:

16.12.2011 DE 102011121591

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

22.02.2017

73 Titular/es:

**CLARIANT INTERNATIONAL LTD (100.0%)
Rothausstrasse 61
4132 Muttenz, CH**

72 Inventor/es:

**SCHNEIDER, FABIAN;
OSTEROD, FRANK;
BAUER, HARALD y
SICKEN, MARTIN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 602 821 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

Mezclas de ácidos dialquilfosfónicos y ácidos alquilfosfónicos, un procedimiento para su preparación y su utilización

El presente invento se refiere a la utilización de unas mezclas de por lo menos un ácido dialquilfosfónico y de por lo menos un ácido alquilfosfónico.

- 5 Los documentos de patentes europeas EP 1 544 205 y EP 1 544 206 divulgan unas sales de ácidos dialquilfosfónicos para la producción de agentes ignífugantes para polímeros termoplásticos tales como un poliéster un poliestireno o una poliamida y para polímeros termoestables (duroplastos).

10 En el caso de la producción de placas de circuitos impresos, que encuentran utilización en medida creciente en diferentes aparatos p.ej. ordenadores, cámaras, teléfonos móviles, pantallas de imagen de LCD y TFT, y otros aparatos electrónicos, se emplean diferentes materiales, en particular materiales sintéticos. A éstos pertenecen sobre todo los polímeros termoestables, los polímeros termoestables reforzados con fibras de vidrio y los polímeros termoplásticos. De modo especialmente frecuente se usan ciertas resinas epoxídicas a causa de sus buenas propiedades.

- 15 De acuerdo con las normas correspondientes (IPC-4101, Specification for Base Materials for Rigid and Multilayer Printed Boards = Especificación para materiales de base para paneles rígidos y de circuitos impresos de capas múltiples) estas placas de circuitos impresos deben ser aprestadas de una manera tal que sean ininflamables o respectivamente resistentes a la llama.

20 La expansión térmica de placas de circuitos impresos constituye un problema en el caso de su producción. Las condiciones de la fabricación electrónica de placas de circuitos impresos exigen que las placas de circuitos impresos soporten altas cargas térmicas sin sufrir daños ni deformaciones. La aplicación de las pistas de circuitos impresos (por soldadura sin plomo) sobre placas de circuitos impresos se efectúa a unas temperaturas hasta de aproximadamente 260 °C.

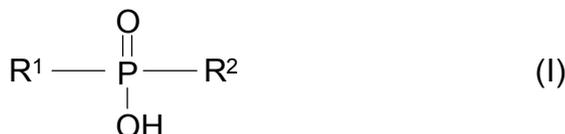
Por lo tanto, es importante que las placas de circuitos impresos no se deformen bajo esfuerzos térmicos y que los productos sigan manteniendo sus dimensiones.

- 25 La expansión térmica es importante sobre todo ya también en el caso de los materiales preimpregnados (en inglés prepregs = forma abreviada para preimpregnated fibres, es decir fibras previamente impregnadas) y estratificados, puesto que éstos constituyen las formas en bruto o respectivamente los precursores de las placas de circuitos impresos.

30 Por consiguiente es importante reducir al mínimo la expansión térmica de los cuerpos de probeta con el fin de obtener un producto bueno que retenga las dimensiones (una placa de circuito impreso terminada).

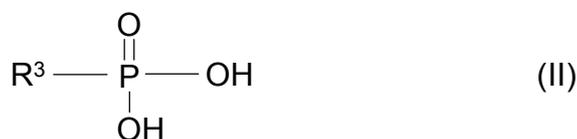
Por lo tanto, es una misión del presente invento aprestar a los materiales sintéticos para prepregs, placas de circuitos impresos y estratificados, de tal manera que éstos – si es que lo son – solo están sujetos a una expansión térmica muy pequeña y se cumple la retención de dimensiones.

- 35 El problema planteado por esta misión se resuelve por medio de la utilización de unas mezclas de por lo menos un ácido dialquilfosfónico de la fórmula (I)



en la que

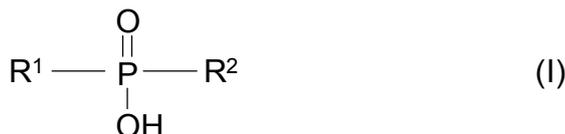
- 40 R^1, R^2 son iguales o diferentes e independientemente uno de otro significan un alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, un alqueno de $\text{C}_2\text{-C}_{18}$, un arilo de $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ y un alquilarilo de $\text{C}_7\text{-C}_{18}$, con por lo menos un ácido alquilfosfónico de la fórmula (II)



en la que

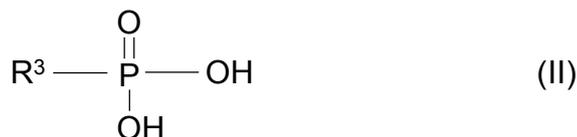
R³ significa un alquilo de C₁-C₁₈, un alqueno de C₂-C₁₈, un arilo de C₆-C₁₈ o un alquilarilo de C₇-C₁₈, y conteniendo la mezcla de 0,1 a 99,9% en peso de un ácido dialquifosfónico de la fórmula (I) y de 99,9 a 0,1% en peso de un ácido alquifosfónico de la fórmula (II) como agente aglutinante, como agente reticulante o respectivamente como agente acelerador al efectuar el endurecimiento de resinas epoxídicas, poliuretanos y resinas de poliésteres insaturados, como agentes estabilizadores de polímeros, como agentes protectores de las plantas, como agentes secuestrantes, como un aditivo para aceites minerales, como un agente protector contra la corrosión, en usos en agentes de lavado y limpieza y en usos electrónicos.

La misión antes mencionada es resuelta asimismo mediante la utilización de unas mezclas de por lo menos un ácido dialquifosfónico de la fórmula (I)



en la que

R¹, R² son iguales o diferentes e independientemente uno de otro significan un alquilo de C₁-C₁₈, un alqueno de C₂-C₁₈, un arilo de C₆-C₁₈ y un alquilarilo de C₇-C₁₈, con por lo menos un ácido alquifosfónico de la fórmula (II)



en la que

R³ significa un alquilo de C₁-C₁₈, un alqueno de C₂-C₁₈, un arilo de C₆-C₁₈ o un alquilarilo de C₇-C₁₈, y conteniendo la mezcla de 0,1 a 99,9% en peso de un ácido dialquifosfónico de la fórmula (I) y de 0,1 a 99,9% en peso de un ácido alquifosfónico de la fórmula (II) como agente ignifugante, en particular como agente ignifugante para barnices transparentes y revestimientos intumescientes, como agente ignifugante para madera y otros productos que contienen celulosa, como agente ignifugante reactivo y/o no reactivo para polímeros, para la producción de masas de moldeo poliméricas ignifugadas, para la producción de cuerpos moldeados poliméricos ignifugados y/o para el apresto ininflamable de poliésteres y tejidos puros y mixtos de celulosa por impregnación así como en calidad de agente sinérgico.

De manera preferida, en el caso de la utilización antes mencionada R¹, R² y R³ son iguales o diferentes y significan metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo, n-pentilo, isopentilo, n-hexilo, isohexilo y/o fenilo.

En el caso de la utilización, las mezclas contienen de manera preferida de 80 a 99,9% en peso de un ácido dialquifosfónico de la fórmula (I) y de 20 a 0,1% en peso de un ácido alquifosfónico de la fórmula (II).

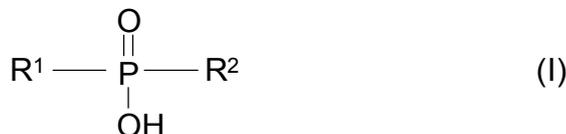
En particular encuentran utilización unas mezclas que contienen de 95 a 99,9% en peso de un ácido dialquifosfónico de la fórmula (I) y de 5 a 0,1% en peso de un ácido alquifosfónico de la fórmula (II).

Son especialmente ventajosas en la utilización unas mezclas que contienen de 98 a 99,9% en peso de un ácido dialquifosfónico de la fórmula (I) y de 2 a 0,1% en peso de un ácido alquifosfónico de la fórmula II.

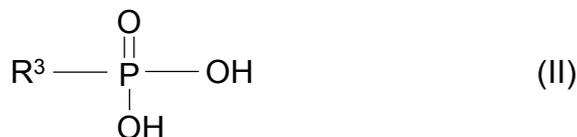
De manera preferida, en el caso de la utilización de los ácidos dialquifosfónicos se emplean ácido dietilfosfónico, ácido etil-propilfosfónico, ácido etil-butilfosfónico, ácido etil-pentilfosfónico, ácido etil-hexilfosfónico, ácido dipropilfosfónico, ácido propil-butilfosfónico, ácido propil-pentilfosfónico, ácido propil-hexilfosfónico, ácido dibutilfosfónico, ácido butil-pentilfosfónico, ácido butil-hexilfosfónico, ácido dipentilfosfónico, ácido pentil-hexilfosfónico y/o ácido dihexilfosfónico; y en el caso de los ácidos alquifosfónicos se emplean ácido etilfosfónico, ácido propilfosfónico, ácido butilfosfónico, ácido pentilfosfónico o ácido hexilfosfónico.

Encuentran utilización de manera preferida unas mezclas que contienen de 98 a 99,9% en peso del ácido dietilfosfónico y de 0,1 a 2% en peso del ácido etilfosfónico.

Una masa de moldeo polimérica, unos cuerpos moldeados, unas películas, unos hilos y unas fibras poliméricos/as, termoplásticos/as o termoestables ignifugados/as, que contienen de 0,5 a 45% en peso de una mezcla de por lo menos un ácido dialquilfosfínico de la fórmula (I)

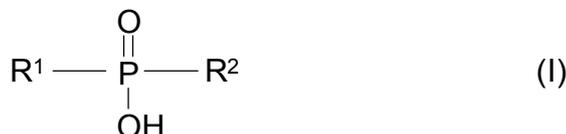


- 5 en la que R^1, R^2 son iguales o diferentes e independientemente uno de otro significan un alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, un alquenilo de $\text{C}_2\text{-C}_{18}$, un arilo de $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ y un alquilarilo de $\text{C}_7\text{-C}_{18}$, con por lo menos un ácido alquilfosfónico de la fórmula (II)

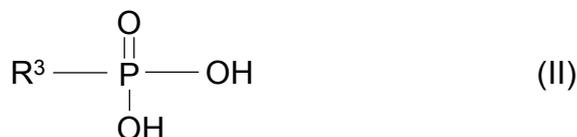


- 10 en la que R^3 significa un alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, un alquenilo de $\text{C}_2\text{-C}_{18}$, un arilo de $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ o un alquilarilo de $\text{C}_7\text{-C}_{18}$, y conteniendo la mezcla de 0,1 a 99,9% en peso de un ácido dialquilfosfínico de la fórmula (I) y de 0,1 a 99,9% en peso de un ácido alquilfosfónico de la fórmula (II), de 55 a 99,5% en peso de un polímero termoplástico o termoestable o de mezclas de tales polímeros, de 0 a 55% en peso de unos aditivos y de 0 a 55% en peso de un material de carga o respectivamente materiales de refuerzo, siendo de 100% en peso la suma de los componentes.

El invento se refiere también a una masa de moldeo polimérica, unos cuerpos moldeados, unas películas, unos hilos y unas fibras poliméricos/as, termoplásticos/as o termoestables ignifugados/as, que contiene(n) de 0,5 a 45% en peso de una mezcla de por lo menos un ácido dialquilfosfínico de la fórmula (I)



- 20 en la que R^1, R^2 son iguales o diferentes e independientemente uno de otro significan un alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, un alquenilo de $\text{C}_2\text{-C}_{18}$, un arilo de $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ y un alquilarilo de $\text{C}_7\text{-C}_{18}$, con por lo menos un ácido alquilfosfónico de la fórmula (II)



- 25 en la que R^3 significa un alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, un alquenilo de $\text{C}_2\text{-C}_{18}$, un arilo de $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ o un alquilarilo de $\text{C}_7\text{-C}_{18}$, y conteniendo la mezcla de 0,1 a 99,9% en peso de un ácido dialquilfosfínico de la fórmula (I) y de 0,1 a 99,9% en peso de un ácido alquilfosfónico de la fórmula (II), de 55 a 99,5% en peso de un polímero termoplástico o termoestable o de mezclas de tales polímeros, de 0 a 55% en peso de unos aditivos y de 0 a 55% en peso de un material de carga o respectivamente materiales de refuerzo, siendo de 100% en peso la suma de los componentes

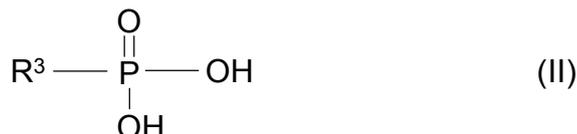
El invento se refiere finalmente también a una masa de moldeo polimérica, unos cuerpos moldeados, unas películas, unos hilos y unas fibras poliméricos/as, termoplásticos/as o termoestables ignifugados/as, que contiene(n) de 1 a 30% en peso de una mezcla de por lo menos un ácido dialquilfosfínico de la fórmula (I)



en la que

R¹, R² son iguales o diferentes e independientemente uno de otro significan un alquilo de C₁-C₁₈, un alqueno de C₂-C₁₈, un arilo de C₆-C₁₈ y un alquilarilo de C₇-C₁₈,

5 con por lo menos un ácido alquilfosfónico de la fórmula (II)



en la que

R³ significa un alquilo de C₁-C₁₈, un alqueno de C₂-C₁₈, un arilo de C₆-C₁₈ o un alquilarilo de C₇-C₁₈, y
10 conteniendo la mezcla de 0,1 a 99,9% en peso de un ácido dialquilfosfónico de la fórmula (I) y de 0,1 a 99,9% en peso de un ácido alquilfosfónico de la fórmula (II), de 10 a 95% en peso de un polímero termoplástico o termoestable o de unas mezclas de tales polímeros, de 2 a 30% en peso de unos aditivos y de 2 a 30% en peso de un material de carga o respectivamente de unos materiales de refuerzo, siendo de 100% en peso la suma de los componentes)

Unas preferidas mezclas de dos componentes, a base de por lo menos un ácido difosfónico de la fórmula (I) y por lo
15 menos un ácido dialquilfosfónico de la fórmula (II) se componen de

- 15 ácido dietilfosfónico y ácido etilfosfónico,
ácido dietilfosfónico y ácido propilfosfónico,
ácido dietilfosfónico y ácido butilfosfónico,
ácido dietilfosfónico y ácido pentilfosfónico,
ácido dietilfosfónico y ácido hexilfosfónico,
20 ácido etil-propilfosfónico y ácido etilfosfónico,
ácido etil-propilfosfónico y ácido propilfosfónico,
ácido etil-propilfosfónico y ácido butilfosfónico,
ácido etil-propilfosfónico y ácido pentilfosfónico,
ácido etil-propilfosfónico y ácido hexilfosfónico,
25 ácido etil-butilfosfónico y ácido etilfosfónico,
ácido etil-butilfosfónico y ácido propilfosfónico,
ácido etil-butilfosfónico y ácido butilfosfónico,
ácido etil-butilfosfónico y ácido pentilfosfónico,
ácido etil-butilfosfónico y ácido hexilfosfónico,
30 ácido etil-pentilfosfónico y ácido etilfosfónico,
ácido etil-pentilfosfónico y ácido propilfosfónico,
ácido etil-pentilfosfónico y ácido butilfosfónico,
ácido etil-pentilfosfónico y ácido pentilfosfónico,
ácido etil-pentilfosfónico y ácido hexilfosfónico,
35 ácido etil-hexilfosfónico y ácido etilfosfónico,
ácido etil-hexilfosfónico y ácido propilfosfónico,
ácido etil-hexilfosfónico y ácido butilfosfónico,
ácido etil-hexilfosfónico y ácido pentilfosfónico,
ácido etil-hexilfosfónico y ácido hexilfosfónico,
40 ácido dipropilfosfónico y ácido etilfosfónico,
ácido dipropilfosfónico y ácido propilfosfónico,
ácido dipropilfosfónico y ácido butilfosfónico,
ácido dipropilfosfónico y ácido pentilfosfónico,
ácido dipropilfosfónico y ácido hexilfosfónico,
45 ácido propil-butilfosfónico y ácido etilfosfónico,
ácido propil-butilfosfónico y ácido propilfosfónico,
ácido propil-butilfosfónico y ácido butilfosfónico,
ácido propil-butilfosfónico y ácido pentilfosfónico,
ácido propil-butilfosfónico y ácido hexilfosfónico,
50 ácido propil-pentilfosfónico y ácido etilfosfónico,
ácido propil-pentilfosfónico y ácido propilfosfónico,
ácido propil-pentilfosfónico y ácido butilfosfónico,

ácido propil-pentilfosfínico y ácido pentilfosfónico,
 ácido propil-pentilfosfínico y ácido hexilfosfónico,
 ácido propil-hexilfosfínico y ácido etilfosfónico,
 5 ácido propil-hexilfosfínico y ácido propilfosfónico,
 ácido propil-hexilfosfínico y ácido butilfosfónico,
 ácido propil-hexilfosfínico y ácido pentilfosfónico,
 ácido propil-hexilfosfínico y ácido hexilfosfónico,
 ácido dibutilfosfínico y ácido etilfosfónico,
 10 ácido dibutilfosfínico y ácido propilfosfónico,
 ácido dibutilfosfínico y ácido butilfosfónico,
 ácido dibutilfosfínico y ácido pentilfosfónico,
 ácido dibutilfosfínico y ácido hexilfosfónico,
 ácido butil-pentilfosfínico y ácido etilfosfónico,
 15 ácido butil-pentilfosfínico y ácido propilfosfónico,
 ácido butil-pentilfosfínico y ácido butilfosfónico,
 ácido butil-pentilfosfínico y ácido pentilfosfónico,
 ácido butil-pentilfosfínico y ácido hexilfosfónico,
 ácido butil-hexilfosfínico y ácido etilfosfónico,
 20 ácido butil-hexilfosfínico y ácido propilfosfónico,
 ácido butil-hexilfosfínico y ácido butilfosfónico,
 ácido butil-hexilfosfínico y ácido pentilfosfónico,
 ácido butil-hexilfosfínico y ácido hexilfosfónico,
 ácido dipentilfosfínico y ácido etilfosfónico,
 25 ácido dipentilfosfínico y ácido propilfosfónico,
 ácido dipentilfosfínico y ácido butilfosfónico,
 ácido dipentilfosfínico y ácido pentilfosfónico,
 ácido dipentilfosfínico y ácido hexilfosfónico,
 ácido pentil-hexilfosfínico y ácido etilfosfónico,
 30 ácido pentil-hexilfosfínico y ácido propilfosfónico,
 ácido pentil-hexilfosfínico y ácido butilfosfónico,
 ácido pentil-hexilfosfínico y ácido pentilfosfónico,
 ácido pentil-hexilfosfínico y ácido hexilfosfónico,
 ácido dihexilfosfínico y ácido etilfosfónico,
 35 ácido dihexilfosfínico y ácido propilfosfónico,
 ácido dihexilfosfínico y ácido butilfosfónico,
 ácido dihexilfosfínico y ácido pentilfosfónico,
 ácido dihexilfosfínico y ácido hexilfosfónico.

Junto a ello son posibles también mezclas de tres componentes, tales como por ejemplo la de ácido dietilfosfínico y
 40 ácido etilfosfónico y ácido butilfosfónico, la de ácido dietilfosfínico y ácido butil-etilfosfínico y ácido butilfosfónico, o
 mezclas de cuatro componentes tales como p.ej. la de ácido dietilfosfínico y ácido octil-fosfónico y ácido butil-
 etilfosfínico y ácido etilfosfónico

De manera especialmente preferida R^1 y R^2 son iguales o diferentes y significan etilo y/o butilo y R^3 significa etilo o butilo.

El invento se refiere en particular a unas mezclas que se componen de 98 a 99,9% en peso de ácido dietilfosfínico y
 45 de 2 a 0,1% en peso de ácido etilfosfónico.

De manera preferida, en el caso del agente sinérgico se trata de por lo menos una sustancia neutra en cuanto a expansión. La sustancia neutra en cuanto a expansión impide la expansión del polímero o reduce ésta a unos valores extremadamente pequeños.

50 Unas mezclas preferidas con uno o varios agentes sinérgicos contienen unas mezclas de 50 a 99% en peso de por lo menos un ácido dialquilfosfínico de la fórmula (I) con por lo menos un ácido alquilfosfónico de la fórmula (II) y de 1 a 50% en peso de un agente sinérgico.

Se prefiere la elaboración de la mezcla conforme al invento de por lo menos un ácido dialquilfosfínico de la fórmula (I) y de por lo menos un ácido alquilfosfónico de la fórmula (II) por incorporación y mezclado en un sistema polimérico.

55 La incorporación y mezclado se efectúa por amasadura, dispersamiento y/o extrusión.

De manera preferida, la utilización de la mezcla conforme al invento de por lo menos un ácido dialquifosfínico de la fórmula (I) y de por lo menos un ácido alquifosfónico de la fórmula (II) se efectúa también mediante incorporación aditiva en un sistema polimérico.

5 De manera especialmente preferida, la utilización de una mezcla de por lo menos un ácido dialquifosfínico de la fórmula (I) y de por lo menos un ácido alquifosfónico de la fórmula (II) mediante incorporación y reacción en un sistema polimérico. La incorporación y reacción está caracterizada por una resultante fijación permanente a los cordones poliméricos del sistema polimérico, con lo que la mezcla conforme al invento una mezcla de por lo menos un ácido dialquifosfínico de la fórmula (II) no se puede separar por disolución desde el polímero.

10 Las mezclas conformes al invento de una mezcla de por lo menos un ácido dialquifosfínico de la fórmula (I) y por lo menos un ácido alquifosfónico de la fórmula (II) se pueden emplear con otros agentes ignifugantes y otros agentes sinérgicos. A los otros agentes ignifugantes pertenecen por ejemplo unos compuestos de fósforo tales como fosfinatos, fosfonatos, fosfatos, ácidos fosfónicos, ácidos fosfínicos ácidos fosfóricos, fosfanos, óxidos de fosfanos, óxidos de fósforo y otros.

15 Unos adecuados aditivos a polímeros para masas de moldeo poliméricas ignifugadas y cuerpos moldeados poliméricos ignifugados son agentes absorbentes de ray/os UV, agentes fotoprotectores, agentes de deslizamiento, agentes colorantes, agentes antiestáticos, agentes de nucleación, materiales de carga, agentes sinérgicos, agentes de refuerzo y otros.

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

20 De manera especialmente preferida, en el caso de los polímeros termoestables se trata de resinas epoxídicas.

De manera especialmente preferida, en el caso de los polímeros termoestables se trata de unas resinas epoxídicas, que han sido endurecidas con fenoles y/o diciandiamida [de manera más general: derivados fenólicos (resoles); alcoholes y aminas, en particular derivados fenólicos y diciandiamida].

25 De manera especialmente preferida, en el caso de los polímeros termoplásticos se trata de unas resinas epoxídicas que han sido endurecidas con fenoles y/o diciandiamida y/o con un catalizador.

De manera preferida, en el caso de los catalizadores se trata de unos compuestos de imidazol.

De manera preferida, en el caso de las resinas epoxídicas se trata de compuestos poliepoxicos.

De manera preferida, las resinas epoxídicas proceden del conjunto de las novolacas y de las resinas de bisfenol A.

Los polímeros empleables conformes al invento son unos polímeros termoestables y termoplásticos.

30 De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de polímeros de mono- y diolefinas, por ejemplo un polipropileno, un poliisobutileno, un poli-buteno-1, un poli-4-metilpenteno-1, un poliisopreno o un polibutadieno así como compuestos polimerizados de cicloolefinas tales como p.ej. los de ciclopenteno o norborneno; y además un polietileno (que eventualmente puede estar reticulado), p.ej. un polietileno de alta densidad (HDPE), un polietileno de alta densidad y alta masa molar (HDPE-HMW), un polietileno de alta densidad y ultraalta masa molar (HDPE-UHMW), un polietileno de mediana densidad (MDPE), un polietileno de baja densidad (LDPE), un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), un polietileno ramificado de muy baja densidad (VLDPE), así como unas mezclas de los mismos

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

polialquileo y monóxido de carbono constituidos de manera alternante o estadística y/o sus mezclas con otros polímeros tales como p.ej. unas poliamidas.

5 De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de unas resinas de hidrocarburos (p.ej. de C₅-C₉) inclusive unas modificaciones hidrogenadas de ellas (p.ej. resinas conferidoras de pegajosidad) y unas mezclas de unos polialquileos y un almidón.

De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de un poliestireno (Polystyrol[®] 143E (de BASF), un poli-(p-metil-estireno) o un poli(alfa-metil-estireno).

10 De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de unos copolímeros de estireno o alfa-metil-estireno con unos dienos o derivados acrílicos, tales como p.ej. los de estireno-butadieno, de estireno y acrilonitrilo, de estireno y metacrilato de alquilo, de estireno, butadieno y de acrilato y metacrilato de alquilo, de estireno, anhídrido de ácido maleico, de estireno, acrilonitrilo y acrilato de metilo; unas mezclas de alta tenacidad a los golpes a base de copolímeros de estireno y otro polímero distinto, tal como p.ej. un poli(acrilato), un polímero de un dieno o un terpolímero de etileno, propileno y un dieno; así como copolímeros de bloques del estireno, tales como p.ej. los de
15 estireno-butadieno-estireno, de estireno-isopreno-estireno, de estireno-etileno/butileno-estireno o de estireno-etileno/propileno-estireno.

20 De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de unos copolímeros de injerto de estireno o alfa-metil-estireno, tal como p.ej. los copolímeros de estireno sobre un polibutadieno o de estireno sobre un polibutadieno-estireno o de polibutadieno-acrilonitrilo, de estireno y acrilonitrilo (o respectivamente metacrilonitrilo) sobre un polibutadieno; de estireno, acrilonitrilo y metacrilato de metilo sobre un polibutadieno; de estireno y anhídrido de ácido maleico sobre un polibutadieno; de estireno, acrilonitrilo y anhídrido de ácido maleico o imida de ácido maleico sobre un polibutadieno; de estireno e imida de ácido maleico sobre un polibutadieno, de estireno y acrilatos de alquilo o respectivamente metacrilatos de alquilo sobre un polibutadieno, de estireno y acrilonitrilo sobre unos terpolímeros de etileno, propileno y un dieno, de estireno y acrilonitrilo sobre poli(acrilatos de alquilo) o poli(metacrilatos de alquilo), de estireno y acrilonitrilo sobre unos copolímeros de acrilato-butadieno, así como sus
25 mezclas, tal como son conocidos p.ej. como los denominados polímeros de ABS, MBS, ASA o AES.

30 De manera preferida, en el caso de los polímeros de estireno se trata de una espuma de poros gruesos tales como un EPS (poliestireno expandido), p.ej. Styropor (de BASF) y/o de poros finos tales como un XPS (espuma dura de polietileno extrudida), p.ej. Styrodur[®] (de BASF). Son preferidos los materiales espumados de poliestireno tales como p.ej. Austrotherm[®] XPS, Styrofoam[®] (de Dow Chemical), Floormate[®], Jackodur[®], Lustron[®], Roofmate[®], Sagex[®] y Telgopor[®].

35 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 (caucho de halobutilo), un polietileno clorado o clorosulfonado, unos copolímeros de etileno y etileno clorado, unos homo- y copolímeros de epiclorhidrina, en particular unos polímeros 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 cloruro de vinilideno, los de cloruro de vinilo y acetato de vinilo o los de cloruro de vinilideno y acetato de vinilo.

40 De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de unos polímeros, que se derivan de ácidos alfa-, beta-insaturados y sus derivados tales como unos poli(acrilatos) y polimetacrilatos, unos poli(metacrilatos de metilo) modificados con acrilato de butilo para ser tenaces a los golpes, unas poli(acrilamidas) y unos poli(acrilonitrilos) y unos copolímeros de los monómeros mencionados entre ellos o con otros monómeros insaturados, tales como p.ej. copolímeros de acrilonitrilo y butadieno, copolímeros de acrilonitrilo y un acrilato de alquilo, copolímeros de acrilonitrilo y un acrilato de alcoxiálquilo, copolímeros de acrilonitrilo y un halogenuro de vinilo o terpolímeros de acrilonitrilo, un metacrilato de alquilo y butadieno.

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

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

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

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

De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de unos poliuretanos, que se derivan de poliéteres, poliésteres y polibutadienos con grupos hidroxilo situados en los extremos, por un lado, y de poliisocianatos alifáticos o aromáticos, por otro lado, así como sus productos precursores.

De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de unas poliamidas y copoliamidas, que se derivan de diaminas y ácidos dicarboxílicos y/o de ácidos aminocarboxílicos o de las correspondientes lactamas tales como una poliamida 2/12, una poliamida 4 (un poli-(ácido 4-aminobutírico), Nylon[®] 4, de DuPont), una poliamida 4/6 (poli(tetrametilen adipamida)), Nylon[®] 4/6, de DuPont), una poliamida 6 (poli(caprolactama), poli-(ácido 6-amino-hexanoico), Nylon[®] 6, de DuPont, Akulon K122, de DSM; Zytel[®] 7301, de DuPont; Durethan[®] B 29, de Bayer), una poliamida 6/6 (poli(N,N'-hexametilen adipamida), Nylon[®] 6/6, de DuPont, Zytel[®] 101, de DuPont; Durethan A30, Durethan[®] AKV, Durethan[®] AM, de Bayer; Ultramid[®] A3, de BASF), una poliamida 6/9 (poli(hexametilen nonanamida), Nylon[®] 6/9, de DuPont), una poliamida 6/10 (poli(hexametilen sebacamida), Nylon[®] 6/10, de DuPont), una poliamida 6/12 (poli(hexametilen dodecanodiamida), Nylon[®] 6/12, de DuPont), una poliamida 6/66 (poli(hexametilen adipamida-co-caprolactama), Nylon[®] 6/66, de DuPont), una poliamida 7 (poli-(ácido 7-amino-heptanoico), Nylon[®] 7, de DuPont), una poliamida 7,7 (poli(heptametilen pimelamida), Nylon[®] 7,7, de DuPont), una poliamida 8 (poli(ácido 8-amino-octanoico), Nylon[®] 8, de DuPont), una poliamida 8,8 (poli(octametilen suberamida), Nylon[®] 8,8, de DuPont), una poliamida 9 (poli(ácido 9-amino-nonanoico Nylon[®] 9, de DuPont), una poliamida 9,9 (poli(nonametilen azelamida), Nylon[®] 9,9, de DuPont), una poliamida 10 (poli(ácido 10-amino-decanoico), Nylon[®] 10, de DuPont), una poliamida 10,9 (poli(decametilen azelamida), Nylon[®] 10,9, de DuPont), una poliamida 10,10 (poli(decametilen sebacamida), Nylon[®] 10,10, de DuPont), una poliamida 11 (poli(ácido 11-amino-undecanoico), Nylon[®] 11, de DuPont), una poliamida 12 (poli(lauril lactama), Nylon[®] 12, de DuPont, Grillamid[®] L20, de Ems Chemie), poliamidas aromáticas que proceden de m-xileno, una diamina y ácido adípico; unas poliamidas, que se han preparado a partir de hexametilendiamina y ácido iso- y/o tereftálico (una poli(hexametilen isoftalamida), una poli(hexametilen tereftalamida) y eventualmente con un elastómero como agente modificador, p.ej. una poli(2,4,4-trimetilhexametilen tereftalamida) o una poli(m-fenilen isoftalamida). Unos copolímeros de bloques de las poliamidas mencionadas precedentemente con unas poliolefinas, unos copolímeros de olefinas, unos ionómeros o unos elastómeros combinados químicamente o injertados; o con unos poliéteres, tales como con un poli(etilenglicol), un poli(propilenglicol) o un poli(tetrametilenglicol). Además unas poliamidas o copoliamidas modificadas con un EPDM (caucho de propileno y un dieno) o un ABS (copolímero de acrilonitrilo butadieno y estireno) así como unas poliamidas condensadas durante la elaboración ("sistemas de poliamidas RIM").

De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de unas poliureas, unas poliimidias, unas poli(amido-imidas), unas poli(éter-imidas), unas poli(éster-imidas), unas poli(hidantoinas) y unos poli(bencimidazoles).

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

De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de unos poli(carbonatos) y poli(éster-carbonatos).

De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de unas polisulfonas, poli(éter-sulfonas) y poli(éter-cetonas).

De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de unos polímeros reticulados, que se derivan de aldehídos, por un lado, y de fenoles, urea o melamina, por otro lado, tales como unas resinas de fenol y formaldehído, de urea y formaldehído y de melamina y formaldehído.

De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de unas resinas alquídicas secantes y no secantes.

De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de unas resinas de poliésteres insaturados, que se derivan de unos copoliésteres de ácidos dicarboxílicos saturados e insaturados con unos alcoholes plurivalentes, así como de unos compuestos vinílicos como agentes de reticulación, así como también sus modificaciones que contienen halógenos, que son difícilmente combustibles.

De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de unas resinas acrílicas reticulables, que se derivan de unos ésteres de ácido acrílico sustituidos, tales como p.ej. las de epoxi-acrilatos, uretano-acrilatos o éster-acrilatos.

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

5 De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de unas resinas epoxídicas reticuladas, que se derivan de compuestos glicidílicos alifáticos, cicloalifáticos, heterocíclicos o aromáticos, p.ej. unos productos de bisfenol A y éteres diglicidílicos, de bisfenol F y éteres diglicidílicos que son reticulados mediante agentes endurecedores usuales, tales como p.ej. anhídridos o aminas, con o sin agentes aceleradores.

10 De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de unas mezclas (polimezclas) de los polímeros antes mencionados tales como p.ej. las de un PP y un EPDM (un polipropileno y un caucho de etileno, propileno y un dieno), las de una poliamida y un EPDM o ABS (de una poliamida y un caucho de etileno, propileno y un dieno o de acrilonitrilo, butadieno y estireno), las de un PVC y un EVA (de un poli(cloruro de vinilo y un copolímero de etileno y acetato de vinilo), las de un PVC y un ABS (de un poli(cloruro de vinilo) y un copolímero de acrilonitrilo, butadieno y estireno), las de un PVC y un MBS (de un poli(cloruro de vinilo) y un copolímero de metacrilato, butadieno y estireno), las de un PC y un ABS (de un policarbonato y un copolímero de acrilonitrilo, butadieno y estireno), las de un PBTP y un ABS (de un poli(tereftalato de butileno) y un copolímero de acrilonitrilo, butadieno y estireno), las de un PC y un ASA (de un policarbonato y un copolímero de un éster acrílico, estireno y acrilonitrilo), las de un PC y un PBT (de un policarbonato y un poli(tereftalato de butileno), las de un PVC y un CPE (de un poli(cloruro de vinilo) y un polietileno clorado), las de un PVC y un acrilato (de un poli(cloruro de vinilo) y un acrilato, las de un POM y un PUR termoplástico (de un poli(oximetileno) y un poliuretano termoplástico), las un PC y un PUR termoplástico (de un policarbonato y un poliuretano termoplástico), las de un POM y un acrilato (de un poli(oximetileno) y un acrilato), las de un POM y un MBS (de un poli(oximetileno) y un copolímero de metacrilato, butadieno y estireno), las de un PPO y un HIPS (de un poli(óxido de fenileno) y un poliestireno de alto impacto), las de un PPO y una PA 6.6 (de un poli(óxido de fenileno) y una poliamida 6.6) y sus copolímeros, las de una PA y un HDPE (de una poliamida y un polietileno de alta densidad), las de una PA y un PP (de una poliamida y un polipropileno), las de una PA y un PPO (de una poliamida y un poli(óxido de fenileno), las de un PBT, un PC y un ABS (de un poli(tereftalato de butileno), un policarbonato y un copolímero de acrilonitrilo, butadieno y estireno) y/o las de un PBT, un PET y un PC (de un poli(tereftalato de butileno), un poli(tereftalato de etileno) y un policarbonato). Los polímeros pueden ser marcables con un láser.

30 De manera preferida la masa de moldeo producida tiene una forma rectangular con una superficie de base regular o irregular, una forma de cubo, una forma de paralelepípedo, una forma de cojín o una forma de prisma.

Producción, elaboración y ensay/o de masas de moldeo poliméricas ignifugadas y de cuerpos moldeados poliméricos ignifugados.

35 Los componentes ignifugantes se mezclan con el granulado del polímero y eventualmente con unos 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 = PBT-GV) o respectivamente de 260 a 280 °C (para una PA 66 reforzada con fibras de vidrio = PA 66-GV). El cordón polimérico homogeneizado se retiró, se enfrió en un baño de agua y a continuación se granuló.

40 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 una PA 66 reforzada con fibras de vidrio) para formar unos cuerpos de probetas. Los cuerpos de probetas se ensayan y clasifican con ayuda del ensay/o UL 94 (de Underwriter Laboratories) en cuanto a su inflamabilidad.

En unos cuerpos de probetas procedentes de cada mezcla se determinaron las clases de incendios según la norma UL 94 (de Underwriter Laboratories) en unos cuerpos de probetas con un espesor de 1,5 mm.

Según la norma UL 94 se establecen las siguientes clases de incendios:

50 V-0: ninguna combustión posterior que dure más de 10 segundos, la suma de los períodos de tiempo de combustión posterior en el caso de 10 flameados no es mayor que 50 segundos, no hay ningún escurrimiento ardiente, ninguna combustión total de la muestra, ni ninguna incandescencia posterior de las muestras que dure más de 30 segundos después del final del flameado

55 V-1: ninguna combustión posterior que dure más de 30 segundos después del final del flameado, la suma de los períodos de tiempo de combustión posterior en el caso de 10 flameados no es mayor que 250 segundos, no hay ninguna incandescencia posterior de las muestras que dure más de 60 segundos después del final del flameado, los demás criterios son como en el caso de V-0

V-2: inflamación de la guata de algodón mediante un escurrimiento ardiente, los demás criterios son como en el caso de V-1.

60 No clasificable (ncl) no cumple la clase de incendios V-2.

En el caso de algunas muestras investigadas se midió además el valor del LOI. El valor del LOI (del inglés "Limiting Oxygen Index" = índice de oxígeno limitador) se determina según la norma ISO 4589. Según la norma ISO 4589, el valor del LOI corresponde a la más pequeña concentración de oxígeno en tantos por ciento en volumen, que precisamente mantiene todavía la combustión del material sintético. Cuanto más alto es el valor del LOI, tanto más

- 5 difícilmente inflamable es el material ensayado.
- | | | |
|-----|-------|--|
| LOI | 23 | combustible |
| LOI | 24-28 | combustible de una manera condicionada |
| LOI | 29-35 | ininflamable |
| LOI | >36 | especialmente inflamable |

- 10 Productos químicos empleados y abreviaturas
Novolaca fenólica: Bakelite® PF 0790, de Hexion

El invento se explica mediante los siguientes Ejemplos:

Ejemplo 1

- 15 En primer lugar, de acuerdo con el Ejemplo 2 del documento EP-B-1544205, se prepara la sal de sodio del ácido dietilfosfínico, en la que se habían disuelto 1.500 g del hipofosfito de sodio monohidrato en 7,5 kg de agua y, después de haber calentado la mezcla de reacción a 100 °C se había introducido etileno hasta la saturación en el reactor. Bajo una presión de etileno se añadió dosificadamente luego una solución de 17 g del peroxodisulfato de sodio en 300 g de agua. Se obtiene una solución acuosa de reacción de la sal de sodio del ácido dietilfosfínico, que por tratamiento con ácido nítrico, concentración por evaporación, filtración y destilación (1 mbar, 184 °C) se había transformado en una mezcla del ácido dietilfosfínico (99,9% en peso) y del ácido etilfosfónico (0,1% en peso).
20 (rendimiento 92%)

Ejemplo 2

- 25 En primer lugar, como en el Ejemplo 1., se prepara una solución de reacción de la sal de sodio del ácido dietilfosfínico. Ésta se transforma a continuación, por tratamiento con ácido nítrico, concentración por evaporación, filtración y destilación (1 mbar, 180 - 190°C), en una mezcla del ácido dietilfosfínico (98% en peso) y del ácido etilfosfónico (2% en peso) (rendimiento: 92%).

Ejemplo 3

- 30 En primer lugar, como en el Ejemplo 1, se prepara una solución de reacción de la sal de sodio del ácido dietilfosfínico, pero se empleó solamente 95% de la cantidad necesaria de etileno. Esta solución se transforma a continuación por tratamiento con ácido nítrico, concentración por evaporación, filtración y destilación (1 mbar, 180 - 190°C) en una mezcla del ácido dietilfosfínico (90% en peso) y del ácido etilfosfónico (10% en peso) (rendimiento: 89%).

35 Ejemplo 4

- En primer lugar, como en el Ejemplo 1, se prepara una solución de reacción de la sal de sodio del ácido dietilfosfínico, pero se empleó solamente 80% de la cantidad necesaria de etileno. Esta solución se transforma a continuación por tratamiento con ácido nítrico, concentración por evaporación, filtración y destilación (1 mbar, 175 - 195°C) en una mezcla del ácido dietilfosfínico (60% en peso) y del ácido etilfosfónico (40% en peso) (rendimiento: 93%).
40

Ejemplo 5

- 45 En primer lugar, como en el Ejemplo 1, se prepara una solución de reacción de la sal de sodio del ácido dietilfosfínico, pero se empleó solamente 75% de la cantidad necesaria de etileno. Esta solución se transforma a continuación por tratamiento con ácido nítrico, concentración por evaporación, filtración y destilación (1 mbar, 175 - 195°C) en una mezcla del ácido dietilfosfínico (50% en peso) y del ácido etilfosfónico (50% en peso) (rendimiento: 92%).

Prescripción para la producción de cuerpos moldeados poliméricos:

- a) Preparación de una resina epoxídica modificada con fósforo
50 En un equipo de matraz de cinco bocas con una capacidad de 2 l se disponen previamente 1.000 g de la resina epoxídica (p.ej. Beckopox EP 140). Se calienta a 110 °C durante una hora y se eliminan en vacío los componentes volátiles.
Después de ello la mezcla de reacción se inertiza con nitrógeno y la temperatura en el matraz se eleva a 170 °C. En cada caso 118 g de la mezcla de los compuestos de fósforo (seleccionados entre los Ejemplos 1 hasta 5) se añaden
55 mediando agitación y flujo pasante de nitrógeno, observándose una reacción exotérmica. La resina obtenida está coloreada de amarillo y es capaz de fluir.

b) Producción de cuerpos de probeta de resinas epoxídicas

100 Partes de la resina epoxídica modificada con fósforo se mezclan con un correspondiente equivalente de OH de una novolaca fenólica (equivalente de hidróxido 105 g/mol, punto de fusión 85 - 95 °C) y se calientan a 150 °C. En

este caso los componentes se licuan. Se agita lentamente hasta que resulta una mezcla homogénea y se deja enfriar a 130 °C. Luego se añaden 0,03 partes de 2-fenil-imidazol y se agita nuevamente durante 5 - 10 min. A continuación la tanda se vierte en caliente en una cubeta y se endurece durante 2 h a 140 °C y durante 2 h a 200 °C.

c) Producción de un estratificado de resina epoxídica

5 A 63 partes de acetona y 27 partes de Dowanol® PM se les añaden 100 partes de una resina epoxídica modificada con fósforo de acuerdo con b) y se reúnen con la correspondiente cantidad de una resina fenólica. Se deja a la tanda en agitación durante 30 min y luego se añade 2-fenil-imidazol. Después de esto, la tanda se filtra a través de un tamiz de 400 µm con el fin de eliminar las partículas de resina en exceso. Luego se sumerge un tejido de vidrio (tipo 7628, 203 g/m²) en la solución, hasta que hubo tenido lugar una mojadura completa del tejido. El tejido mojado se
10 saca de la mezcla y la resina en exceso se retira. A continuación, el tejido mojado se endurece previamente de modo escalonado en un armario de desecación durante breve tiempo a unas temperaturas hasta de 165 °C y después de ello se endurece en una prensa con calefacción. La porción de resina de los estratificados endurecidos es de 30 - 50%.

15 Del cuerpo moldeado producido, que es un estratificado, se determina la expansión térmica de acuerdo con la norma ASTM E831-06.

Ejemplo 6

De acuerdo con la prescripción general para la producción de un cuerpo moldeado polimérico, con 100% de una resina de bisfenol A, sin porciones de la mezcla conforme al invento a base del ácido dietilfosfínico y del ácido
20 etilfosfínico, se produce un estratificado.

Ejemplo de referencia 7

De acuerdo con el Ejemplo 3 del documento EP-B-1544205 se disuelven 1.500 g del hipofosfito de sodio monohidrato en 7,5 kg de agua y después de haber calentado la mezcla de reacción a 100 °C se introdujo en el reactor etileno hasta la saturación. Bajo una presión de etileno se añadió luego dosificadamente una solución de
25 32 g del peroxodisulfato de amonio en 300 g de agua. El producto obtenido se neutralizó luego con la cantidad equivalente de ácido sulfúrico y se transformó en el ácido dietilfosfínico y se purificó correspondientemente. De acuerdo con la prescripción general para la producción de un cuerpo moldeado polimérico, se produce un cuerpo moldeado que tiene una composición a base de 90% en peso de una resina de bisfenol A con un agente endurecedor y un catalizador y de 10% en peso del ácido dietilfosfínico antes mencionado.

30 Ejemplo de referencia 8

De acuerdo con el documento EP-A-2178891, a partir del ácido fosfínico mediante un catalizador y etileno se obtiene el ácido etilfosfínico, que se purifica mediante esterificación y destilación. Por subsiguiente oxidación con oxígeno se obtiene el ácido etilfosfínico puro.
35 De acuerdo con la prescripción general para la producción de un cuerpo moldeado polimérico, se produce luego un cuerpo moldeado que tiene una composición a base de 90% en peso de una resina de bisfenol A con un agente endurecedor y un catalizador y de 10% en peso del ácido etilfosfínico obtenido.

Ejemplo 9

De acuerdo con la prescripción general para la producción de un cuerpo moldeado polimérico, se produce un cuerpo moldeado que tiene una composición a base de 90% en peso de una resina de bisfenol A con un agente
40 endurecedor y un catalizador y de 10% en peso de la mezcla conforme al invento a base del ácido dietilfosfínico y del ácido etilfosfínico, de acuerdo con el Ejemplo 1.

Ejemplo 10

De acuerdo con la prescripción general para la producción de un cuerpo moldeado polimérico, se produce un cuerpo moldeado que tiene una composición a base de 90% en peso de una resina de bisfenol A con un agente
45 endurecedor y un catalizador y de 10% en peso de la mezcla conforme al invento a base del ácido dietilfosfínico y del ácido etilfosfínico, de acuerdo con el Ejemplo 2.

Ejemplo 11

De acuerdo con la prescripción general para la producción de un cuerpo moldeado polimérico, se produce un cuerpo moldeado que tiene una composición a base de 90% en peso de una resina de bisfenol A con un agente
50 endurecedor y un catalizador y de 10% en peso de la mezcla conforme al invento a base del ácido dietilfosfínico y del ácido etilfosfínico, de acuerdo con el Ejemplo 3.

Ejemplo 12

De acuerdo con la prescripción general para la producción de un cuerpo moldeado polimérico, se produce un cuerpo moldeado que tiene una composición a base de 90% en peso de una resina de bisfenol A con un agente
55 endurecedor y un catalizador y de 10% en peso de la mezcla conforme al invento a base del ácido dietilfosfínico y del ácido etilfosfínico, de acuerdo con el Ejemplo 4.

Ejemplo 13

De acuerdo con la prescripción general para la producción de un cuerpo moldeado polimérico, se produce un cuerpo moldeado que tiene una composición a base de 90% en peso de una resina de bisfenol A con un agente endurecedor y un catalizador y de 10% en peso de la mezcla conforme al invento a base del ácido dietilfosfínico y del ácido etilfosfónico, de acuerdo con el Ejemplo 5.

5

Los resultados se reproducen en la siguiente Tabla:

Ejemplo	Composición de un sistema de polímero y una mezcla de sustancias	Mezcla del ácido dialquilfosfínico/ del ,ácido alquilfosfónico	Coeficiente de expansión térmica 0° - 100° [ppm/°C]		
			Z	X	Y
6	100 : 0		69	20	7
7	90 : 10	100 : 0	68	20	7
8	90 : 10	0 : 100	70	21	7
9	90 : 10	99.9 : 0.1	66	18	5
10	90 : 10	98 : 2	63	16	5
11	90 : 10	90 : 10	60	16	5
12	90 : 10	60 : 40	58	14	4
13	90 : 10	50 : 50	58	13	4

En comparación con el estratificado puro (Ejemplo 6) los valores del estratificado con las mezclas de sustancias conformes al invento a base del ácido dietilfosfínico y del ácido etilfosfónico disminuyen y por consiguiente la expansión térmica es muy pequeña. Una elevación de la proporción del ácido etilfosfónico da lugar a una mejoría adicional.

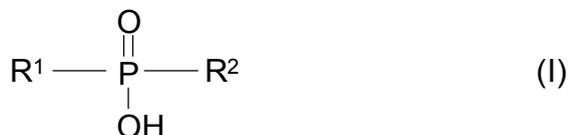
10

En comparación con el estado de la técnica (Ejemplo 6) las mezclas conformes al invento muestran unos valores más pequeños para los coeficientes de expansión térmica, es decir que los productos conformes al invento conducen a una menor expansión de los cuerpos moldeados producidos y por consiguiente satisfacen los requisitos en cuanto a la retención de dimensiones.

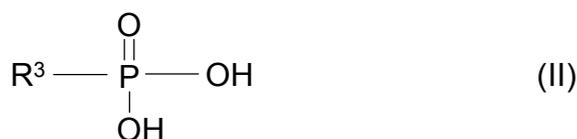
15

REIVINDICACIONES

1. Una utilización de unas mezclas de por lo menos un ácido dialquifosfónico de la fórmula (I)

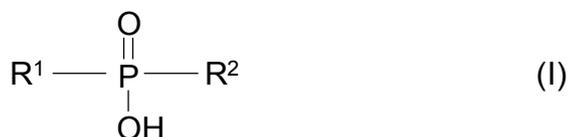


5 en la que R^1 , R^2 son iguales o diferentes e independientemente uno de otro significan un alquilo de C_1 - C_{18} , un alquenilo de C_2 - C_{18} , un arilo de C_6 - C_{18} y un alquilarilo de C_7 - C_{18} , con por lo menos un ácido alquifosfónico de la fórmula (II)

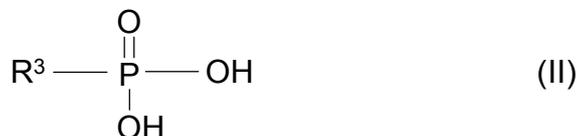


10 en la que R^3 significa un alquilo de C_1 - C_{18} , un alquenilo de C_2 - C_{18} , un arilo de C_6 - C_{18} o un alquilarilo de C_7 - C_{18} , y conteniendo la mezcla de 0,1 a 99,9% en peso de un ácido dialquifosfónico de la fórmula (I) y de 0,1 a 99,9% en peso de un ácido alquifosfónico de la fórmula (II) como agente aglutinante, como agente reticulante o respectivamente como agente acelerador al endurecer resinas epoxídicas, poliuretanos y resinas de poliésteres insaturados, como estabilizadores de polímeros, como agentes protectores de plantas, como agentes secuestrantes, 15 como un aditivo a aceites minerales, como agentes protectores contra la corrosión, en usos en agentes de lavado y limpieza y en usos electrónicos.

2. Una utilización de unas mezclas de por lo menos un ácido dialquifosfónico de la fórmula (I)



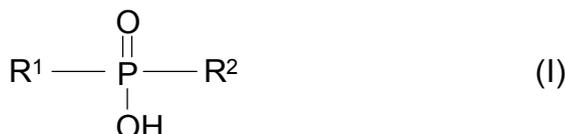
20 en la que R^1 , R^2 son iguales o diferentes e independientemente uno de otro significan un alquilo de C_1 - C_{18} , un alquenilo de C_2 - C_{18} , un arilo de C_6 - C_{18} y un alquilarilo de C_7 - C_{18} , con por lo menos un ácido alquifosfónico de la fórmula (II)



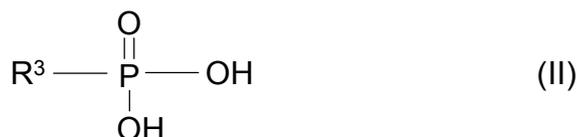
25 en la que R^3 significa un alquilo de C_1 - C_{18} , un alquenilo de C_2 - C_{18} , un arilo de C_6 - C_{18} o un alquilarilo de C_7 - C_{18} , y conteniendo la mezcla de 0,1 a 99,9% en peso de un ácido dialquifosfónico de la fórmula (I) y de 0,1 a 99,9% en peso de un ácido alquifosfónico de la fórmula (II) como agentes ignifugantes, en particular como agente ignifugante para barnices transparentes y revestimientos intumescentes, como agente ignifugante para madera y otros productos que contienen celulosa, como agente ignifugante reactivo y/o no reactivo para polímeros, para la 30 producción de masas de moldeo poliméricas ignifugadas, para la producción de cuerpos moldeados poliméricos ignifugados y/o para el apresto inhibitor de la llama de poliésteres y tejidos puros y mixtos de celulosa por impregnación así como en calidad de agente sinérgico.

3. Una utilización de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizada por que R^1 , R^2 y R^3 son iguales o diferentes y significan metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, terc.-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, n-hexilo, iso-hexilo 35 y/o fenilo.

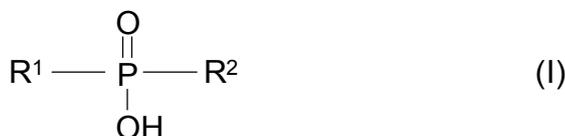
4. Una utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizada por que las mezclas contienen de 80 a 99,9% en peso de un ácido dialquifosfínico de la fórmula (I) y de 20 a 0,1% en peso de un ácido alquifosfónico de la fórmula (II).
- 5 5. Una utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizada por que las mezclas contienen de 95 a 99,9% en peso de un ácido dialquifosfínico de la fórmula (I) y de 5 a 0,1% en peso de un ácido alquifosfónico de la fórmula (II).
6. Una utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizada por que las mezclas contienen de 98 a 99,9% en peso de un ácido dialquifosfínico de la fórmula (I) y de 2 a 0,1% en peso de un ácido alquifosfónico de la fórmula (II).
- 10 7. Una utilización de acuerdo de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizada por que en el caso del ácido alquifosfínico se trata de ácido dietilfosfínico, ácido etil-propilfosfínico, ácido etil-butilfosfínico, ácido etil-pentilfosfínico, ácido etil-hexilfosfínico, ácido dipropilfosfínico, ácido propil-butilfosfínico, ácido propil-pentilfosfínico, ácido propil-hexilfosfínico, ácido dibutilfosfínico, ácido butil-pentilfosfínico, ácido butil-hexilfosfínico, ácido dipentilfosfínico, ácido pentil-hexilfosfínico y/o ácido dihexilfosfínico; y en el caso de los ácidos alquifosfónicos se trata de ácido etilfosfónico, propilfosfónico, butilfosfónico, pentilfosfónico o hexilfosfónico.
- 15 8. Una utilización de acuerdo de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 7, caracterizada por que las mezclas contienen de 98 a 99,9% en peso del ácido dietilfosfínico de la fórmula (I) y de 0,1 a 2% en peso del ácido etilfosfónico de la fórmula (II).
- 20 9. Una masa de moldeo polimérica, unos cuerpos moldeados, unas películas, unos hilos y unas fibras poliméricos/as termoplásticos/as o termoestables ignifugados/as que contiene(n) de 0,5 a 45% en peso de una mezcla de por lo menos un ácido dialquifosfínico de la fórmula (I)



- en la que
- 25 R^1, R^2 son iguales o diferentes e independientemente uno de otro significan un alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, un alqueno de $\text{C}_2\text{-C}_{18}$, un arilo de $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ y un alquilarilo de $\text{C}_7\text{-C}_{18}$, con por lo menos un ácido alquifosfónico de la fórmula (II)

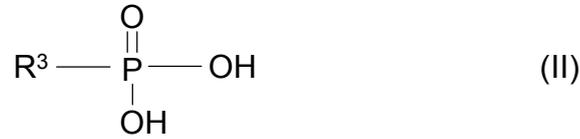


- en la que
- 30 R^3 significa un alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, un alqueno de $\text{C}_2\text{-C}_{18}$, un arilo de $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ o un alquilarilo de $\text{C}_7\text{-C}_{18}$, y conteniendo la mezcla de 0,1 a 99,9% en peso de un ácido dialquifosfínico de la fórmula (I) y de 0,1 a 99,9% en peso de un ácido alquifosfónico de la fórmula (II), de 55 a 99,5 % en peso de un polímero termoplástico o termoestable, de 0 a 55% en peso de unos aditivos y 0 a 55% en peso de un material de carga o respectivamente de unos materiales de refuerzo, siendo de 100% en peso la suma de los componentes.
- 35 10. Una masa de moldeo polimérica, unos cuerpos moldeados, unas películas, unos hilos y unas fibras poliméricos/as termoplásticos/as o termoestables ignifugados/as que contiene(n) de 1 a 30% en peso de una mezcla de por lo menos un ácido dialquifosfínico de la fórmula (I)



en la que

R¹, R² son iguales o diferentes e independientemente uno de otro significan un alquilo de C₁-C₁₈, un alqueno de C₂-C₁₈, un arilo de C₆-C₁₈ y un alquilarilo de C₇-C₁₈, con por lo menos un ácido alquilfosfónico de la fórmula (II)



5 en la que

R³ significa un alquilo de C₁-C₁₈, un alqueno de C₂-C₁₈, un arilo de C₆-C₁₈ o un alquilarilo de C₇-C₁₈, y conteniendo la mezcla de 0,1 a 99,9% en peso de un ácido dialquilfosfónico de la fórmula (I) y de 0,1 a 99,9% en peso de un ácido alquilfosfónico de la fórmula (II), de 10 a 95% en peso de un polímero termoplástico o termoestable, de 2 a 30% en peso de unos aditivos y de 2 a 30% en peso de un material de carga o respectivamente

10 de unos materiales de refuerzo, siendo de 100% en peso la suma de los componentes..