

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 632 174**

51 Int. Cl.:

**C07F 9/30** (2006.01)

**C07F 9/48** (2006.01)

**C08K 5/5313** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.12.2012 PCT/EP2012/005076**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.06.2013 WO13087177**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.12.2012 E 12799074 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.06.2017 EP 2791149**

54 Título: **Mezclas de ácidos difosfínicos y ácidos alquilfosfínicos, un procedimiento para su producción y su uso**

30 Prioridad:

**16.12.2011 DE 102011121590**

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

**11.09.2017**

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:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 632 174 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 difosfínicos y ácidos alquifosfínicos, un procedimiento para su producción y su uso

La invención se refiere a mezclas de al menos un ácido difosfínico y al menos un ácido alquifosfínico, a un procedimiento para su producción y a su uso.

5 En el caso de producción de placas de circuitos impresos, que se emplean en medida creciente en diversos aparatos, por ejemplo ordenadores, cámaras, teléfonos móviles, pantallas LCD, TFT y otros aparatos electrónicos, se usan diferentes materiales, en especial materiales sintéticos. A éstos pertenecen, sobre todo, duroplásticos, duroplásticos reforzados con fibras de vidrio y termoplásticos. Debido a sus buenas propiedades, con especial frecuencia se utilizan resinas epoxídicas.

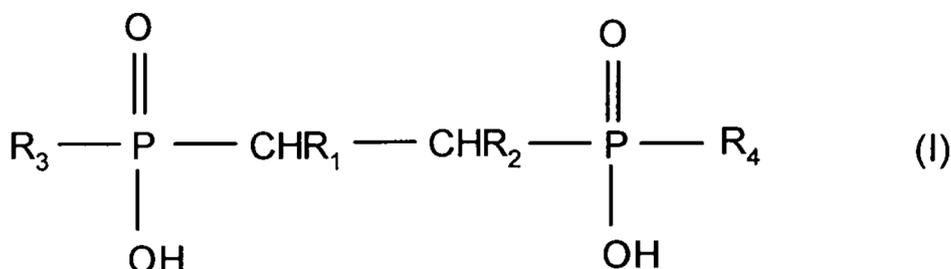
10 Según las correspondientes normas (IPC-4101, Specification for Base Materials for Rigid and Multilayer Printed Boards), éstas placas de circuitos impresos se deben dotar de acabado pirorretardante, o bien ignífugo.

15 La expansión térmica de placas de circuitos impresos constituye un problema en su producción. Las condiciones de fabricación electrónica de placas de circuitos impresos exigen que las placas de circuitos impresos soporten cargas térmicas elevadas sin deterioros o deformaciones. La aplicación de redes de circuitos impresos (soldadura sin plomo) sobre placas de circuitos impresos se efectúa a temperaturas hasta aproximadamente 260°C. Por lo tanto, es esencial que las placas de circuitos impresos no se deformen bajo stress térmico y los productos conserven sus dimensiones.

20 La expansión térmica también es esencial, sobre todo, en el caso de prepregs (abreviatura para fibras preimpregnadas, éstas son "fibras impregnadas previamente") y laminados, ya que éstos constituyen las formas brutas, o bien los precursores de placas de circuitos impresos. Por lo tanto es importante minimizar la expansión térmica de cuerpos de ensayo, para obtener un producto de calidad, de dimensiones exactas (por ejemplo una placa de circuitos impresos acabada).

El documento EP-A-1217004 describe un procedimiento para la producción de etanobis(ácidos alquifosfínicos) por medio de un procedimiento de varias etapas mediante

- 25 a) Reacción de fósforo amarillo elemental con halogenuros de alquilo en presencia de hidróxido alcalino o alcalinotérreo para dar una mezcla que contiene como componentes principales las sales alcalinas y/o alcalinotérricas de ácido alquifosfonoso, fosforoso e hipofosforoso, y
- b) Liberación de ácido alquifosfonoso, fosforoso e hipofosforoso mediante adición de ácidos minerales, así como precipitación simultánea de iones alcalinos, o bien alcalinotérricos, en forma de sus sales minerales,
- 30 c) Se esterifica el ácido alquifosfonoso a partir de la mezcla de ácido alquifosfonoso, fosforoso e hipofosforoso,
- d) Se aísla el éster de ácido alquifosfonoso a partir de la mezcla, y se saponifica para dar ácido alquifosfonoso,
- 35 e) Mediante reacción iniciada por vía radicalaria con alquinos, a partir del ácido alquifosfonoso se produce el correspondiente etanobis(ácido alquifosfínico) de la fórmula general (I),



En la que

40 R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> pueden ser iguales o diferentes, y representan hidrógeno, un grupo carboxilo, un derivado de ácido carboxílico, un grupo alquilo – en caso dado sustituido – con 1 a 10 átomos de carbono, fenilo, bencilo, o compuestos aromáticos sustituidos,

R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> pueden ser iguales o diferentes, y representan un grupo alquilo – en caso dado sustituido – con 2 a 20 átomos de carbono.

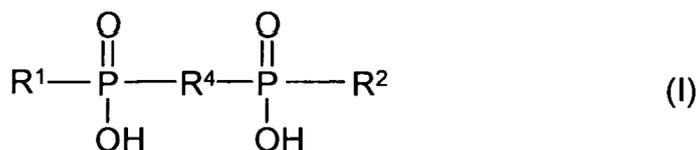
El documento EP-A-1217003 describe un procedimiento para la producción de etanobis(ácido metilfosfónico), en el que se hace reaccionar etino (HC-CH) con ácido metilfosfonoso.

5 En el documento DE-A-102007032669 se describen ácidos, sales y ésteres alquilfosfonosos de la fórmula A- $P(=O)(Ox)-H$ , así como un procedimiento para la producción de los mismos, en el que se hace reaccionar una fuente de ácido fosfónico con olefinas en presencia de un catalizador.

En el caso de A en la anterior fórmula se trata preferentemente de grupos  $C_2-C_{20}$ -alquilo, y en el caso de X se trata de H, alquilo, y determinados metales.

10 Es tarea de la presente invención dotar materiales sintéticos para prepregs, placas de circuitos impresos y laminados de modo que éstos – en su caso – estén sujetos sólo a una expansión térmica muy reducida, y se cumpla la estabilidad dimensional.

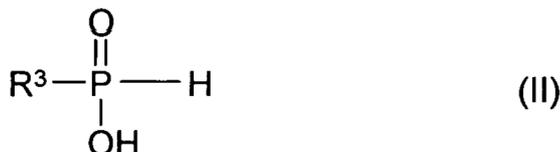
Esta tarea se soluciona mediante mezclas de al menos un ácido difosfónico de la fórmula (I)



donde

$R^4$  significan etileno, butileno, hexileno u octileno,

15 con al menos un ácido alquilfosfónico de la fórmula (II)



donde

$R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  son iguales o diferentes y significan etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, terc-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, n-hexilo, iso-hexilo y/o fenilo.

20 Las mezclas contienen 0,1 a 99,9 % en peso de ácido difosfónico de la fórmula (I), y 99,9 a 0,1 % en peso de ácido alquilfosfónico de la fórmula (II).

En una forma de realización ulterior, las mezclas contienen 60 a 99,9 % en peso de ácido difosfónico de la fórmula (I) y 40 a 0,1 % en peso de ácido alquilfosfónico de la fórmula (II).

25 También son especialmente apropiadas mezclas que contienen 80 a 99,9 % en peso de ácido difosfónico de la fórmula (I) y 20 a 0,1 % en peso de ácido alquilfosfónico de la fórmula (II).

Asimismo son preferentes mezclas que contienen 90 a 99,9 % en peso de ácido difosfónico de la fórmula (I) y 10 a 0,1 % en peso de ácido alquilfosfónico de la fórmula (II).

Para muchos campos de aplicación son especialmente apropiadas mezclas que contienen 95 a 99,9 % en peso de ácido difosfónico de la fórmula (I) y 5 a 0,1 % en peso de ácido alquilfosfónico de la fórmula (II).

30 Las mezclas contienen en especial 98 a 99,9 % en peso de ácido difosfónico de la fórmula (I) y 2 a 0,1 % en peso de ácido alquilfosfónico de la fórmula (II).

35 La invención se refiere preferentemente a mezclas del tipo citado anteriormente, en las que, en el caso de ácido difosfónico, se trata de etilen-1,2-bis(ácido etilfosfónico), etilen-1,2-bis(ácido propilfosfónico), etilen-1,2-bis(ácido butilfosfónico), etilen-1,2-bis(ácido pentilfosfónico), etilen-1,2-bis(ácido hexilfosfónico), butilen-1,2-bis(ácido etilfosfónico), butilen-1,2-bis(ácido propilfosfónico), butilen-1,2-bis(ácido butilfosfónico), butilen-1,2-bis(ácido pentilfosfónico), butilen-1,2-bis(ácido hexilfosfónico), hexilen-1,2-bis(ácido etilfosfónico), hexilen-1,2-bis(ácido propilfosfónico), hexilen-1,2-bis(ácido butilfosfónico), hexilen-1,2-bis(ácido pentilfosfónico) o hexilen-1,2-bis(ácido hexilfosfónico), y en el caso de ácido alquilfosfónico se trata de ácido etilfosfónico, ácido propilfosfónico, ácido butilfosfónico, ácido pentilfosfónico o ácido hexilfosfónico.

La presente invención se refiere en especial a mezclas de etilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) y ácido etilfosfínico, que contiene 98 a 99,9 % en peso de etilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) y 0,1 a 2 % en peso de ácido etilfosfínico.

Preferentemente, las mezclas según la invención contienen además al menos un sinergista, tratándose en este caso de melam, melam, melón, borato de melamina, cianurato de melamina, fosfato de melamina, fosfato de dimelamina, trifosfato de pentamelamina, difosfato de trimelamina, trifosfato de tetraquismelamina, pentafofosfato de hexaquismelamina, difosfato de melamina, tetrafosfato de melamina, pirofosfato de melamina, polifosfato de melamina, polifosfato de melam, polifosfato de melam y/o polifosfato de melón, de compuestos de aluminio, compuestos de magnesio, compuestos de estaño, compuestos de antimonio, compuestos de cinc, compuestos de silicio, compuestos de fósforo, carbodiimidas, fosfacenos, piperazinas, (piro)fosfatos de piperazina, (poli)isocianatos y/o polímeros de estireno-acrilo;

De hidróxido de aluminio, haloisitas, productos de zafiro, boehmita, nano-boehmita; de hidróxido de magnesio; de óxidos de antimonio, de óxidos de estaño, de óxido de cinc, hidróxido de cinc, óxido de cinc hidrato, carbonato de cinc, estannato de cinc, hidroxiestannato de cinc, silicato de cinc, fosfato de cinc, borofosfato de cinc, borato de cinc y/o molibdato de cinc; de ácidos fosfínicos y sus sales, ácidos fosfónicos y sus sales y/u óxidos de fosfina; de carbinilbiscaprolactama; de compuestos nitrogenados del grupo ésteres oligómeros de isocianurato de tris(hidroxietilo) con ácidos policarbónicos aromáticos, o benzoguanamina, acetoguanamina, isocianurato de tris(hidroxietilo), alantoína, glicourilo, cianurato, compuestos epoxídicos de cianurato, cianurato de urea, dicianamida, guanidina, fosfato y/o sulfato de guanidina.

Las mezclas contienen preferentemente 99 a 1 % en peso de la mezcla de ácidos difosfínicos de la fórmula (I) y ácido alquilfosfínico de la fórmula (II) según al menos una de las reivindicaciones 1 a 12, y 1 a 99 % en peso de sinergista.

La invención se refiere también a un procedimiento para la producción de mezclas según al menos una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que se hace reaccionar una fuente de ácido fosfínico con un alquino en presencia de un iniciador para dar una mezcla de ácidos difosfínicos de la fórmula (I) y ácido alquilfosfínico de la fórmula (II).

En el caso de la fuente de ácido fosfínico se trata preferentemente de ácido etilfosfínico, y en el caso del alquino se trata de acetileno, metilacetileno, 1-butino, 1-hexino, 2-hexino, 1-octino, 4-octino, 1-butin-4-ol, 2-butin-1-ol, 3-butin-1-ol, 5-hexin-1-ol, 1-octin-3-ol, 1-pentino, fenilacetileno, trimetilsililacetileno y/o difenilacetileno.

En el caso del iniciador se trata preferentemente de un iniciador radicalario con un enlace nitrógeno-nitrógeno o un enlace oxígeno-oxígeno.

En el caso del iniciador radicalario se trata preferentemente de dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-amidinopropano), dihidrocloruro de 2,2'-azobis(N,N'-dimetilenisobutiramidina), azobis(isobutironitrilo), 4,4'-azobis(ácido 4-cianopentanoico) y/o 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), o de peróxido de hidrógeno, peroxodisulfato amónico, peroxodisulfato potásico, peróxido de dibenzoilo, peróxido de di-terc-butilo, ácido peracético, peróxido de diisobutirilo, peroxineodecanoato de cumol, peroxineodecanoato de terc-butilo, peroxipivalato de terc-butilo, peroxipivalato de terc-amilo, peroxidicarbonato de dipropilo, peroxidicarbonato de dibutilo, peroxidicarbonato de dimiristilo, peróxido de dilauroilo, peroxi-2-etilhexanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, peroxi-2-etilhexilcarbonato de terc-amilo, peroxiisobutirano de terc-butilo, 1,1-di-(terc-butilperoxi)-ciclohexano, peroxibenzoato de terc-butilo, peroxiacetato de terc-butilo, peroxidietilacetato de terc-butilo, peroxiisopropilcarbonato de terc-butilo, 2,2-di-(terc-butilperoxi)-butano, hidroperóxido de terc-amilo y/o 2,5-dimetil-2,5-di-(terc-butilperoxi)-hexano.

En el caso del disolvente se trata de alcanos de cadena lineal o ramificados, disolventes alquilsustituidos aromáticos, alcoholes no miscibles o miscibles con agua sólo parcialmente, o éteres, agua y/o ácido acético.

En el caso del alcohol se trata preferentemente de metanol, propanol, i-butanol y/o n-butanol, o mezclas de estos alcoholes con agua.

La temperatura de reacción se sitúa preferentemente entre 50 y 150°C.

La invención se refiere también al uso de mezclas según al menos una de las reivindicaciones 1 a 10 como producto intermedio para síntesis ulteriores, como aglutinante, como reticulante, o bien acelerador en el endurecimiento de resinas epoxídicas, poliuretanos y resinas de poliéster insaturadas, como estabilizadores polímeros, como agentes fitosanitarios, como agentes secuestrantes, como aditivo de aceite mineral, como agente anticorrosivo, en aplicaciones de agentes de lavado y limpieza, y en aplicaciones electrónicas.

Es especialmente preferente el uso de mezclas según al menos una de las reivindicaciones 1 a 12 como agentes ignífugos, en especial como agentes ignífugos para lacas transparentes y revestimientos intumescentes, como agente ignífugo para madera y otros productos que contienen celulosa, como agente ignífugo reactivo y/o no reactivo para polímeros, para la producción de masas de moldeo polímeras ignífugas, para la producción de cuerpos moldeados polímeros ignífugos y/o para el acabado pirorretardante de poliéster y tejidos puros y mixtos de celulosa mediante impregnación, así como a modo de sinergista.

- La invención se refiere también a masas de moldeo polímeras, cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras polímeras ignífugas termoplásticas o duroplásticas, que contienen 0,5 a 45 % en peso de mezclas según al menos una de las reivindicaciones 1 a 12, 55 a 99,5 % en peso de polímero termoplástico o duroplástico, o mezclas de los mismos, 0 a 55 % en peso de aditivos y 0 a 55 % en peso de materiales de carga, o bien refuerzo, ascendiendo la suma de componentes a 100 % en peso.
- Finalmente, la invención se refiere también a masas de moldeo polímeras, cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras polímeras ignífugas termoplásticas o duroplásticas, que contienen 1 a 30 % en peso de mezclas según al menos una de las reivindicaciones 1 a 12, 10 a 95 % en peso de polímero termoplástico o duroplástico, o mezclas de los mismos, 2 a 30 % en peso de aditivos y 2 a 30 % en peso de materiales de carga, o bien refuerzo, ascendiendo la suma de componentes a 100 % en peso.
- $R^1$  y  $R^2$  son iguales o diferentes y significan etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, terc-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, n-hexilo, iso-hexilo y/o fenilo;  $R^3$  significa (independientemente de  $R^1$  y  $R^2$ ) etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, terc-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, n-hexilo, iso-hexilo y/o fenilo, y  $R^4$  significa etileno, butileno, hexileno u octileno, con ello se indica el grupo  $C_2$ ,  $C_4$ ,  $C_6$  o  $C_8$  que une ambos átomos de P.
- Mezclas binarias preferentes de al menos un ácido difosfínico de la fórmula (I) y al menos un ácido alquifosfónico de la fórmula (II) se componen de
- Etilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) y ácido etilfosfínico,
- Etilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) y ácido propilfosfínico,
- Etilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) y ácido butilfosfínico,
- Etilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) y ácido pentilfosfínico,
- Etilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) y ácido hexilfosfínico,
- Etilen-1,2-bis(ácido propilfosfínico) y ácido etilfosfínico,
- Etilen-1,2-bis(ácido propilfosfínico) y ácido propilfosfínico,
- Etilen-1,2-bis(ácido propilfosfínico) y ácido butilfosfínico,
- Etilen-1,2-bis(ácido propilfosfínico) y ácido pentilfosfínico,
- Etilen-1,2-bis(ácido propilfosfínico) y ácido hexilfosfínico,
- Etilen-1,2-bis(ácido butilfosfínico) y ácido etilfosfínico,
- Etilen-1,2-bis(ácido butilfosfínico) y ácido propilfosfínico,
- Etilen-1,2-bis(ácido butilfosfínico) y ácido butilfosfínico,
- Etilen-1,2-bis(ácido butilfosfínico) y ácido pentilfosfínico,
- Etilen-1,2-bis(ácido butilfosfínico) y ácido hexilfosfínico,
- Etilen-1,2-bis(ácido pentilfosfínico) y ácido etilfosfínico,
- Etilen-1,2-bis(ácido pentilfosfínico) y ácido propilfosfínico,
- Etilen-1,2-bis(ácido pentilfosfínico) y ácido butilfosfínico,
- Etilen-1,2-bis(ácido pentilfosfínico) y ácido pentilfosfínico,
- Etilen-1,2-bis(ácido pentilfosfínico) y ácido hexilfosfínico,
- Etilen-1,2-bis(ácido hexilfosfínico) y ácido etilfosfínico,
- Etilen-1,2-bis(ácido hexilfosfínico) y ácido propilfosfínico,
- Etilen-1,2-bis(ácido hexilfosfínico) y ácido butilfosfínico,
- Etilen-1,2-bis(ácido hexilfosfínico) y ácido pentilfosfínico,
- Etilen-1,2-bis(ácido hexilfosfínico) y ácido hexilfosfínico,
- Butilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) y ácido etilfosfínico,

- Butilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) y ácido propilfosfínico,  
 Butilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) y ácido butilfosfínico,  
 Butilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) y ácido pentilfosfínico,  
 Butilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) y ácido hexilfosfínico,
- 5 Butilen-1,2-bis(ácido propilfosfínico) y ácido etilfosfínico,  
 Butilen-1,2-bis(ácido propilfosfínico) y ácido propilfosfínico,  
 Butilen-1,2-bis(ácido propilfosfínico) y ácido butilfosfínico,  
 Butilen-1,2-bis(ácido propilfosfínico) y ácido pentilfosfínico,  
 Butilen-1,2-bis(ácido propilfosfínico) y ácido hexilfosfínico,
- 10 Butilen-1,2-bis(ácido butilfosfínico) y ácido etilfosfínico,  
 Butilen-1,2-bis(ácido butilfosfínico) y ácido propilfosfínico,  
 Butilen-1,2-bis(ácido butilfosfínico) y ácido butilfosfínico,  
 Butilen-1,2-bis(ácido butilfosfínico) y ácido pentilfosfínico,  
 Butilen-1,2-bis(ácido butilfosfínico) y ácido hexilfosfínico,
- 15 Butilen-1,2-bis(ácido pentilfosfínico) y ácido etilfosfínico,  
 Butilen-1,2-bis(ácido pentilfosfínico) y ácido propilfosfínico,  
 Butilen-1,2-bis(ácido pentilfosfínico) y ácido butilfosfínico,  
 Butilen-1,2-bis(ácido pentilfosfínico) y ácido pentilfosfínico,  
 Butilen-1,2-bis(ácido pentilfosfínico) y ácido hexilfosfínico,
- 20 Butilen-1,2-bis(ácido hexilfosfínico) y ácido etilfosfínico,  
 Butilen-1,2-bis(ácido hexilfosfínico) y ácido propilfosfínico,  
 Butilen-1,2-bis(ácido hexilfosfínico) y ácido butilfosfínico,  
 Butilen-1,2-bis(ácido hexilfosfínico) y ácido pentilfosfínico,  
 Butilen-1,2-bis(ácido hexilfosfínico) y ácido hexilfosfínico,
- 25 Hexilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) y ácido etilfosfínico,  
 Hexilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) y ácido propilfosfínico,  
 Hexilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) y ácido butilfosfínico,  
 Hexilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) y ácido pentilfosfínico,  
 Hexilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) y ácido hexilfosfínico,
- 30 Hexilen-1,2-bis(ácido propilfosfínico) y ácido etilfosfínico,  
 Hexilen-1,2-bis(ácido propilfosfínico) y ácido propilfosfínico,  
 Hexilen-1,2-bis(ácido propilfosfínico) y ácido butilfosfínico,  
 Hexilen-1,2-bis(ácido propilfosfínico) y ácido pentilfosfínico,  
 Hexilen-1,2-bis(ácido propilfosfínico) y ácido hexilfosfínico,
- 35 Hexilen-1,2-bis(ácido butilfosfínico) y ácido etilfosfínico,  
 Hexilen-1,2-bis(ácido butilfosfínico) y ácido propilfosfínico,

- Hexilen-1,2-bis(ácido butilfosfínico) y ácido butilfosfínico,  
 Hexilen-1,2-bis(ácido butilfosfínico) y ácido pentilfosfínico,  
 Hexilen-1,2-bis(ácido butilfosfínico) y ácido hexilfosfínico,  
 Hexilen-1,2-bis(ácido pentilfosfínico) y ácido etilfosfínico,  
 5 Hexilen-1,2-bis(ácido pentilfosfínico) y ácido propilfosfínico,  
 Hexilen-1,2-bis(ácido pentilfosfínico) y ácido butilfosfínico,  
 Hexilen-1,2-bis(ácido pentilfosfínico) y ácido pentilfosfínico,  
 Hexilen-1,2-bis(ácido pentilfosfínico) y ácido hexilfosfínico,  
 Hexilen-1,2-bis(ácido hexilfosfínico) y ácido etilfosfínico,  
 10 Hexilen-1,2-bis(ácido hexilfosfínico) y ácido propilfosfínico,  
 Hexilen-1,2-bis(ácido hexilfosfínico) y ácido butilfosfínico,  
 Hexilen-1,2-bis(ácido hexilfosfínico) y ácido pentilfosfínico,  
 Hexilen-1,2-bis(ácido hexilfosfínico) y ácido hexilfosfínico.
- Además, también se pueden presentar mezclas múltiples, por ejemplo de etilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico), ácido etilfosfínico y ácido butilfosfínico, o por ejemplo de etilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico), etilen-1,2-bis(ácido butilfosfínico), ácido etilfosfínico y ácido butilfosfínico, etc.
- 15 Según la invención son preferentes mezclas constituidas por 98 a 99,9 % en peso de etilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) y 0,1 a 2 % en peso de ácido etilfosfínico.
- En el caso del sinergista se trata preferentemente de una sustancia neutra en dilatación, es decir, que no se modifica en sus dimensiones bajo carga térmica o similar. Tales modificaciones se pueden determinar por medio del coeficiente de dilatación térmico. Éste describe las modificaciones de las dimensiones de una sustancia en el caso de cambios de temperatura.
- 20
- Proporciones cuantitativas preferentes son un 99 a un 50 % en peso de la mezcla de ácidos difosfínicos de la fórmula (I) y ácido alquilfosfínico de la fórmula (II) según al menos una de las reivindicaciones 1 a 12, y 1 a 50 % en peso de sinergista.
- 25
- En el procedimiento según la invención se hace reaccionar una fuente de ácido fosfínico con un alquino en presencia de un iniciador. Típicamente, en este caso se hace reaccionar en primer lugar un alqueno con ácido fosfínico para dar un ácido alquilfosfínico, que reacciona ulteriormente a continuación con un alquino para dar la mezcla según la invención.
- 30
- En este caso se hace reaccionar preferentemente el propio ácido fosfínico con etileno en presencia de un catalizador (de metaloceno) para dar ácido etilfosfínico, y una vez efectuada la purificación se hace reaccionar el mismo con acetileno en presencia de un iniciador para dar la mezcla según la invención de un ácido difosfínico de la fórmula (I) con al menos un ácido alquilfosfínico de la fórmula (II).
- 35
- Es preferente la elaboración de las mezclas según la invención de al menos un ácido difosfínico de la fórmula (I) y al menos un ácido alquilfosfínico de la fórmula (II) mediante mezclado en un sistema polímero.
- La mezclado se efectúa habitualmente mediante amasado, dispersión y/o extrusión.
- Preferentemente, el uso de las mezclas según la invención de al menos un ácido difosfínico de la fórmula (I) y al menos un ácido alquilfosfínico de la fórmula (II) se efectúa también mediante incorporación aditiva en un sistema polímero.
- 40
- De modo especialmente preferente, el uso de mezclas de al menos un ácido difosfínico de la fórmula (I) y al menos un ácido alquilfosfínico de la fórmula (II) se efectúa mediante reacción de incorporación en un sistema polímero. La reacción de incorporación está caracterizada por un enlace resultante, permanente, con las cadenas de polímero del sistema polímero, con lo cual la mezcla según la invención de al menos un ácido difosfínico de la fórmula (I) y al menos un ácido alquilfosfínico de la fórmula (II) no se puede desprender del polímero.
- 45
- Aditivos polímeros apropiados para masas de moldeo polímeras ignífugas y cuerpos moldeados polímeros ignífugos son filtros UV, agentes antisolares, agentes deslizantes, colorantes, antiestáticos, agentes de nucleación, cargas, sinergistas, agentes de refuerzo y otros.

Los sistemas polímeros proceden preferentemente del grupo de polímeros termoplásticos, tales como poliamida, poliéster o poliestireno, y/o polímeros duroplásticos.

De modo especialmente preferente, en el caso de los polímeros duroplásticos se trata de resinas epoxídicas.

5 En el caso de los polímeros duroplásticos se trata preferentemente de resinas epoxídicas, que están endurecidas con resoles, fenoles, derivados de fenol y/o diciandiamida, alcoholes y aminas.

De modo especialmente preferente, en el caso de los polímeros duroplásticos se trata de resinas epoxídicas, que están endurecidas con fenoles y/o diciandiamida y/o un catalizador.

En el caso de los catalizadores se trata preferentemente de compuestos de imidazol.

En el caso de las resinas epoxídicas se trata preferentemente de compuestos poliepoxídicos.

10 Las resinas epoxídicas proceden preferentemente del grupo de novolacas y de resinas de bisfenol-A.

15 En el caso de los polímeros se trata preferentemente de polímeros de mono- y diolefinas, por ejemplo polipropileno, poliisobutileno, poli-1-buteno, poli-4-metil-1-penteno, poliisopreno o polibutadieno, así como polímeros de cicloolefinas, tales como, por ejemplo, de ciclopenteno o norborneno; además de polietileno (que puede estar reticulado, en caso dado), por ejemplo polietileno de densidad elevada (HDPE), polietileno de densidad elevada y peso molecular elevado (HDPE-HMW), polietileno de densidad elevada y peso molecular ultraelevado (HDPE-UHMW), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno ramificado de baja densidad (VLDPE), así como mezclas de los mismos.

20 En el caso de los polímeros se trata preferentemente de copolímeros de mono- y diolefinas entre sí o con otros monómeros vinílicos, tales como, por ejemplo, copolímeros de etileno-propileno, polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), y mezclas de los mismos con polietileno de baja densidad (LDPE), copolímeros de propileno-1-buteno, copolímeros de propileno-isobutileno, copolímeros de etileno-1-buteno, copolímeros de etileno-hexeno, copolímeros de etileno-metilpenteno, copolímeros de etileno-hepteno, copolímeros de etileno-octeno, copolímeros de propileno-butadieno, copolímeros de isobutileno-isopreno, copolímeros de etileno-acrilato de alquilo, copolímeros de etileno-metacrilato de alquilo, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, y sus copolímeros con monóxido de carbono, o  
25 copolímeros de etileno-ácido acrílico y sus sales (ionómeros), así como terpolímeros de etileno con propileno y un dieno, tal como hexadieno, dicitropentadieno o etilidennorborneno; además de mezclas de tales copolímeros entre sí, por ejemplo 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 de estructura alternante o  
30 estadística, y sus mezclas con otros polímeros, como por ejemplo poliamidas.

En el caso de los polímeros se trata preferentemente de resinas de hidrocarburo (por ejemplo C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>), inclusive modificaciones hidrogenadas de las mismas (por ejemplo resinas adhesivas), y mezclas de polialquilenos y almidón.

En el caso de los polímeros se trata preferentemente de poliestireno (Polystyrol® 143E (BASF), poli-(p-metilestireno), poli-(alfa-metilestireno).

35 En el caso de los polímeros se trata preferentemente de copolímeros de estireno o alfa-metilestireno con dienos o derivados acrílicos, tales como, por ejemplo, estireno-butadieno, estireno-acrilonitrilo, estireno-metacrilato de alquilo, estireno-butadieno-acrilato y metacrilato de alquilo, estireno-anhídrido de ácido maleico, estireno-acrilonitrilo-acrilato de metilo; mezclas de tenacidad al impacto elevada a partir de copolímeros de estireno y otro polímero, tal como, por  
40 ejemplo, un poliacrilato, un polímero de dieno o un terpolímero de etileno-propileno-dieno; así como copolímeros en bloques de estireno, tales como, por ejemplo, estireno-butadieno-estireno, estireno-isopreno-estireno, estireno-etileno/butileno-estireno o estireno-etileno/propileno-estireno.

45 En el caso de los polímeros se trata preferentemente de copolímeros de injerto de estireno o alfa-metilestireno, como por ejemplo estireno sobre polibutadieno, estireno sobre copolímeros de polibutadieno-estireno o polibutadieno-acrilonitrilo, estireno y acrilonitrilo (o bien metacrilonitrilo) sobre polibutadieno; estireno, acrilonitrilo y metacrilato de metilo sobre polibutadieno; estireno y anhídrido de ácido maleico sobre polibutadieno; estireno, acrilonitrilo y anhídrido de ácido maleico o imida de ácido maleico sobre polibutadieno; estireno e imida de ácido maleico sobre polibutadieno, estireno y acrilatos de alquilo, o bien metacrilatos de alquilo sobre polibutadieno, estireno y acrilonitrilo sobre terpolímeros de etileno-propileno-dieno, estireno y acrilonitrilo sobre acrilatos de polialquilo o metacrilatos de polialquilo, estireno y acrilonitrilo sobre copolímeros de acrilato-butadieno, así como sus  
50 mezclas, como son conocidas, por ejemplo, como los denominados polímeros ABS, MBS, ASA o AES.

55 En el caso de los polímeros de estireno se trata preferentemente de espuma más bien de poro grueso, tal como EPS (poliestireno expandido), por ejemplo Styropor (BASF) y/o de poro más fino, tal como XPS (espuma dura de poliestireno extrusionada), por ejemplo Styrodur® (BASF). Son preferentes espumas de poliestireno, tales como, por ejemplo, Austrotherm® XPS, Styrofoam® (Dow Chemical), Floormate®, Jackodur®, Lustron®, Roofmate®, Sagex® y Telgopor®.

En el caso de los polímeros se trata preferentemente de polímeros halogenados, tales como, por ejemplo, policloropreno, caucho clorado, copolímeros clorado y bromado de isobutileno-isopreno (caucho de halobutilo), polietileno clorado o clorosulfonado, copolímeros de etileno y etileno clorado, homo- y copolímeros de epoclohidrina, en especial polímeros de compuestos vinílicos halogenados, tales como, por ejemplo, cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno, fluoruro de polivinilo, fluoruro de polivinilideno; así como sus copolímeros, tales como cloruro de vinilo-cloruro de vinilideno, cloruro de vinilo-acetato de vinilo, o cloruro de vinilideno-acetato de vinilo.

En el caso de los polímeros se trata preferentemente de polímeros que se derivan de ácidos alfa-, beta-insaturados y sus derivados, tales como poliacrilatos y polimetacrilatos, metacrilatos de polimetilo modificados a tenacidad al impacto con acrilato de butilo, poliacrilamidas y poliacrilonitrilos, y copolímeros de los citados monómeros entre sí o con otros monómeros insaturados, tales como, por ejemplo, copolímeros de acrilonitrilo-butadieno, copolímeros de acrilonitrilo-acrilato de alquilo, copolímeros de acrilonitrilo-acrilato de alcoxilalquilo, copolímeros de acrilonitrilo-halogenuro de vinilo, o terpolímeros de acrilonitrilo-metacrilato de alquilo-butadieno.

En el caso de los polímeros se trata preferentemente de polímeros que se derivan de alcoholes insaturados y aminas, o bien sus acilderivados o acetales, tales como alcohol polivinílico, acetato, estearato, benzoato, maleato de polivinilo, butirato de polivinilo, ftalato de polialililo, polialililmelamina; así como sus copolímeros con olefinas.

En el caso de los polímeros se trata preferentemente de homo- y copolímeros de éteres cíclicos, como polialquilenglicoles, óxido de polietileno, óxido de polipropileno, o sus copolímeros con bisglicidiléteres.

En el caso de los polímeros se trata preferentemente de poliacetales, tales como polioximetileno, así como aquellos polioximetilenos que contienen comonómeros, tales como, por ejemplo, óxido de etileno; poliacetales, que están modificados con poliuretanos termoplásticos, acrilatos o MBS.

En el caso de los polímeros se trata preferentemente de óxidos y sulfuros de polifenileno y sus mezclas con polímeros de estireno o poliamidas.

En el caso de los polímeros se trata preferentemente de poliuretanos, que se derivan de poliéteres, poliésteres y polibutadienos con grupos hidroxilo terminales por una parte, y poliisocianatos alifáticos o aromáticos por otra parte, así como sus productos previos.

En el caso de los polímeros se trata preferentemente de poliamidas y copoliamidas, que se derivan de diaminas y ácidos dicarboxílicos y/o de ácidos aminocarboxílicos o las correspondientes lactamas, tales como poliamida 2/12, poliamida 4 (ácido poli-4-aminobutírico, Nylon® 4, firma DuPont), poliamida 4/6 poli-(tetrametilen-adipamida), poli-(tetrametilen-diamida de ácido adípico), Nylon® 4/6, firma DuPont), poliamida 6 (policaprolactama, ácido poli-6-aminohexanoico, Nylon® 6, firma DuPont, Akulon K122, firma DSM; Zytel® 7301, firma DuPont; Durethan® B 29, firma Bayer), poliamida 6/6 ((poli(N,N'-hexametilenadipindiamida), Nylon® 6/6, firma DuPont, Zytel® 101, firma DuPont; Durethan A30, Durethan® AKV, Durethan® AM, firma Bayer; Ultramid® A3, firma BASF), poliamida 6/9 (poli(hexametilen nonandiamida), Nylon® 6/9, firma DuPont), poliamida 6/10 (poli(hexametilen sebacamida), Nylon® 6/10, firma DuPont), poliamida 6/12 (poli(hexametilendodecan-diamida), Nylon® 6/12, firma DuPont), poliamida 6/66 (poli(hexametilenadipamida-co-caprolactama), Nylon® 6/66 (firma DuPont), poliamida 7 (ácido poli-7-aminoheptanoico, Nylon® 7, firma DuPont), poliamida 7,7 (poliheptametilenpipelamida, Nylon® 7,7, firma DuPont), poliamida 8 (ácido poli-8-aminooctanoico, Nylon® 8, firma DuPont), poliamida 8,8 (polioctametilensuberamida, Nylon® 8,8 firma DuPont), poliamida 9 (ácido poli-9-aminononanoico, Nylon® 9, firma DuPont), poliamida 9,9 (polinonametilenazelamida, Nylon® 9,9, firma DuPont), poliamida 10 (ácido poli-10-amino-decanoico, Nylon® 10, firma DuPont), poliamida 10,9 (poli(decametilenazelamida), Nylon® 10,9, firma DuPont), poliamida 10, 10 (polidecemetilensebacamida, Nylon® 10,10, firma DuPont), poliamida 11 (ácido poli-11-aminoundecanoico, Nylon® 11, firma Dupont), poliamida 12 (polilaurilactama, Nylon® 12, firma DuPont, Grillamid® L20, firma Ems Chemie), poliamidas aromáticas partiendo de m-xileno, diamina y ácido adípico; poliamidas producidas a partir de hexametilendiamina y ácido iso- y/o tereftálico (polihexametilenisoflamida, polihexametilentereftalamida), y en caso dado un elastómero como modificador, por ejemplo poli-2,4,4-trimetilhexametilentereftalamida o poli-m-fenilenoisoflamida. Copolímeros en bloques de las poliamidas citadas anteriormente con poliolefinas, copolímeros de olefina, ionómeros o elastómeros enlazados químicamente o injertados; o con poliéteres, como por ejemplo con polietilenglicol, polipropilenglicol o politetrametilenglicol. Además poliamidas o copoliamidas modificadas con EPDM (caucho de etileno-propileno-dieno) o ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno); así como poliamidas condensadas durante la elaboración ("sistemas de poliamida RIM").

En el caso de los polímeros se trata preferentemente de poliureas, poliimidas, poliamidoimidas, polieterimidas, poliesterimidas, polihidantoínas y polibencimidazoles.

En el caso de los polímeros se trata preferentemente de poliésteres, que se derivan de ácidos dicarboxílicos y dialcoholes y/o de ácidos hidroxicarboxílicos o las correspondientes lactonas, tales como tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno (Celanex® 2500, Celanex® 2002, firma Celanese; Ultradur®, firma BASF), tereftalato de poli-1,4-dimetilolciclohexano, polihidroxibenzoatos, así como poliésteres en bloques, que se derivan de poliéteres con grupos hidroxilo terminales; además poliésteres modificados con policarbonatos o MBS.

En el caso de los polímeros se trata preferentemente de policarbonatos y poliester carbonatos.

En el caso de los polímeros se trata preferentemente de polisulfonas, polietersulfonas y polietercetonas.

En el caso de los polímeros se trata preferentemente de polímeros reticulados, que se derivan de aldehídos por una parte, y fenoles, urea y melamina por otra parte, tales como resinas de fenol-formaldehído, urea-formaldehído y melamina-formaldehído.

- 5 El caso de los polímeros se trata preferentemente de resinas alquídicas desecantes y no desecantes.

En el caso de los polímeros se trata preferentemente de resinas de poliéster insaturadas, que se derivan de copoliésteres de ácidos dicarboxílicos saturados e insaturados con alcoholes polivalentes, así como compuestos vinílicos como agentes reticulantes, como también sus modificaciones halogenadas, poco combustibles.

- 10 En el caso de los polímeros se trata preferentemente de resinas acrílicas reticulables, que se derivan de acrilatos sustituidos, como por ejemplo de epoxiacrilatos, acrilatos de uretano o acrilatos de poliéster.

En el caso de los polímeros se trata preferentemente 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.

- 15 En el caso de los polímeros se trata preferentemente de resinas epoxídicas reticuladas, que se derivan de compuestos glicidílicos alifáticos, cicloalifáticos, heterocíclicos o aromáticos, por ejemplo productos de diglicidiléteres de bisfenol A, diglicidiléteres de bisfenol F, que se reticulan por medio de endurecedores habituales, tales como, por ejemplo, anhídridos o aminas, con o sin aceleradores.

- 20 En el caso de los polímeros se trata preferentemente de mezclas (polimezclas) de los polímeros citados anteriormente, tales como, por ejemplo PP/EPDM (caucho de polipropileno/etileno-propileno-dieno), poliamida/EPDM o ABS (caucho de poliamida/etileno-propileno-dieno o acrilobutilo-butadieno-estireno), PVC/EVA (cloruro de polivinilo/acetato de etilvinilo), PVC/ABS (cloruro de polivinilo/acrilonitrilo-butadieno-estireno), PVC/MBS (cloruro de polivinilo/metacrilato-butadieno-estireno), PC/ABS (policarbonato/acrilonitrilo-butadieno-estireno), PBTP/ABS (tereftalato de polibutileno/acrilonitrilo-butadieno-estireno), PC/ASA (policarbonato/acriléster-estireno-acrilonitrilo), PC/PBT (policarbonato/tereftalato de polibutileno), PVC/CPE (cloruro de polivinilo/polietileno clorado), PVC/acrilatos (cloruro de polivinilo/acrilatos), POM/PUR termoplástico (polioximetileno/poliuretano termoplástico), PC/PUR termoplástico (policarbonato/poliuretano termoplástico), POM/acrilato (polioximetileno/acrilato), POM/MBS (polioximetileno/metacrilato-butadieno-estireno), PPM/HIPS (óxido de polifenileno/poliestireno de alto impacto), PPO/PA 6.6 (óxido de polifenileno/poliamida 6.6), y copolímeros, PA/HDPE (poliamida/polietileno de alta densidad), PA/PP (poliamida/polietileno), PA/PPO (poliamida/óxido de polifenileno), PBT/PC/ABS (tereftalato de polibutileno/policarbonato/acrilonitrilo-butadieno-estireno) y/o PBT/PET/PC (tereftalato de polibutileno/tereftalato de polietileno/policarbonato). Los polímeros pueden ser marcables con láser.
- 25
- 30

La masa de moldeo producida presenta preferentemente una forma rectangular con superficie básica regular o irregular, forma de cubo, forma de paralelepípedo, forma de cojín, forma de prisma.

La invención se explica mediante los siguientes ejemplos.

- 35 Producción, elaboración y control de masas de moldeo polímeras ignífugas y cuerpos moldeados polímeros ignífugos

- 40 Los componentes ignífugos se mezclan con el granulado polímero, y eventualmente aditivos, y se incorporan a una extrusora de doble husillo (tipo Leistritz LSM® 30/34) a temperaturas de 230 a 260°C (PBT-GV), o bien de 260 a 280°C (PA 66-GV). La cadena de polímero homogeneizada se extrajo, se enfrió en baño de agua, y a continuación se granuló.

Tras secado suficiente, las masas de moldeo se se elaboraron en una máquina de moldeo por inyección (tipo Aarburg Allrounder) a temperaturas de masa de 240 a 270°C (PBT-GV), o bien de 260 a 290°C (PA 66-GV), para dar cuerpos de ensayo. Los cuerpos de ensayo se analizan y se clasifican en cuanto a resistencia a llamas (protección contra llamas) por medio del ensayo UL 94 (Underwriter Laboratories).

- 45 En cuerpos de ensayo de cada una de las mezclas se determinaron el tipo de inflamación UL 94 (Underwriter Laboratories) en cuerpos de ensayo de grosor 1,5 mm.

Según UL 94 resultan los siguientes tipos de inflamación:

- 50 V-0: sin combustión residual durante más de 10 segundos, suma de tiempos de combustión residual en el caso de 10 inflamaciones no mayor que 50 segundos, sin goteo ardiente, sin combustión completa de la muestra, sin recocido posterior de las muestras durante más de 30 segundos tras el fin del tratamiento a la llama.

V-1: sin combustión residual durante más de 10 segundos tras el fin del tratamiento a la llama, suma de tiempos de combustión residual en el caso de 10 inflamaciones no mayor que 250 segundos, sin recocido posterior de las muestras durante más de 60 segundos tras el fin del tratamiento a la llama, criterios restantes como en V-0.

V-2: inflamación del algodón debido a goteo ardiente, criterios restantes como en V-1.

No clasificable (ncl): no cumple el tipo de inflamación V-2.

5 En algunas muestras investigadas se midió además el valor LOI. El valor LOI (Limiting Oxygen Index) se determina según la norma ISO 4589. Según la norma ISO 4589, el LOI corresponde a la concentración mínima de oxígeno en porcentaje en volumen, que aún mantiene precisamente la combustión del material sintético en una mezcla de oxígeno y nitrógeno. Cuanto más elevado es el valor LOI, tanto menos inflamable es el material analizado.

LOI	23	Inflamable
LOI	24-28	Inflamable de manera condicionada
LOI	29-35	Ignífugo
10 LOI	>36	Especialmente ignífugo

Productos químicos empleados y abreviaturas:

Novolaca fenólica: Bakelite® PF 0790, firma Hexion

Iniciador: Vazo 67, firma DuPont

La invención se explica más detalladamente mediante los siguientes ejemplos.

15 En principio, el procedimiento según la invención se realiza de modo que la mezcla de reacción se expone sólo a una corriente de acetileno relativamente reducida, de aproximadamente 1 l/h, bajo las condiciones de reacción dadas. Después de conducir el acetileno a través de la disolución de reacción hasta reacción suficiente y de transcurrir un tiempo de reacción posterior suficiente, se detiene la alimentación de acetileno y se lleva a cabo la elaboración bajo atmósfera de gas inerte, preferentemente nitrógeno. A tal efecto, la mezcla de reacción se expulsa del aparato con nitrógeno, y tras enfriamiento de las mezclas de reacción se succiona el material sólido formado.

#### Ejemplo 1 Producción de ácido etilfosfínico

25 A temperatura ambiente se disponen en un matraz de tres bocas, con agitador y refrigerador intensivo, 5852 g de tetrahidrofurano, y se "desgasifican" bajo agitación y paso de nitrógeno, y todas las demás reacciones se realizan bajo nitrógeno. Después se añaden 70 mg de tris(dibenciliden-acetona)dipaladio y 95 mg de 4,5-bis(difenilfosfino)-9,9-dimetilxanteno y se agita 15 minutos más, y se añaden 198 g de ácido fosfínico en 198 g de agua. La disolución de reacción se traslada a un reactor Büchi de 2 l. Bajo agitación de las mezclas de reacción se carga el reactor con 2,5 bar de etileno y se calienta la mezcla de reacción a 80°C. Tras una absorción de etileno de 56 g se enfría a temperatura ambiente y se evacua etileno libre bajo combustión. La mezcla de reacción se libera de disolvente en el evaporador rotatorio como máximo a 60°C y 350-10 mbar. El residuo se mezcla con 300 g de agua completamente desalinizada y se agita 1 hora a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno. El residuo producido se filtra, y el filtrado se extrae con 200 ml de tolueno. La fase acuosa se libera de disolvente en el evaporador rotatorio como máximo a 60°C y 250-10 mbar.

30  $^{31}\text{P}$ -NMR(D<sub>2</sub>O, acoplado): doblete de multiplete, 36,7 ppm; ácido etilfosfínico.

#### Ejemplo 2

35 Se disponen 0,5 moles de ácido etilfosfínico (producido según Ejemplo 1) en butanol como disolvente, y se inertizan bajo agitación 30 minutos con una corriente gaseosa de nitrógeno, y se calientan a 80°C. Se conduce acetileno con 1 l/h a través de la disolución de reacción, y se añade con dosificación un 0,2 % en moles de iniciador durante 3 horas. Tras un tiempo de reacción posterior de 30 minutos se detiene la alimentación de acetileno y se expulsa acetileno de la instalación con nitrógeno. Tras enfriamiento de las mezclas de reacción se succiona el material sólido formado y se redisperse con 75 g de acetona, se lava y se seca 4 horas en armario de secado de vacío a 100°C. Se obtiene, en un rendimiento de un 62 %, 33,2 g de una mezcla de etilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) (99,9 % en peso) y ácido etilfosfínico (0,1 % en peso).

#### Ejemplo 3

45 Se disponen 0,5 moles de ácido etilfosfínico (producido según Ejemplo 1) en butanol como disolvente, y se inertizan bajo agitación 30 minutos con una corriente gaseosa de nitrógeno, y se calientan a 80°C. Se conduce acetileno con 1 l/h a través de la disolución de reacción, y se añade con dosificación un 0,2 % en moles de iniciador durante 2,5 horas. Tras un tiempo de reacción posterior de 30 minutos se detiene la alimentación de acetileno y se expulsa acetileno de la instalación con nitrógeno. Tras enfriamiento de las mezclas de reacción se succiona el material sólido formado y se redisperse con 75 g de acetona, se lava y se seca 4 horas en armario de secado de vacío a 100°C. Se obtiene, en un rendimiento de un 62 %, 34,2 g de una mezcla de etilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) (98 % en peso) y ácido etilfosfínico (2 % en peso).

## Ejemplo 4

Se disponen 0,5 moles de ácido etilfosfínico (producido según Ejemplo 1) en butanol como disolvente, y se inertizan bajo agitación 30 minutos con una corriente gaseosa de nitrógeno, y se calientan a 80°C. Se conduce acetileno con 1 l/h a través de la disolución de reacción, y se añade con dosificación un 0,2 % en moles de iniciador durante 2 horas. Tras un tiempo de reacción posterior de 30 minutos se detiene la alimentación de acetileno y se expulsa acetileno de la instalación con nitrógeno. Tras enfriamiento de las mezclas de reacción se succiona el material sólido formado y se redispersa con 75 g de acetona, se lava y se seca 4 horas en armario de secado de vacío a 100°C. Se obtiene, en un rendimiento de un 64 %, 33,8 g de una mezcla de etilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) (90 % en peso) y ácido etilfosfínico (10 % en peso).

## Ejemplo 5

Se disponen 0,5 moles de ácido etilfosfínico (producido según Ejemplo 1) en butanol como disolvente, y se inertizan bajo agitación 30 minutos con una corriente gaseosa de nitrógeno, y se calientan a 60°C. Se conduce acetileno con 1 l/h a través de la disolución de reacción, y se añade con dosificación un 0,12 % en moles de iniciador durante 2 horas. Tras un tiempo de reacción posterior de 30 minutos se detiene la alimentación de acetileno y se expulsa acetileno de la instalación con nitrógeno. Tras enfriamiento de las mezclas de reacción se succiona el material sólido formado y se redispersa con 75 g de acetona, se lava y se seca 4 horas en armario de secado de vacío a 100°C. Se obtiene, en un rendimiento de un 72 %, 36,6 g de una mezcla de etilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) (60 % en peso) y ácido etilfosfínico (40 % en peso).

## Ejemplo 6

Se disponen 0,5 moles de ácido etilfosfínico (producido según Ejemplo 1) en butanol como disolvente, y se inertizan bajo agitación 30 minutos con una corriente gaseosa de nitrógeno, y se calientan a 60°C. Se conduce acetileno con 1 l/h a través de la disolución de reacción, y se añade con dosificación un 0,05 % en moles de iniciador durante 2 horas. Tras un tiempo de reacción posterior de 30 minutos se detiene la alimentación de acetileno y se expulsa acetileno de la instalación con nitrógeno. Tras enfriamiento de las mezclas de reacción se succiona el material sólido formado y se redispersa con 75 g de acetona, se lava y se seca 4 horas en armario de secado de vacío a 100°C. Se obtiene, en un rendimiento de un 74 %, 37,2 g de una mezcla de etilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) (50 % en peso) y ácido etilfosfínico (50 % en peso).

Prescripción para la producción de cuerpos moldeados polímeros:

## a) Producción de resina epoxídica modificada con fósforo

En una instalación de matraz de cinco bocas de 2 l se disponen 1000 g de resina epoxídica (por ejemplo Beckopox EP 140). Se calienta durante una hora a 110°C y se eliminan componente volátiles en vacío. Después se inertiza la mezcla de reacción con nitrógeno y se aumenta la temperatura en el matraz a 170°C. Se añaden bajo agitación y paso de nitrógeno respectivamente 118 g de mezclas de compuestos de fósforo, observándose una reacción exotérmica. La resina obtenida está teñida de amarillo y es fluida.

## b) Producción de cuerpos de ensayo de resina epoxídica

Se mezclan 100 partes de resina epoxídica modificada con fósforo con un equivalente de OH de novolaca fenólica (equivalentes de hidróxido 105 g/mol, punto de fusión 85-95°C) y se calientan a 150°C. En este caso, los componentes se licúan. Se agita lentamente hasta que se forma una mezcla homogénea y se deja enfriar a 130°C. Ahora se añaden 0,03 partes de 2-fenilimidazol, y se agita de nuevo 5 – 10 minutos. A continuación se vierte la carga en caliente en una cubeta, y se endurece durante 2 h a 140°C y 2 h a 200°C.

## c) Producción de laminado de resina epoxídica

A 63 partes de acetona y 27 partes de Dowanol® PM se añaden 100 partes de resina epoxídica modificada con fósforo según b), y se mezclan con la cantidad correspondiente de resina fenólica. Se agita la carga 30 minutos, y ahora se añade 2-fenilimidazol. Después se filtra la carga a través de un tamiz de 400 µm para eliminar partículas de resina excedentes. Ahora se sumerge un tejido de vidrio (tipo 7628, 203 g/m<sup>2</sup>) en la disolución hasta que ha tenido lugar una humectación completa del tejido. El tejido humectado se extrae de la mezcla y se retira la resina excedente. A continuación se precure gradualmente el tejido humectado en armario de secado durante un tiempo breve a temperaturas hasta 165°C, y después se endurece en una prensa de calefacción. La proporción de resina de los laminados endurecidos asciende a 30-50 % en peso. Del cuerpo moldeado producido, un laminado, se determina la dilatación térmica según ASTM E831-06.

## Ejemplo 7

Según la prescripción para la producción de un cuerpo moldeado polímero se produce un laminado con 100 % en peso de una resina de bisfenol-A. Este presenta los valores para los coeficientes de dilatación térmicos indicados en la tabla.

Ejemplo 8

5 Se obtiene etilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) puro según el Ejemplo 2 y tras lavado subsiguiente del producto con disolventes orgánicos. Según la prescripción para la producción de un cuerpo moldeado polímero se produce un cuerpo moldeado con una composición constituida por 90 % en peso de resina de bisfenol-A con endurecedor y catalizador, y 10 % en peso de etilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico).

Ejemplo 9

Según la prescripción general para la producción de un cuerpo moldeado polímero se produce un cuerpo moldeado con una composición constituida por 90 % en peso de resina de bisfenol-A con endurecedor y catalizador, y 10 % en peso de ácido etilfosfínico (obtenido según el Ejemplo 1).

10 Ejemplo 10

Según la prescripción general para la producción de un cuerpo moldeado polímero se produce un cuerpo moldeado con una composición constituida por 90 % en peso de resina de bisfenol-A con endurecedor y catalizador, y 10 % en peso de la mezcla de etilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) y ácido etilfosfínico conforme al Ejemplo 2 según la invención.

Ejemplo 11

15 Según la prescripción general para la producción de un cuerpo moldeado polímero se produce un cuerpo moldeado con una composición constituida por 90 % en peso de resina de bisfenol-A con endurecedor y catalizador, y 10 % en peso de la mezcla de etilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) y ácido etilfosfínico del Ejemplo 3 según la invención.

Ejemplo 12

20 Según la prescripción general para la producción de un cuerpo moldeado polímero se produce un cuerpo moldeado con una composición constituida por 90 % en peso de resina de bisfenol-A con endurecedor y catalizador, y 10 % en peso de la mezcla de etilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) y ácido etilfosfínico del Ejemplo 4 según la invención.

Ejemplo 13

25 Según la prescripción general para la producción de un cuerpo moldeado polímero se produce un cuerpo moldeado con una composición constituida por 90 % en peso de resina de bisfenol-A con endurecedor y catalizador, y 10 % en peso de la mezcla de etilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) y ácido etilfosfínico del Ejemplo 5 según la invención.

Ejemplo 14

Según la prescripción general para la producción de un cuerpo moldeado polímero se produce un cuerpo moldeado con una composición constituida por 90 % en peso de resina de bisfenol-A con endurecedor y catalizador, y 10 % en peso de la mezcla de etilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) y ácido etilfosfínico del Ejemplo 6 según la invención.

30 Los resultados se reflejan en la siguiente tabla

Ejemplo	Composición Sistema polímero/mezcla de sustancias	Mezcla de etilen-1,2- bis(ácidoetilfosfínico)/ácido etilfosfínico	Coeficiente de dilatación térmico 0° - 100° [ppm/°C]		
			Z	X	Y
7	100 : 0		69	20	7
8	90 : 10	100 : 0	68	20	7
9	90 : 10	0 : 100	70	21	7
10	90 : 10	99,9 : 0,1 (del Ejemplo 2)	66	18	5
11	90 : 10	98 : 2 (del Ejemplo 3)	63	16	5
12	90 : 10	90 : 10 (del Ejemplo 4)	60	16	5

Las mezclas del Ejemplo 5 y 6 dan como resultado igualmente una reducción de los coeficientes de dilatación.

En comparación con el laminado puro (Ejemplo 7), los valores de laminado con la mezcla de etilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) y ácido etilfosfínico según la invención descienden, por lo tanto la dilatación térmica es muy reducida. Un aumento de la proporción de ácido etilfosfínico provoca una mejora adicional.

- 5 En comparación con el estado de la técnica (Ejemplo 7), las mezclas según la invención muestran valores menores para los coeficientes de dilatación térmicos, es decir, los productos según la invención conducen a una menor dilatación de los cuerpos moldeados producidos y, por consiguiente, cumplen los requisitos de estabilidad dimensional.

Ejemplo 15: Producción de cuerpos moldeados polímeros a base de poliéster:

- 10 a) Producción de tereftalato de polietileno modificado con P

Se transesterifican 1000 g de tereftalato de dimetilo con 720 ml de etilenglicol y 230 mg de  $Mn(OCOCH_3)_4 \cdot 4 H_2O$  a temperaturas de 170 – 220°C bajo una atmósfera de nitrógeno. Tras la precipitación de metanol se añaden 17,2 g de la mezcla del Ejemplo 4 según la invención a 220°C, y tras adición de 350 mg de  $Sb_2O_3$  se calienta el recipiente de reacción ulteriormente a 250°C, y de manera simultánea se aplica un vacío. La polimerización se efectúa a 0,2 mm de Hg y 287°C en el intervalo de 2 horas. El producto obtenido tiene un punto de fusión de 240-244°C y un contenido en fósforo de 0,5 %.

15

- b) Producción de cuerpos moldeados de material sintético

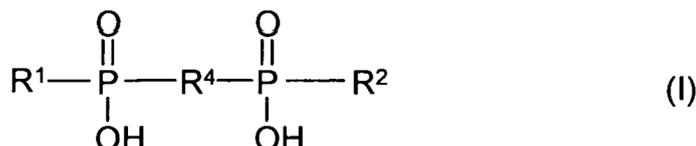
El granulado polímero citado anteriormente se mezcla con aditivos eventuales y se incorpora en una extrusora de doble husillo (tipo Leistritz LSM® 30/34) a temperaturas de 250 a 290°C (PET-GV). La cadena de polímero homogeneizada se extrajo, se enfrió en baño de agua, y se granuló a continuación. Tras secado suficiente, las masas de moldeo se elaboraron en una máquina de moldeo por inyección (tipo Aarburg Allrounder) a temperaturas de masa de 250°C a 300°C (PET-GV) para dar cuerpos de ensayo. El tipo de inflamación UL 94 y el LOI se determinaron en cuerpos de ensayo de grosor 1,6 mm. Cuerpos de ensayo de grosor 1,6 mm dan como resultado un V-0 y un LOI de 28 %.

20

25

## REIVINDICACIONES

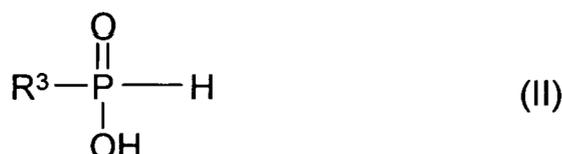
1.- Mezclas de al menos un ácido difosfínico de la fórmula (I)



donde

5 R<sup>4</sup> significan etileno, butileno, hexileno u octileno,

con al menos un ácido alquilfosfínico de la fórmula (II)



y donde

10 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son iguales o diferentes y significan etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, terc-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, n-hexilo, iso-hexilo y/o fenilo,

caracterizadas por que contienen 0,1 a 99,9 % en peso de ácido difosfínico de la fórmula (I), y 99,9 a 0,1 % en peso de ácido alquilfosfínico de la fórmula (II).

2.- Mezclas según la reivindicación 1, caracterizadas por que contienen 40 a 99,9% en peso de ácido difosfínico de la fórmula (I) y 60 a 0,1 % en peso de ácido alquilfosfínico de la fórmula (II).

15 3.- Mezclas según la reivindicación 1 o 2, caracterizadas por que contienen 60 a 99,9 % en peso de ácido difosfínico de la fórmula (I) y 40 a 0,1 % en peso de ácido alquilfosfínico de la fórmula (II).

4.- Mezclas según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas por que contienen 80 a 99,9 % en peso de ácido difosfínico de la fórmula (I) y 20 a 0,1 % en peso de ácido alquilfosfínico de la fórmula (II).

20 5.- Mezclas según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizadas por que contienen 90 a 99,9 % en peso de ácido difosfínico de la fórmula (I) y 10 a 0,1 % en peso de ácido alquilfosfínico de la fórmula (II).

6.- Mezclas según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizadas por que contienen 95 a 99,9 % en peso de ácido difosfínico de la fórmula (I) y 5 a 0,1 % en peso de ácido alquilfosfínico de la fórmula (II).

7.- Mezclas según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizadas por que contienen 98 a 99,9 % en peso de ácido difosfínico de la fórmula (I) y 2 a 0,1 % en peso de ácido alquilfosfínico de la fórmula (II).

25 8.- Mezclas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizadas por que, en el caso del ácido difosfínico, se trata de etilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico), etilen-1,2-bis(ácido propilfosfínico), etilen-1,2-bis(ácido butilfosfínico), etilen-1,2-bis(ácido pentilfosfínico), etilen-1,2-bis(ácido hexilfosfínico), butilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico), butilen-1,2-bis(ácido propilfosfínico), butilen-1,2-bis(ácido butilfosfínico), butilen-1,2-bis(ácido pentilfosfínico), butilen-1,2-bis(ácido hexilfosfínico), hexilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico), hexilen-1,2-bis(ácido propilfosfínico), hexilen-1,2-bis(ácido butilfosfínico), hexilen-1,2-bis(ácido pentilfosfínico) o hexilen-1,2-bis(ácido hexilfosfínico), y en el caso de ácido alquilfosfínico se trata de ácido etilfosfínico, ácido propilfosfínico, ácido butilfosfínico, ácido pentilfosfínico o ácido hexilfosfínico.

9.- Mezclas de etilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) y ácido etilfosfínico, que contienen 98 a 99,9 % en peso de etilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) y 0,1 a 2 % en peso de ácido etilfosfínico.

35 10.- Mezclas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizadas por que además contienen al menos un sinergista, tratándose en este caso de melam, melam, melón, borato de melamina, cianurato de melamina, fosfato de melamina, fosfato de dimelamina, trifosfato de pentamelamina, difosfato de trimelamina, trifosfato de tetraquismelamina, pentafofosfato de hexaquismelamina, difosfato de melamina, tetrafosfato de melamina, pirofosfato de melamina, polifosfato de melamina, polifosfato de melam, polifosfato de melam y/o polifosfato de melón, de compuestos de aluminio, compuestos de magnesio, compuestos de estaño, compuestos de antimonio, compuestos de cinc, compuestos de silicio, compuestos de fósforo, carbodiimidias, fosfacenos, piperazinas, (piro)fosfatos de

- 5 piperazina, (poli)isocianatos y/o polímeros de estireno-acrilo; de hidróxido de aluminio, haloisitas, productos de zafiro, boehmita, nano-boehmita; de hidróxido de magnesio; de óxidos de antimonio, de óxidos de estaño, de óxido de cinc, hidróxido de cinc, óxido de cinc hidrato, carbonato de cinc, estannato de cinc, hidroxiestannato de cinc, silicato de cinc, fosfato de cinc, borofosfato de cinc, borato de cinc y/o molibdato de cinc; de ácidos fosfínicos y sus sales, ácidos fosfónicos y sus sales y/u óxidos de fosfina; de carbinilbiscaprolactama; de compuestos nitrogenados del grupo ésteres oligómeros de isocianurato de tris(hidroxiétilo) con ácidos policarbónicos aromáticos, o benzoguanamina, acetoguanamina, isocianurato de tris(hidroxiétilo), alantoína, glicourilo, cianurato, compuestos epoxídicos de cianurato, cianurato de urea, dicianamida, guanidina, fosfato y/o sulfato de guanidina.
- 10 11.- Mezclas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizadas por que contienen 99 a 1 % en peso de la mezcla de ácido difosfínico de la fórmula (I) y ácido alquilfosfínico de la fórmula (II) según al menos una de las reivindicaciones 1 a 10, y 1 a 99 % en peso de sinergista.
- 12.- Procedimiento para la producción de mezclas según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que se hace reaccionar una fuente de ácido fosfínico con un alquino en presencia de un iniciador.
- 15 13.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado por que, en el caso de la fuente de ácido fosfínico se trata de ácido etilfosfínico, y en el caso del alquino se trata de acetileno, metilacetileno, 1-butino, 1-hexino, 2-hexino, 1-octino, 4-octino, 1-butin-4-ol, 2-butin-1-ol, 3-butin-1-ol, 5-hexin-1-ol, 1-octin-3-ol, 1-pentino, fenilacetileno, trimetilsililacetileno y/o difenilacetileno.
- 14.- Procedimiento según la reivindicación 12 o 13, caracterizado por que, en el caso del iniciador, se trata de de un iniciador radicalario con un enlace nitrógeno-nitrógeno o un enlace oxígeno-oxígeno.
- 20 15.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado por que, en el caso del iniciador radicalario, se trata de dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-amidinopropano), dihidrocloruro de 2,2'-azobis(N,N'-dimetilenisobutiramidina), azobis(isobutironitrilo), 4,4'-azobis(ácido 4-cianopentanoico) y/o 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), o de peróxido de hidrógeno, peroxodisulfato amónico, peroxodisulfato potásico, peróxido de dibenzoilo, peróxido de di-terc-butilo, ácido peracético, peróxido de diisobutirilo, peroxineodecanoato de cumol, peroxineodecanoato de terc-butilo, peroxipivalato de terc-butilo, peroxipivalato de terc-amilo, peroxidicarbonato de dipropilo, peroxidicarbonato de dibutilo, peroxidicarbonato de dimiristilo, peróxido de dilauroilo, peroxi-2-etilhexanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, peroxi-2-etilhexilcarbonato de terc-amilo, peroxiisobutirano de terc-butilo, 1,1-di-(terc-butilperoxi)-ciclohexano, peroxibenzoato de terc-butilo, peroxiacetato de terc-butilo, peroxidietilacetato de terc-butilo, peroxiisopropilcarbonato de terc-butilo, 2,2-di-(terc-butilperoxi)-butano, hidroperóxido de terc-amilo y/o 2,5-dimetil-2,5-di-(terc-butilperoxi)-hexano.
- 30 16.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 12 a 15, caracterizado por que, en el caso del disolvente, se trata de alcanos de cadena lineal o ramificados, disolventes alquilsustituídos aromáticos, alcoholes no miscibles o miscibles con agua sólo parcialmente, o éteres, agua y/o ácido acético.
- 35 17.- Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado por que, en el caso del alcohol, se trata de metanol, propanol, i-butanol y/o n-butanol, o mezclas de estos alcoholes con agua.
- 18.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 12 a 17, caracterizado por que la temperatura de reacción asciende a 50 hasta 150°C.
- 40 19.- Uso de mezclas según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9 como producto intermedio para síntesis ulteriores, como aglutinante, como reticulante, y/o acelerador en el endurecimiento de resinas epoxídicas, poliuretanos y resinas de poliéster insaturadas, como estabilizadores polímeros, como agentes fitosanitarios, como agentes secuestrantes, como aditivo de aceite mineral, como agente anticorrosivo, en aplicaciones de agentes de lavado y limpieza, y en aplicaciones electrónicas.
- 45 20.- Uso de mezclas según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11 como agentes ignífugos, en especial como agentes ignífugos para lacas transparentes y revestimientos intumescentes, como agente ignífugo para madera y otros productos que contienen celulosa, como agente ignífugo reactivo y/o no reactivo para polímeros, para la producción de masas de moldeo polímeras ignífugas, para la producción de cuerpos moldeados polímeros ignífugos y/o para el acabado pirorretardante de poliéster y tejidos puros y mixtos de celulosa mediante impregnación, así como a modo de sinergista.
- 50 21.- Masas de moldeo polímeras, cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras polímeras ignífugas termoplásticas o duroplásticas, que contienen 0,5 a 45 % en peso de mezclas según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, 55 a 99,5 % en peso de polímero termoplástico o duroplástico, o mezclas de los mismos, 0 a 55 % en peso de aditivos y 0 a 55 % en peso de materiales de carga, o bien refuerzo, ascendiendo la suma de componentes a 100 % en peso.
- 55 22.- Masas de moldeo polímeras, cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras polímeras ignífugas termoplásticas o duroplásticas, que contienen 1 a 30 % en peso de mezclas según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, 10 a

## ES 2 632 174 T3

95 % en peso de polímero termoplástico o duroplástico, o mezclas de los mismos, 2 a 30 % en peso de aditivos y 2 a 30 % en peso de materiales de carga, o bien refuerzo, ascendiendo la suma de componentes a 100 % en peso.