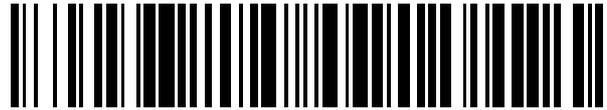


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 688 811**

51 Int. Cl.:

C07F 9/30 (2006.01)
C07F 9/38 (2006.01)
C08K 5/5313 (2006.01)
C08K 5/5317 (2006.01)
C09K 21/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.12.2012 PCT/EP2012/005077**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **20.06.2013 WO13087178**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.12.2012 E 12799075 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.08.2018 EP 2791150**

54 Título: **Mezclas de ácidos difosfínicos y ácidos alquilfosfónicos, un procedimiento para su preparación y su uso**

30 Prioridad:

16.12.2011 DE 102011121504

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.11.2018

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 2 688 811 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 alquilfosfónicos, un procedimiento para su preparación y su uso

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

5 El documento EP 0 000 024 A1 da a conocer poliaductos con contenido en fósforo, procedimientos para su preparación, así como su uso para el apresto ignífugo de material textil. Se describen mezclas de compuestos de fósforo oligoméricos. Estos pueden generarse, entre otros, mediante reacción de óxidos de 1,2-alkileno o carbonatos de 1,2-alkileno con compuestos con contenido en fósforo. Entre otros, se mencionan ácidos alkanofosfónicos con 1 a 18 átomos de C, monovalentes o polivalentes, o ácidos dialquilfosfínicos monovalentes o polivalentes.

De Journal of General Chemistry USSR, Consultant Bureau, Nueva York, NY, EE.UU, tomo 56, N° 4, 20 de septiembre de 1986, págs. 680-688 se dan a conocer mezclas de ácido hipofosforoso con ácido alquencilfosfonoso, mezclas de ácido alquencilfosfonoso con alquilen-bis(ácido fosfonoso), así como mezclas de ácido alquencilfosfínico con alquilen-bis(ácido alquilfosfínico).

15 El documento WO 2004/014993 A2 describe composiciones de poliamida dotadas de forma ignífuga. Éstas contienen una poliamida ramificada en forma de estrella y un ignífugo.

En el documento EP 0 006 568 A1 se describen ignífugos y su uso para la producción de materiales termoplásticos difícilmente inflamables. En el caso de los ignífugos se trata de mezclas a base de ácido fosfínico o ácido difosfínico o ácido fosfónico o ácido difosfónico y una sal de metal alcalino, alcalinotérreo o de metal térreo u otro derivado de estos ácidos y melamina y/o dicianidamida y/o guanidina.

En el caso de la fabricación de placas de circuitos impresos que encuentran uso en medida creciente en diferentes aparatos, p. ej., ordenadores, cámaras, teléfonos móviles, pantallas LCD, TFT y otros aparatos electrónicos, se emplean diferentes materiales, en particular materiales sintéticos. A ellos pertenecen, ante todo, duroplastos, duroplastos reforzados con fibras de vidrio y termoplastos. De manera particularmente frecuente se utilizan resinas epoxídicas debido a sus buenas propiedades.

De acuerdo con las normas correspondiente (IPC-4101), Specification for Base Materials for Rigid and Multilayer Printed Boards), estas placas de circuitos impresos deben estar equipadas de forma retardante a la llama o bien resistente a la llama.

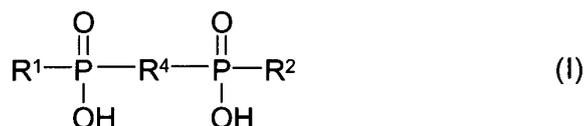
30 La expansión térmica de placas de circuitos impresos representa un problema en el caso de su fabricación. Las condiciones del acabado electrónico de placas de circuitos impresos requieren que las placas de circuitos impresos resistan elevadas sollicitaciones térmicas sin deterioros ni deformaciones. La aplicación de los circuitos impresos (soldadura exenta de plomo) sobre placas de circuitos impresos tiene lugar a temperaturas de hasta aprox. 260°C.

Por lo tanto, es importante que las placas de circuitos impresos no se contraigan bajo un estrés térmico y que los productos sigan manteniendo sus dimensiones.

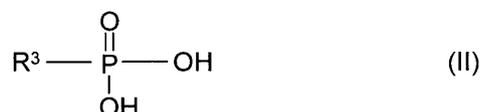
35 La expansión térmica es importante, ante todo, también ya en el caso de Prepregs (forma abreviada de preimpregnate fibras, es decir fibras pre-impregnadas) y laminados, dado que estos representan las formas brutas o bien los precursores de placas de circuitos impresos. Por consiguiente, es importante minimizar la expansión térmica de probetas con el fin de obtener un producto bueno y que conserva las dimensiones (placa de circuitos impresos acabada).

40 Es misión de la presente invención dotar a materiales sintéticos para Prepregs, placas de circuitos impresos y laminados de modo que estos – en todo caso – se sometan solo a una expansión térmica muy pequeña y se cumpla la exactitud de dimensiones necesaria.

Este problema se resuelve mediante mezclas de al menos un ácido difosfínico de la fórmula (I)



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



en donde

R¹, R² y R³ son iguales o diferentes y significan etilo, n-butilo, iso-butilo, terc.-butilo, n-hexilo y/o iso-hexilo, y

R⁴ significa etileno, butileno o hexileno.

5 Preferiblemente, las mezclas 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 alquilfosfónico de la fórmula (II).

De manera particularmente preferida, las mezclas contienen 40 a 99,9% en peso de ácido difosfínico de la fórmula (I) y 60 a 0,1% en peso de ácido alquilfosfónico de la fórmula (II). Se prefieren asimismo mezclas que contienen 60 a 99,9% en peso de ácido difosfínico de la fórmula (I) y 40 a 0,1% en peso de ácido alquilfosfónico de la fórmula (II).

10 En particular, las mezclas contienen 80 a 99,9% en peso de ácido difosfínico de la fórmula (I) y 20 a 0,1% en peso de ácido alquilfosfónico de la fórmula (II).

En otra forma de realización, las mezclas contienen 90 a 99,9% en peso de ácido difosfínico de la fórmula (I) y 10 a 0,1% en peso de ácido alquilfosfónico de la fórmula (II).

En otra forma de realización, las mezclas contienen 95 a 99,9% en peso de ácido difosfínico de la fórmula (I) y 5 a 0,1% en peso de ácido alquilfosfónico de la fórmula (II).

15 Para muchas aplicaciones se prefieren mezclas que contengan 98 a 99,9% en peso de ácido difosfínico de la fórmula (I) y 2 a 0,1% en peso de ácido alquilfosfónico de la fórmula (II).

Particularmente preferidas para la presente invención son mezclas que contienen 98 a 99,9% en peso de etilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) y 2 a 0,1% en peso de ácido etilfosfónico.

20 La invención se refiere, preferiblemente, a mezclas del tipo antes mencionado, en las que en el caso del ácido difosfínico se trata de etilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico),

etilen-1,2-bis(ácido butilfosfínico),

etilen-1,2-bis(ácido hexilfosfínico),

butilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico),

butilen-1,2-bis(ácido butilfosfínico),

25 butilen-1,2-bis(ácido hexilfosfínico), hexilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico),

hexilen-1,2-bis(ácido butilfosfínico)

o hexilen-1,2-bis(ácido hexilfosfínico)

y en el caso del ácido alquilfosfónico se trata de ácido etilfosfónico, ácido butilfosfónico o ácido hexilfosfónico.

Preferiblemente, las mezclas contienen, además, al menos un sinergista.

30 Preferiblemente, en el caso del sinergista se trata de un compuesto con contenido en nitrógeno tal como melem, melam, melón, borato de melamina, cianurato de melamina, fosfato de melamina, fosfato de dimelamina, trifosfato de pentamelamina, difosfato de trimelamina, trifosfato de tetrakismelamina, pentafofosfato de hexakismelamina, difosfato de melamina, tetrafosfato de melamina, pirofosfato de melamina, polifosfato de melamina, polifosfato de melam, polifosfato de melem y/o polifosfato de melón.

35 Preferiblemente, en el caso del sinergista se trata también de compuestos de aluminio, compuestos de magnesio, compuestos de estaño, compuestos de antimonio, compuestos de zinc, compuestos de silicio, compuestos de fósforo, carbodiimidias, fosfacenos, piperazinas, (piro)fosfatos de piperazina, (poli-)isocianatos y/o polímeros de estireno-acrilo.

40 En particular, en el caso del sinergista se trata de hidróxido de aluminio, haloisita, productos de zafiro, boehmita, nano-boehmita; de hidróxido de magnesio; de óxidos de antimonio; de óxidos de estaño; de óxido de zinc, hidróxido de zinc, óxido-hidrato de zinc, carbonato de zinc, estannato de zinc, hidroxiestannato de zinc, silicato de zinc, fosfato de zinc, borofosfato de zinc, borato de zinc y/o molibdato de zinc; de ácidos fosfínicos y sus sales, ácidos fosfónicos y sus sales y/u óxidos de fosfina; de carbonilbiscaprolactama.

45 Además, en el caso del sinergista se trata preferiblemente de compuestos nitrogenados del grupo de ésteres oligoméricos del tris(hidroxietyl)isocianurato con ácidos policarboxílicos aromáticos, o benzoguanamina, acetoguanamina, tris(hidroxietyl)-isocianurato, alantoína, glucourilo, cianuratos, compuestos de cianurato-epóxido, cianurato de urea, dicianamida, guanidina, fosfato y/o sulfato de guanidina.

Preferiblemente, las mezclas contienen 99 a 1% en peso de la mezcla de al menos un ácido difosfínico de la fórmula (I) y al menos un ácido alquilfosfónico de la fórmula (II) según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11 y 1 a 99% en peso de sinergista.

5 La invención se refiere también a un procedimiento para la preparación de las mezclas según al menos una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que una fuente de ácido fosfínico se hace reaccionar con un alquino en presencia de un iniciador.

Preferiblemente, en el caso de la fuente de ácido fosfínico se trata de ácido etilfosfínico, y en el caso del alquino se trata de acetileno, 1-butino, 1-hexino y/o 2-hexino.

10 Preferiblemente, en el caso del iniciador se trata de un iniciador de los radicales con un enlace nitrógeno-nitrógeno o un enlace oxígeno-oxígeno.

De manera particularmente preferida, en el caso del iniciador de los radicales 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-ciano-pentanoico) y/o 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) o de peróxido de hidrógeno, peroxodisulfato de amonio, peroxodisulfato de potasio, 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, peroxiisobutirato de terc.-butilo, 1,1-di-(terc.-butilperoxi)-ciclohexano, peroxibenzoato de terc.-butilo, peroxiacetato 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.

Preferiblemente, en el caso del disolvente se trata de alcanos de cadena lineal o ramificada, disolventes aromáticos alquil-sustituidos, alcoholes o éteres no miscibles o solo miscibles en parte con agua, agua y/o ácido acético.

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

25 Preferiblemente, la temperatura de reacción asciende a 50 hasta 150 °C.

La invención se refiere también al uso de mezcla de al menos un ácido difosfínico de la fórmula (I) y al menos un ácido alquilfosfónico de la fórmula (II) según al menos una de las reivindicaciones 1 a 10 como aglutinante, como reticulante o bien acelerador en el curado de resinas epoxídicas, poliuretanos y resinas de poliéster insaturadas, como estabilizadores de polímeros, como agentes fitoprotectores, como agentes de secuestro, como aditivo de aceite mineral, como agente anti-corrosión, en aplicaciones de detergentes y de productos de limpieza y en aplicaciones de electrónica.

La invención se refiere, además, al uso de mezclas de al menos un ácido difosfínico de la fórmula (I) y al menos un ácido alquilfosfónico de la fórmula (II) según al menos una de las reivindicaciones 1 a 12 como ignífugo, en particular como ignífugo para barnices y revestimientos de intumescencia, como ignífugo para madera y otros productos con contenido en celulosa, como ignífugo reactivo y/o no reactivo para polímeros, para la preparación de masas de moldeo poliméricas ignifugadas, para la producción de cuerpos moldeados poliméricos ignifugados y/o para el apresto ignífugo de poliéster y tejidos puros y mixtos de celulosa, mediante impregnación, así como en calidad de sinergista.

La invención comprende también masas moldeadas, cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras poliméricos termoplásticos o duroplásticos ignifugados que contienen 0,5 a 99,5% en peso de mezclas según al menos una de las reivindicaciones 1 a 12, 0,5 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 carga o bien materiales de refuerzo, ascendiendo la suma de los componentes a 100% en peso.

Finalmente, la invención se refiere a masas de moldeo, cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras poliméricos termoplásticos o duroplásticos ignifugados 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 del mismo, 2 a 30% en peso de aditivos y 2 a 30% en peso de carga o bien materiales de refuerzo, ascendiendo la suma de los componentes a 100% en peso.

50 R¹ y R² son iguales o diferentes y significan etilo, n-butilo, iso-butilo, terc.-butilo, n-hexilo y/o iso-hexilo; R³ significa (independientemente de R¹ y R²) etilo, n-butilo, iso-butilo, terc.-butilo, n-hexilo y/o iso-hexilo y R⁴ significa etileno, butileno o hexileno, con ello se quiere dar a entender también el grupo C₂, C₄ o C₆ que une a los dos átomos de P.

Se prefieren también mezclas que se componen de 98 a 99,9% en peso de etilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) y 2 a 0,1% en peso de ácido etilfosfínico.

Mezclas dobles preferidas de al menos un mezcla de al menos un ácido difosfínico de la fórmula (I) y al menos un

ácido alquifosfónico de la fórmula (II) se componen de

- 5 etilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) y ácido etilfosfónico,
 etilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) y ácido butilfosfónico,
 etilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) y ácido hexilfosfónico,
 etilen-1,2-bis(ácido butilfosfínico) y ácido etilfosfónico,
 etilen-1,2-bis(ácido butilfosfínico) y ácido butilfosfónico,
 etilen-1,2-bis(ácido butilfosfínico) y ácido hexilfosfónico,
 etilen-1,2-bis(ácido hexilfosfínico) y ácido etilfosfónico,
 etilen-1,2-bis(ácido hexilfosfínico) y ácido butilfosfónico,
 10 etilen-1,2-bis(ácido hexilfosfínico) y ácido hexilfosfónico,
 butilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) y ácido etilfosfónico,
 butilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) y ácido butilfosfónico,
 butilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) y ácido hexilfosfónico,
 butilen-1,2-bis(ácido butilfosfínico) y ácido etilfosfónico,
 15 butilen-1,2-bis(ácido butilfosfínico) y ácido butilfosfónico,
 butilen-1,2-bis(ácido butilfosfínico) y ácido hexilfosfónico,
 butilen-1,2-bis(ácido hexilfosfínico) y ácido etilfosfónico,
 butilen-1,2-bis(ácido hexilfosfínico) y ácido butilfosfónico,
 butilen-1,2-bis(ácido hexilfosfínico) y ácido hexilfosfónico,
 20 hexilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) y ácido etilfosfónico,
 hexilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) y ácido butilfosfónico,
 hexilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) y ácido hexilfosfónico,
 hexilen-1,2-bis(ácido butilfosfínico) y ácido etilfosfónico,
 hexilen-1,2-bis(ácido butilfosfínico) y ácido butilfosfónico,
 25 hexilen-1,2-bis(ácido butilfosfínico) y ácido hexilfosfónico,
 hexilen-1,2-bis(ácido hexilfosfínico) y ácido etilfosfónico,
 hexilen-1,2-bis(ácido hexilfosfínico) y ácido butilfosfónico,
 hexilen-1,2-bis(ácido hexilfosfínico) y ácido hexilfosfónico.

30 Junto a ello, también pueden manifestarse mezclas múltiples, p. ej., a base de etilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico), ácido etil-fosfónico y ácido butil-fosfónico o, por ejemplo, a base de etilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico), etilen-1,2-bis(ácido butilfosfínico), ácido etil-fosfónico y ácido butil-fosfónico, etc.

De manera particularmente preferida, R^1 , R^2 y R^3 son iguales o diferentes y significan etilo o butilo.

35 Preferiblemente, en el caso del sinergista se trata de una sustancia de dilatación neutra, es decir, no se modifica bajo carga térmica o similar en sus dimensiones. Variaciones de este tipo pueden determinarse mediante el coeficiente de dilatación térmica. Éste describe las variaciones de las dimensiones de una sustancia en el caso de variaciones de la temperatura.

40 Preferiblemente, las mezclas contienen 65 a 1% en peso de la mezcla de al menos un ácido difosfínico de la fórmula (I) y al menos un ácido alquifosfónico de la fórmula (II) según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11 y 1 a 35% en peso de sinergista. Preferiblemente, las mezclas contienen también 80 a 95% en peso de la mezcla de al menos un ácido difosfínico de la fórmula (I) y al menos un ácido alquifosfónico de la fórmula (II) según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11 y 5 a 20% en peso de sinergista.

En el caso del procedimiento de acuerdo con la invención, una fuente de ácido fosfínico se hace reaccionar con un alquino en presencia de un iniciador. En este caso, típicamente se hace reaccionar primero un alqueno con ácido fosfínico para dar un ácido alquilfosfínico, que luego continúa reaccionando con un alquilo para dar la mezcla de acuerdo con la invención.

- 5 Preferiblemente, en este caso, se hace reaccionar el propio ácido fosfínico con etileno en presencia de un catalizador (de metaloceno) para dar el ácido etilfosfínico y éste, después de efectuada la purificación con acetileno en presencia de un iniciador, se hace reaccionar para dar la mezcla de acuerdo con la invención de un ácido difosfínico de la fórmula (I) con al menos un ácido alquilfosfínico de la fórmula (II).

- 10 Se prefiere el tratamiento de la mezcla de acuerdo con la invención de al menos un ácido difosfínico de la fórmula (I) y al menos un ácido alquilfosfínico de la fórmula (II) mediante incorporación por mezclado en un sistema polimérico.

La incorporación por mezclado tiene lugar habitualmente mediante amasado, dispersión y/o extrusión.

- 15 Preferiblemente, el uso de la mezcla de acuerdo con la invención de al menos un ácido difosfínico de la fórmula (I) y al menos un ácido alquilfosfínico de la fórmula (II) tiene lugar mediante incorporación aditiva en un sistema polimérico.

- 20 De manera particularmente preferida, el uso de la mezcla de acuerdo con la invención de al menos un ácido difosfínico de la fórmula (I) y al menos un ácido alquilfosfínico de la fórmula (II) tiene lugar mediante reacción en un sistema polimérico. La reacción se caracteriza por una unión permanente resultante a las cadenas de polímeros del sistema polimérico, con lo cual no se puede desprender por disolución la mezcla de acuerdo con la invención de al menos un ácido difosfínico de la fórmula (I) y al menos un ácido alquilfosfínico de la fórmula (II).

Las mezclas de acuerdo con la invención pueden emplearse junto con otros ignífugos y otros sinergistas. A estos ignífugos adicionales pertenecen, por ejemplo, compuestos de fósforo tales como fosfinatos, fosfonatos, fosfatos, ácidos fosfónicos, ácidos fosfínicos, ácidos fosfóricos, fosfanos, óxidos de fosfano, óxidos de fósforo y otros.

- 25 Aditivos poliméricos adecuados para masas de moldeo poliméricas y cuerpos moldeados poliméricos ignífugos son absorbentes de UV, agentes fotoprotectores, agentes deslizantes, colorantes, antiestáticos, agentes de nucleación, cargas, sinergistas, agentes de refuerzo y otros.

Preferiblemente, los sistemas poliméricos proceden del grupo de los polímeros termoplásticos tales como poliamida, poliéster o poliestireno y/o polímeros duroplásticos.

Preferiblemente, en el caso de los polímeros duroplásticos se trata de resinas epoxídicas.

- 30 Preferiblemente, en el caso de los polímeros duroplásticos se trata de resinas epoxídicas que están curadas con fenoles y/o diciandiamida [en general: derivados de fenol (resoles); alcoholes y aminas, en particular derivados de fenol y diciandiamida.

De manera particularmente preferida, en el caso de los polímeros duroplásticos se trata de resinas epoxídicas que están curadas con fenoles y/o diciandiamida y/o un catalizador.

- 35 Preferiblemente, en el caso de los catalizadores se trata de compuestos de imidazol.

Preferiblemente, en el caso de las resinas epoxídicas se trata de compuestos de poliepóxido.

- 40 Preferiblemente, en el caso de las resinas epoxídicas se trata de resinas a base de novolaca y/o bisfenol-A. Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata de polímeros de mono- y di-olefinas, por ejemplo polipropileno, poliisobutileno, polibuteno-1, poli-4-metil-penteno-1, poliisopreno o polibutadieno, así como productos de polimerización de cicloolefinas tales como, p. ej., de ciclopenteno o norborneno; además polietileno (que eventualmente puede estar reticulado), p. ej., polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de alta densidad y alta masa molar (HDPE-HMW), polietileno de alta densidad y masa molar ultra-alta (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.

- 45 Preferiblemente, en el caso los polímeros se trata de copolímeros de mono- y di-olefinas entre sí o con otros monómeros vinílicos tales como, p. ej., copolímeros de etileno-propileno, polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y mezclas del mismo con polietileno de baja densidad (LDPE), copolímeros de propileno-buteno-1, copolímeros de propileno-isobutileno, copolímeros de etileno-buteno-1, copolímeros de etileno-hexeno, copolímeros de etileno-metilpenteno, copolímeros de etileno-hepteno, copolímeros de etileno-octeno, copolímeros de propileno-butadieno, copolímeros de isobutireno-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 copolímeros de etileno-ácido acrílico y sus sales (ionómeros), así como terpolímeros de etileno con propileno y un dieno tal como hexadieno, dicitropentadieno o etiliden-norborneno; además, mezclas de copolímeros de este tipo ente sí, p. ej., copolímeros de polipropileno/etileno-propileno, copolímeros de LDPE/etileno-acetato de vinilo, copolímeros de

LDPE/etileno-ácido acrílico, copolímeros de LLDPE/etileno-acetato de vinilo, copolímeros de LLDPE/etileno-ácido acrílico y copolímeros de polialquileno/monóxido de carbono constituidos de forma alternante o estadística y sus mezclas con otros polímeros tales como, p. ej., poliamidas.

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

10 Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata de poliestireno (Polystyrol® 143E (BASF), poli-(p-metilestireno), poli-(alfa-metilestireno. Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata de copolímeros de estireno o alfa-metilestireno con dienos o derivados de acrílo tales como, p. ej., estireno-butadieno, estireno-acrilonitrilo, estireno-metacrilato de alquilo, estireno-butadieno-acrilato y –metacrilato de alquilo, estireno-anhídrido del ácido maleico, estireno-acrilonitrilo-acrilato de metilo; mezclas de elevada tenacidad al impacto a base de copolímeros de estireno y otro polímero tales como, p. ej., un poliacrilato, un polímero de dieno o un terpolímero de etileno-propileno-dieno; así como copolímeros de bloques del estireno tales como, p. ej., estireno-butadieno-estireno, estireno-isopreno-estireno, estireno-etileno/butileno/estireno o estireno-etileno/propileno-estireno.

15 Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata de copolímeros de injerto de estireno o alfa-metilestireno tales como, p. ej., estireno sobre polibutadieno, estireno sobre copolímeros de polibutadieno-estireno o de polibutadieno-acrilonitrilo, estireno y acrilonitrilo (o bien metacriloinitrilo) sobre polibutadieno; estireno, acrilonitrilo y metacrilato de metilo sobre polibutadieno; estireno y anhídrido de ácido maleico sobre polibutadieno; estireno, acrilonitrilo y anhídrido del ácido maleico o imida del ácido maleico sobre polibutadieno; estireno e imida del 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 mezclas tales como se conocen, p. ej., como los denominados polímeros ABS, MBS, ASA o AES.

25 Preferiblemente, en el caso de los polímeros de estireno se trata de espuma de poro más bien tosco tal como EPS (poliestireno expandido), p. ej., Styropor (BASF) y/o de poro fino tal como XPS (espuma dura de poliestireno extrudida), p. ej. Styrodur® (BASF). Se prefieren espumas de poliestireno tales como, p. ej., Austrotherm®, XPS, Styrofoam® (Dow Chemical), Floormate®, Jackodur®, Lustron®, Roofmate®, Sagex® y Telgopor®.

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

35 Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata de polímeros que se derivan de ácidos alfa-,beta-insaturados y sus derivados tales como poliacrilatos y polimetacrilatos, polimetacrilatos de metilo modificados de forma tenaz al impacto con acrilato de butilo, poliacrilamidas y poliacrilonitrilos y copolímeros de los monómeros mencionados entre sí o con otros monómeros insaturados tales como, p. ej., copolímeros de acrilonitrilo-butadieno, copolímeros de acrilonitrilo-acrilato de alquilo, copolímeros de acrilonitrilo-acrilato de alcoxialquilo, copolímeros de acrilonitrilo-haluro de vinilo o terpolímeros de acrilonitrilo-metacrilato de alquilo-butadieno.

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

Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata de homopolímeros y copolímeros de éteres cíclicos tales como polialquiliglicoles, óxido de polietileno, óxido de polipropileno o sus copolímeros con bisglicidiléteres.

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

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

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

Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata de poliamidas y copoliamidas que se derivan de diaminas y ácidos dicarboxílicos y/o de ácidos aminocarboxílicos o de las correspondientes lactamas tales como poliamida 2/12,

55 poliamida 4 (ácido poli-4-aminobutírico, Nylon® 4, razón social DuPont), poliamida 4/6 (poli(tetrametilen-adipamida),

5 poli-(diamida del ácido tetrametilenadípico), Nylon® 4/6, razón social DuPont), poliamida 6 (policaprolactama, ácido poli-6-aminohexanoico, Nylon® 6, razón social DuPont, Akulon K122, razón social DSM; Zytel® 7301, razón social DuPont; Durethan® B 29, razón social Bayer), poliamida 6/6 ((poli(N,N'-hexametilenoadipinidiamida), Nylon® 6/6, razón social DuPont, Zytel® 101, razón social DuPont; Durethan A30, Durethan® AKV, Durethan® AM, razón social Bayer; Ultramid® A3, razón social BASF), poliamida 6/9 (poli(hexametilen nonandiamida), Nylon® 6/9, razón social DuPont), poliamida 6/10 (poli(hexametilen sebacamida), Nylon® 6/10, razón social DuPont), poliamida 6/12 (poli(hexametilendodecandiamida), Nylon® 6/12, razón social DuPont), poliamida 6/66 (poli(hexametilenadipamida-co-caprolactama), Nylon® 6/66, razón social DuPont), poliamida 7 (ácido poli-7-aminoheptanoico, Nylon® 7, razón social DuPont), poliamida 7,7 (poliheptametilenpimelamida, Nylon® 7,7, razón social DuPont), poliamida 8 (ácido poli-8-aminooctanoico, Nylon® 8, razón social DuPont), poliamida 8,8 (polioctametilenuberamida, Nylon® 8,8, razón social DuPont), poliamida 9 (ácido poli-9-aminononanoico, Nylon® 9, razón social DuPont), poliamida 9,9 (polinonametilenazelamida, Nylon® 9,9, razón social DuPont), poliamida 10 (ácido poli-10-amino-decanoico,

10 Nylon® 10, razón social DuPont), poliamida 10,9 (poli(decametilenazelamida), Nylon® 10,9, razón social DuPont), Poliamida 10,10 (polidecimetilensebacamida, Nylon® 10,10, razón social DuPont), poliamida 11 (ácido poli-11-aminoundecanoico, Nylon® 11, razón social DuPont), poliamida 12 (polilauril-lactama, Nylon® 12, razón social DuPont, Grilamid® L20, razón social Ems Chemie), poliamidas aromáticas partiendo de m-xilol, diamina y ácido adípico; poliamidas preparadas a partir de hexametildiamina y ácido isoftálico y/o tereftálico (polihexametilenisofaltamida, polihexametilentereftalamida) y eventualmente un elastómero como modificador, p. ej., poli-2,4,4-trimetilhexametilentereftalamida o poli-n-fenilenoisofaltamida. Copolímeros de bloques de las poliamidas precedentemente mencionadas con poliolefinas, copolímeros de olefinas, ionómeros o elastómeros químicamente unidos o injertados; o con poliéteres tales como, p. ej., 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 el tratamiento ("sistemas de poliamida RIM"). Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata de poliureas, polibencimidazoles, poliimididas, poliamidoimididas, polieterimididas, poliesterimididas y polihidantoínas. Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata de poliésteres que se derivan de ácidos dicarboxílicos y dialcoholes y/o de ácidos hidroxycarboxílicos o de las correspondientes lactonas tales como poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), (Celanex® 2500, Celanex® 2002, razón social Celanese; Ultradur®, razón social BASF), poli-1,4-tereftalato de dimetilciclohexano, polihidroxibenzoatos, así como poliéter-ésteres de bloques que se derivan de poliéteres con grupos extremos hidroxilo; además, poliésteres modificados con policarbonatos o MBS.

Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata de policarbonatos y poliester carbonatos.

Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata de polisulfonas, polietersulfonas y polietercetonas.

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

Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata de resinas alquídicas secantes y no secantes.

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

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

45 Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata de resinas alquídicas, resinas de poliéster y resinas de acrilato que están reticuladas con resinas de melamina, resinas de urea, isocianatos, isocianuratos, poliisocianatos o resinas epoxídicas.

Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata de resinas epoxídicas reticuladas que se derivan de compuestos de glicidilo alifáticos, cicloalifáticos, heterocíclicos o aromáticos, p. ej., productos de bisfenol-A-diglicidileteres, bisfenol-F-diglicidileteres que se reticulan mediante agentes de curado habituales tales como, p. ej., anhídridos o aminas con o sin aceleradores.

50 Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata de mezclas (polimezclas) de los polímeros antes mencionados tales como, p. ej., PP/EPDM (caucho de polipropileno/etileno-propileno-dieno), poliamida/EPDM o ABS (caucho de poliamida/etileno-propileno-dieno o acrilonitrilo-butadieno-estireno), PVC/EVA (poli(cloruro de vinilo)/ etileno-acetato de vinilo), PVC/ABS (poli(cloruro de vinilo)/acrilonitrilo-butadieno-estireno), PVC/MBS (poli(cloruro de vinilo)/ metacrilato-butadieno-estireno), PC/ABS (policarbonato/acrilonitrilo-butadieno-estireno), PBTP/ABS (poli(tereftalato de butileno) /acrilonitrilo-butadieno-estireno), PC/ASA (policarbonato/éster acrílico-estireno-acrilonitrilo), PC/PBT (policarbonato/poli(tereftalato de butileno), PVC/CPE (poli(cloruro de vinilo)/polietileno clorado), PVC/acrilatos (poli(cloruro de vinilo)/acrilatos, POM/PUR termoplástico (polioximetileno / poliuretano termoplástico), PC/PUR termoplástico (policarbonato / poliuretano termoplástico), POM/acrilato (polioximetileno/acrilato), POM/MBS

5 (polioximetileno/metacrilato-butadieno-estireno), PPO/HIPS (poli(óxido de fenileno)/poliestireno de alto impacto), PPO/PA 6.6 (poli(óxido de fenileno)/poliamida 6.6) y copolímeros, PA/HDPE (poliamida /polietileno de alta densidad), PA/PP (poliamida / polietileno), PA/PPO (poliamida / poli(óxido de fenileno)), PBT/PC/ABS (poli(tereftalato de butileno) / policarbonato / acrilonitrilo-butadieno-estireno) y/o PBT/PET/PC (poli(tereftalato de butileno) / poli(tereftalato de etileno)/ policarbonato).

Los polímeros pueden ser marcados por láser.

Preferiblemente, la masa de moldeo preparada presenta una forma rectangular con una superficie base regular o irregular, una forma de cubo, forma de paralelepípedo, forma de cojín, forma de prisma.

10 La invención se explica mediante los Ejemplos siguientes. Preparación, tratamiento y examen de masas de moldeo poliméricas ignifugadas y cuerpos de moldeo poliméricos ignifugados.

Los componentes ignífugos se mezclan con el granulado polimérico 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). El cordón polimérico homogeneizado se retiró, se enfrió en un baño de agua y, a continuación, se granuló.

15 Tras un secado suficiente, las masas de moldeo se elaboraron para formar probetas en una máquina de colada 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). Las probetas se examinan y clasifican con ayuda del ensayo UL 94 (Underwriter Laboratories) en cuanto a la resistencia a la llama (protección contra las llamas).

20 En probetas de cada una de las mezclas se determinó la clase de quema UL 94 (Underwriter Laboratories) en probetas de un grosor de 1,5 mm.

Según UL 94 resultan las siguientes clases de quema:

V-0: Ninguna combustión posterior mayor que 10 s, suma de los tiempos de combustión posterior en el caso de 10 flameados no mayor que 50 s, ningún goteo encendido, ninguna combustión completa de la muestra, ninguna calcinación posterior de las muestras de más de 30 s tras la finalización del flameado.

25 V-1: Ninguna combustión posterior mayor que 10 s tras la finalización del flameado, suma de los tiempos de combustión posterior en el caso de 10 flameados no mayor que 250 s, ninguna calcinación posterior de las muestras de más de 60 s tras la finalización del flameado, criterios restantes como en el caso de V-0.

V-2. Quema del algodón mediante goteo encendido, criterios restantes como en el caso de V-1. No clasificable (ncl). No satisface la clase de quema V-2.

30 En el caso de algunas muestras examinadas se midió además el valor LOI. El valor LOI (índice de oxígeno limitante) se determina según la norma ISO 4589. Según la norma ISO 4589, el LOI corresponde a la concentración de oxígeno menor en porcentaje en volumen que en una mezcla de oxígeno y nitrógeno evita todavía la combustión del material sintético. Cuanto más alto sea el valor LOI, tanto más difícil será inflamable el material examinado.

LOI 23 combustible

35 LOI 24-28 combustible con condiciones

LOI 29-35 resistencia a la llama

LOI > 36 particularmente resistente a la llama

Productos químicos empleados y abreviaturas:

Fenolnovolaca: Bakelite® PF 0790, razón social Hexion

40 Iniciador: Vazo® 67, razón social DuPont

45 Básicamente, el procedimiento de acuerdo con la invención se realiza de modo que la mezcla de reacción es expuesta bajo las condiciones de reacción dadas solo a una corriente de acetileno relativamente pequeña de cómo máximo 1 l/h. Después de haber conducido el acetileno hasta la reacción suficiente a través de la solución de reacción y de haber tenido lugar un tiempo de reacción posterior suficiente, se desconecta la aportación de acetileno y se lleva a cabo el tratamiento con oxígeno o aire. Para ello, la mezcla de reacción se ventila, por ejemplo, con oxígeno, y acetileno con oxígeno es expulsado del conjunto de aparatos y se elabora la mezcla de productos.

En la medida en que no se indique de otro modo, en el caso de todas las cantidades se trata de % en peso.

Ejemplo 1

A la temperatura ambiente se disponen en un matraz de tres bocas con agitador y refrigerador intenso 5852 g de tetrahidrofurano y, bajo agitación y paso de nitrógeno se “desgasifica” y todas las demás reacciones se llevan a cabo bajo nitrógeno. Luego se agregan 70 mg de tris(dibenciliden-acetona)dipaladio y 95 mg de 4,5-bis(difenilfosfino)-9,9-dimetilxanteno y se continúa agitando durante otros 15 minutos. Bajo agitación tiene lugar la adición de 198 g de ácido fosfínico en 198 g de agua. La solución de reacción se transfiere a un reactor Büchi de 2 l. Bajo agitación de la mezcla de reacción, el reactor se carga con etileno a 2,5 bares y la mezcla de reacción se calienta hasta 80 °C. Tras una absorción de etileno de 56 g, se enfría a temperatura ambiente y el etileno libre se deja evacuar bajo combustión.

La mezcla de reacción se libera de disolvente en el evaporador rotatorio a como máximo 60 °C y 350 – 10 mbar. El residuo se mezcla con 300 g de agua totalmente desalada (VE) y se agita durante 1 hora a temperatura ambiente bajo una atmósfera de nitrógeno. El residuo resultante se filtra y el filtrado se extrae con 200 ml de tolueno. La fase acuosa se libera de disolvente en el evaporador rotatorio a como máximo 60 °C y 250 – 10 mbar.

31P-RMN(D₂O, acoplado): doblete de multiplete, 36,7 ppm.

Ejemplo 2

0,5 mol de ácido etilfosfínico del Ejemplo 1 se disponen en butanol y se inertizan bajo agitación y se calientan hasta 80 °C. A través de la solución de reacción se conduce acetileno y se dosifica 0,4% en moles de iniciador a lo largo de 3 horas y se deja que continúe reaccionando. La aportación de acetileno se desconecta y el acetileno es expulsado con nitrógeno del conjunto de aparatos. Después de enfriar la mezcla de reacción, el sólido formado se filtra con succión y se redispersa con acetona, se lava y se seca durante 4 horas en el armario de secado en vacío a 100 °C.

En un rendimiento de 62% se obtienen 33,2 g de una mezcla a base de etilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) (99,9%) y ácido etilfosfínico (0,1%).

Ejemplo 3

0,5 mol de ácido etilfosfínico del Ejemplo 1 se disponen en butanol y se inertizan bajo agitación y se calientan hasta 80 °C. A través de la solución de reacción se conduce acetileno y se dosifica 0,4% en moles de iniciador a lo largo de 2,5 horas y se deja que continúe reaccionando. La aportación de acetileno se desconecta y el acetileno es expulsado con nitrógeno del conjunto de aparatos. Después de enfriar la mezcla de reacción, el sólido formado se filtra con succión y se redispersa con acetona, se lava y se seca durante 4 horas en el armario de secado en vacío a 100 °C.

En un rendimiento de 68% se obtienen 38,3 g de una mezcla a base de etilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) (98%) y ácido etilfosfínico (2%).

Ejemplo 4

0,5 mol de ácido etilfosfínico del Ejemplo 1 se disponen en butanol y se inertizan bajo agitación y se calientan hasta 90 °C. A través de la solución de reacción se conduce acetileno y se dosifica 0,5% en moles de iniciador a lo largo de 2 horas y se deja que continúe reaccionando. La aportación de acetileno se desconecta y el acetileno es expulsado con nitrógeno del conjunto de aparatos. Después de enfriar la mezcla de reacción, el sólido formado se filtra con succión y se redispersa con acetona, se lava y se seca durante 4 horas en el armario de secado en vacío a 100 °C.

En un rendimiento de 63% se obtienen 33,8 g de una mezcla a base de etilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) (90%) y ácido etilfosfínico (10%).

Ejemplo 5

0,5 mol de ácido etilfosfínico del Ejemplo 1 se disponen en butanol y se inertizan bajo agitación y se calientan hasta 100 °C. A través de la solución de reacción se conduce acetileno y se dosifica 0,8% en moles de iniciador a lo largo de 2 horas y se deja que continúe reaccionando. La aportación de acetileno se desconecta y el acetileno es expulsado con nitrógeno del conjunto de aparatos. Después de enfriar la mezcla de reacción, el sólido formado se filtra con succión y se redispersa con acetona, se lava y se seca durante 4 horas en el armario de secado en vacío a 100 °C.

En un rendimiento de 75% se obtienen 40,6 g de una mezcla a base de etilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) (60%) y ácido etilfosfínico (40%).

Ejemplo 6

0,5 mol de ácido etilfosfínico del Ejemplo 1 se disponen en butanol y se inertizan bajo agitación y se calientan hasta

100 °C. A través de la solución de reacción se conduce acetileno y se dosifica 1,0% en moles de iniciador a lo largo de 2 horas y se deja que continúe reaccionando. La aportación de acetileno se desconecta y el acetileno es expulsado con nitrógeno del conjunto de aparatos. Después de enfriar la mezcla de reacción, el sólido formado se filtra con succión y se redispersa con acetona, se lava y se seca durante 4 horas en el armario de secado en vacío a 100 °C.

En un rendimiento de 71% se obtienen 38,5 g de una mezcla a base de etilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) (50%) y ácido etilfosfónico (50%).

Prescripción general para la producción de cuerpos moldeados poliméricos:

a) Preparación de resina epoxídica modificada con fósforo

En un conjunto de aparatos con un matraz de cinco bocas de 2 l se disponen 1000 g de la resina epoxídica (p. ej., Beckopox EP 140). Se calienta a lo largo de una hora hasta 110 °C y en vacío se separan los componentes volátiles.

Después, 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 (elegidos de los Ejemplos 2 a 6) se añaden bajo agitación y bajo un flujo de nitrógeno, observándose una reacción exotérmica. La resina obtenida es de color amarillo y fluida.

b) Preparación de probetas de resina epoxídica

100 partes de la resina epoxídica modificada con fósforo se mezclan con un equivalente de OH correspondiente de fenolnovolaca (equivalente hidróxido 105 g/mol, punto de fusión 85 – 95 °C) y se calienta hasta 150 °C. En este caso, se licuan los componentes. Se agita lentamente hasta que se forme una mezcla homogénea y se deja enfriar hasta 130 °C. Se añaden entonces 0,03 partes de 2-fenilimidazol y se agita de nuevo durante 5 – 10 min. A continuación, la tanda se vierte en caliente en un cuenco y se endurece durante 2 h a 140 °C y durante 2 h a 200 °C.

c) Producción de laminado de resina epoxídica

En 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. La tanda se deja agitar durante 30 min y se añade entonces 2-fenilimidazol. Después, la tanda se filtra a través de un tamiz de 400 µm con el fin de separar partículas de resina en exceso. Entonces, se sumerge en la solución un tejido de vidrio (tipo 7628, 203 g/m²), hasta que haya tenido lugar una humectación completa del tejido. El tejido humedecido se retira de la mezcla y se separa la resina en exceso. A continuación, el tejido humedecido se pre-endurece escalonadamente en el armario de secado durante un breve tiempo a temperaturas de hasta 165 °C y luego se endurece en una prensa de secado. La porción de resina de los laminados endurecidos asciende a 30 – 50 %. Del cuerpo moldeado producido, un laminado, se determinan la dilatación térmica según la norma ASTM E831-06.

Ejemplo 7

Según la prescripción para la producción de un cuerpo moldeado polimérico se produce un laminado con 100% de una resina de bisfenol-A. Este laminado presenta los valores indicados en la tabla para el coeficiente de dilatación térmica.

Ejemplo 8

Se obtiene etilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) puro al lavar la mezcla de productos del Ejemplo 2 varias veces con acetona hasta que ya no se pueda detectar ácido etilfosfónico alguno.

Según la prescripción general para la producción de un cuerpo moldeado polimérico se produce entonces un cuerpo moldeado con una composición a base de 90% de resina de bisfenol-A con endurecedor y catalizador y 10% del etilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico).

Ejemplo 9

Según el documento EP-A-2178891, a partir de ácido fosfínico se obtiene, mediante catalizador y etileno, ácido etilfosfínico que se purifica mediante esterificación y destilación. Mediante la subsiguiente oxidación con oxígeno, se obtiene ácido etilfosfónico puro.

Según la prescripción general para la producción de un cuerpo moldeado polimérico se produce entonces un cuerpo moldeado con una composición a base de 90% de resina de bisfenol-A con endurecedor y catalizador y 10% del ácido etilfosfónico obtenido.

Ejemplo 10

Según la prescripción general para la producción de un cuerpo moldeado polimérico se produce un cuerpo moldeado con una composición a base de 90% de resina de bisfenol-A con endurecedor y catalizador y 10% de la

mezcla de acuerdo con la invención a base de etilen-1,2-bis(ácido etilfosfónico) y ácido etilfosfónico del Ejemplo 2.

Ejemplo 11

5 Según la prescripción general para la producción de un cuerpo moldeado polimérico se produce un cuerpo moldeado con una composición a base de 90% de resina de bisfenol-A con endurecedor y catalizador y 10% de la mezcla de acuerdo con la invención a base de etilen-1,2-bis(ácido etilfosfónico) y ácido etilfosfónico del Ejemplo 3.

Ejemplo 12

Según la prescripción general para la producción de un cuerpo moldeado polimérico se produce un cuerpo moldeado con una composición a base de 90% de resina de bisfenol-A con endurecedor y catalizador y 10% de la mezcla de acuerdo con la invención a base de etilen-1,2-bis(ácido etilfosfónico) y ácido etilfosfónico del Ejemplo 4.

10 **Ejemplo 13**

Según la prescripción general para la producción de un cuerpo moldeado polimérico se produce un cuerpo moldeado con una composición a base de 90% de resina de bisfenol-A con endurecedor y catalizador y 10% de la mezcla de acuerdo con la invención a base de etilen-1,2-bis(ácido etilfosfónico) y ácido etilfosfónico del Ejemplo 5.

Ejemplo 14

15 Según la prescripción general para la producción de un cuerpo moldeado polimérico se produce un cuerpo moldeado con una composición a base de 90% de resina de bisfenol-A con endurecedor y catalizador y 10% de la mezcla de acuerdo con la invención a base de etilen-1,2-bis(ácido etilfosfónico) y ácido etilfosfónico del Ejemplo 6.

Los resultados están reproducidos en la siguiente tabla:

Ejemplo	Composición Sistema polimérico/mezcla de sustancias	Mezcla de sustancias etileno-1,2- bis(ácido etilfosfónico)/ácido etilfosfónico	Coeficiente de dilatación térmica 0* - 100* {ppm/°C}		
			Z	X	Y
7 (Comp.)	100 : 0		69	20	7
8	90 : 10	100 : 0	68	20	7
9	90 : 10	0 : 100	70	22	7
10	90 : 10	99,9 : 0,1 (del Ejemplo 2)	64	18	5
11	90 : 10	98 : 2 (del Ejemplo 3)	60	16	5
12	90 : 10	90 : 10 (del Ejemplo 4)	58	16	5

20 Las mezclas de los Ejemplos 5 y 6 proporcionan asimismo una disminución del coeficiente de dilatación térmica.

25 En comparación con el laminado puro (Ejemplo 7), los valores para el coeficiente de dilatación térmica del laminado disminuyen con la mezcla de sustancias de acuerdo con la invención a base de etilen-1,2-bis(ácido etilfosfónico) y ácido etilfosfónico, por consiguiente, la dilatación térmica es muy pequeña. Un aumento de la proporción de ácido etilfosfónico determina una mejora adicional. Los productos de acuerdo con la invención conducen a una dilatación menor de los cuerpos moldeados producidos y, por consiguiente, satisfacen los requisitos de exactitud de dimensiones.

Ejemplo 15

Producción de cuerpos moldeados poliméricos a base de poliéster:

a) Preparación de poli(tereftalato de etileno) modificado con fósforo

5 1000 g de tereftalato de dimetilo se transesterifican 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. Después de la separación del metanol, se añaden a ello 17,2 g de la mezcla de acuerdo con la invención del Ejemplo 4 a 220 °C, y después de la adición de 350 mg de Sb_2O_3 , el recipiente de la reacción se continúa calentando hasta 250°C y al mismo tiempo se aplica un vacío. La polimerización tiene lugar a 0,2 mm de Hg y 287 °C en el espacio de 2 horas. El producto obtenido tiene un punto de fusión de 240 – 244 °C, un contenido en fósforo de 0,5% y se presenta en forma de granulado.

10 b) Producción de cuerpos moldeados de material sintético

El granulado polimérico, así preparado, se mezcla con eventuales aditivos y se incorpora en una extrusora de doble husillo (tipo Leistritz LSM 30/34) a temperaturas de 250 a 290 °C (PET-GV). El cordón polimérico se retiró, se enfrió en un baño de hielo y a continuación se granuló.

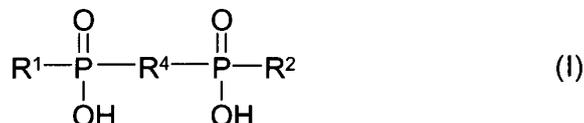
15 Después de un secado suficiente, las masas de moldeo se elaboraron para formar probetas en una máquina de colada por inyección (tipo Aarburg Allrounder) a temperaturas de masa de 250 a 300 °C (PET-GV).

La clase de quema UL 94 y el LOI se determinaron en probetas con un grosor de 1,6 mm.

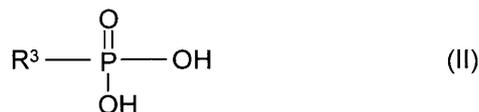
Probetas con un grosor de 1,6 mm proporcionan un V-0 y un LOI de 28%.

REIVINDICACIONES

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



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



5

en donde

R¹, R² y R³ son iguales o diferentes y significan etilo, n-butilo, iso-butilo, terc.-butilo, n-hexilo y/o iso-hexilo, y

R⁴ significa etileno, butileno o hexileno.

2. Mezclas según la reivindicación 1, 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 alquilfosfónico de la fórmula (II).

10

3. Mezclas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 2, 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 alquilfosfónico de la fórmula (II).

4. Mezclas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, 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 alquilfosfónico de la fórmula (II).

15

5. Mezclas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, 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 alquilfosfónico de la fórmula (II).

6. Mezclas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, 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 alquilfosfónico de la fórmula (II).

20

7. Mezclas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, 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 alquilfosfónico de la fórmula (II).

8. Mezclas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, 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 alquilfosfónico de la fórmula (II).

9. Mezclas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizadas por que en el caso del ácido difosfínico se trata de etilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico), etilen-1,2-bis(ácido butilfosfínico), etilen-1,2-bis(ácido hexilfosfínico), butilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico), butilen-1,2-bis(ácido butilfosfínico), butilen-1,2-bis(ácido hexilfosfínico), hexilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico), hexilen-1,2-bis(ácido butilfosfínico) o hexilen-1,2-bis(ácido hexilfosfínico) y en el caso del ácido alquilfosfónico se trata de ácido etilfosfónico, ácido butilfosfónico o ácido hexilfosfónico.

25

10. Mezclas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizadas por que contienen 98 a 99,9% en peso de etilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) y 2 a 0,1% en peso de ácido etilfosfónico.

11. Mezclas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizadas por que contienen, además, al menos un sinergista, en el que se trata de un compuesto con contenido en nitrógeno, tal como melem, melam, melón, borato de melamina, cianurato de melamina, fosfato de melamina, fosfato de dimelamina, trifosfato de pentamelamina, difosfato de trimelamina, trifosfato de tetrakismelamina, pentafofosfato de hexakismelamina, difosfato de melamina, tetrafosfato de melamina, pirofosfato de melamina, polifosfato de melamina, polifosfato de melam, polifosfato de melem y/o polifosfato de melón; de compuestos de aluminio tales como hidróxido de aluminio, haloisita, productos de zafiro, boehmita, nano-boehmita; de compuestos de magnesio tal como hidróxido de magnesio; de compuestos de estaño tales como óxidos de estaño; de compuestos de antimonio tales como óxidos de antimonio; de compuestos de zinc tales como óxido de zinc, hidróxido de zinc, óxido-hidrato de zinc, carbonato de zinc, estannato de zinc, hidroxiestannato de zinc, silicato de zinc, fosfato de zinc, borofosfato de zinc, borato de zinc y/o molibdato de zinc; de compuestos de silicio tales como silicatos y/o siliconas; de compuestos de fósforo tales como ácidos fosfínicos y sus sales, ácidos fosfónicos y sus sales y/u óxidos de fosfina, fosfacenos y/o (piro)fosfatos de piperazina; de carbodiimidias, piperazinas, (poli-)isocianatos, polímeros de estireno-acrilo y/o carbonilbiscaprolactama; de compuestos nitrogenados del grupo de ésteres oligoméricos del tris(hidroxietil)isocianurato con ácidos policarboxílicos aromáticos, o benzoguanamina, acetoguanamina, tris(hidroxietil)-isocianurato, alantoína, glucourilo, cianuratos, compuestos de cianurato-epóxido, cianurato de urea, dicianamida, guanidina, fosfato y/o sulfato de guanidina.

30

35

40

45

12. Mezclas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizadas por que contienen 99 a 1% en peso de una mezcla de al menos un ácido difosfínico de la fórmula (I) y al menos un ácido alquilfosfónico de la fórmula (II) según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11 y 1 a 99% en peso de sinergista.
- 5 13. Procedimiento para la preparación de las mezclas según al menos una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que una fuente de ácido fosfínico se hace reaccionar con un alquino en un disolvente en presencia de un iniciador.
14. Procedimiento según la reivindicación 13, 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, 1-butino, 1-hexino y/o 2-hexino.
- 10 15. Procedimiento según la reivindicación 13 o 14, caracterizado por que en el caso del iniciador se trata de un iniciador de los radicales con un enlace nitrógeno-nitrógeno o un enlace oxígeno-oxígeno.
- 15 16. Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado por que en el caso del iniciador de los radicales 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-ciano-pentanoico) y/o 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) o de peróxido de hidrógeno, peroxodisulfato de amonio, peroxodisulfato de potasio, 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, peroxiisobutirato de terc.-butilo, 1,1-di-(terc.-butilperoxi)-ciclohexano, peroxibenzoato de terc.-butilo, peroxiacetato 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.
- 20 17. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 13 a 16, caracterizado por que en el caso del disolvente se trata de alcanos de cadena lineal o ramificada, disolventes aromáticos alquil-sustituidos, alcoholes o éteres no miscibles o solo miscibles en parte con agua, agua y/o ácido acético.
- 25 18. Procedimiento según la reivindicación 17, 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.
19. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 13 a 18, caracterizado por que la temperatura de reacción asciende a 50 hasta 150 °C.
- 30 20. Uso de mezclas según al menos una de las reivindicaciones 1 a 10 como aglutinante, como reticulante o bien acelerador en el curado de resinas epoxídicas, poliuretanos y resinas de poliéster insaturadas, como estabilizadores de polímeros, como agentes fitoprotectores, como agentes de secuestro, como aditivo de aceite mineral, como agente anti-corrosión, en aplicaciones de detergentes y de productos de limpieza y en aplicaciones de electrónica.
- 35 21. Uso de mezclas según al menos una de las reivindicaciones 1 a 12 como ignífugo, en particular como ignífugo para barnices y revestimientos de intumescencia, como ignífugo para madera y otros productos con contenido en celulosa, como ignífugo reactivo y/o no reactivo para polímeros, para la preparación de masas de moldeo poliméricas ignifugadas, para la producción de cuerpos moldeados poliméricos ignifugados y/o para el apresto ignífugo de poliéster y tejidos puros y mixtos de celulosa, mediante impregnación, y/o como sinergista.
- 40 22. Masas moldeadas, cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras poliméricos termoplásticos o duroplásticos ignifugados que contienen 0,5 a 99,5% en peso de mezclas según al menos una de las reivindicaciones 1 a 12, 0,5 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 carga o bien materiales de refuerzo, ascendiendo la suma de los componentes a 100% en peso.
- 45 23. Masas de moldeo, cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras poliméricos termoplásticos o duroplásticos ignifugados 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 del mismo, 2 a 30% en peso de aditivos y 2 a 30% en peso de carga o bien materiales de refuerzo, ascendiendo la suma de los componentes a 100% en peso.