

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 710 017**

51 Int. Cl.:

C07F 9/30 (2006.01)

C08K 5/5313 (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/EP2012/005078**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.06.2013 WO13087179**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.12.2012 E 12809596 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.11.2018 EP 2791152**

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

30 Prioridad:

16.12.2011 DE 102011121503

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

22.04.2019

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 2 710 017 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 alquilfosfínicos, 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 alquilfosfínico, 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 (placa de circuitos impresos acabada).

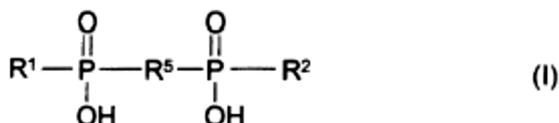
25 El documento EP-A-1217004 describe un procedimiento para la producción de etano-bis(ácido metilfosfínico) en una pureza de 99 %. En el caso de las sustancias restantes, que están contenidas en 1 %, se trata del educto no transformado, es decir, ácido metanofosfonoso.

En el documento WO-A-2004/014993 se describen composiciones de poliamida, que contienen ácidos dialquilfosfínicos, son preferentes ácidos dietilfosfínicos.

30 El documento WO-A-2010/069545 describe un procedimiento para la producción de ácidos, sales y ésteres etilendialquilfosfínicos, en el que se hace reaccionar una fuente de ácido fosfínico con olefinas, primeramente para dar un ácido, sal o éster alquilfosfonoso, y a continuación para dar un derivado de ácido etilendialquilfosfínico.

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.

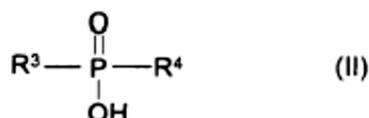
Esta tarea se soluciona mediante mezclas de al menos un ácido difosfínico de la fórmula (I)



35 donde
R¹, R² son iguales o diferentes y significan H, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, terc-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, n-hexilo y/o iso-hexilo,

R⁵ significa etileno, butileno, hexileno u octileno,

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



donde

R³, R⁴ son iguales o diferentes y significan, independientemente de R¹ y R², etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, terc-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, n-hexilo y/o iso-hexilo,

y conteniendo las mezclas 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).

5 Preferentemente, R¹, R² son iguales o diferentes, y significan H, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, terc-butilo, n-pentilo, iso-hexilo, n-hexilo, iso-hexilo;

R³ y R⁴ son iguales o diferentes y significan, independientemente de R¹ y R², etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, terc-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, n-hexilo, iso-hexilo, y R⁵ significa etileno, butileno, hexileno u octileno.

10 De modo especialmente preferente, R¹, R², R³ y R⁴ son iguales o diferentes y significan etilo y/o butilo, y R⁵ significa etileno o butileno.

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 dialquilfosfínico de la fórmula (II).

Preferentemente, las mezclas contienen también 60 a 99,9 % en peso de ácido difosfínico de la fórmula (I) y 40 a 0,1 % en peso de ácido dialquilfosfínico de la fórmula (II).

15 También son preferentes aquellas mezclas que contienen 80 a 99,9 % en peso de ácido difosfínico de la fórmula (I) y 20 a 0,2 % en peso de ácido dialquilfosfínico de la fórmula (II).

Son especialmente preferentes mezclas que contienen 90 a 99,9 % en peso de ácido difosfínico de la fórmula (I) y 10 a 0,1 % en peso de ácido dialquilfosfínico de la fórmula (II).

20 En especial son preferentes mezclas que contienen 95 a 99,9 % en peso de ácido difosfínico de la fórmula (I) y 5 a 0,1 % en peso de ácido dialquilfosfínico de la fórmula (II).

Son muy preferentes mezclas que contienen 98 a 99,9 % en peso de ácido difosfínico de la fórmula (I) y 2 a 0,1 % en peso de ácido dialquilfosfínico de la fórmula (II).

En el caso del ácido difosfínico se trata preferentemente de

25 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), butan-1,2-bis(ácido etilfosfínico), butan-1,2-bis(ácido propilfosfínico), butan-1,2-bis(ácido butilfosfínico), butan-1,2-bis(ácido pentilfosfínico), butan-1,2-bis(ácido hexilfosfínico), hexan-1,2-bis(ácido etilfosfínico), hexan-1,2-bis(ácido propilfosfínico), hexan-1,2-bis(ácido butilfosfínico), hexan-1,2-bis(ácido pentilfosfínico) o hexan-1,2-bis(ácido hexilfosfínico), y en el caso de ácido alquilfosfínico se trata de ácido dietilfosfínico, ácido dipropilfosfínico, ácido dibutilfosfínico, ácido dipentilfosfínico o ácido dihexilfosfínico.

30 Las mezclas preferentes contienen 98 a 99,9 % en peso de etilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) y 2 a 0,1 % en peso de ácido dietilfosfínico.

Además, las mezclas contienen preferentemente un sinergista.

35 En el caso del sinergista se trata preferentemente de un compuesto que contiene nitrógeno, como melem, 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 melem y/o polifosfato de melón;

de compuestos de aluminio, como hidróxido de aluminio, haloisitas, productos de zafiro, boehmita, nanoboehmita;

40 de compuestos de magnesio, como hidróxido de magnesio;

de compuestos de estaño, como óxidos de estaño;

de compuestos de antimonio, como óxidos de antimonio;

45 de compuestos de cinc, como óxido de cinc, hidroxido 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 compuestos de silicio, como silicatos y/o siliconas;

de compuestos de fósforo, como ácidos fosfínicos y sus sales, ácidos fosfónicos y sus sales y/u óxidos de fosfina, fosfazenos y/o (piro)fosfatos de piperazina;

de carbodiimidias, piperazinas, (poli)isocianatos, polímeros de estireno-acrilo y/o 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.

5

Las mezclas contienen preferentemente 99 a 1 % en peso de mezcla de al menos un ácido difosfínico de la fórmula (I) y al menos un ácido dialquilsfosfínico de la fórmula (II) según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, 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 9, caracterizado por que se hace reaccionar una fuente de ácido fosfínico con un alquino en presencia de un iniciador, tratándose, en el caso de la fuente de ácido fosfínico, de ácido etilfosfínico, y, en el caso del alquino, 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, y, en el caso del iniciador, de un iniciador radicalario con un enlace nitrógeno-nitrógeno u oxígeno-oxígeno, y situándose la temperatura de reacción entre 50 y 150°C.

10

15

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 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.

20

25

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.

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 invención se refiere también al uso de mezclas de al menos un ácido difosfínico de la fórmula (I) y al menos un ácido dialquilsfosfínico de la fórmula (II) según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9 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 poliméricos, como agente fitosanitario, como agente secuestrante, como aditivo de aceite mineral, como agente anticorrosivo, en aplicaciones de agentes de lavado y limpieza y en aplicaciones electrónicas.

30

35

La invención se refiere además al empleo de mezclas de al menos un ácido difosfínico de la fórmula (I) y al menos un ácido dialquilsfosfínico de la fórmula (II) según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11 como agentes ignífugos, en especial como agentes ignífugos para lacas transparentes y revestimientos intumescientes, 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 poliméricas ignífugas, para la producción de cuerpos moldeados poliméricos ignífugos y/o para el acabado pirorretardante de poliéster y tejidos puros y mixtos de celulosa mediante impregnación, así como a modo de sinergista.

40

La invención comprende también una masa de moldeo polimérica, cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras poliméricas 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.

45

Finalmente, la invención se refiere también a una masa de moldeo polimérica, cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras poliméricas ignífugas termoplásticas o duroplásticas, que contienen 2 a 30 % en peso de mezclas según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, 60 a 94 % 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.

50

Mezclas preferente de ácido difosfínico de la fórmula (I) y ácido dialquilsfosfínico de la fórmula (II) son, por ejemplo:

Etilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) y ácido dietilfosfínico,

Etilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) y ácido butilfosfínico,

55

- Etilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) y ácido butilbutilfosfínico,
 Etilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) y ácido hexiletilfosfínico,
 Etilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) y ácido octiletilfosfínico,
 Etilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) y ácido hexilbutilfosfínico,
 5 Etilen-1,2-bis(ácido butilfosfínico) y ácido dietilfosfínico,
 Etilen-1,2-bis(ácido butilfosfínico) y ácido butiletilfosfínico,
 Etilen-1,2-bis(ácido butilfosfínico) y ácido butilbutilfosfínico,
 Etilen-1,2-bis(ácido butilfosfínico) y ácido hexiletilfosfínico,
 Etilen-1,2-bis(ácido butilfosfínico) y ácido octiletilfosfínico,
 10 Etilen-1,2-bis(ácido butilfosfínico) y ácido hexilbutilfosfínico,
 Butilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) y ácido dietilfosfínico,
 Butilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) y ácido butiletilfosfínico,
 Butilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) y ácido butilbutilfosfínico,
 Butilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) y ácido hexiletilfosfínico,
 15 Butilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) y ácido octiletilfosfínico,
 Butilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) y ácido hexilbutilfosfínico,
 Butilen-1,2-bis(ácido butilfosfínico) y ácido dietilfosfínico,
 Butilen-1,2-bis(ácido butilfosfínico) y ácido butiletilfosfínico,
 Butilen-1,2-bis(ácido butilfosfínico) y ácido butilbutilfosfínico,
 20 Butilen-1,2-bis(ácido butilfosfínico) y ácido hexiletilfosfínico,
 Butilen-1,2-bis(ácido butilfosfínico) y ácido octiletilfosfínico,
 Butilen-1,2-bis(ácido butilfosfínico) y ácido hexilbutilfosfínico.

Los compuestos citados anteriormente se pueden presentar también como mezclas múltiples.

- 25 Son mezclas ternarias preferentes, por ejemplo, etilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) y ácido dietilfosfínico y ácido butiletilfosfínico, etilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) y ácido butiletilfosfínico y ácido butilbutilfosfínico, butilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) y ácido dietilfosfínico y ácido butiletilfosfínico, etilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) y butilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) y ácido dietilfosfínico, etc.

Son mezclas de 4 componentes preferentes, por ejemplo, etilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) y butilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) y ácido dietilfosfínico y ácido butiletilfosfínico, etc.

- 30 También son preferentes aquellas mezclas que están constituidas por 98 a 99,9 % en peso de etilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) y 2 a 0,1 % en peso de ácido dietilfosfínico.

De modo especialmente preferente, en el caso del sinergista se trata de al menos una sustancia neutra en dilatación. La sustancia neutra en dilatación impide la dilatación del polímero o reduce la misma a valores extremadamente reducidos.

- 35 Son mezclas preferentes con uno o varios sinergistas aquellas que contienen 99 a 50 % en peso de mezclas según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, y 1 a 50 % en peso de sinergista.

Es preferente la elaboración de la mezcla según la invención de al menos un ácido difosfínico de la fórmula (I) y al menos un ácido dialquilfosfínico de la fórmula (II) mediante mezclado en el sistema polimérico.

El mezclado se efectúa mediante amasado, dispersión y/o extrusión.

- 40 Es especialmente preferente la elaboración de la mezcla según la invención de al menos un ácido difosfínico de la fórmula (I) y al menos un ácido dialquilfosfínico de la fórmula (II) mediante reacción en el sistema polimérico. La

reacción está caracterizada por un enlace resultante permanente con las hebras poliméricas del sistema polimérico, con lo cual la mezcla según la invención de al menos un ácido difosfónico de la fórmula (I) y al menos un ácido dialquilfosfónico de la fórmula (II) no se puede separar del polímero.

5 El empleo de la mezcla según la invención de al menos un ácido difosfónico de la fórmula (I) y al menos un ácido dialquilfosfónico de la fórmula (II) también se efectúa preferentemente mediante incorporación aditiva en un sistema polimérico.

10 Las mezclas según la invención de al menos un ácido difosfónico de la fórmula (I) y al menos un ácido dialquilfosfónico de la fórmula (II) se pueden emplear con agentes ignífugos adicionales y sinergistas adicionales. A los agentes ignífugos adicionales pertenecen, por ejemplo, compuestos de fósforo, como fosfinatos, fosfonatos, fosfatos, ácidos fosfónicos, ácidos fosfínicos, ácidos fosfóricos, fosfanos, óxidos de fosfano, óxidos de fósforo y otros.

Son aditivos poliméricos apropiados para masas moldeadas poliméricas y cuerpos moldeados poliméricos ignífugos filtros UV, agentes de protección lumínica, agentes deslizantes, colorantes, antiestáticos, agentes de nucleación, cargas, sinergistas, agentes de refuerzo y otros.

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

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

De modo especialmente preferente, en el caso de los polímeros duroplásticos se trata de resinas epoxídicas que están endurecidas con fenoles y/o diciandiamida [general: derivados de fenol (resoles); alcoholes y aminas, en especial derivados de fenol y diciandiamida].

20 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 de poliepóxido.

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

25 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),
30 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.

35 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
40 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 polialquilenos/monóxido de carbono de estructura alternante o estadística, y sus mezclas con otros polímeros, como por ejemplo poliamidas.

45 En el caso de los polímeros se trata preferentemente de resinas de hidrocarburo (por ejemplo C₅-C₉), incluyendo 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).

50 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 ejemplo, un poliácrilato, 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.

5 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 mezclas, como son conocidas, por ejemplo, como los denominados polímeros ABS, MBS, ASA o AES.

15 En el caso de los polímeros se trata preferentemente de polímeros halogenados, tales como, por ejemplo, policloropreno, caucho clorado, copolímero clorado y bromado de isobutileno-isopreno (caucho de halobutilo), polietileno clorado o clorosulfonado, copolímeros de etileno y etileno clorado, homo- y copolímeros de epoclohídrida, 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.

20 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.

25 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, butiral de polivinilo, ftalato de polialilo, polialilmelamina; así como sus copolímeros con olefinas.

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

30 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.

35 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.

40 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(hexametilendodecandiamida), Nylon® 6/12, firma DuPont), poliamida 6/66 (poli(hexametilenadipamida-co-caprolactama), Nylon® 6/66 (firma DuPont), poliamida 7 (ácido poli-7-45 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 (polidecametilensebacamida, 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 (polihexametilenoisofalamida, polihexametilentereftalamida), y en caso 55 dado un elastómero como modificador, por ejemplo poli-2,4,4-trimetilhexametilentereftalamida o poli-m-fenilenisofalamida. Copolímeros en bloques de las poliamidas citadas anteriormente con poliolefinas, copolímeros de olefina, ionómeros o elastómeros enlazados químicamente o injertados; o con poliéteres, tales 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").

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

10 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-dimetilciclohexano, 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 poliestercarbonatos.

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

15 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.

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.

20 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.

25 En el caso de los polímeros se trata preferentemente de resinas epoxídicas reticuladas, que se derivan de compuestos glicídicos 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.

30 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 etilenvinilo), 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), 35 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), PPO/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), 40 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.

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.

45 La invención se explica mediante los siguientes ejemplos.

Producción, elaboración y control de masas de moldeo poliméricas y cuerpos moldeados poliméricos ignífugos.

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.

50 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).

En cuerpos de ensayo de cada una de las mezclas se determinó el tipo de inflamación UL 94 en cuerpos de ensayo de grosor 1,5 mm.

Según UL 94 resultan los siguientes tipos de inflamación:

5 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 30 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.

10 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.

15 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
LOI	>36	Especialmente ignífugo

20 Productos químicos empleados y abreviaturas:

Novolaca fenólica: Bakelite® PF 0790, firma Hexion

Iniciador: Vazo 67, firma DuPont

25 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 elevada, de al menos 12 l/h, preferentemente al menos 18 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, se redispersa con un disolvente bajo atmósfera de nitrógeno, se lava y se seca durante varias horas en armario secador de vacío a 80 hasta 180°C.

30 Ejemplo 1 Producción de ácido etilfosfínico

35 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.

40 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.

31_p-NMR(D₂O, acoplado): doblete de multiplete, 36,7 ppm; ácido etilfosfínico.

Ejemplo 2

45 Se disponen 0,5 moles de ácido etilfosfínico (producido según el Ejemplo 1) en n-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 18 l/h a través de la disolución de reacción, y se añade con dosificación 0,2 % en moles de iniciador durante 3 horas, y se deja reaccionar algo más. Después se expulsa el acetileno de la instalación con nitrógeno. Tras enfriamiento de la mezcla de reacción se succiona el material sólido formado y se redispersa con acetona, se lava y

se seca 4 horas en armario de secado de vacío a 100°C.

Se obtiene, en un rendimiento de un 65 %, 34,8 g de una mezcla de etilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) (99,9 % en peso) y ácido dietilfosfínico (0,1 % en peso).

Ejemplo 3

5 Se disponen 0,5 moles de ácido etilfosfínico (producido según el Ejemplo 1) en n-butanol, y se inertizan bajo agitación 30 minutos con una corriente gaseosa de nitrógeno, y se calientan a 85°C. Se conduce acetileno con 20 l/h a través de la disolución de reacción, y se añade con dosificación 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 la mezcla de reacción se succiona el material sólido formado y se redispersa con
10 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 65 %, 34,9 g de una mezcla de etilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) (98 % en peso) y ácido dietilfosfínico (2 % en peso).

Ejemplo 4

15 Se disponen 0,5 moles de ácido etilfosfínico (producido según el Ejemplo 1) en n-butanol como disolvente, y se inertizan bajo agitación 30 minutos con una corriente gaseosa de nitrógeno, y se calientan a 90°C. Se conduce acetileno con 30 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 la mezcla 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.

20 Se obtiene, en un rendimiento de un 63 %, 34,2 g de una mezcla de etilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) (90 % en peso) y ácido dietilfosfínico (10 % en peso).

Ejemplo 5

25 Se añaden 21,5 g de ácido dietilfosfínico puro a la mezcla de sustancias sintetizada según el Ejemplo 2 a partir de etilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) (99,9 % en peso) y ácido dietilfosfínico (0,1 % en peso), de modo que se obtiene una mezcla constituida por 60 % en peso de etilen-1,2-(ácido etilfosfínico) y 40 % en peso de ácido dietilfosfínico. El ácido dietilfosfínico citado anteriormente se produce según el Ejemplo 8 del documento EP-B-1544205, en el que, tras el paso "adición de ácido sulfúrico" del mismo, se destila para obtener el ácido dietilfosfínico puro, es decir, no se efectúa una reacción para dar una sal de ácido dietilfosfínico.

Ejemplo 6

30 Se añaden 34,8 g de ácido dietilfosfínico puro a la mezcla de sustancias sintetizada según el Ejemplo 2 a partir de etilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) (99,9 % en peso) y ácido dietilfosfínico (0,1 % en peso), de modo que se obtiene una mezcla constituida por 50 % en peso de etilen-1,2-(ácido etilfosfínico) y 50 % en peso de ácido dietilfosfínico. El ácido dietilfosfínico citado anteriormente se produce según el Ejemplo 8 del documento EP-B-1544205, en el que, tras el paso "adición de ácido sulfúrico" del mismo, se destila para obtener el ácido dietilfosfínico puro, es decir, no se efectúa
35 una reacción para dar una sal de ácido dietilfosfínico.

Prescripción para la producción de cuerpos moldeados poliméricos:

Producción de cuerpos de ensayo de resina epoxídica

40 Se mezclan 100 partes de resina epoxídica modificada con fósforo con un equivalente de OH de resina fenólica y se calienta a 150°C. Los componentes se licúan en este caso. Se agita lentamente hasta que se produce 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 min. A continuación se vierte la carga en caliente en una cubeta, que se endurece durante 2 h a 140°C y 2 h a 200°C.

Producción de laminado de resina epoxídica

45 A 63 partes de acetona y 27 partes de Dowanol PM se añaden 100 partes de resina epoxídica modificada con fósforo, y se mezclan con la cantidad correspondiente de resina fenólica. Se agita la carga 30 minutos, y ahora se añade 2-fenilimidazol. La cantidad de fenilimidazol se debe seleccionar de modo que el tiempo de gelificación se sitúe en 240 sec. A continuación se debe ajustar la viscosidad objetivo (vaso de flujo) mediante adición ulterior de disolvente. 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/m²) en la disolución hasta que ha tenido lugar una humectación completa del tejido. Se extrae la muestra cuidadosamente de la mezcla y se retira la resina excedente. A continuación se
50 endurece gradualmente la muestra en armario de secado durante un tiempo breve a temperaturas hasta 165°C, de modo que se elimina el disolvente y el prepreg está prereticulado. El tiempo de reticulación de estos prepreps se debe controlar. Se apilan y se endurecen en una prensa de calefacción ocho prepreps. La proporción de resina de los laminados endurecidos asciende a 30 – 50 %.

Del cuerpo moldeado producido, un laminado, se determina la expansión térmica según la norma ASTM E831-06.

Ejemplo 7 (comparativo)

Según la prescripción general para la producción de un cuerpo moldeado polimérico se produce un laminado con 100 % de resina de bisfenol-A.

5 Ejemplo 8

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 polimérico 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).

10 Ejemplo 9

Primeramente se produce ácido dietilfosfínico según el Ejemplo 8 del documento EP-B-1544205, en el que, tras adición de ácido sulfúrico, se destila a continuación para obtener un ácido dietilfosfínico puro.

15 Según la prescripción general para la producción de un cuerpo moldeado polimérico 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 dietilfosfínico.

Ejemplo 10

20 Según la prescripción general para la producción de un cuerpo moldeado polimérico 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 según la invención, constituida por etilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) y ácido dietilfosfínico según el Ejemplo 2.

Ejemplo 11

25 Según la prescripción general para la producción de un cuerpo moldeado polimérico 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 según la invención, constituida por etilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) y ácido dietilfosfínico según el Ejemplo 3.

Ejemplo 12

30 Según la prescripción general para la producción de un cuerpo moldeado polimérico 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 según la invención, constituida por etilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) y ácido dietilfosfínico según el Ejemplo 4.

Ejemplo 13

35 Según la prescripción general para la producción de un cuerpo moldeado polimérico 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 según la invención, constituida por etilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) y ácido dietilfosfínico según el Ejemplo 5.

Ejemplo 14

40 Según la prescripción general para la producción de un cuerpo moldeado polimérico 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 según la invención, constituida por etilen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) y ácido dietilfosfínico según el Ejemplo 6.

Tabla: composiciones de la mezcla de polímeros y de las mezclas utilizadas, así como resultados de medición

Ejemplo	Composición Sistema polimérico/mezcla de sustancias [% en peso]	Mezcla de etilen- 1,2-bis(ácido etilfosfínico)/ácido dietilfosfínico [% en peso]	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	22	7
10	90 : 10	99,9 : 0,1	65	18	5
11	90 : 10	98 : 2	62	16	5
12	90 : 10	90 : 10	60	16	5
13	90 : 10	60 : 40	57	13	4
14	90 : 10	50 : 50	56	13	4

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

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

10 Ejemplo 15:

Producción de cuerpos moldeados poliméricos a base de poliéster:

a) Producción de tereftalato de polietileno modificado con fósforo

15 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 %.

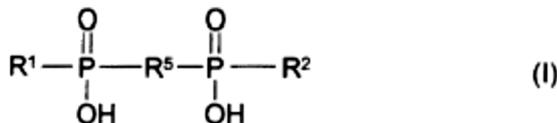
b) Producción de cuerpos moldeados de material sintético

20 El granulado polimérico 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.

25 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 %.

REIVINDICACIONES

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

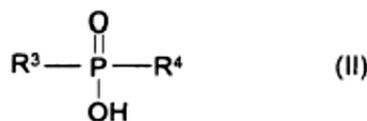


Donde

5 R¹, R² son iguales o diferentes y significan H, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, terc-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, n-hexilo y/o iso-hexilo,

R⁵ significa etileno, butileno, hexileno u octileno,

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



10 donde

R³, R⁴ son iguales o diferentes y significan, independientemente de R¹ y R², etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, terc-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, n-hexilo y/o iso-hexilo,

y conteniendo las mezclas 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).

15 2.- Mezclas según la reivindicación 1, caracterizadas por que R¹, R², R³ y R⁴ son iguales o diferentes y significan etilo y/o butilo, y R⁵ significa etileno o butileno.

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 dialquilfosfínico de la fórmula (II).

20 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 dialquilfosfínico de la fórmula (II).

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 dialquilfosfínico 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 dialquilfosfínico de la fórmula (II).

25 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 dialquilfosfínico de la fórmula (II).

8.- Mezclas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizadas por que, en el caso del ácido difosfínico, se trata de

30 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), butan-1,2-bis(ácido etilfosfínico), butan-1,2-bis(ácido propilfosfínico), butan-1,2-bis(ácido butilfosfínico), butan-1,2-bis(ácido pentilfosfínico), butan-1,2-bis(ácido hexilfosfínico), hexan-1,2-bis(ácido etilfosfínico), hexan-1,2-bis(ácido propilfosfínico), hexan-1,2-bis(ácido butilfosfínico), hexan-1,2-bis(ácido pentilfosfínico) o hexan-1,2-bis(ácido hexilfosfínico), y en el caso de ácido alquilfosfínico se trata de ácido dietilfosfínico, ácido dipropilfosfínico, ácido dibutilfosfínico, ácido dipentilfosfínico o ácido dihexilfosfínico.

35 9.- Mezclas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, 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 dietilfosfínico.

40 10.- Mezclas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que además contiene al menos un sinergista, tratándose de un compuesto que contiene nitrógeno, como melem, 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 melem y/o

- polifosfato de melón;
- de compuestos de aluminio, como hidróxido de aluminio, haloisitas, productos de zafiro, boehmita, nanoboehmita;
- de compuestos de magnesio, como hidróxido de magnesio;
- de compuestos de estaño, como óxidos de estaño;
- 5 de compuestos de antimonio, como óxidos de antimonio;
- de compuestos de cinc, como 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 compuestos de silicio, como silicatos y/o siliconas;
- 10 de compuestos de fósforo, como ácidos fosfínicos y sus sales, ácidos fosfónicos y sus sales y/u óxidos de fosfina, fosfazenos y/o (piro)fosfatos de piperazina;
- de carbodiimidias, piperazinas, (poli)isocianatos, polímeros de estireno-acrilo y/o carbinilbiscaprolactama;
- de compuestos nitrogenados del grupo ésteres oligómeros de isocianurato de tris(hidroxi-etilo) con ácidos policarbónicos aromáticos, o benzoguanamina, acetoguanamina, isocianurato de tris(hidroxi-etilo), alantoína, glicourilo, cianurato, compuestos epoxídicos de cianurato, cianurato de urea, dicianamida, guanidina, fosfato y/o sulfato de guanidina.
- 15 11.- Mezclas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizadas por que contienen preferentemente 99 a 1 % en peso de mezcla de al menos un ácido difosfínico de la fórmula (I) y al menos un ácido dialquilfosfínico de la fórmula (II) según al menos una de las reivindicaciones 1 a 10, y 1 a 99 % en peso de sinérgicas.
- 20 12.- Procedimiento para la producción de mezclas según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que se hace reaccionar una fuente de ácido fosfínico con un alquino en presencia de un iniciador, tratándose, en el caso de la fuente de fosfina, de ácido etilfosfínico, o, en el caso del alquino, de acetileno, metilacetileno, 1-butino, 1-hexino, 2-hexino, 1-octino, 4-octino, 1-butil-4-ol, 2-butil-1-ol, 3-butil-1-ol, 5-hexin-1-ol, 1-octin-3-ol, 1-pentino, fenilacetileno, trimetilsililacetileno y/o difenilacetileno, y, en el caso del iniciador, de un iniciador radicalario con un enlace nitrógeno-nitrógeno u oxígeno-oxígeno, y situándose la temperatura de reacción entre 50 y 150°C.
- 25 13.- Procedimiento según la reivindicación 12, 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 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 14.- Procedimiento según la reivindicación 12 o 13, caracterizado por que, 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.
- 35 15.- Procedimiento según la reivindicación 14, 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.
- 40 16.- Uso de mezclas según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9 como producto intermedio para síntesis posteriores, como aglutinante, como reticulante, o bien acelerador en el endurecimiento de resinas epoxídicas, poliuretanos y resinas de poliéster insaturadas, como estabilizadores poliméricos, 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 17.- 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 poliméricas ignífugas, para la producción de cuerpos moldeados poliméricos ignífugos y/o para el acabado piroretardante de poliéster y tejidos puros y mixtos de celulosa mediante impregnación, así como a modo de sinérgica.
- 50 18.- Masas de moldeo poliméricas, cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras poliméricas ignífugas termoplásticas

o duroplásticas, que contienen 0,5 a 50 % 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.

- 5 19.- Masas de moldeo poliméricas, cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras poliméricas ignífugas termoplásticas o duroplásticas, que contienen 2 a 30 % en peso de mezclas según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, 60 a 94 % 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.