

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 745 804**

51 Int. Cl.:

**C08G 65/335** (2006.01)

**C08K 5/00** (2006.01)

**C07C 43/11** (2006.01)

**C10M 141/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.09.2014 E 14183801 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.07.2019 EP 2860211**

54 Título: **Preparaciones de éster de ácido fosfórico con higroscopía reducida**

30 Prioridad:

**13.09.2013 EP 13184290**

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

**03.03.2020**

73 Titular/es:

**LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)  
Kennedyplatz 1  
50569 Köln, DE**

72 Inventor/es:

**HANSEL, JAN-GERD y  
TEBBE, HEIKO**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 745 804 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

Preparaciones de éster de ácido fosfórico con higroscopía reducida

5 La presente invención se refiere a preparaciones de éster de ácido fosfórico con higroscopía reducida, a procedimientos para su preparación y a su uso como agente ignífugo y líquidos hidráulicos así como además a poliuretanos que contienen las preparaciones de éster de ácido fosfórico de acuerdo con la invención.

10 Los poli(fosfatos de alquileo) pueden usarse en distintas aplicaciones técnicas, por ejemplo como lubricantes (véase el documento US 2.632.767), líquidos hidráulicos (véase el documento US 4.056.480), plastificantes (véase el documento US 2.782.128) y como agentes ignífugos (véase el documento EP 1 746 129 B1, y la solicitud de patente europea no publicada previamente n.º 12177287.5).

15 En estas aplicaciones repercute, sin embargo, de manera perturbadora la marcada higroscopía de los poli(fosfatos de alquileo), véase el ejemplo M-V1. Como higroscopía se designa la propiedad de una sustancia de absorber agua del vapor de agua del aire. Mediante este proceso aumenta el contenido de agua de los poli(fosfatos de alquileo) de manera no controlada, lo que puede conducir a dificultades en las aplicaciones mencionadas. Así puede conducir el elevado contenido de agua en aceites hidráulicos a la formación de burbujas de vapor, que pueden tener como consecuencia una compresibilidad indeseada. Los agentes ignífugos con contenido de agua indeseado pueden  
20 originar hidrólisis de la matriz que va a protegerse (por ejemplo un plástico). En el caso de la preparación de poliuretanos es siempre indeseable el contenido de agua de los agentes ignífugos usados, Dado que éste conduce a la formación de espuma no controlada. Incluso en espumas de poliuretano activadas con agua debían presentar todas las materias primas un contenido de agua a ser posible bajo y constante, para que pudieran ajustarse de manera controlada las propiedades de espuma mediante la dosificación exacta del agente expansor agua. En  
25 general, un elevado contenido de agua puede fomentar la corrosión de materiales metálicos.

Por estos motivos está acoplado el uso de poli(fosfatos de alquilo) a medidas de protección, que deben impedir por toda la logística del producto una entrada de aire húmedo al producto. Por ejemplo deben superponerse tanques de  
30 almacenamiento con gas inerte. Esto significa un gasto técnico múltiple.

Las mezclas de poli(fosfatos de alquileo) oligoméricos y agentes ignífugos de organofósforo no oligoméricos, no halogenados se describen en el documento WO 2001/018088 A1. En el documento WO 2001/018088 A1 no se habla, sin embargo, del problema de la higroscopía. Se prefieren especialmente en el documento WO 2001/018088  
35 A1 mezclas a base del denominado poli(etil-etilenoxi)fosfato,  $\text{EtO-[P(=O)OEt-CH}_2\text{CH}_2\text{]}_n\text{-P(=O)(OEt)}_2$ , ascendiendo el valor medio del número de unidades de repetición  $\bar{n}$  a de 2 a 20. Poli(etil-etilenoxi)fosfato se comercializa por ejemplo de repetición  $\bar{n}$  a de 2 a 20. Poli(etil-etilenoxi)fosfato se comercializa por ejemplo por la empresa ICL-IP con el nombre comercial Fyrol® PNx. Estas mezclas a base de poli(etil-etilenoxi)fosfato se describen en el documento WO 2001/018088 A1 como agente ignífugo para espumas de poliuretano, sin embargo se caracterizan por el considerable inconveniente de que si bien pueden procesarse con polieter-poliolés, sin embargo no con poliester-  
40 poliolés de manera exitosa (véanse ejemplos).

Por el documento EP-A 2 687 534 se conocen mezclas de oligómeros libres de halógeno de poli(fosfatos de alquileo), que pueden usarse en combinación con determinados ésteres de ácido fosfórico como agente ignífugo.

45 El documento EP-A 2 154 185 se refiere a espumas de poliuretano protegidas frente a la llama libres de halógeno que como agente ignífugo contienen una mezcla de al menos un poli(fosfato de arilo) y al menos un mono(fosfato de arilo).

50 El documento US 2005/107500 divulga mezclas de agentes ignífugos de organofósforo, estabilizador de lactona y agentes de compatibilización de fosfato.

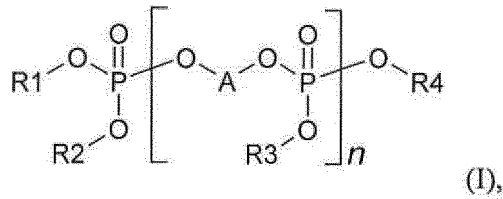
Los documentos US 5 608 100 y WO 01/98401 se refieren en cada caso a mezclas de ésteres de ácido fosfórico oligoméricos que llevan grupos hidroxialcoxi así como a su preparación y uso como agentes ignífugos reactivos en  
55 espumas de poliuretano.

Por tanto, el objetivo de la presente invención era facilitar productos a base de poli(fosfatos de alquileo), que se caracterizaran por higroscopía reducida y tuvieran una buena procesabilidad en poliester-poliolés.

60 Este objetivo se consigue mediante mezclas, que además de una mezcla de oligómeros de poli(fosfatos de alquileo) contienen determinados ésteres de ácido fosfórico.

Por tanto, son objeto de la presente invención preparaciones de éster de ácido fosfórico, caracterizadas por que éstas contienen

65 i) del 30 al 70 % en peso de mezcla de oligómeros a), que contiene al menos tres poli(fosfatos de alquileo) que corresponden a la fórmula (I)



en la que

5 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> independientemente entre sí en cada caso representan un resto alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> de cadena lineal o ramificado o representan un resto alcoxiethyl C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> de cadena lineal o ramificado,  
 A representa un resto alquileo C<sub>4</sub> a C<sub>20</sub> de cadena lineal, ramificado y/o cíclico, o  
 A representa un resto de fórmula -CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-, un resto de fórmula -CH<sub>2</sub>-C≡C-CH<sub>2</sub>-, un resto de  
 10 fórmula -CHR<sup>5</sup>-CHR<sup>6</sup>-(O-CHR<sup>7</sup>-CHR<sup>8</sup>)<sub>a</sub>-, un resto de fórmula -CHR<sup>5</sup>-CHR<sup>6</sup>-S(O)<sub>b</sub>-CHR<sup>7</sup>-CHR<sup>8</sup>- o representa  
 un resto de fórmula -(CHR<sup>5</sup>-CHR<sup>6</sup>-O)<sub>c</sub>-R<sup>9</sup>-(O-CHR<sup>7</sup>-CHR<sup>8</sup>)<sub>d</sub>-,  
 en la que

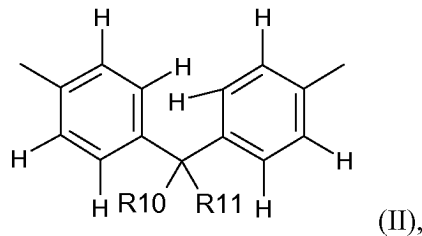
a representa un número entero de 1 a 5,

15 b representa un número entero de 0 a 2,

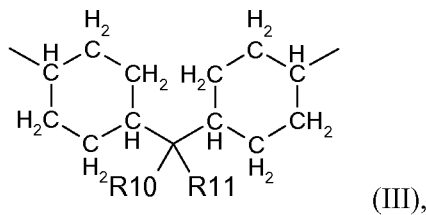
c y d independientemente entre sí representan un número entero de 1 a 5,

20 R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> independientemente entre sí representan H o metilo,

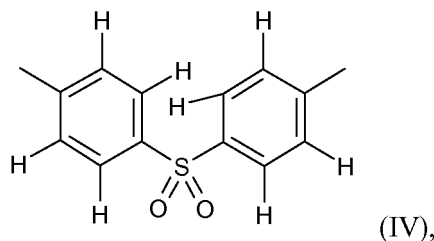
R<sup>9</sup> representa un resto de fórmula -CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-, un resto de fórmula -CH<sub>2</sub>-C≡C-CH<sub>2</sub>-, un resto 1,2-  
 fenileno, un resto 1,3-fenileno, un resto 1,4-fenileno, o representa un resto de fórmula (II)



25 un resto de fórmula (III)



30 un resto de fórmula (IV)



o un resto de fórmula -C(=O)-R<sup>12</sup>-C(=O)-,

en la que

$R^{10}$  y  $R^{11}$  independientemente entre sí en cada caso representan H o alquilo  $C_1$  a  $C_4$  o  $R^{10}$  y  $R^{11}$  juntos representan un anillo dado el caso sustituido con alquilo con 4 a 8 átomos de C,  
 $R^{12}$  representa un resto alquileo  $C_2$  a  $C_8$  de cadena lineal, ramificado y/o cíclico, un resto 1,2-fenileno, un resto 1,3-fenileno, o un resto 1,4-fenileno, y  
 $n$  representa un número entero de 0 a 100,

con la condición de que se distingan uno de otro los al menos tres poli(fosfatos de alquileo) de fórmula (I) al menos en el número  $n$  de las unidades de repetición, y el valor medio del número de unidades de repetición  $\bar{n}$  de los al menos tres poli(fosfatos de alquileo) de fórmula (I) sea superior a 1,10 e inferior a 2,00, en la que el valor medio del número de unidades de repetición  $\bar{n}$  se calcula a partir de la masa molar promediada en número  $M_n$  medida según la siguiente fórmula

$$\bar{n} = (M_n - M_E) / M_R$$

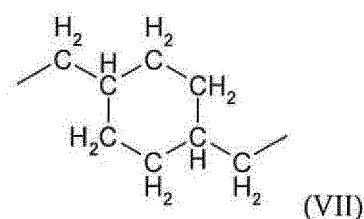
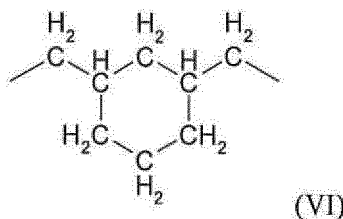
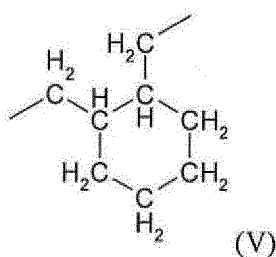
con

$\bar{n}$ : valor medio del número de unidades de repetición de los poli(fosfatos de alquileo) de fórmula (I) contenidos en la mezcla de oligómeros,  
 $M_n$ : masa molar promediada en número en g/mol determinada mediante cromatografía de permeación en gel,  
 $M_E$ : suma de las masas molares de los grupos terminales en g/mol y  
 $M_R$ : masa molar de la unidad de repetición en g/mol,  
 y

ii) del 30 al 70 % en peso al menos de un éster de ácido fosfórico b), cuya solubilidad en agua asciende a 25 °C a menos de 3,0 g/l.

Se prefieren poli(fosfatos de alquileo) de fórmula (I) en la que  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  son iguales y significan o bien etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo o n-butoxietilo. Preferentemente, A en la fórmula (I) es un resto alquileo  $C_4$  a  $C_6$  de cadena lineal.

Además se prefieren poli(fosfatos de alquileo) de fórmula (I) en la que A representa un resto de fórmula (II), en la que  $R^{10}$  y  $R^{11}$  son iguales y significan metilo, o representan un resto de fórmulas (V), (VI) o (VII),



Igualmente se prefieren poli(fosfatos de alquileo) de fórmula (I), en la que A representa un resto de fórmula  $-CHR^5-CHR^6-(O-CHR^7-CHR^8)_a-$ , en la que a es un número de 1 a 2 y  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  y  $R^8$  son iguales y significan H o representan un resto de fórmula  $-(CHR^5-CHR^6-O)_c-R^9-(O-CHR^7-CHR^8)_d-$ , en el que c y d independientemente entre sí representan un número entero de 1 a 2,  $R^9$  representa un resto de fórmula (II), en la que  $R^{10}$  y  $R^{11}$  son iguales y significan metilo.

Se prefieren preparaciones de éster de ácido fosfórico de acuerdo con la invención, que contienen una mezcla de oligómeros a), que contiene al menos tres poli(fosfatos de alquileo) de fórmula (I), en la que

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  independientemente entre sí en cada caso representan un resto alquilo  $C_1$  a  $C_4$  de cadena lineal o ramificado o representan un resto alcoxi etilo  $C_1$  o  $C_2$ ,

A representa un resto alquileo  $C_4$  a  $C_{10}$  de cadena lineal, ramificado y/o cíclico, o

A representa un resto de fórmula  $-CH_2-CH=CH-CH_2-$ , un resto de fórmula  $-CH_2-C\equiv C-CH_2-$ , un resto de fórmula  $-CHR^5-CHR^6-(O-CHR^7-CHR^8)_a-$ , un resto de fórmula  $-CHR^5-CHR^6-S(O)_b-CHR^7-CHR^8-$ , o representa un resto de fórmula  $-(CHR^5-CHR^6-O)_c-R^9-(O-CHR^7-CHR^8)_d-$ ,

en la que

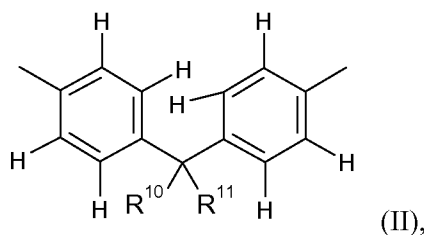
a representa un número entero de 1 a 5,

b representa un número entero de 0 a 2,

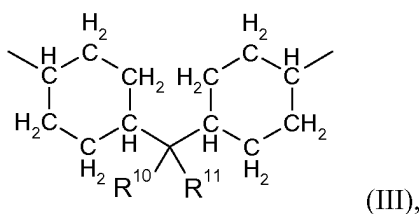
5 c y d independientemente entre sí representan un número entero de 1 a 5,

R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> independientemente entre sí representan H o metilo,

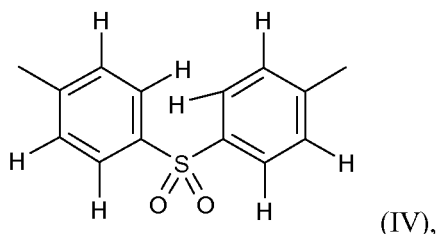
10 R<sup>9</sup> representa un resto de fórmula -CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-, un resto de fórmula -CH<sub>2</sub>-C≡C-CH<sub>2</sub>-, un resto 1,2-fenileno, un resto 1,3-fenileno, un resto 1,4-fenileno, o representa un resto de fórmula (II)



15 un resto de fórmula (III)



un resto de fórmula (IV)



20

o un resto de fórmula -C(=O)-R<sup>12</sup>-C(=O)-, en la que

25 R<sup>10</sup> y R<sup>11</sup> independientemente entre sí en cada caso representan H o alquilo C<sub>1</sub> o C<sub>2</sub>,

R<sup>12</sup> representa un resto alquileno C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub> de cadena lineal o ramificado, un resto 1,2-fenileno, un resto 1,3-fenileno, o un resto 1,4-fenileno, y n representa un número de 0 a 100.

30 Se prefieren muy especialmente preparaciones de éster de ácido fosfórico de acuerdo con la invención, que contienen una mezcla de oligómeros a), que contiene al menos tres poli(fosfatos de alquileno) de fórmula (I) en la que

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> independientemente entre sí en cada caso representan un resto alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> de cadena lineal o ramificado o representa un resto n-butoxietilo,

35 A representa un resto alquileno C<sub>4</sub> a C<sub>6</sub> de cadena lineal, o

A representa un resto de fórmula -CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-, un resto de fórmula -CH<sub>2</sub>-C≡C-CH<sub>2</sub>-, un resto de fórmula -CHR<sup>5</sup>-CHR<sup>6</sup>-(O-CHR<sup>7</sup>-CHR<sup>8</sup>)<sub>a</sub>-, un resto de fórmula -CHR<sup>5</sup>-CHR<sup>6</sup>-S(O)<sub>b</sub>-CHR<sup>7</sup>-CHR<sup>8</sup>-, o representa un resto de fórmula -(CHR<sup>5</sup>-CHR<sup>6</sup>-O)<sub>c</sub>-R<sup>9</sup>-(O-CHR<sup>7</sup>-CHR<sup>8</sup>)<sub>d</sub>-, en la que

40

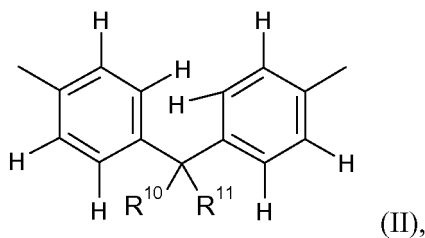
a representa un número entero de 1 a 5,

b representa un número entero de 0 a 2,

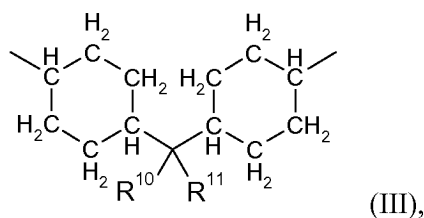
c y d independientemente entre sí representan un número entero de 1 a 5,

R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> independientemente entre sí representan H o metilo,

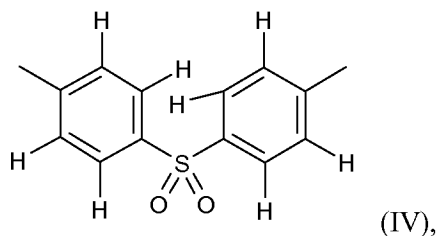
R<sup>9</sup> representa un resto de fórmula -CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-, un resto de fórmula -CH<sub>2</sub>-C≡C-CH<sub>2</sub>-, un resto 1,2-fenileno, un resto 1,3-fenileno, un resto 1,4-fenileno, o representa un resto de fórmula (II)



un resto de fórmula (III)



un resto de fórmula (IV)



o un resto de fórmula -C(=O)-R<sup>12</sup>-C(=O)-, en la que

R<sup>10</sup> y R<sup>11</sup> independientemente entre sí en cada caso representan H o alquilo C<sub>1</sub> o C<sub>2</sub>,

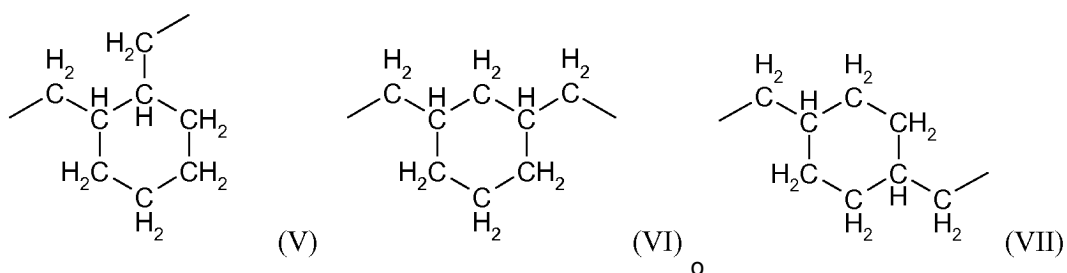
R<sup>12</sup> representa un resto alquileo C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub> de cadena lineal o ramificado, un resto 1,2-fenileno, un resto 1,3-fenileno, o un resto 1,4-fenileno, y n representa un número de 0 a 100.

En particular se prefieren preparaciones de éster de ácido fosfórico de acuerdo con la invención, que contienen una mezcla de oligómeros a), que contiene al menos tres poli(fosfatos de alquileo) de fórmula (I) en la que

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son iguales y representan etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, Iso-butilo o n-butoxietilo,

A representa un resto alquileo C<sub>4</sub> a C<sub>6</sub> de cadena lineal, o

A representa un resto de fórmulas



o

5 A representa un resto  $-\text{CHR}^5-\text{CHR}^6-(\text{O}-\text{CHR}^7-\text{CHR}^8)_a-$ , en el que a es un número entero de 1 a 2 y  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$  y  $\text{R}^8$  son iguales y representan H, o representan un resto  $-(\text{CHR}^5-\text{CHR}^6-\text{O})_c-\text{R}^9-(\text{O}-\text{CHR}^7-\text{CHR}^8)_d-$ , en el que c y d independientemente entre sí representan un número entero de 1 a 2,  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$  y  $\text{R}^8$  son iguales y representan H,  $\text{R}^9$  representa un resto de fórmula (II), en el que  $\text{R}^{10}$  y  $\text{R}^{11}$  son iguales y representan metilo,

y

10

n representa un número de 0 a 20.

15 Preferentemente, las mezclas de oligómeros a) contenidas en las preparaciones de éster de ácido fosfórico de acuerdo con la invención y los poli(fosfatos de alquileno) contenidos en éstas están libres de halógeno. El término "libre de halógeno" en el sentido de la presente invención significa que los poli(fosfatos de alquileno) de fórmula (I) no contienen los elementos flúor, cloro, bromo y/o yodo y que las mezclas de oligómeros a) contenidas en las preparaciones de éster de ácido fosfórico de acuerdo con la invención no contienen otras sustancias en una cantidad que origine un contenido de uno o varios de los elementos flúor, cloro, bromo y yodo superior a 5000 ppm con respecto a la mezcla de oligómeros a).

20

Las mezclas de oligómeros a) contenidas en las preparaciones de éster de ácido fosfórico de acuerdo con la invención contienen al menos tres, preferentemente más de tres poli(fosfatos de alquileno) distintos de fórmula general (I), que se diferencian uno de otro al menos en el número n de unidades de repetición y con ello en su masa molar. Para la descripción de tales mezclas de oligómeros usa el experto valores medios adecuados, tal como por ejemplo la masa molar promediada en número  $M_n$  y el valor medio del número de unidades de repetición n de las moléculas de fórmula (I) contenidas en la mezcla de oligómeros.

25

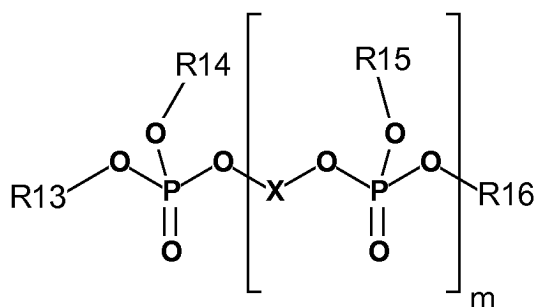
De acuerdo con la invención se determina la masa molar promediada en número  $M_n$  de los poli(fosfatos de alquileno) de fórmula (I) contenidos en la mezcla de oligómeros a) mediante cromatografía de permeación en gel con tetrahidrofurano como eluyente frente a patrón de poliestireno. Este procedimiento se conoce por el experto, por ejemplo por la norma DIN 55672-1:2007-08. A partir de  $M_n$  puede calcularse fácilmente, considerando la estequiometría de fórmula (I), el valor medio del número de unidades de repetición n de los poli(fosfatos de alquileno) contenidos en la mezcla de oligómeros a) (véase ejemplo de preparación).

30

35 En el caso de los ésteres de ácido fosfórico b) contenidos en las preparaciones de éster de ácido fosfórico de acuerdo con la invención se trata preferentemente de ésteres del ácido ortofosfórico con restos alquilo, alquileno, alcóxialquileno, arilalquilo, arilo, arileno o hetarilo sustituidos iguales o distintos. Puede tratarse también de mezclas de distintos ésteres, tal como han de encontrarse con frecuencia en productos técnicos de este tipo.

40

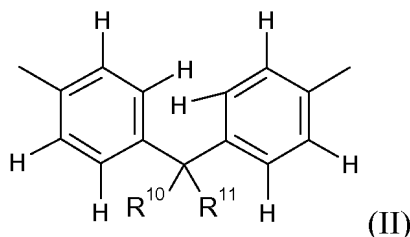
Preferentemente se trata en el caso de los ésteres de ácido fosfórico b) de compuestos de fórmula (VIII)



en la que

R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> y R<sup>16</sup> independientemente entre sí en cada caso representan alquilo C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> de cadena lineal o ramificado, alcoxilquilo C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, cloroalquilo C<sub>3</sub> a C<sub>12</sub>, dicloroalquilo C<sub>3</sub> a C<sub>12</sub> o representan arilo C<sub>6</sub> a C<sub>10</sub> dado el caso mono- o polisustituido con alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>,

5 X representa un resto alquilenos C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub>, un resto 1,2-fenileno, un resto 1,3-fenileno, un resto 1,4-fenileno o un resto de fórmula (II),



10 en la que

R<sup>10</sup> y R<sup>11</sup> tienen el significado indicado anteriormente,  
y

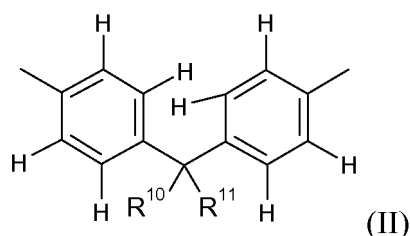
15 m representa 0 o 1.

De manera especialmente preferente se trata en el caso de los ésteres de ácido fosfórico b) de compuestos de fórmula (VIII)

20 en la que

R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> y R<sup>16</sup> independientemente entre sí representan fenilo dado el caso mono- o polisustituido con alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>,

25 X representa un resto alquilenos C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub>, un resto 1,2-fenileno, un resto 1,3-fenileno, un resto 1,4-fenileno o un resto de fórmula (II),



30 en la que R<sup>10</sup> y R<sup>11</sup> tienen el significado indicado anteriormente,

y m representa 0 o 1.

35 Ejemplos de los ésteres de ácido fosfórico b) preferentes son fosfato de trifenilo, fosfato de difenilcresilo, fosfato de tricresilo, fosfatos de arilo isopropilados o butilados, bisfenol-A-bis(fosfato de difenilo), resorcina-bis(fosfato de difenilo), hidroquinona-bis(fosfato de difenilo), neopentilglicol-bis(fosfato de difenilo), fosfato de triisobutilo, fosfato de tributoxietilo, fosfato de tris(cloro-isopropilo) y fosfato de tris(dicloropropilo) o sus mezclas.

40 Los ésteres de ácido fosfórico b) son productos que pueden obtenerse comercialmente o pueden prepararse de manera conocida. Como ésteres de ácido fosfórico b) pueden usarse también productos técnicos. A este respecto se prefiere usar tales productos técnicos que se designan como ésteres de ácido fosfórico "neutros", es decir su índice de acidez asciende a menos de 10 mg de KOH/g, preferentemente a menos de 5,0 mg de KOH/g y de manera especialmente preferente a menos de 2,0 mg de KOH/g.

45 Las mezclas de oligómeros a) pueden prepararse en principio mediante procedimientos conocidos por el experto para la preparación de fosfatos de alquilo. Por ejemplo pueden prepararse las mezclas de oligómeros a) mediante la reacción de diclorofosfatos de alquilo de fórmula MO-POCl<sub>2</sub>, en los que M representa un resto R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> o R<sup>4</sup> y R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> tienen los significados generales y preferentes indicados anteriormente, con compuestos de dihidroxi de fórmula HO-A-OH, en la que A tiene los significados generales y preferentes indicados anteriormente, y uno o varios

50



compuestos de monohidroxi M-OH, en la que M tiene los significados indicados anteriormente, o mediante reacción de compuestos de dihidroxi de fórmula HO-A-OH, en la que A tiene los significados generales y preferentes indicados anteriormente, con oxiclورو de fósforo  $\text{POCl}_3$  y uno o varios compuestos de monohidroxi M-OH, en los que M representa un resto  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  o  $\text{R}^4$ , y  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  y  $\text{R}^4$  tienen los significados generales y preferentes indicados anteriormente, o mediante reacción de uno o varios fosfatos de alquilo  $(\text{MO})_3\text{PO}$ , en los que M tiene el significado indicado anteriormente, con pentóxido de fósforo  $\text{P}_2\text{O}_5$  y un éter cíclico.

De acuerdo con la invención se prefiere la preparación mediante reacción de compuestos de dihidroxi HO-A-OH, en la que A tiene los significados generales y preferentes indicados anteriormente, con oxiclورو de fósforo  $\text{POCl}_3$  y al menos un compuesto de monohidroxi M-OH, en los que M representa un resto  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  o  $\text{R}^4$ , y  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  y  $\text{R}^4$  tienen los significados generales y preferentes indicados anteriormente.

Otro objetivo de la presente invención es un procedimiento para la producción de las preparaciones de éster de ácido fosfórico de acuerdo con la invención, caracterizado por que se mezcla entre sí una mezcla de oligómeros a) en su significado general o preferente indicado anteriormente y al menos un éster de ácido fosfórico b) en su significado general o preferente indicado anteriormente.

Preferentemente contiene la preparación de éster de ácido fosfórico de acuerdo con la invención del 40 al 60 % en peso de mezcla de oligómeros a) y del 40 al 60 % en peso de al menos un éster de ácido fosfórico b), con respecto a toda la preparación.

Preferentemente, en el caso de las preparaciones de éster de ácido fosfórico de acuerdo con la invención se trata de sustancias líquidas a aproximadamente 23 °C.

Preferentemente presentan las preparaciones de éster de ácido fosfórico de acuerdo con la invención a 23 °C una viscosidad entre 20 y 5000 mPas. De manera especialmente preferente asciende la viscosidad a 23 °C a entre 20 y 1000 mPas.

Preferentemente, las preparaciones de éster de ácido fosfórico de acuerdo con la invención además de los componentes a) y b) pueden contener dependiendo del campo de aplicación uno o varios coadyuvantes, por ejemplo del grupo de los disolventes, antioxidantes, estabilizadores y colorantes. Como tales coadyuvantes se tienen en cuenta por ejemplo:

- disolventes, tal como por ejemplo ésteres alquílicos de ácidos di- o tricarbóxicos alifáticos o aromáticos,
- antioxidantes y estabilizadores, tal como por ejemplo trialkilfenoles estéricamente impedidos, ésteres alquílicos del ácido 3-(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxifenil)-propiónico, benzofuran-2-onas, aminas aromáticas secundarias, fosfitos, fenotiazinas o tocoferoles, y
- colorantes, tal como por ejemplo sustancias colorantes orgánicas solubles, pigmentos de óxido de hierro u hollines.

Las preparaciones de éster de ácido fosfórico de acuerdo con la invención son adecuadas para su uso como agente ignífugo y para la producción de preparaciones de agente ignífugo. Otro objetivo de la presente invención es el uso de las preparaciones de éster de ácido fosfórico de acuerdo con la invención como agente ignífugo.

Las preparaciones de éster de ácido fosfórico pueden usarse como agente ignífugo en todas las aplicaciones conocidas por el experto para agentes ignífugos. Preferentemente se usa la preparación de éster de ácido fosfórico de acuerdo con la invención como agente ignífugo para

- polímeros sintéticos, tal como poliolefinas, poli(cloruro de vinilo), policarbonatos, (co-)polímeros a base de estireno, poliamidas, poliésteres, poliuretanos y duroplásticos tal como resinas epoxídicas, resinas de poliéster insaturadas y resinas de fenol-formaldehído,
- materiales de origen vegetal, tal como madera, materiales compuestos de madera-plástico, papel y cartón, y
- materiales de origen animal, tal como cuero, .

De manera especialmente preferente se usan las preparaciones de éster de ácido fosfórico de acuerdo con la invención como agente ignífugo para poliuretanos. De manera muy especialmente preferente se usan las preparaciones de éster de ácido fosfórico como agente ignífugo para espumas de poliuretano.

En el caso de las espumas de poliuretano se trata de espumas blandas de poliuretano o de espumas duras de poliuretano. Preferentemente se usan las preparaciones de éster de ácido fosfórico como agente ignífugo para espumas blandas de poliuretano, que se preparan a partir de polieter-poliol, es decir espumas blandas de polieter-poliuretano. En una forma de realización alternativa, igualmente preferente de la invención se usan las

preparaciones de éster de ácido fosfórico como agente ignífugo para espumas blandas de poliuretano, que se preparan a partir de poliéster-poliol, es decir espumas blandas de poliéster-poliuretano.

5 Además son objeto de la presente invención también poliuretanos, que contienen al menos una preparación de éster de ácido fosfórico de acuerdo con la invención. Mediante elección adecuada de la cantidad de preparaciones de éster de ácido fosfórico contenidas pueden prepararse estos poliuretanos de manera ignífuga.

10 Los poliuretanos ignífugos de acuerdo con la invención pueden prepararse, haciéndose reaccionar poliisocianatos orgánicos con compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianatos con agentes expansores habituales, estabilizadores, activadores y/u otros coadyuvantes y aditivos habituales en presencia de al menos una preparación de éster de ácido fosfórico de acuerdo con la invención.

15 Las preparaciones de éster de ácido fosfórico de acuerdo con la invención se usan en una cantidad de 0,5 a 30 partes en peso, preferentemente de 3 a 25 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de componente poliol.

20 En el caso de los poliuretanos se trata de polímeros a base de isocianato, que presentan predominantemente grupos uretano y/o isocianurato y/o alofanato y/o uretdiona y/o urea y/o carbodiimida. La preparación de polímeros a base de isocianato se conoce en sí y se describe por ejemplo en el documento DE-OS 16 94 142, DE-OS 16 94 215 y DE-OS 17 20 768 así como en *Kunststoff-Handbuch* tomo VII, *Polyurethane*, editado por G. Oertel, Carl-Hanser-Verlag München, Viena 1993.

25 En el caso de los poliuretanos ignífugos de acuerdo con la invención se trata de poliuretanos duroplásticos, Espumas de poliuretano, elastómeros de poliuretano, poliuretanos termoplásticos, revestimientos y lacas de poliuretano, adhesivos y aglutinantes de poliuretano o fibras de poliuretano.

En una forma de realización preferente de la invención se trata en el caso de los poliuretanos ignífugos de acuerdo con la invención de espumas de poliuretano ignífugas.

30 Las espumas de poliuretano se diferencian de manera aproximada en espumas blandas y duras. Si bien pueden presentar las espumas blandas y duras básicamente de manera aproximada la misma densidad espacial y composición, sin embargo las espumas blandas de poliuretano están reticuladas solo de manera baja y presentan con carga de presión solo una baja resistencia a la deformación. A diferencia de esto, la estructura de las espumas duras de poliuretano está constituida por unidades altamente reticuladas y la espuma dura de poliuretano muestra con carga de presión una resistencia de deformación muy alta. La espuma dura de poliuretano típica es de célula cerrada y presenta solo una baja conductividad térmica. De manera primaria, en la preparación de poliuretanos que discurre a través de la reacción de poliols con isocianatos, se ve influida la estructura de espuma posterior y sus propiedades por la estructura y masa molar del poliol así como por la reactividad y número (funcionalidad) de los grupos hidroxilo contenidos en el poliol. Otras particularidades con respecto a espumas duras y blandas, las sustancias de partida que pueden usarse para su preparación así como con respecto a procedimientos para su preparación se encuentran en Norbert Adam, Geza Avar, Herbert Blankenheim, Wolfgang Friederichs, Manfred Giersig, Eckehard Weigand, Michael Halfmann, Friedrich-Wilhelm Wittbecker, Donald-Richard Larimer, Udo Maier, Sven Meyer-Ahrens, Karl-Ludwig Noble y Hans-Georg Wussow: "Polyurethanes", *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Release 2005, Electronic Release, 7ª ed., cap. 7 ("Foams")*, Wiley-VCH, Weinheim 2005.

45 Preferentemente, las espumas de poliuretano de acuerdo con la invención presentan pesos volumétricos de 10 - 150 kg/m<sup>3</sup>. De manera especialmente preferente, éstas presentan pesos volumétricos de 20 - 50 kg/m<sup>3</sup>.

Para la preparación de las espumas a base de isocianato se usan los siguientes componentes de partida:

50 1) poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y heterocíclicos (por ejemplo W. Siefken en *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 562, pág. 75-136), por ejemplo aquéllos de fórmula Q(NCO)<sub>n</sub>, en la que significan n = 2 a 4, preferentemente de 2 a 3, y Q un resto de hidrocarburo alifático con 2 a 18, preferentemente de 6 a 10 átomos de C, un resto de hidrocarburo cicloalifático con 4 a 15, preferentemente de 5 a 10 átomos de C, un resto de hidrocarburo aromático con 6 a 15, Preferentemente de 6 a 13 átomos de C o un resto de hidrocarburo aralifático con 8 a 15, preferentemente de 8 a 13 átomos de C. Se prefieren especialmente por regla general los poliisocianatos fácilmente accesibles de manera técnica, que se derivan de 2,4- y/o 2,6-toluidiisocianato o bien de 4,4'- y/o 2,4'-difenilmetanodiisocianato.

60 2) Compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianatos con un peso molecular de 400 a 8.000 g/mol ("componente poliol"). Por esto se entiende además compuestos que presentan además de grupos amino, grupos tiol o grupos carboxilo, preferentemente compuestos que presentan grupos hidroxilo, en particular compuestos que presentan de 2 a 8 grupos hidroxilo. Si la espuma de poliuretano debe ser una espuma blanda, entonces se usan preferentemente poliols con masas molares de 2.000 a 8.000 g/mol y de 2 a 6 grupos hidroxilo por molécula. Si por el contrario debe prepararse una espuma dura, entonces se usan preferentemente poliols altamente ramificados con masas molares de 400 a 1.000 g/mol y de 2 a 8 grupos hidroxilo por molécula. En el caso de los poliols se trata de poliésteres y poliésteres así como policarbonatos y

poliesteramidas, tal como se conocen en sí para la preparación de poliuretanos homogéneos y de poliuretanos celulares y tal como se describen por ejemplo en el documento DEOS 28 32 253. Los poliéteres y poliésteres que presentan al menos dos grupos hidroxilo se prefieren de acuerdo con la invención.

- 5 Las espumas de poliuretano de acuerdo con la invención pueden prepararse, por tanto, mediante elección de sustancias de partida correspondiente, que ha de extraerse fácilmente del estado de la técnica como espumas duras o blandas.

10 Dado el caso, otros componentes de partida son compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianatos y un peso molecular de 32 a 399 g/mol. También en este caso se entiende por esto compuestos que presentan grupos hidroxilo y/o grupos amino y/o grupos tiol y/o grupos carboxilo, preferentemente compuestos que presentan grupos hidroxilo y/o grupos amino, que sirven como agentes alargadores de cadena o agentes de reticulación. Estos compuestos presentan por regla general de 2 a 8, preferentemente de 2 a 4 átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianatos. Ejemplos de esto se describen igualmente en el documento DE-OS 28 32 253.

15 3) Agua y/o sustancias orgánicas volátiles como agentes expansores, por ejemplo n-pentano, i-pentano, ciclopentano, acetona, alcanos que contienen halógeno, tal como triclorometano, cloruro de metileno o clorofluoroalcanos, CO<sub>2</sub> y otros.

20 4) Dado el caso se usan conjuntamente coadyuvantes y aditivos, tal como catalizadores del tipo en sí conocido, aditivos tensioactivos, tal como emulsionantes y estabilizadores de espuma, agentes retardadores de reacción, por ejemplo sustancias que reaccionan de manera ácida tal como ácido clorhídrico o haluros de ácido orgánicos, además agentes reguladores de célula del tipo en sí conocido, tal como parafinas o alcoholes grasos y dimetilpolisiloxanos así como pigmentos o colorantes y otros agentes ignífugos, además estabilizadores frente a influencias de envejecimiento y del tiempo, inhibidores de la decoloración del núcleo, plastificantes y sustancias de acción fungistática y bacteriostática así como cargas, tal como sulfato de bario, tierra de diatomeas, hollín o creta lavada (DE-OS 27 32 292). Como inhibidores de la decoloración del núcleo pueden estar contenidos en particular trialkilfenoles estéricamente impedidos, ésteres alquílicos del ácido 3-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)-propiónico, benzofuran-2-onas, aminas aromáticas secundarias, fosfitos, fenotiazinas o tocoferoles.

30 Como otros agentes ignífugos, además de las preparaciones de éster de ácido fosfórico de acuerdo con la invención pueden estar contenidos en los poliuretanos de acuerdo con la invención aún los siguientes compuestos:

35 - compuestos de fósforo orgánicos, tal como por ejemplo fosfato de trietilo, fosfato de trifenilo, fosfato de difenilcresilo, fosfato de tricresilo, fosfatos de arilo isopropilados o butilados, bisfosfatos aromáticos, neopentilglicol-bis(fosfato de difenilo), Ésteres de ácido fosfórico que contienen cloro, tal como por ejemplo fosfato de tris(cloroisopropilo) o fosfato de tris(dicloropropilo), metanofosfonato de dimetilo, etanofosfonato de dietilo, propanofosfonato de dimetilo, derivados y sales de ácido dietilfosfínico, otros fosfatos o fosfonatos oligoméricos, compuestos de fósforo que contienen grupos hidroxilo, derivados de 2-óxido de 5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinano, 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno (DOPO) y sus derivados,

40 - compuestos de fósforo inorgánicos, tal como por ejemplo fosfato de amonio, polifosfato de amonio, fosfato de melamina, polifosfato de melamina,

45 - compuestos de nitrógeno, tal como por ejemplo melamina, cianurato de melamina,  
 - compuestos de bromo, tal como por ejemplo ésteres alquílicos de un ácido tetrabromobenzoico, dioles que contienen bromo preparados a partir de anhídrido de ácido tetrabromoftálico, polioles que contienen bromo, difeniléteres que contienen bromo,

50 - agentes ignífugos inorgánicos, tal como por ejemplo hidróxido de aluminio, boehmita, hidróxido de magnesio, grafito expandible o minerales de arcilla.

55 Otros ejemplos de aditivos tensioactivos y estabilizadores de espuma así como agentes reguladores de célula, agentes retardadores de reacción, estabilizadores, sustancias que inhiben la llama, plastificantes, colorantes y cargas así como sustancias de acción fungistática y bacteriostática que dado el caso van a usarse de manera conjunta de acuerdo con la invención así como particularidades sobre el modo de uso y modo de acción de estos aditivos se han descrito en Kunststoff-Handbuch, tomo VII, Carl-Hanser-Verlag, Múnich, 1993, en las páginas 104 a 123.

60 Otro objetivo de la presente invención es un procedimiento para la preparación de poliuretanos mediante reacción de poliisocianatos orgánicos con compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianatos y agentes expansores habituales, estabilizadores, catalizadores, activadores y/u otros coadyuvantes y aditivos habituales a de 20 a 80 °C, en el que se usa en una cantidad de 0,5 a 30 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de componente poli-ol, al menos una preparación de éster de ácido fosfórico de acuerdo con la invención. Preferentemente se usan las preparaciones de éster de ácido fosfórico en una cantidad de 3 a 25 partes en peso

con respecto a 100 partes en peso de componente polioli.

Para la realización del procedimiento para la preparación de poliuretanos de acuerdo con la invención se llevan a reacción los componentes de reacción descritos anteriormente según el procedimiento de una etapa en sí conocido, el procedimiento de prepolímero o el procedimiento de semiprepolímero, valiéndose con frecuencia de dispositivos mecánicos, por ejemplo aquéllos que se describen en el documento US 2.764.565. Las particularidades sobre dispositivos de procesamiento, que se tienen en cuenta también de acuerdo con la invención, se describen en Kunststoff-Handbuch tomo VII, Polyurethane, editado por G. Oertel, Carl-Hanser-Verlag, Múnich, Viena 1993, en las páginas 139 a 192.

Según el procedimiento de acuerdo con la invención pueden prepararse también espumas que curan con frío (documentos GB-PS 11 62 517, DE-OS 21 53 086). Lógicamente pueden prepararse sin embargo también espumas mediante formación de espuma en bloque o según el procedimiento de doble cinta transportadora en sí conocido. Las espumas de poliisocianurato se preparan según los procedimientos y condiciones conocidos para ello.

El procedimiento de acuerdo con la invención permite la preparación de espumas de poliuretano como espumas duras o blandas en modo de preparación continuo o discontinuo o como artículos moldeados espumados. Se prefiere el procedimiento de acuerdo con la invención en la preparación de espumas blandas, que se preparan mediante un procedimiento de formación de espuma en bloque.

Los poliuretanos que pueden obtenerse según la invención se usan preferentemente en rellenos para muebles, capas textiles, colchones, asientos de vehículo, reposabrazos, elementos de construcción, revestimientos de asientos y armaduras, revestimiento de cables, obturaciones, revestimientos, lacas, adhesivos, agentes adherentes y fibras.

Es objetivo de la presente invención el uso de las preparaciones de éster de ácido fosfórico de acuerdo con la invención como líquidos hidráulicos o para la preparación de líquidos hidráulicos. Preferentemente se usan las preparaciones de éster de ácido fosfórico en líquidos hidráulicos ignífugos.

Las preparaciones de éster de ácido fosfórico de acuerdo con la invención pueden prepararse a partir de componentes conocidos según procedimientos conocidos. Las preparaciones de éster de ácido fosfórico líquidas pueden dosificarse bien y por tanto pueden procesarse muy fácilmente. El riesgo de una contaminación indeseada con agua se ha reducido mediante la higroscopía reducida.

Por medio de los siguientes ejemplos se explica en más detalle la invención, sin que con ello deba efectuarse una limitación de la invención.

## Ejemplos

### Ejemplo de preparación

**Mezcla de oligómeros a) de poli(fosfatos de alquilenos) de fórmula (I) con  $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = \text{etilo}$  y  $A = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$**

Un reactor con agitador, embudo de adición, refrigerador de reflujo y dispositivo de vacío se llenó con 306,7 partes en peso de oxiclورو de fósforo. El oxiclورو de fósforo se calentó hasta 10 - 20 °C. Con un vacío de 500 - 700 mbar se añadieron gota a gota 118,7 partes en peso de dietilenglicol. Tras finalizar la adición gota a gota se redujo la presión adicionalmente hasta finalmente 5 - 15 mbar y se elevó la temperatura hasta 20 - 30 °C. Quedó un residuo líquido, casi incoloro.

En otro reactor con agitador, embudo de adición y refrigerador de reflujo se dispusieron a 20 - 30 °C 618,2 partes en peso de etanol y se mezcló con el residuo obtenido anteriormente. La mezcla se agitó posteriormente a 20 - 30 °C hasta el cese de la reacción, y entonces se neutralizó mediante adición de solución de hidróxido de sodio concentrada. A continuación se añadió tanto diclorometano y agua que se produjeron dos fases líquidas transparentes. Éstas se separaron y la fase orgánica se liberó mediante destilación del diclorometano, etanol en exceso y agua. Como residuo quedó la mezcla de oligómeros de acuerdo con la invención en forma de un líquido incoloro. La viscosidad del producto preparado se determinó con un viscosímetro de caída de bola habitual en el comercio a 23 °C y ascendía a 58 [mPas].

**Determinación del valor medio del número de unidades de repetición  $n$  de las moléculas contenidas en la mezcla de oligómeros a) de acuerdo con las instrucciones de preparación anteriores, que corresponden a la fórmula (I)**

El producto preparado según las instrucciones anteriores resultó según el análisis mediante cromatografía de permeación en gel (CPG) la mezcla de oligómeros. La masa molar promediada en número  $M_n$  de la mezcla de oligómeros se determinó mediante CPG con tetrahidrofurano como eluyente frente a patrón de poliestireno de

acuerdo con el procedimiento de la norma DIN 55672-1:2007-08. El valor medio del número de unidades de repetición  $\bar{n}$  de los poli(fosfatos de alquileo) contenidos en la mezcla de oligómeros, que corresponden a la fórmula (I) se calculó a partir de la masa molar promediada en número  $M_n$  medida según la siguiente fórmula:

$$\bar{n} = (M_n - M_E) / M_R$$

con

$\bar{n}$ : valor medio del número de unidades de repetición de los poli(fosfatos de alquilo) de fórmula (I) contenidos en la mezcla de oligómeros,

$M_n$ : masa molar promediada en número en g/mol determinada mediante cromatografía de permeación en gel,

$M_E$ : suma de las masas molares de los grupos terminales en g/mol y

$M_R$ : masa molar de la unidad de repetición en g/mol.

Para las mezclas de oligómeros preparadas a partir de poli(fosfatos de alquileo) de fórmula (I) con  $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 =$  etilo y  $A = -CH_2CH_2OCH_2CH_2-$  se aplica  $M_E = 182,16$  g/mol y  $M_R = 194,14$  g/mol. Para  $M_n$  se obtuvo un valor de 462 y con ello  $\bar{n} = 1,44$ .

#### **Determinación de la absorción de agua**

Para los ensayos se usó la mezcla de oligómeros a) preparada según las instrucciones anteriores. La absorción de agua se determinó en la mezcla de oligómeros a) pura (ensayo de comparación M-V 1) así como en mezclas del 50 % en peso de mezcla de oligómeros a) y el 50 % en peso de éster de ácido fosfórico b) de acuerdo con la tabla 1. Todos los ésteres de ácido fosfórico expuestos en la tabla 1 eran productos que pueden obtenerse comercialmente y tenían un índice de acidez de < 0,1 mg de KOH/g. Para la determinación de la absorción de agua se introdujeron en cada caso 100 ml de la mezcla que va a medirse en un vaso de precipitados de 250 ml (altura 12 cm, diámetro 6 cm) y se almacenaron en una cámara climatizada de manera abierta a 23 °C y un 50 % de humedad relativa del aire durante 7 días. El contenido de agua de las mezclas se determinó por medio de titulación de Karl-Fischer según la norma DIN 51777. Antes de la determinación de agua se homogeneizaron las muestras en cada caso mediante agitación.

**Tabla 1: Ésteres de ácido fosfórico b) usados y su solubilidad en agua**

Denominación	Nombre químico	Solubilidad en agua a 25 °C [g/l]
TEP	Fosfato de trietilo	Miscible
TiBP	Fosfato de tri-iso-butilo	0,27
TDCP	Fosfato de tris(2,3-dicloroisopropilo)	0,10
DPK	Fosfato de difenilcresilo	0,0026
RDP	Resorcina-bis(fosfato de difenilo)	0,0011
TCPP	Fosfato de tris (2-cloroisopropilo)	1,08
TBPP	Fosfato de trifenilo terc-butilado	0,0027
TBEP	Fosfato de tris-(2-butoxietilo)	0,70
IPP	Fosfato de trifenilo isopropilado	0,00033

**Tabla 2: Absorción de agua tras almacenamiento durante 7 días de mezclas de éster de ácido fosfórico de acuerdo con la invención del 50 % en peso de mezcla de oligómeros a) y el 50 % en peso de ésteres de ácido fosfórico b) (ejemplos M-B1 a M-B8) y ejemplos de comparación no de acuerdo con la invención M-V1 a M-V2**

Mezcla	Éster de ácido fosfórico neutro	Absorción de agua tras almacenamiento de 7 días [% en peso]
M-V1	-	2,30
M-V2	TEP	3,09
M-B1	TiBP	1,91
M-B2	DPK	0,91
M-B3	IPP	0,70
M-B4	TBPP	0,87
M-B5	RDP	0,90
M-B6	TCPP	1,24
M-B7	TDCP	0,87
M-B8	TBEP	2,05

**Evaluación de los resultados con respecto a la absorción de agua**

Según los resultados enumerados en la tabla 2, la mezcla de oligómeros a) sola (ejemplo de comparación M-V1) en las condiciones de ensayo muestra una absorción de agua considerable. Sin medidas preventivas costosas absorbe el producto pronto una cantidad de agua que puede ser perturbadora en aplicaciones técnicas.

- 5 Las preparaciones de éster de ácido fosfórico de acuerdo con la invención M-B1 a M-B8 muestran una absorción de agua claramente más baja que la mezcla de oligómeros a) sola. Con ello se caracterizan éstas por una higroscopía reducida, lo que representa una ventaja en aplicaciones técnicas sensibles al agua.
- 10 La mezcla no de acuerdo con la invención M-V2 compuesta de la mezcla de oligómeros a) y el éster de ácido fosfórico fosfato de trietilo con una solubilidad en agua a 25 °C de más de 3,0 g/l absorbe por el contrario claramente más agua que la mezcla de oligómeros a) sola y por tanto es claramente menos adecuada para aplicaciones técnicas sensibles al agua.

**15 Preparación de espumas blandas de poliuretano**

**Tabla 3: Materias primas usadas para la preparación de espumas blandas de polieter-poliuretano**

Componente	Función	Descripción
A	Poliol	Arcol® 1105 (Bayer MaterialScience), Polieterpoliol con OHZ de 56 mg de KOH/g
B	Agente expansor	Agua
C	Catalizador	Addocat 108® (Rhein Chemie), Solución al 70 % de bis(2-dimetilaminoetil)éter en dipropilenglicol
D	Catalizador	Addocat® SO (Rhein Chemie), 2-Etilhexanoato de estaño II
E	Estabilizador	Tegostab® B 8232 (Degussa), Estabilizador de silicona
M	Agente ignífugo	Preparaciones de éster de ácido fosfórico de la tabla 2
G	Diisocianato	Desmodur® T 80 (Bayer MaterialScience), Toluilendiisocianato, Mezcla de isómeros

**Preparación de espumas blandas de polieter-poliuretano**

- 20 Las materias primas para la preparación de espumas blandas de polieter-poliuretano están indicadas en la tabla 3. Los componentes indicados en la tabla 4 según el tipo y la cantidad con excepción del diisocianato (componente G) se agitaron para dar una mezcla homogénea. Entonces se añadió el diisocianato y se agitó brevemente de manera intensa. Tras un tiempo de inicio de 15 - 20 s y un tiempo de expansión de 170 - 200 se obtuvo una espuma blanda
- 25 de polieter-poliuretano con un peso volumétrico de 33 kg/m<sup>3</sup>. En todos los ensayos se obtuvieron espumas de poro fino de manera uniforme.

**Determinación de la capacidad ignífuga**

- 30 Las espumas blandas de poliuretano (poliéter y poliéster) se sometieron a ensayo según las especificaciones de Federal Motor Vehicle Safety Standard FMVSS-302 y se asignaron a las clases frente a incendios SE (autoextinguible), SE/NBR (autoextinguible/ninguna tasa de combustión), SE/BR (autoextinguible/con tasa de combustión), BR (tasa de combustión) y RB (de combustión rápida). Los ensayos de incendio se realizaron para cada ejemplo cinco veces. El peor resultado de cada serie de cinco se reprodujo en la tabla 4.

**35 Tabla 4: Composición (partes en peso) y resultados de prueba de los ejemplos de acuerdo con la invención B1 a B2 y de los ejemplos de comparación no de acuerdo con la invención V0 a V1 con respecto a espumas blandas de polieter-poliuretano**

Ejemplo	V0	V1	B1	B2
A	100	100	100	100
B	3,0	3,0	3,0	3,0
C	0,08	0,08	0,08	0,08
D	0,16	0,16	0,16	0,16
E	0,80	0,80	0,80	0,80
M-V1		6		
M-B4			6	
M-B5				6
G	40,9	40,9	40,9	40,9
Clase MVSS	RB	SE	SE	SE

40

**Evaluación de los resultados con respecto a las espumas blandas de polieter-poliuretano**

En ausencia de un agente ignífugo (ejemplo de comparación V0) se quema rápidamente la espuma blanda de poliuretano (clase de inflamación MVSS RB). Las espumas con una mezcla de oligómeros a) sola (ejemplo de comparación V1) tal como también con las preparaciones de éster de ácido fosfórico de acuerdo con la invención (ejemplos B1 y B2) consiguen la mejor clase de inflamación MVSS SE (autoextinguible), cuando se usan seis partes de agente ignífugo.

Los ejemplos B1 y B2 muestran que las preparaciones de éster de ácido fosfórico de acuerdo con la invención con higroscopía reducida presentan la misma acción de inhibición de la llama que las mezclas de oligómeros a) higroscópicas conocidas solas.

**Preparación de espumas blandas de poliester-poliuretano**

Las materias primas para la preparación de espumas blandas de poliester-poliuretano están indicadas en la tabla 5. Los componentes indicados en la tabla 6 según el tipo y la cantidad con excepción de los dos diisocianatos (componente G y H) se agitaron para dar una mezcla homogénea. Entonces se añadieron los dos diisocianatos mezclados previamente y se agitaron brevemente de manera intensa. Tras un tiempo de inicio de 10 - 15 s y un tiempo de expansión de 70 - 80 se obtuvo una espuma blanda de poliester-poliuretano con un peso volumétrico de 29 kg/m<sup>3</sup>. La estructura de espuma de las espumas blandas de poliester-poliuretano dependía de los agentes ignífugos usados. Ésta está protocolizada en la tabla 6 como "de poro fino de manera uniforme" ("gf") o "de poro grueso de manera no uniforme" ("ug").

**Tabla 5: Materias primas usadas para la preparación de espumas blandas de poliester-poliuretano (ejemplos B6 y B7 y ejemplos de comparación no de acuerdo con la invención V2 a V4)**

Componente	Función	Descripción
A	Poliol	Desmophen® 2200 B (Bayer MaterialScience), Poliesterpoliol con OHZ de 60 mg de KOH/g
B	Agente expansor	Agua
C	Catalizador	Niax® A-30 (Momentive), Amina
D	Catalizador	Addocat® 117 (Rhein Chemie), Amina terciaria
E	Estabilizador	Tegostab® B 8324 (Degussa), Estabilizador de silicona
M-B4 y M-B5	Agente ignífugo	Preparaciones de éster de ácido fosfórico de la tabla 2
M-V3	Agente ignífugo	Mezcla del 50 % en peso de Fyrol® PNX de ICL-IP (éster de fosfato oligomérico de fórmula EtO-[P(=O)OEt-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> -P(=O)(OEt) <sub>2</sub> , n.º de reg. CAS 184538-58-7, M <sub>n</sub> = 640 g/mol a partir de CPG (véase anteriormente), valor medio del número de unidades de repetición $\bar{n}$ = 3,01; viscosidad 1241 mPas a 23 °C) con 50 % en peso de RDP
G	Diisocianato	Desmodur® T 80 (Bayer MaterialScience), Tolulendiisocianato, Mezcla de isómeros
H	Diisocianato	Desmodur® T 65 (Bayer MaterialScience), Tolulendiisocianato, Mezcla de isómeros

**Tabla 6: Composición (partes en peso) y resultados de prueba de los ejemplos de acuerdo con la invención B3 a B4 y de los ejemplos de comparación no de acuerdo con la invención V2 a V4 con respecto a espumas blandas de poliester-poliuretano**

Ejemplo	V2	V3	V4	B3	B4
A	100	100	100	100	100
B	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
C	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
D	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
E	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
M-V1		6			
M-V3			6		
M-B4				6	
M-B5					6
G	24,1	24,1	24,1	24,1	24,1
H	24,1	24,1	24,1	24,1	24,1
Estructura de espuma	gf	gf	ug	gf	gf
Clase MVSS	RB	SE	-	SE	SE

**Evaluación de los resultados con respecto a las espumas blandas de poliester-poliuretano**

En ausencia de un agente ignífugo (ejemplo de comparación V2) se caracteriza la espuma blanda de poliester-

5 poliuretano por una estructura de espuma de poro fino de manera uniforme, sin embargo se quema rápidamente (clase de inflamación MVSS RB). La adición de 6 partes de una mezcla de oligómeros a) de acuerdo con las instrucciones de preparación indicadas anteriormente sola (ejemplo de comparación V3) no modifica la estructura de espuma y permite la obtención de la mejor clase de inflamación MVSS SE (autoextinguible). Sin embargo es desventajosa la alta higroscopía de la mezcla de oligómeros a) pura M-V1.

10 Una mezcla descrita en el documento WO 2001/018088 A1 de una mezcla de oligómeros de poli(fosfato de alquileo) de fórmula  $\text{EtO-[P(=O)OEt-CH}_2\text{CH}_2\text{-]}_n\text{-P(=O)(OEt)}_2$  (M-V3; n.º de reg. CAS 184538-58-7, Valor medio del número de unidades de repetición  $\bar{n} = 3,01$ ) y RDP en la relación en masa de 1 : 1 no puede procesarse con éxito para dar una espuma blanda de poliéster-poliuretano (ejemplo de comparación V4). La espuma es de poro grueso de manera no uniforme y con ello no es útil. Esto muestra que la mezcla M-V3 del estado de la técnica no es compatible con poliéster-poliol.

15 A diferencia de esto, las preparaciones de éster de ácido fosfórico de acuerdo con la invención (ejemplos B3 y B4) permiten la preparación de espumas con la estructura de espuma de poro fino de manera uniforme, deseada. El ejemplo B4 usa la preparación de éster de ácido fosfórico de acuerdo con la invención M-B5, que contiene como también M-V3 como éster de ácido fosfórico b) el 50 % en peso de RDP, y por tanto es directamente comparable con el ejemplo de comparación V4. Las espumas de los ejemplos B3 y B4 consiguen con 6 partes de agente ignífugo la mejor clase de inflamación MVSS SE (autoextinguible).

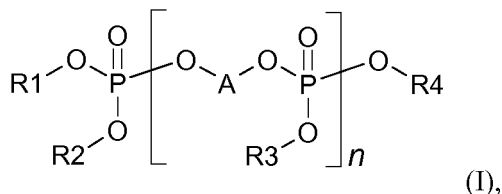
20 Los ejemplos B3 y B4 muestran que las preparaciones de éster de ácido fosfórico de acuerdo con la invención con higroscopía reducida pueden procesarse bien con poliéster-poliol y presentan la misma acción de inhibición de la llama que las mezclas de oligómeros a) higroscópicas conocidas solas.



REIVINDICACIONES

1. Preparación de éster de ácido fosfórico, **caracterizada por que** contiene

5 i) del 30 al 70 % en peso de mezcla de oligómeros a), que contiene al menos tres poli(fosfatos de alquileo) que corresponden a la fórmula (I)



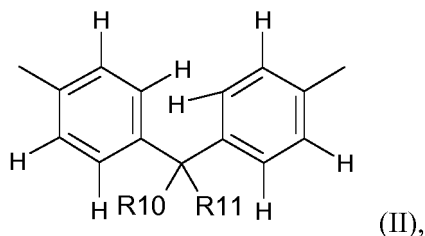
10 en la que

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> independientemente entre sí en cada caso representan un resto alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> de cadena lineal o ramificado o representan un resto alcoxiético C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> de cadena lineal o ramificado,

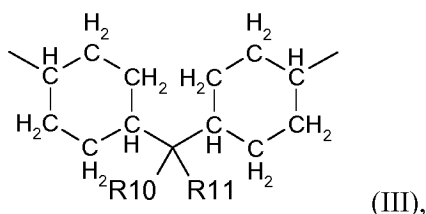
15 A representa un resto alquileo C<sub>4</sub> a C<sub>20</sub> de cadena lineal, ramificado y/o cíclico, o  
 A representa un resto de fórmula -CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-, un resto de fórmula -CH<sub>2</sub>-C≡C-CH<sub>2</sub>-, un resto de fórmula -CHR<sup>5</sup>-CHR<sup>6</sup>-(O-CHR<sup>7</sup>-CHR<sup>8</sup>)<sub>a</sub>-, un resto de fórmula -CHR<sup>5</sup>-CHR<sup>6</sup>-S(O)<sub>b</sub>-CHR<sup>7</sup>-CHR<sup>8</sup>- o representa un resto de fórmula -(CHR<sup>5</sup>-CHR<sup>6</sup>-O)<sub>c</sub>-R<sup>9</sup>-(O-CHR<sup>7</sup>-CHR<sup>8</sup>)<sub>d</sub>-,  
 en la que

20 a representa un número entero de 1 a 5,  
 b representa un número entero de 0 a 2,  
 c y d independientemente entre sí representan un número entero de 1 a 5,

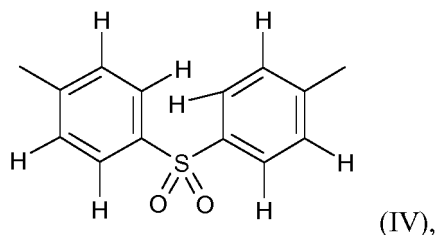
25 R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> independientemente entre sí representan H o metilo,  
 R<sup>9</sup> representa un resto de fórmula -CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-, un resto de fórmula -CH<sub>2</sub>-C≡C-CH<sub>2</sub>-, un resto 1,2-fenileno, un resto 1,3-fenileno, un resto 1,4-fenileno, o representa un resto de fórmula (II)



30 un resto de fórmula (III)



35 un resto de fórmula (IV)



o un resto de fórmula  $-C(=O)-R^{12}-C(=O)-$ ,  
en la que

- 5  $R^{10}$  y  $R^{11}$  independientemente entre sí representan cada una de ellos H o alquilo  $C_1$  a  $C_4$  o  $R^{10}$  y  $R^{11}$  juntos representan un anillo dado el caso sustituido con alquilo con 4 a 8 átomos de C,  
 $R^{12}$  representa un resto alquileno  $C_2$  a  $C_8$  de cadena lineal, ramificado y/o cíclico, un resto 1,2-fenileno, un resto 1,3-fenileno, o un resto 1,4-fenileno, y  
 10  $n$  representa un número entero de 0 a 100,  
 con la condición de que se distingan uno de otro los al menos tres poli(fosfatos de alquileno) de fórmula (I) al menos en el número  $n$  de las unidades de repetición, y  
 el valor medio del número de unidades de repetición  $\bar{n}$  de los al menos tres poli(fosfatos de alquileno) de fórmula (I) sea superior a 1,10 e inferior a 2,00,  
 15 en donde el valor medio del número de unidades de repetición  $\bar{n}$  se calcula a partir de la masa molar promediada en número  $M_n$  medida según la siguiente fórmula

$$\bar{n} = (M_n - M_E) / M_R$$

20 con

$\bar{n}$ : valor medio del número de unidades de repetición de los poli(fosfatos de alquilo) de fórmula (I) contenidos en la mezcla de oligómeros,  
 $M_n$ : masa molar promediada en número en g/mol determinada mediante cromatografía de permeación en gel, según la norma DIN 55672-1:2007  
 25  $M_E$ : suma de las masas molares de los grupos terminales en g/mol y  
 $M_R$ : masa molar de la unidad de repetición en g/mol,

y

- 30 ii) del 30 al 70 % en peso al menos de un éster de ácido fosfórico b), cuya solubilidad en agua asciende a 25 °C a menos de 3,0 g/l.

2. Preparaciones de éster de ácido fosfórico de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizadas por que** la mezcla de oligómeros contiene a) al menos tres poli(fosfatos de alquileno) de fórmula (I),  
 35 en la que

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  independientemente entre sí representan cada uno de ellos un resto alquilo  $C_1$  a  $C_4$  de cadena lineal o ramificado o representan un resto alcoxiétilo  $C_1$  o  $C_2$ ,

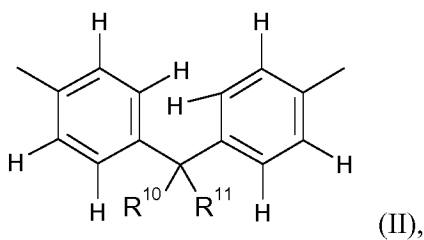
A representa un resto alquileno  $C_4$  a  $C_{10}$  de cadena lineal, ramificado y/o cíclico, o

- 40 A representa un resto de fórmula  $-CH_2-CH=CH-CH_2-$ , un resto de fórmula  $-CH_2-C\equiv C-CH_2-$ , un resto de fórmula  $-CHR^5-CHR^6-(O-CHR^7-CHR^8)_a-$ , un resto de fórmula  $-CHR^5-CHR^6-S(O)_b-CHR^7-CHR^8-$ , o representa un resto de fórmula  $-(CHR^5-CHR^6-O)_c-R^9-(O-CHR^7-CHR^8)_d-$ ,  
 en la que

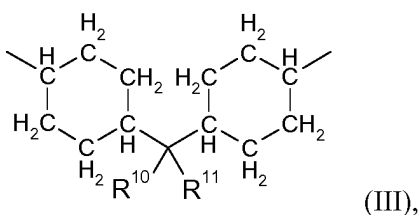
- 45 a representa un número entero de 1 a 5,  
 b representa un número entero de 0 a 2,  
 c y d independientemente entre sí representan un número entero de 1 a 5,

$R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  y  $R^8$  independientemente entre sí representan H o metilo,

- 50  $R^9$  representa un resto de fórmula  $-CH_2-CH=CH-CH_2-$ , un resto de fórmula  $-CH_2-C\equiv C-CH_2-$ , un resto 1,2-fenileno, un resto 1,3-fenileno, un resto 1,4-fenileno, o representa un resto de fórmula (II)

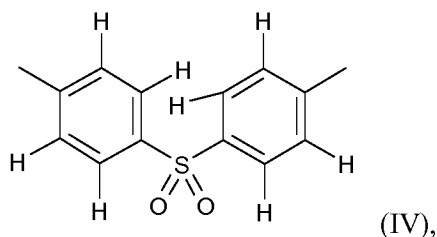


un resto de fórmula (III)



5

un resto de fórmula (IV)



10

o un resto de fórmula  $-C(=O)-R^{12}-C(=O)-$ , en la que

$R^{10}$  y  $R^{11}$  independientemente entre sí representan cada uno de ellos H o alquilo  $C_1$  o  $C_2$ ,

15  $R^{12}$  representa un resto alquileo  $C_2$  a  $C_6$  de cadena lineal o ramificado, un resto 1,2-fenileno, un resto 1,3-fenileno o un resto 1,4-fenileno, y

n representa un número entero de 0 a 100.

3. Preparaciones de éster de ácido fosfórico de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizadas por que la** mezcla de oligómeros contiene a) al menos tres poli(fosfatos de alquileo) de fórmula (I)

20 en la que

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  independientemente entre sí representan cada uno de ellos un resto alquilo  $C_1$  a  $C_4$  de cadena lineal o ramificado o representa un resto n-butoxietilo,

A representa un resto alquileo  $C_4$  a  $C_6$  de cadena lineal, o

25 A representa un resto de fórmula  $-CH_2-CH=CH-CH_2-$ , un resto de fórmula  $-CH_2-C\equiv C-CH_2-$ , un resto de fórmula  $-CHR^5-CHR^6-(O-CHR^7-CHR^8)_a-$ , un resto de fórmula  $-CHR^5-CHR^6-S(O)_b-CHR^7-CHR^8-$ , o representa un resto de

fórmula  $-(CHR^5-CHR^6-O)_c-R^9-(O-CHR^7-CHR^8)_d-$ ,

en donde

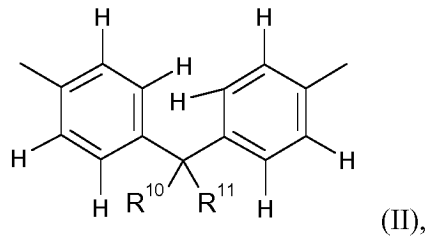
30 a representa un número entero de 1 a 5,

b representa un número entero de 0 a 2,

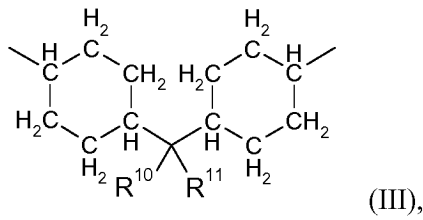
c y d independientemente entre sí representan un número entero de 1 a 5,

$R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  y  $R^8$  independientemente entre sí representan H o metilo,

35  $R^9$  representa un resto de fórmula  $-CH_2-CH=CH-CH_2-$ , un resto de fórmula  $-CH_2-C\equiv C-CH_2-$ , un resto 1,2-fenileno, un resto 1,3-fenileno, un resto 1,4-fenileno, o representa un resto de fórmula (II)

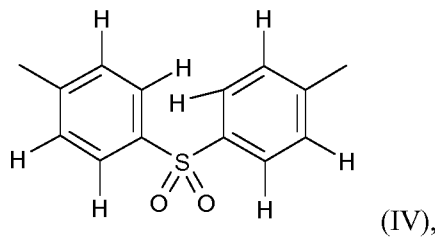


un resto de fórmula (III)



5

un resto de fórmula (IV)



10

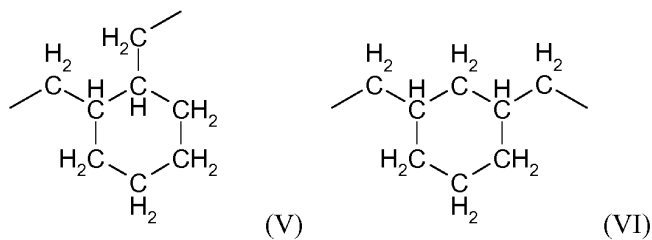
o un resto de fórmula  $-C(=O)-R^{12}-C(=O)-$ ,  
en donde

- 15  $R^{10}$  y  $R^{11}$  independientemente entre sí representan cada uno de ellos H o alquilo  $C_1$  o  $C_2$ ,  
 $R^{12}$  representa un resto alquileno  $C_2$  a  $C_6$  de cadena lineal o ramificado, un resto 1,2-fenileno, un resto 1,3-fenileno, o un resto 1,4-fenileno, y  
n representa un número entero de 0 a 100.

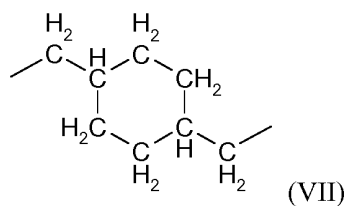
4. Preparaciones de éster de ácido fosfórico de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 3,  
20 **caracterizadas por que** la mezcla de oligómeros contiene a) al menos tres poli(fosfatos de alquileno) de fórmula (I)  
en la que

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  son iguales y representan etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, Iso-butilo o n-butoxietilo,  
A representa un resto alquileno  $C_4$  a  $C_6$  de cadena lineal, o  
A representa un resto de fórmulas

25



o

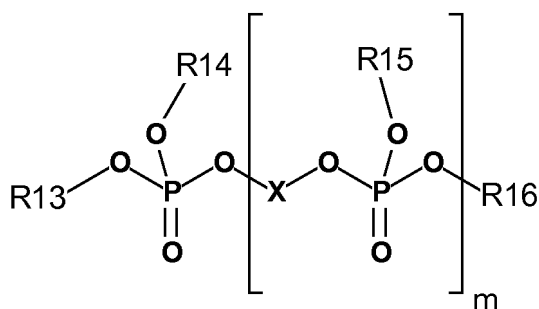


o

5 A representa un resto  $-\text{CHR}^5-\text{CHR}^6-(\text{O}-\text{CHR}^7-\text{CHR}^8)_a-$ , en el que a es un número entero de 1 a 2 y  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$  y  $\text{R}^8$  son iguales y representan H, o representan un resto  $-(\text{CHR}^5-\text{CHR}^6-\text{O})_c-\text{R}^9-(\text{O}-\text{CHR}^7-\text{CHR}^8)_d-$ , en el que c y d independientemente entre sí representan un número entero de 1 a 2,  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$  y  $\text{R}^8$  son iguales y representan H,  $\text{R}^9$  representa un resto de fórmula (II), en la que  $\text{R}^{10}$  y  $\text{R}^{11}$  son iguales y representan metilo, y n representa un número entero de 0 a 20.

10

5. Preparaciones de éster de ácido fosfórico de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizadas por que** los ésteres de ácido fosfórico b) corresponde a la fórmula (VIII)



(VIII)

15

en la que

20  $\text{R}^{13}$ ,  $\text{R}^{14}$ ,  $\text{R}^{15}$  y  $\text{R}^{16}$  independientemente entre sí representan cada uno de ellos alquilo  $\text{C}_4$  a  $\text{C}_{12}$  de cadena lineal o ramificado, alcoxilquilo  $\text{C}_4$  a  $\text{C}_{12}$ , cloroalquilo  $\text{C}_3$  a  $\text{C}_{12}$ , dicloroalquilo  $\text{C}_3$  a  $\text{C}_{12}$  o representan arilo  $\text{C}_6$  a  $\text{C}_{10}$  dado el caso mono- o polisustituido con alquilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_4$ ,  
X representa un resto alquileno  $\text{C}_4$  a  $\text{C}_8$ , un resto 1,2-fenileno, un resto 1,3-fenileno, un resto 1,4-fenileno o un resto de fórmula (II),

25

en la que  $\text{R}^{10}$  y  $\text{R}^{11}$  tienen el significado indicado en la reivindicación 1,  
y  
m representa 0 o 1.

30

6. Preparaciones de éster de ácido fosfórico de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizadas por que** los ésteres de ácido fosfórico b) se seleccionan de la serie de fosfato de trifenilo, fosfato de difenilcresilo, fosfato de tricresilo, fosfatos de arilo isopropilados o butilados, bisfenol-A-bis(fosfato de difenilo), resorcina-bis(fosfato de difenilo), hidroquinona-bis(fosfato de difenilo), neopentilglicol-bis(fosfato de difenilo), fosfato de triisobutilo, fosfato de tributoxietilo, fosfato de tris(cloroisopropilo) y fosfato de tris(dicloropropilo).

35

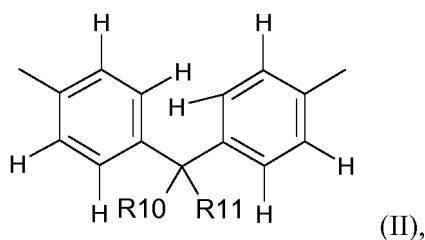
7. Preparación de éster de ácido fosfórico de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada por que** se trata de líquidos con una viscosidad dinámica de 20 a 5000 mPas a 23 °C, tal como se determina en la presente descripción.



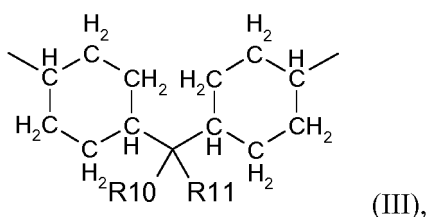
A representa un resto alquileo C<sub>4</sub> a C<sub>20</sub> de cadena lineal, ramificado y/o cíclico, o  
 A representa un resto de fórmula -CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-, un resto de fórmula -CH<sub>2</sub>-C≡C-CH<sub>2</sub>-, un resto de fórmula -  
 CHR<sup>5</sup>-CHR<sup>6</sup>-(O-CHR<sup>7</sup>-CHR<sup>8</sup>)<sub>a</sub>-, un resto de fórmula -CHR<sup>5</sup>-CHR<sup>6</sup>-S(O)<sub>b</sub>-CHR<sup>7</sup>-CHR<sup>8</sup>- o representa un resto de  
 fórmula -(CHR<sup>5</sup>-CHR<sup>6</sup>-O)<sub>c</sub>-R<sup>9</sup>-(O-CHR<sup>7</sup>-CHR<sup>8</sup>)<sub>d</sub>-,  
 en donde

a representa un número entero de 1 a 5,  
 b representa un número entero de 0 a 2,  
 c y d independientemente entre sí representan un número entero de 1 a 5,

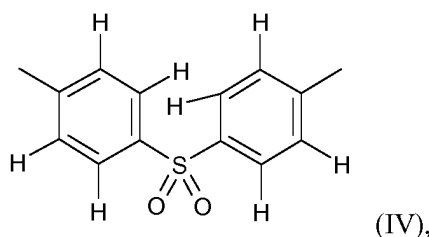
R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> independientemente entre sí representan H o metilo,  
 R<sup>9</sup> representa un resto de fórmula -CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-, un resto de fórmula -CH<sub>2</sub>-C≡C-CH<sub>2</sub>-, un resto 1,2-fenileno,  
 un resto 1,3-fenileno, un resto 1,4-fenileno, o representa un resto de fórmula (II)



un resto de fórmula (III)



un resto de fórmula (IV)



o un resto de fórmula -C(=O)-R<sup>12</sup>-C(=O)-,  
 en la que

R<sup>10</sup> y R<sup>11</sup> independientemente entre sí representan dada uno de ellos H o alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> o R<sup>10</sup> y R<sup>11</sup> juntos  
 representan un anillo dado el caso sustituido con alquilo con 4 a 8 átomos de C,  
 R<sup>12</sup> representa un resto alquileo C<sub>2</sub> a C<sub>8</sub> de cadena lineal, ramificado y/o cíclico, un resto 1,2-fenileno, un resto  
 1,3-fenileno, o un resto 1,4-fenileno, y  
 n representa un número entero de 0 a 100,  
 con la condición de que se distingan uno de otro los al menos tres poli(fosfatos de alquileo) de fórmula (I) al  
 menos en el número n de las unidades de repetición, y  
 el valor medio del número de unidades de repetición  $\bar{n}$  de los al menos tres poli(fosfatos de alquileo) de fórmula  
 (I) sea superior a 1,10 e inferior a 2,00,  
 en donde el valor medio del número de unidades de repetición  $\bar{n}$  se calcula a partir de la masa molar promediada  
 en número M<sub>n</sub> medida según la siguiente fórmula

$$\bar{n} = (M_n - M_E) / M_R$$

con

$\bar{n}$ : valor medio del número de unidades de repetición de los poli(fosfatos de alquilo) de fórmula (I) contenidos en la mezcla de oligómeros,

$M_n$ : masa molar promediada en número en g/mol determinada mediante cromatografía de permeación en gel,

5  $M_E$ : suma de las masas molares de los grupos terminales en g/mol y

$M_R$ : masa molar de la unidad de repetición en g/mol, **caracterizado por que** se combina el poli(fosfato de alquileno) de fórmula (I) con el 40 - 230 % en peso, con respecto a la masa del poli(fosfato de alquileno), de al menos un éster de ácido fosfórico b), cuya solubilidad en agua asciende a 25 °C a menos de 3,0 g/l y se homogeneiza la mezcla.