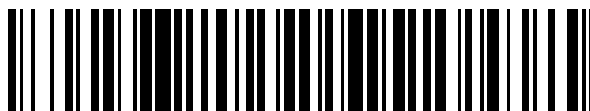


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 650 250**

51 Int. Cl.:

C01B 25/163 (2006.01)

C08K 3/00 (2006.01)

C08K 3/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.11.2012** **PCT/EP2012/004909**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.06.2013** **WO13083251**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.11.2012** **E 12794877 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.10.2017** **EP 2788285**

54 Título: **Mezclas de fosfito de aluminio con sales de aluminio poco solubles e iones ajenos exentos de nitrógeno, procedimiento para su producción, así como su uso**

30 Prioridad:

05.12.2011 DE 102011120191

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

17.01.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BAUER, HARALD;
HÖROLD, SEBASTIAN y
SICKEN, MARTIN

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 650 250 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 fosfito de aluminio con sales de aluminio poco solubles e iones ajenos exentos de nitrógeno, procedimiento para su producción, así como su uso

5 La presente invención se refiere a mezclas de fosfito de aluminio con sales de aluminio poco solubles e iones ajenos exentos de nitrógeno, a procedimientos para su producción, así como a su uso.

Según el estado de la técnica son conocidos fosfitos de aluminio puros. Estos son compuestos microporosos similares a zeolitas, en los que los iones aluminio y los iones fosfitos forman un retículo tridimensional de anillos de varios eslabones. Estos pueden contener agua de cristalización o desprender agua de cristalización bajo pérdida de la estructura cristalina, y formar anhídridos de este modo. Éstos se producen habitualmente mediante cristalización hidrotérmica, es decir, por encima del punto de ebullición de agua bajo su presión propia.

Como materias primas, en este caso sirven fuentes de aluminio, tales como, por ejemplo, sales de aluminio fácilmente solubles, como fuentes de fósforo se usan fosfito alcalino o ácido fosforoso.

15 Para facilitar la cristalización (Yang. Shiyu Xuebao, Shiyu Jiagong (2006), 22(Suppl.), 79-81) se añaden compuestos polinitrogenados como agentes que dirigen la estructura – también llamados moldes –. Es desfavorable que los moldes pueden reducir la estabilidad térmica del producto. También es desfavorable que las sales de aluminio y los fosfitos alcalinos, fácilmente solubles, requieren la eliminación de las sales alcalinas que se producen inevitablemente.

Además son conocidas mezclas de fosfito de aluminio y óxido de aluminio, o bien hidróxido de aluminio.

20 La presente invención toma como base la tarea de poner a disposición mezclas de fosfito de aluminio con sales de aluminio poco solubles e iones ajenos seleccionados, que están exentos de moldes. Además existía la tarea de poner a disposición un procedimiento que no requiriera los moldes ni el uso de sales de aluminio, o bien fosfito, fácilmente solubles.

25 Sorprendentemente se descubrió que las mezclas de fosfito de aluminio con sales de aluminio poco solubles e iones ajenos exentos de nitrógeno según la invención son empleables como sinergistas para agentes ignífugos. Estos sinergistas de agentes ignífugos no tienen por que ser inflamables en sí mismos, pero pueden aumentar esencialmente la eficacia de agentes ignífugos. Estos sinergistas de agentes ignífugos se mezclan con el polímero a dotar de tratamiento ignífugo junto con los agentes piroretardantes y otros aditivos poliméricos mediante amasado y extrusión. La mezcla de polímeros producida está entonces ignifugada. Esta elaboración se efectúa a temperaturas en las que el polímero se presenta fundido y que pueden sobrepasar claramente 320°C durante un tiempo breve.

30 Los sinergistas deben poder resistir estas temperaturas para mantener su acción. Sorprendentemente, ahora se descubrió que las mezclas de fosfito de aluminio con sales de aluminio poco solubles e iones ajenos exentos de nitrógeno según la invención son claramente más termoestables que los fosfitos de aluminio puros.

35 Además, según el estado de la técnica son conocidos hidratos de fosfito de aluminio. La eliminación de agua que se produce en el calentamiento es desventajosa. Esta última perjudica en la elaboración del sinergista para dar el polímero ignífugo. La tarea según la invención se soluciona mediante las mezclas de fosfito de aluminio con sales de aluminio poco solubles e iones ajenos exentos de nitrógeno según la invención, ya que éstos están sensiblemente exentos de agua de cristalización.

Por lo tanto, la invención se refiere a mezclas de fosfito de aluminio con sales de aluminio poco solubles e iones ajenos exentos de nitrógeno, que contienen 80 a 99,998 % en peso de fosfito de aluminio de la fórmula (I)

40
$$\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3 \times \text{H}_2 \quad (\text{I})$$

donde x significa 0 a 4,

0,1 a 10 % en peso de sales de aluminio poco solubles, y

0,002 a 10 % en peso de iones ajenos exentos de nitrógeno.

Son preferentes mezclas que contienen

45 88 a 99,79 % en peso de fosfito de aluminio de la fórmula (I),

donde x significa 0 a 4,

0,2 a 5 % en peso de sales de aluminio poco solubles, y

0,01 a 7 % en peso de iones ajenos exentos de nitrógeno.

Son especialmente preferentes mezclas que contienen

94 a 99,4 % en peso de fosfito de aluminio de la fórmula (I),

donde x significa 0 a 0,1,

0,3 a 3 % en peso de sales de aluminio poco solubles, y

0,3 a 3 % en peso de iones ajenos exentos de nitrógeno.

- 5 En el caso de las sales de aluminio poco solubles se trata preferentemente de hidróxido de aluminio, hidroxiclورو de aluminio, hidroxicompuestos de polialuminio, carbonatos de aluminio, hidrotalcitas ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \times n\text{H}_2\text{O}$), carbonato de dihidroxialuminio y sodio ($\text{NaAl}(\text{OH})_2\text{CO}_3$), óxidos de aluminio, óxido de aluminio hidrato, hidróxidos de óxido de aluminio mixtos, sulfato de aluminio básico y/o alunita.

- 10 En el caso de los iones ajenos exentos de nitrógeno se trata preferentemente de cloruros, cloruros complejos, bromuros; de hidróxidos, peróxidos, peroxohidratos, sulfitos, sulfatos, sulfato hidratos, sulfatos ácidos, hidrogenosulfatos, peroxosulfatos, peroxodisulfatos; de carbonatos, percarbonatos, estannatos; de boratos, perboratos, perborato hidratos; de formiatos, acetatos, propionatos, lactatos, y/o ascorbato y/o de cationes de los elementos Li, Na, K, Mg, Ca, Ba, Pb, Sn, Cu, Zn, La, Ce, Ti, Zr, V, Cr, Mn, Fe, Co y/o Ni.

- 15 La invención se refiere también a un procedimiento para la producción de mezclas de fosfito de aluminio con sales de aluminio poco solubles e iones ajenos exentos de nitrógeno según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que se cristaliza en proporción 2,5 a 3,5 moles de una fuente de carbono de tipo no salino con 2 moles de sal de aluminio poco soluble en presencia de un ácido auxiliar a 50 hasta 180°C en un disolvente y de una concentración de producto sólido de 2 a 60 %.

- 20 En el caso de las sales de aluminio poco solubles se trata preferentemente de hidróxido de aluminio, hidroxiclورو de aluminio, hidroxicompuestos de polialuminio, carbonatos de aluminio, hidrotalcitas, ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \times n\text{H}_2\text{O}$), carbonato de dihidroxialuminio y sodio ($\text{NaAl}(\text{OH})_2\text{CO}_3$), óxidos de aluminio, óxido de aluminio hidrato, hidróxidos de óxido de aluminio mixtos, sulfato de aluminio básico y/o alunita, y en el caso de la fuente de fósforo de tipo no salino se trata de ácido fosforoso, trióxido de fósforo, tricloruro de fósforo y/o hipofosfito.

- 25 En el caso del ácido auxiliar se trata preferentemente de ácido clorhídrico, ácido hipocloroso, ácido cloroso, ácido clórico, bromuro de hidrógeno, ácido fluorhídrico, yoduro de hidrógeno, ácido peryódico, ácido perclórico, ácido sulfúrico, hidrogenosulfato, ácido sulfuroso, hidrogenosulfitos, ácido peroxosulfúrico, ácido peroxodisulfúrico, ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido peroxofosfórico, ácido hipofosforoso, ácido carbónico, ácido silícico, ácido hexafluorsilícico, ácido bórico y/o ácidos carboxílicos.

- 30 La invención se refiere también al uso de mezclas de fosfito de aluminio con sales de aluminio poco solubles e iones ajenos exentos de nitrógeno, según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5 como producto intermedio para otras síntesis, como aglutinante, como reticulante, o bien acelerador en el endurecimiento de resinas epoxi, poliuretanos, resinas de poliéster insaturadas, como estabilizadores poliméricos, como agentes fitosanitarios, como agentes secuestrantes, como aditivos de aceite mineral, como agentes anticorrosión, en aplicaciones de agentes de lavado y limpieza, en aplicaciones electrónicas.

- 35 Además es objeto de la presente invención el uso de mezclas de fosfito de aluminio con sales de aluminio poco solubles e iones ajenos exentos de nitrógeno según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5 como agente ignífugo, en especial agente ignífugo para lacas incoloras y revestimientos intumescentes, agentes ignífugos 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 y/o para el acabado ignífugo de poliésteres y tejidos puros y mixtos de celulosa mediante impregnación, así como a modo de sinergista y como sinergista en mezclas de agentes ignífugos.

- 40 La invención se refiere también a masas de moldeo poliméricas ignífugas termoplásticas o duroplásticas, a cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras poliméricas que contienen 0,1 a 45 % en peso de mezclas de fosfito de aluminio con sales de aluminio poco solubles e iones ajenos exentos de nitrógeno según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, 55 a 99,9 % 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 de refuerzo, ascendiendo la suma de componentes a 100 % en peso.

- 45 La invención se refiere igualmente a masas de moldeo poliméricas termoplásticas o duroplásticas, a cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras poliméricas que contienen 0,1 a 45 % en peso de una mezcla de agentes ignífugos, que contiene 0,1 a 50 % en peso de mezclas de fosfito de aluminio con sales de aluminio poco solubles e iones ajenos exentos de nitrógeno según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, y 50 a 99,9 % en peso de agentes ignífugos, 55 a 99,9 % 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 de refuerzo, ascendiendo al suma de los componentes a 100 % en peso.

- 55 En el caso del agente ignífugo en el uso citado anteriormente se trata preferentemente de ácidos dialquilfosfínicos

y/o sus sales y/o de productos de condensación de melamina y/o productos de reacción de melamina con ácido fosfórico y/o de productos de reacción de productos de condensación de melamina con ácido polifosfórico, o mezclas de los mismos; de fosfatos nitrogenados de las fórmulas

- 5 $(\text{NH}_4)_y \text{H}_{3-y} \text{PO}_4$, o bien $(\text{NH}_4 \text{PO}_3)_z$, con y igual a 1 hasta 3 y z igual a 1 hasta 10.000; de benzoguanamina, isocianurato de tris(hidroxietilo), alantoina, glicourilo; melamina, cianurato de melamina, dicianidamida y/o guanidina; de óxido de magnesio, óxido de calcio, óxido de aluminio, óxido de cinc, óxido de manganeso, óxido de estaño, hidróxido de aluminio, boehmita, dihidrotalcita, hidrocalumita, hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio, hidróxido de cinc, óxido de estaño hidrato, hidróxido de manganeso, borato de cinc, silicato de cinc y/ estannato de cinc básico.
- 10 De modo especialmente preferente, en el caso del agente ignífugo en el uso citado anteriormente se trata de melam, melem, melón, pirofosfato de dimelamina, polifosfato de melamina, polifosfato de melam, polifosfato de melón y/o polifosfato de melem y/o polisales mixtas de los mismos y/o de hidrogenofosfato amónico, dihidrogenofosfato amónico y/o polifosfato amónico.
- 15 En el caso del agente ignífugo en el uso citado anteriormente también se trata preferentemente de hipofosfito de aluminio, hipofosfito de cinc, hipofosfito de calcio, fosfito sódico, ácido monofenilfosfínico y sus sales, mezclas de ácidos dialquilfosfínicos y sus sales, y ácidos monoalquilfosfínicos y sus sales, ácido 2-carboxietil-alkilfosfínico y sus sales, ácido 2-carboxietil-metilfosfínico y sus sales, ácido 2-carboxietil-arilfosfínico y sus sales, ácido 2-carboxietilfenilfosfínico y sus sales, oxa-10-fosfafenantrenos (DOPO) y sus sales y aductos en para-benzoquinona, o bien ácido itacónico y sus sales.
- 20 Preferentemente, x significa también 0,01 a 0,1.

Las mezclas de fosfito de aluminio y sales de aluminio poco solubles según la invención se producen en la cristalización como cristalizado forzoso. Las sales de aluminio poco solubles forman preferentemente el núcleo de los granos cristalizados en el sentido de cristalizados núcleo-cubierta. El fosfito de aluminio forma la cubierta. El fosfito de aluminio contiene preferentemente iones ajenos exentos de nitrógeno. Los iones ajenos exentos de nitrógeno están unidos químicamente al fosfito de aluminio y no son eliminables a través de procedimientos de purificación. Por lo tanto, éstos se diferencian también de mezclas físicas puras, en las que los componentes citados anteriormente se presentan simultáneamente y, en caso dado, se pueden separar. Este no es el caso en las mezclas de fosfato de aluminio con sales de aluminio poco solubles e iones ajenos exentos de nitrógeno según la invención.
- 25 Iones ajenos exentos de nitrógeno preferentes son Na, K, Ca, Mg.

Iones ajenos exentos de nitrógeno preferentes son también aniones, o bien oxoaniones de los elementos del séptimo grupo principal, tales como cloruros, cloruros complejos, bromuros, cloratos y percloratos.

Iones ajenos exentos de nitrógeno preferentes son aniones, o bien oxoaniones de los elementos del sexto grupo principal, tales como hidróxidos, peróxidos, peroxohidratos, sulfitos, sulfatos, sulfato hidratos, hidrogenosulfatos, peroxosulfatos y peroxodisulfatos.
- 35 Iones ajenos exentos de nitrógeno preferentes son aniones, o bien oxoaniones de los elementos del quinto grupo principal, tales como hidrogenofosfitos, fosfitos, hipofosfito, fosfato, hidrogenofosfato y dihidrogenofosfato.

Iones ajenos exentos de nitrógeno preferentes son aniones, o bien oxoaniones de los elementos del cuarto grupo principal, tales como carbonatos, percarbonatos y estannatos.
- 40 Iones ajenos exentos de nitrógeno preferentes son aniones, o bien oxoaniones de los elementos del tercer grupo principal, tales como boratos, perboratos y perborato hidratos.

Iones ajenos exentos de nitrógeno preferentes, tales como aniones de ácidos carboxílicos, son formiatos, acetatos, propionatos, lactatos, ascorbato y tartratos.
- 45 Las mezclas de fosfito de aluminio con sales de aluminio poco solubles e iones ajenos exentos de nitrógeno según la invención presentan preferentemente un tamaño de partícula de 0,1 a 1000 µm y una densidad aparente de 80 a 800 g/l, de modo especialmente preferente de 200 a 700 g/l.

Las mezclas de fosfito de aluminio con sales de aluminio poco solubles e iones ajenos exentos de nitrógeno según la invención presentan preferentemente valores cromáticos L de 85 a 99,9, de modo especialmente preferente de 90 a 98.
- 50 Las mezclas de fosfito de aluminio con sales de aluminio poco solubles e iones ajenos exentos de nitrógeno según la invención presentan valores cromáticos a de -4 a +9, de modo especialmente preferente -2 a +6.

Las mezclas de fosfito de aluminio con sales de aluminio poco solubles e iones ajenos exentos de nitrógeno según la invención presentan valores cromáticos b de -2 a +6, de modo especialmente preferente -1 a +3.

Los valores cromáticos se indican en el sistema según Hunter (sistema CIE-LAB, Commission Internationale d'Eclairage). Los valores K van de 0 (negro) a 100 (blanco), valores a van de -a (verde) a +a (rojo) y valores b van de -b (azul) a +b (amarillo).

- 5 En el procedimiento según la invención se cristaliza una fuente de aluminio, éstas son preferentemente sales de aluminio poco solubles, como se describen anteriormente, y una fuente de fósforo de tipo no salino, en presencia de un ácido auxiliar. Facultativamente, el ácido auxiliar se puede neutralizar con base exenta de nitrógeno.

Las fuentes de fósforo de tipo no salino preferentes son ácido fosforoso o precursores, que pueden formar iones fosfito bajo las condiciones del procedimiento, por ejemplo trióxido de fósforo (P_2O_6), que puede formar ácido fosforoso bajo hidrólisis, tricloruro de fósforo o hipofosfito, que se puede transformar en fosfito mediante oxidación.

- 10 El procedimiento según la invención evita el uso de moldes, que cargan el agua residual o se deben eliminar de manera costosa, o pueden empeorar la estabilidad térmica en el caso de permanencia en el producto.

El procedimiento según la invención evita también el uso de sales de aluminio, o bien sales de fosfito fácilmente solubles, en lugar de éstas se emplean sales de aluminio poco solubles y fuentes de fósforo no salinas. En este caso es desfavorable en sí la reacción insuficiente, ya que el fosfito de aluminio poco soluble cristaliza en forma de cubierta sobre la materia prima, e impide de este modo el progreso de la reacción.

- 15

Por el contrario, el procedimiento según la invención posibilita sorprendentemente la conversión completa de todos los eductos mediante disolución completa o parcial de la fuente de aluminio insoluble. El aluminio disuelto puede cristalizar con la fuente de fósforo. La disolución parcial se efectúa con cantidades catalíticas, o bien subestequiométricas de ácido auxiliar. De este modo se consumen menos materias primas (ácidos) y se liberan menos sustancias de desecho (sales) que si se empleara el ácido fosforoso en exceso para obtener el mismo efecto.

- 20

Ácidos auxiliares preferentes son ácidos y oxoácidos de los elementos del 7º grupo principal del sistema periódico de los elementos, del 6º grupo principal, del 4º grupo principal o ácidos carboxílicos.

Son especialmente apropiados ácido clorhídrico, ácido fluorhídrico, ácido clórico, ácido perclórico, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido carbónico, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido láctico, ácido ascórbico y ácido tartárico.

- 25

El propio ácido auxiliar se neutraliza entonces con cantidades subestequiométricas de base.

Bases preferentes a tal efecto son hidróxidos alcalinos y alcalinotérreos, tales como, por ejemplo, hidróxido sódico e hidróxido potásico de diferentes concentraciones, lechada de cal, cal muerta y/o agua de barita.

- 30 Condiciones de reacción preferentes son temperaturas de 0 a 300°C, de modo especialmente preferente de 50 a 170°C, y tiempos de reacción de 10^{-7} a 10^2 h. La presión puede oscilar entre 1 Pa y 200 MPa (=0,00001 a 2000 bar), preferentemente entre 10 Pa y 10 MPa.

Es preferente un aporte de energía de 0,083 a 10 kW/m³, de modo especialmente preferente 0,33 - 1,65 kW/m³.

Disolventes preferentes son agua, ácido fórmico, ácido acético y disolventes próticos orgánicos, en especial etanol, metanol y propanol.

- 35 Un control de reacción preferente consiste en disponer la fuente de aluminio, la fuente de fósforo y el ácido auxiliar, y añadir con dosificación posteriormente la base exenta de nitrógeno tras la cristalización.

Un control de reacción preferente consiste en disponer la fuente de aluminio y la fuente de fósforo, y añadir con dosificación el ácido auxiliar durante la cristalización.

- 40 Un control de reacción preferente consiste en disponer la fuente de aluminio y la fuente de fósforo, añadir con dosificación ácido auxiliar durante la cristalización, y añadir con dosificación posteriormente la base exenta de nitrógeno tras la cristalización.

El valor de pH preferente en la cristalización es 0 a 7, de modo especialmente preferente 0,5 a 6, y de modo muy especialmente preferente de 1 a 5. El valor de pH empleado en la cristalización puede influir sobre la estabilidad térmica de las mezclas de fosfito de aluminio según la invención.

- 45 El control de reacción determina las concentraciones de reactivos en la cristalización. De este modo se determinan, por ejemplo, tamaños de partícula y estabilidad térmica de los productos.

La concentración de producto sólido preferente es 2 a 30 % en peso, de modo especialmente preferente 5 a 15 % en peso.

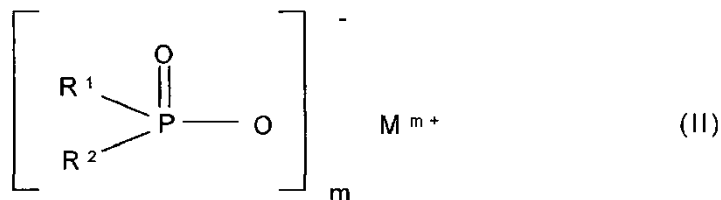
- 50 La proporción de ácido auxiliar a fuente de fósforo preferente es 0,1 a 50 % en moles por mol de fósforo, de modo especialmente preferente 1 a 20 % en moles, de modo muy especialmente preferente 2 a 10 % en moles.

La proporción de base exenta de nitrógeno respecto a fuente de fósforo preferente es 0,1 a 70 % en moles por mol de fósforo, de modo especialmente preferente 1 a 40 % en moles, de modo muy especialmente preferente 1 a 30 % en moles.

La proporción de fuente de fósforo respecto a fuente de aluminio preferente es 3 moles / 1 mol hasta 1 mol / 3 moles, de modo especialmente preferente 2,5 moles / 2 moles a 3,5 moles / 2 moles.

Es preferente el uso de mezclas de fosfito de aluminio con sales de aluminio poco solubles e iones ajenos exentos de nitrógeno como sinergista de agente ignífugo.

Ácidos dialquilfosfínicos preferentes o sus sales son aquellos de la fórmula (II)



10 donde

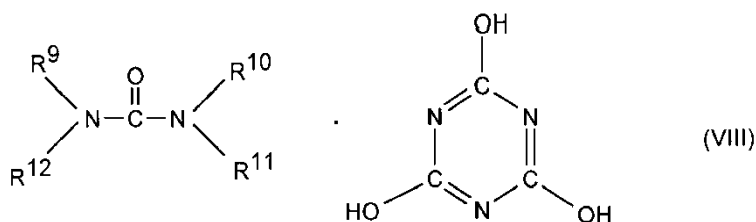
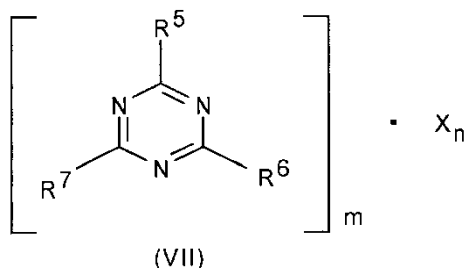
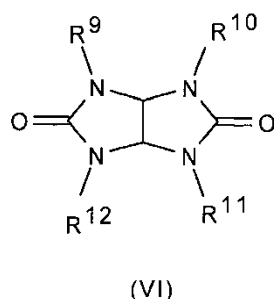
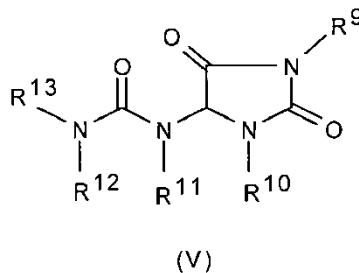
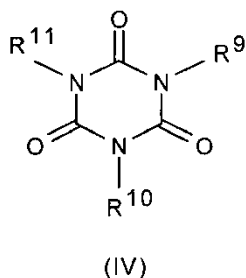
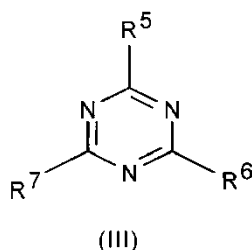
R^1, R^2 son iguales o diferentes y significan $\text{C}_1\text{-C}_6$ -alquilo, lineal o ramificado;

M significa Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Zn, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K, H y/o una base nitrogenada protonada;

m significa 1 a 4.

15 Sales de ácido dialquilfosfínico preferentes son trisdietilfosfinato de aluminio, trismetiletilfosfinato de aluminio, bisdietilfosfinato de titanilo, tetraquisdietilfosfinato de titanilo, bismetiletilfosfinato de titanilo, tetraquismetiletilfosfinato de titanilo, bisdietilfosfinato de cinc, bismetiletilfosfinato de cinc, y mezclas de los mismos.

Como agentes ignífugos posteriores también son apropiados determinados compuestos nitrogenados (DE-A-196 14 424, DE-A-197 34 437y DE-A-197 37 727). En este caso se trata preferentemente de aquellos de las fórmulas (III) a (VIII) o mezclas de los mismos,



donde

R⁵ a R⁷ significan hidrógeno, C₁-C₈-alquilo, C₅-C₁₆-cicloalquilo o -alquilocicloalquilo, posiblemente sustituidos con una función hidroxí o C₁-C₄-hidroxialquilo, C₂-C₈-alqueno, C₁-C₈-alcoxi, -acilo, -aciloxi, C₆-C₁₂-arilo o -arilalquilo, -OR⁸ y -N(R⁸)R⁹, así como N-alicíclico o N-aromático,

5 R⁸ significa hidrógeno, C₁-C₈-alquilo, C₅-C₁₆-cicloalquilo o -alquilocicloalquilo, posiblemente sustituido con una función hidroxí o C₁-C₄-hidroxialquilo, C₂-C₈-alqueno, C₁-C₈-alcoxi, -acilo, -aciloxi o C₆-C₁₂-arilo o arilalquilo,

R⁹ a R¹³ significan los mismos grupos que R⁸, así como -O-R⁸,

m y n significan, independientemente entre sí, 1, 2, 3 o 4,

10 X significa ácidos, que pueden formar aductos con compuestos de triazina (III); o de ésteres oligómeros de isocianurato de tris(hidroxietilo) con ácidos policarboxílicos aromáticos.

La humedad remanente de las mezclas de fosfito de aluminio con sales de aluminio poco solubles e iones ajenos exentos de nitrógeno según la invención asciende a 0,01 hasta 9, preferentemente a 0,05 hasta 0,5 % en peso.

15 Aditivos poliméricos preferentes para masas de moldeo poliméricas ignífugas y cuerpos moldeados poliméricos ignífugos son filtros UV, agentes antisolares, agentes deslizantes, colorantes, antiestáticos, agentes de nucleación, agentes de refuerzo, cargas y/o sinérgicas.

20 La invención se refiere también a cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras poliméricas que contienen 0,1 a 45 % en peso de mezclas de fosfito de aluminio con sales de aluminio poco solubles e iones ajenos exentos de nitrógeno según la invención, 50 a 99,9 % en peso de polímero basado en poliestireno, o mezclas de los mismos, 0 a 55 % en peso de aditivos poliméricos, 0 a 55 % en peso de carga. Es preferente la aplicación de los cuerpos moldeados poliméricos ignífugos según la invención como partes de lámparas, como portalámparas y soportes de lámparas, enchufes y regletas, bobinas, carcasas para condensadores o contactores, así como interruptores de seguridad, carcasas de relé y reflectores. También se da a conocer un revestimiento intumescente-ignífugo que contiene 1 a 50 % de mezclas de fosfito de aluminio con sales de aluminio poco solubles e iones ajenos exentos de nitrógeno según la invención, así como 50 a 99 % en peso de polifosfato amónico, agentes aglutinantes, espumantes, cargas, sales de ácido dialquilfosfínico y/o aditivos poliméricos.

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

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

40 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 densidad reducida (LLDPE), y mezclas de los mismos con polietileno de densidad reducida (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 copolímeros de etileno-ácido acrílico y sus sales (ionómeros), así como terpolímeros de etileno con propileno y un dieno, tal como hexadieno, dicitlopentadieno 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 polialquilenos/monóxido de carbono de estructura alternante o estadística, y sus mezclas con otros polímeros, tales como, por ejemplo, poliamidas.

50 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 adherentes), y mezclas de polialquilenos y almidón.

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

En el caso de los polímeros se trata preferentemente de copolímeros de estireno o alfa-metilestireno con dienos o

derivados de acrílico, tales como, por ejemplo, estireno-butadieno, estireno-acrilonitrilo, estireno-metacrilato de alquilo, estireno-butadieno-acrilato y metacrilato de alquilo, anhídrido de ácido maleico, estireno-acrilonitrilo-acrilato de metilo; mezclas de tenacidad al impacto elevada constituidas por copolímeros de estireno y otro polímero, tal como, por ejemplo, un poliacrilato, un polímero de dieno o un terpolímero de etileno-propileno-dieno; así como copolímeros en bloques de estireno, tales como, por ejemplo, estireno-butadieno-estireno, estireno-isopreno-estireno, estireno-etileno/butileno-estireno o estireno-etileno/propileno-estireno.

En el caso de los polímeros se trata preferentemente de copolímeros de injerto de estireno o alfa-metilestireno, tales 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.

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

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, polietileno, copolímeros de etileno y etileno clorado, homo- y copolímeros de epíclorhidrina, 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, como cloruro de vinilo-cloruro de vinilideno, cloruro de vinilo-acetato de vinilo o cloruro de vinilideno-acetato de vinilo.

En el caso de los polímeros se trata preferentemente de polímeros que se derivan de ácidos alfa-, beta-insaturados y sus derivados, tales como poliácridatos y polimetacrilatos, metacrilatos de polimetilo modificados a tenacidad al impacto con acrilato de butilo, poliácridamidas y poliácridonitrilos, 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 alcoialquilo, copolímeros de acrilonitrilo-halogenuro de vinilo o terpolímeros de acrilonitrilo-metacrilato de alquilo-butadieno.

En el caso de los polímeros se trata preferentemente de polímeros que se derivan de alcoholes insaturados y aminas insaturadas, o bien sus derivados de acilo o acetales, tales como alcohol polivinílico, acetato, estearato, benzoato, maleato de polivinilo, polivinilbutilal, 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, como polialquilenglicoles, óxido de polietileno, óxido de polipropileno o sus copolímeros con bisglicidiléteres.

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

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

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

En el caso de los polímeros se trata preferentemente de poliamidas y copoliamidas, que se derivan de diaminas y ácidos dicarboxílicos y/o de ácidos aminocarboxílicos o las correspondientes lactamas, tales como poliamida 2/12, poliamida 4 (ácido poli-4-aminobutírico, Nylon® 4, firma DuPont), poliamida 4/6 (poli(tetrametilen-adipamida), poli(diamida de ácido tetrametilen-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 ((Poly(N,N'-hexamethylenadipindiamid), Nylon® 6/6, firma DuPont, Zytel® 101, firma DuPont; Durethan® A30, Durethan® AKV, Durethan® AM, firma Bayer; Ultramid® A3, Fa BASF), poliamida 6/9 (poli(hexametilennonanodiamida), Nylon® 6/9, firma DuPont), poliamida 6/10 (poli(hexametilensebacamida), 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-aminoheptanoico, Nylon® 7, firma DuPont), poliamida 7,7 (poliheptametilenpimelamida, Nylon® 7,7, firma DuPont), poliamida 8 (ácido poli-8-aminooctanoico, Nylon® 8, firma DuPont), poliamida 8,8 (polioctametilenuberamida,

- 5 Nylon[®] 8,8, firma DuPont), poliamida 9 (ácido poli-9-aminononanoico, Nylon[®] 9, firma DuPont), poliamida 9,9 (polinonametilenzelamida, 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 (polidecametilenazebacamida, Nylon[®] 10,10, firma DuPont), poliamida 11 (ácido poli-11-aminoundecanoico, Nylon[®] 11, firma DuPont), poliamida 12 (polilaurilactama, Nylon[®] 12, firma DuPont, Grilamid[®] 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 (polihexametilenisofotalamida, polihexametilentereftalamida), y en caso
10 dado un elastómero como modificador, por ejemplo poli-2,4,4-trimetilhexametilentereftalamida o poli-m-fenilenisofotalamida; 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 con caucho de etileno-propileno-dieno (EPDM) o poliamidas o copoliamidas modificadas con ABS, así como poliamidas condensadas durante la elaboración ("sistemas de poliamida RIM").
- 15 En el caso de los polímeros se trata preferentemente de poliureas, poliidmidas, poliamidoimidas, polieterimididas, poliesterimididas, polihidantoínas y polibencimidazoles.
- 20 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, como tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno (Celanex[®] 2500, Celanex[®] 2002, firma Celanese; Ultradur[®], Fa. BASF), tereftalato de poli-1,4-dimetilolciclohexano, polihidroxibenzoatos, así como poliésteres en bloques, que se derivan de poliéteres con grupos hidroxilo terminales; además con policarbonatos o poliésteres modificados con MBS.
- En el caso de los polímeros se trata preferentemente de policarbonatos y carbonatos de poliéster.
- En el caso de los polímeros se trata preferentemente de polisulfonas, polietersulfonas y polietercetonas.
- 25 En el caso de los polímeros se trata preferentemente de polímeros reticulados, que se derivan de aldehídos por una parte y fenoles, urea o melamina por otra parte, como resinas de fenol-formaldehído, urea-formaldehído y melamina-formaldehído.
- En 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 a modo de agente reticulante, como también sus modificaciones halogenadas, poco combustibles.
- 30 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.
- 35 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, como por ejemplo anhídridos o aminas, con o sin aceleradores.
- 40 En el caso de los polímeros se trata preferentemente de mezclas (polimezclas) de los polímeros citados anteriormente, tales como, por ejemplo, PP/EPDM (polipropileno/caucho de etileno-propileno-dieno), poliamida/EPDM o ABS (poliamida/caucho de etileno-propileno-dieno o acrilonitrilo-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/éster acrílico-estireno-acrilonitrilo), PC/PBT (tereftalato de policarbonato/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), 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).
- 45
- 50
- 55 Agregados de mezcla apropiados empleables para la producción de masas moldeadas poliméricas son extrusoras de un árbol, o bien extrusoras de un husillo, por ejemplo de la firma Berstorff GmbH, Hannover y/o de la firma Leistritz, Nuremberg, así como extrusoras de husillos de varias zonas con husillos de tres zonas y/o husillos de compresión cortos, y extrusoras de doble husillo, por ejemplo de la firma Coperion Werner & Pfleiderer GmbH &

Co.KG, Stuttgart (ZSK 25, ZSK30, ZSK 40, ZSK 58, ZSK MEGAcoumpounder 40, 50, 58, 70, 92, 119, 177, 250, 320, 350, 380) y/o de la firma Berstorff GmbH, Hannover, Leistritz Extrusionstechnik GmbH, Nuremberg.

- 5 Longitudes de husillo (L) eficaces son 20 a 40D en el caso de extrusoras de un husillo, o bien en el caso de extrusoras de doble husillo, y por ejemplo 25D en el caso de extrusoras de husillos de varias zonas, con zona de entrada (L=10D), zona de transición (L=6D), zona de descarga (L=9D); en el caso de extrusoras de doble husillo 8 a 48D.

Agregados de mezcla apropiados son también co-amasadoras, por ejemplo de la firma Coperion Buss Compounding Systems, CH-Pratteln, por ejemplo MDK/E46-11D y/o amasadoras de laboratorio (MDK 46 de la firma Buss, Suiza, con L=11D).

- 10 Agregados de mezcla empleables son también mezcladores con doble husillo de marcha opuesta, por ejemplo tipos Compex 37, o bien 70 de la firma Krauss-Maffei Berstorff, así como extrusoras de anillo, por ejemplo de la firma 3+Extruder GmbH, rotores con un anillo de tres a doce husillos reducidos, que rotan alrededor de un núcleo estático y/o extrusoras de laminado planetarias, por ejemplo de la firma Entex, Bochum, y/o extrusoras de desgasificación y/o extrusoras de cascada y/o husillos de Maillefer.

- 15 Producción, elaboración y control de masas de moldeo de material sintético y cuerpos moldeados de material sintético ignífugos.

- 20 Los componentes ignífugos se mezclan con el granulado polimérico y eventualmente aditivos y se incorporaron 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 barra 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 240 hasta 270 °C (PBT-GV), o bien de 260 a 290 °C (PA 66-GV), para dar cuerpos de ensayo.

- 25 En cuerpos de ensayo de cada mezcla se determinó la clase de combustión UL 94 (laboratorios Underwriter) en cuerpos de ensayo de grosor 1,5 mm. Según UL resultan las siguientes clases de combustión:

V-0: sin postcombustión más larga que 10 segundos, suma de tiempos de postcombustión en el caso de 10 flameados no mayor que 50 segundos, sin goteo de partículas inflamadas de la muestra, sin combustión completa de la muestra, sin recocido posterior de las muestras más largo que 30 segundos tras el fin del flameado.

- 30 V-1: sin postcombustión más larga que 30 segundos tras el fin del flameado, suma de tiempos de postcombustión en el caso de 10 flameados no mayor que 250 segundos, sin recocido posterior de las muestras más largo que 60 segundos tras el fin del flameado, demás criterios como en V-0.

V-2: inflamación del algodón mediante goteo de partículas inflamadas, demás criterios como en V-1.

No clasificable (ncl.): no cumple la clase de combustión V-2.

Ensayo de estabilidad térmica y formación de fosfina

- 35 Otro criterio para la estabilidad térmica de las mezclas de fosfito de aluminio con sales de aluminio poco solubles e iones ajenos exentos de nitrógeno según la invención es la temperatura a la que se produce descomposición y se forma fosfina tóxica (PH₃). Su liberación se debe evitar absolutamente en la producción de polímeros ignífugos. Para la determinación se calienta una muestra de material en un horno tubular bajo nitrógeno circulante (30 l/g), aumentándose la temperatura gradualmente. La temperatura de descomposición se alcanza cuando se puede
40 identificar más de 1 ppm de PH₃ (tubito temporal sobre fosforo de hidrógeno) con un tubito de identificación de la firma Dräger.

Determinación del contenido en agua de cristalización (humedad residual)

- 45 Se calienta una muestra en un horno de mufla de la firma Nabertherm calentado a 300°C 15 minutos hasta constancia de peso. La masa del residuo referida a la pesada proporciona, calculada en porcentaje y restada a 100, la pérdida de peso.

La invención se explica mediante los siguientes ejemplos. Otros datos (pesadas, condiciones, rendimientos y análisis) se encuentran en las tablas 1 y 2.

Ejemplo 1

- 50 Se disponen 674 g de hidróxido de aluminio, 1511 g de ácido fosforoso al 70 % en peso, 361 g de ácido sulfúrico al 25 % en peso y 11,067 g de agua completamente desalinizada en un depósito de agitación de alta presión de 16 l de la firma Pfaunder, se calientan a 150°C y se agitan 3 h. La suspensión producida se descarga y se filtra por medio de

un filtro a presión Seitz calentable a 80°C, y se lava con agua completamente desalinizada, se redispersa y se lava de nuevo, después se seca a 220°C. Se obtiene en muy alto rendimiento una mezcla de fosfito de aluminio con sales de aluminio poco solubles e iones ajenos exentos de nitrógeno según la invención con estabilidad térmica muy elevada (formación de PH_3 a partir de 360 °C).

5 Ejemplo 2

Como en el ejemplo 1 se disponen hidróxido de aluminio, ácido fosforoso al 70 % en peso, ácido sulfúrico al 25 % en peso y 11,067 de agua completamente desalinizada, se calientan a 150°C y se agitan 23 h, después se añaden 688 g de hidróxido sódico al 25 %, y se agita 1 h. Como en el ejemplo 1 se descarga la suspensión, se filtra, se lava y se seca. Se obtiene en muy alto rendimiento una mezcla de fosfito de aluminio con sales de aluminio poco solubles e iones ajenos exentos de nitrógeno según la invención con estabilidad térmica muy elevada (formación de PH_3 a partir de 380 °C).

Ejemplo 3

Como en el ejemplo 1 se disponen hidróxido de aluminio, ácido fosforoso al 70 % en peso y agua completamente desalinizada, se calientan a 120°C y se agitan 6 h. Durante el tiempo de reacción, el valor de pH de la disolución se mantiene a pH = 1 mediante adición con dosificación de 1237 g de ácido sulfúrico al 25 % en peso. Poco antes del fin de la reacción se añaden 1054 g de hidróxido sódico al 25 % en peso. Como en el ejemplo 1 se descarga la suspensión, se filtra, se lava y se seca. Se obtiene en muy alto rendimiento una mezcla de fosfito de aluminio con sales de aluminio poco solubles e iones ajenos exentos de nitrógeno según la invención con estabilidad térmica muy elevada (formación de PH_3 a partir de 380 °C).

20 Ejemplo 4

Como en el ejemplo 1 se disponen hidróxido de aluminio, ácido fosforoso al 70 % en peso y agua completamente desalinizada, se calientan a 100°C y se agitan 24 h. Durante el tiempo de reacción, el valor de pH de la disolución se mantiene a pH = 1,5 mediante adición con dosificación de 361 g de ácido sulfúrico al 25 % en peso. Como en el ejemplo 1 se descarga la suspensión, se filtra, se lava y se seca. Se obtiene en muy alto rendimiento una mezcla de fosfito de aluminio con sales de aluminio poco solubles e iones ajenos exentos de nitrógeno según la invención con estabilidad térmica muy elevada (formación de PH_3 a partir de 380 °C).

Ejemplo 5 (comparativo)

Un fosfito de aluminio no según la invención, comercial, muestra una estabilidad térmica menor en comparación (formación de PH_3 a partir de 320 °C).

30 Masas de moldeo poliméricas y cuerpos moldeados poliméricos ignífugos

Con 50 % en peso de polímero de poliamida 66, 30 % en peso de fibras de vidrio, 3,6 % en peso de mezcla de fosfito de aluminio con sales de aluminio poco solubles e iones ajenos exentos de nitrógeno según la invención, conforme al ejemplo 3, y 16,4 % en peso de dietilfosfinato de aluminio Exolit® OP1230 (firma Clariant) se producen según las prescripciones generales citadas masas de moldeo poliméricas y cuerpos moldeados poliméricos ignífugos en forma de probetas UL-94. El ensayo UL-94 da por resultado clasificación V-0.

Con 50 % en peso de polímero de tereftalato de polibutileno, 30 % en peso de fibras de vidrio, 3,6 % en peso de mezcla de fosfito de aluminio con sales de aluminio poco solubles e iones ajenos exentos de nitrógeno según la invención, conforme al ejemplo 3, y 16,4 % en peso de dietilfosfinato de aluminio Exolit® OP1230 (firma Clariant) se producen según las prescripciones generales citadas masas de moldeo poliméricas y cuerpos moldeados poliméricos ignífugos en forma de probetas UL-94. El ensayo UL-94 da por resultado clasificación V-0.

ES 2 650 250 T3

Tabla 1: pesadas y condiciones de reacción

Ejemplo	Pesadas					Condiciones	
	Agua	Ácido fosforoso	Hidróxido de aluminio	Ácido sulfúrico 25%	Hidróxido sódico 25%	Temperatura	Tiempo de reacción
	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[°C]	[h]
1	11067	1511	674	361	-	150	3
2	11067	1511	674	361	688	150	24
3	11067	1511	674	1237	1054	120	6
4	11067	1511	674	361	-	100	24
5 (Vgl.)	Fosfito de aluminio						
Hidróxido de aluminio: Hydral [®] 710, firma Caldic							

Tabla 2 Resultados de análisis, composiciones de los productos según la invención, resultados de ensayo

Ejemplo	Análisis				Comp. de las mezclas de fosfito de aluminio				Pérdida de peso (% en peso, 300 °C)	Formación de PH ₃	Rendimiento
	Aluminio	Fósforo	Sodio	Sulfato	Fosfito de aluminio	Hidróxido de aluminio	Sodio	Sulfato			
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[°C]	[%]
1	18,3	30,6	0,007	0,993	96,7	1,4	0,007	0,093	1,27	360	95,3
2	18,7	30,3	0,340	0,087	95,8	3,0	0,340	0,087	0,60	380	97,8
3	17,2	29,5	5,000	0,190	93,2	0,1	5,000	0,190	0,82	380	95,1
4	18,4	29,2	0,003	3,000	92,3	4,0	0,003	3,000	0,60	360	94,7
5 (Comp.)					96,0	4,0				320	

REIVINDICACIONES

1.- Mezclas de fosfito de aluminio con sales de aluminio poco solubles e iones ajenos exentos de nitrógeno, que contienen

80 a 99,898 % en peso de fosfito de aluminio de la fórmula (I)



donde x significa 0 a 4,

0,1 a 10 % en peso de sales de aluminio poco solubles, y

0,002 a 10 % en peso de iones ajenos exentos de nitrógeno.

2.- Mezclas según la reivindicación 1, que contienen 88 a 99,79 % en peso de fosfito de aluminio de la fórmula (I),

10 donde x significa 0 a 4,

0,2 a 5 % en peso de sales de aluminio poco solubles, y

0,01 a 7 % en peso de iones ajenos exentos de nitrógeno.

3.- Mezclas según la reivindicación 1 o 2, que contienen 94 a 99,4 % en peso de fosfito de aluminio de la fórmula (I),

donde x significa 0 a 0,1,

15 0,3 a 3 % en peso de sales de aluminio poco solubles, y

0,3 a 3 % en peso de iones ajenos exentos de nitrógeno.

4.- Mezclas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas por que, en el caso de las sales de aluminio poco solubles, se trata de hidróxido de aluminio, hidroxiclورو de aluminio, hidroxicompuestos de polialuminio, carbonatos de aluminio, hidrotalcitas ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \times n\text{H}_2\text{O}$), carbonato de dihidroxialuminio y sodio ($\text{NaAl}(\text{OH})_2\text{CO}_3$), óxidos de aluminio, óxido de aluminio hidrato, hidróxidos de óxido de aluminio mixtos, sulfato de aluminio básico y/o alunita.

20

5.- Mezclas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizadas por que, en el caso de los iones ajenos exentos de nitrógeno, se trata de cloruros, cloruros complejos, bromuros; de hidróxidos, peróxidos, peroxohidratos, sulfitos, sulfatos, sulfato hidratos, sulfatos ácidos, hidrogenosulfatos, peroxosulfatos, peroxodisulfatos; de carbonatos, percarbonatos, estannatos; de boratos, perboratos, perborato hidratos; de formiatos, acetatos, propionatos, lactatos, y/o ascorbato y/o de cationes de los elementos Li, Na, K, Mg, Ca, Ba, Pb, Sn, Cu, Zn, La, Ce, Ti, Zr, V, Cr, Mn, Fe, Co y/o Ni.

25

6.- Procedimiento para la producción de mezclas de fosfito de aluminio con sales de aluminio poco solubles e iones ajenos exentos de nitrógeno según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que se cristaliza en proporción 2,5 a 3,5 moles de una fuente de carbono de tipo no salino con 2 moles de sal de aluminio poco soluble en presencia de un ácido auxiliar a 50 hasta 180°C en un disolvente y de una concentración de producto sólido de 2 a 60 %.

30

7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que, en el caso de las sales de aluminio poco solubles, se trata de hidróxido de aluminio, hidroxiclورو de aluminio, hidroxicompuestos de polialuminio, carbonatos de aluminio, hidrotalcitas, ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \times n\text{H}_2\text{O}$), carbonato de dihidroxialuminio y sodio ($\text{NaAl}(\text{OH})_2\text{CO}_3$), óxidos de aluminio, óxido de aluminio hidrato, hidróxidos de óxido de aluminio mixtos, sulfato de aluminio básico y/o alunita, y en el caso de la fuente de fósforo de tipo no salino se trata de ácido fosforoso, trióxido de fósforo, tricloruro de fósforo y/o hipofosfito.

35

8.- Procedimiento según la reivindicación 6 o 7, caracterizado por que, en el caso del ácido auxiliar, se trata de ácido clorhídrico, ácido hipocloroso, ácido cloroso, ácido clórico, bromuro de hidrógeno, ácido fluorhídrico, yoduro de hidrógeno, ácido peryódico, ácido perclórico, ácido sulfúrico, hidrogenosulfato, ácido sulfuroso, hidrogenosulfitos, ácido peroxosulfúrico, ácido peroxodisulfúrico, ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido peroxofosfórico, ácido hipofosforoso, ácido carbónico, ácido silícico, ácido hexafluorsilícico, ácido bórico y/o ácidos carboxílicos.

40

9.- Uso de mezclas de fosfito de aluminio con sales de aluminio poco solubles e iones ajenos exentos de nitrógeno, según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5 como producto intermedio para otras síntesis, como aglutinante, como reticulante, o bien acelerador en el endurecimiento de resinas epoxi, poliuretanos, resinas de poliéster insaturadas, como estabilizadores poliméricos, como agentes fitosanitarios, como agentes secuestrantes, como aditivos de aceite mineral, como agentes anticorrosión, en aplicaciones de agentes de lavado y limpieza, en aplicaciones electrónicas.

45

- 10.- Uso de mezclas de fosfito de aluminio con sales de aluminio poco solubles e iones ajenos exentos de nitrógeno según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5 como agente ignífugo, en especial agente ignífugo para lacas incoloras y revestimientos intumescentes, agentes ignífugos 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 y/o para el acabado ignífugo de poliésteres y tejidos puros y mixtos de celulosa mediante impregnación, así como a modo de sinergista y como sinergista en mezclas de agentes ignífugos.
- 11.- Masas de moldeo poliméricas ignífugas termoplásticas o duroplásticas, cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras poliméricas que contienen 0,1 a 45 % en peso de mezclas de fosfito de aluminio con sales de aluminio poco solubles e iones ajenos exentos de nitrógeno según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, 55 a 99,9 % 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 de refuerzo, ascendiendo la suma de componentes a 100 % en peso.
- 12.- Masas de moldeo poliméricas termoplásticas o duroplásticas, cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras poliméricas que contienen 0,1 a 45 % en peso de una mezcla de agentes ignífugos, que contiene 0,1 a 50 % en peso de mezclas de fosfito de aluminio con sales de aluminio poco solubles e iones ajenos exentos de nitrógeno según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, y 50 a 99,9 % en peso de agentes ignífugos, 55 a 99,9 % 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 de refuerzo, ascendiendo al suma de los componentes a 100 % en peso.
- 13.- Masas de moldeo poliméricas termoplásticas o duroplásticas, cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras poliméricas según la reivindicación 12, caracterizadas por que, en el caso del agente ignífugo se trata de ácidos dialquilfosfínicos y/o sus sales; de productos de condensación de melamina y/o productos de reacción de melamina con ácido fosfórico y/o de productos de reacción de productos de condensación de melamina con ácido polifosfórico, o mezclas de los mismos; de fosfatos nitrogenados de las fórmulas $(\text{NH}_4)_y \text{H}_{3-y} \text{PO}_4$, o bien $(\text{NH}_4 \text{PO}_3)_z$, con y igual a 1 hasta 3 y z igual a 1 hasta 10.000; de benzoguanamina, isocianurato de tris(hidroxietilo), alantoína, glicourilo; melamina, cianurato de melamina, diciandiamida y/o guanidina; de óxido de magnesio, óxido de calcio, óxido de aluminio, óxido de cinc, óxido de manganeso, óxido de estaño, hidróxido de aluminio, boehmita, dihidrotalcita, hidrocalumita, hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio, hidróxido de cinc, óxido de estaño hidrato, hidróxido de manganeso, borato de cinc, silicato de cinc y/ estannato de cinc básico.
- 14.- Masas de moldeo poliméricas termoplásticas o duroplásticas, cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras poliméricas según la reivindicación 12, caracterizadas por que, en el caso del agente ignífugo se trata de melam, melem, melón, pirofosfato de dimelamina, polifosfato de melamina, polifosfato de melam, polifosfato de melón y/o polifosfato de melem y/o polisales mixtas de los mismos y/o de hidrogenofosfato amónico, dihidrogenofosfato amónico y/o polifosfato amónico.
- 15.- Masas de moldeo poliméricas termoplásticas o duroplásticas, cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras poliméricas según la reivindicación 12, caracterizadas por que, en el caso del agente ignífugo también se trata preferentemente de hipofosfito de aluminio, hipofosfito de cinc, hipofosfito de calcio, fosfito sódico, ácido monofenilfosfínico y sus sales, mezclas de ácidos dialquilfosfínicos y sus sales, y ácidos monoalquilfosfínicos y sus sales, ácido 2-carboxietil-alquilfosfínico y sus sales, ácido 2-carboxietil-metilfosfínico y sus sales, ácido 2-carboxietil-arilfosfínico y sus sales, ácido 2-carboxietilfenilfosfínico y sus sales, oxa-10-fosfafenantrenos (DOPO) y sus sales y aductos en para-benzoquinona, o bien ácido itacónico y sus sales.