



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 343 921**

51 Int. Cl.:

C07F 9/30 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C07C 63/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08020200 .5**

96 Fecha de presentación : **20.11.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2062904**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.05.2009**

54

Título: **Sales mixtas de ácidos diorganilfosfónicos y ácidos carboxílicos.**

30

Prioridad: **26.11.2007 DE 10 2007 057 210**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
12.08.2010

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
12.08.2010

73

Titular/es: **Clariant Finance (BVI) Limited**
Citco Building Wickhams Cay, P.O. Box 662
Road Town, Tortola, VG

72

Inventor/es: **Bauer, Harald;**
Krause, Werner y
Wanzke, Wolfgang

74

Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 343 921 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

Sales mixtas de ácidos diorganilfosfínicos y ácidos carboxílicos.

La invención se refiere a sales mixtas de ácidos diorganilfosfínicos y ácidos carboxílicos, a un procedimiento para su preparación y a su uso.

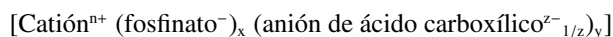
El estado de la técnica describe una serie de sales de ácido fosfínico que en parte son de estabilidad térmica considerable. La sal de aluminio de ácido diisobutilfosfínico, por ejemplo, se evapora bajo atmósfera de nitrógeno entre 300 y 400°C, la sal de aluminio del ácido dietilfosfínico en partes entre 400 y 500°C. Sin embargo, según muestra la experiencia, la estabilidad de estas sales en aire es baja debido a la aparición de reacciones de oxidación.

Por otra parte, agentes ignífugos para plásticos de altas prestaciones deben poder procesarse a temperatura especialmente alta. Por tanto, el objetivo de la invención era poner a disposición agentes ignífugos especialmente térmicamente estables.

Se encontró sorprendentemente que sales mixtas de ácidos diorganilfosfínicos y ácidos carboxílicos cumplen este objetivo.

Además, las sales mixtas según la invención cumplen sorprendentemente otra condición previa importante para la alta efectividad de la ignifugidad: un alto contenido de proporciones aromáticas en la molécula puede promover la formación de capas de aislamiento pirorretardantes (carbón de madera). Con la proporción de esta nueva clase de compuestos son posibles representantes con una proporción de compuestos aromáticos especialmente alta.

Por tanto, son objeto de la invención sales mixtas de ácidos diorganilfosfínicos y ácidos carboxílicos de fórmula general (I)



con

$$n = 1 \text{ a } 4$$

$$x = 0,01 \text{ a } n - 0,01$$

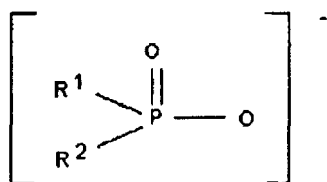
$$y = n - x$$

$$z = 1 \text{ a } 4$$

en la que

“cación” significa un elemento del grupo IIa y/o IIb, un elemento del grupo IIIa y/o IIIb, un elemento del grupo IVa y/o IVb, un elemento del grupo Va y/o Vb, un elemento del grupo VIb, un elemento del grupo VIIb y/o un elemento del grupo VIIIb,

“fosfinato” significa el anión de ácidos diorganilfosfínicos de fórmula (II)



en la que

R¹, R² son iguales o distintos y representan, independientemente entre sí, H, alquilo C₁-C₆, lineal o ramificado, y/o arilo e/o hidroxialquilo y “anión de ácido carboxílico” significa aniones de ácido carboxílico C₁-C₁₈.

Preferiblemente, en el caso del cación se trata de al menos uno del grupo Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Zn, Ce, Bi, Sr y/o Mn.

Se prefieren R¹, R² iguales o distintos y significan, independientemente entre sí, H, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, *sec*-butilo, *terc*-butilo, n-pentilo y/o fenilo, hidroximetilo, hidroxietilo e/o hidroxipropilo.

ES 2 343 921 T3

Preferiblemente, en el caso de los ácidos carboxílicos se trata de ácidos carboxílicos C_8-C_{18} polibásicos y/o aromáticos y/o de ácidos omega-aminocarboxílicos C_8-C_{18} . Preferiblemente, en el caso del ácido carboxílico se trata de ácido tereftálico, ácido ftálico, ácido isoftálico y/u oligómero de etilenglicol-ácido tereftálico.

5 Preferiblemente, en el caso de las sales mixtas de ácidos diorganilfosfínicos y ácidos carboxílicos se trata de isoftalato-dietilfosfinato de aluminio, tereftalato-dietilfosfinato de aluminio o monotereftalato-mono(dietilfosfinato) de cinc.

10 El presente objetivo también se alcanza mediante un procedimiento (1) para la preparación de sales mixtas de ácidos diorganilfosfínicos y ácidos carboxílicos, caracterizado porque se hace reaccionar

a) una fuente de ácido fosfínico con

b) una fuente de cationes.

15

Preferiblemente, en el procedimiento (1) la relación molar de fuente de ácido fosfínico respecto a fuente de cationes asciende a 100 respecto a 1 a 1 respecto a 10.

20 Preferiblemente, en el caso de la fuente de cationes para el procedimiento (1) se trata de tereftalato de aluminio, ftalato de aluminio, isoftalato de aluminio, tereftalato de cinc, ftalato de cinc e/o isoftalato de cinc; de sales de aluminio, cinc, titanio e/o hierro de ácidos carboxílicos C_1-C_{18} ; de jabones metálicos.

25 Otro procedimiento (2) para la preparación de sales mixtas de ácidos dialquilfosfínicos y ácidos dicarboxílicos se caracteriza porque se hace reaccionar

a) un ácido carboxílico con

b) una fuente de cationes.

30

Preferiblemente, en el procedimiento (2) la relación molar de ácido carboxílico respecto a fuente de cationes asciende a 100 respecto a 1 a 1 respecto a 10.

35 Preferiblemente, en el caso de la fuente de cationes para el procedimiento (2) se trata de hipofosfito de aluminio, hipofosfito de calcio, hipofosfito de magnesio, tris(monoetil-fosfinato) de aluminio, tris(di-etilfosfinato) de aluminio, tris(dietilfosfinato) de hierro, bis(dietil-fosfinato) de calcio, magnesio, cinc, tetraquis(dietilfosfinato) de titanio, (dietilfosfinato) de titanilo $TiO_x(PO_2(C_2H_5)_2)_{4-2x}$, tris(metiletilfosfinato) de aluminio, tris(butil-etilfosfinato) de aluminio, tris(dibutilfosfinato) de aluminio y/o tris(bis-hidroximetilfosfinato) de aluminio.

40

La invención también se refiere a un procedimiento (3) para la preparación de sales mixtas de ácidos dialquilfosfínicos y ácidos dicarboxílicos, caracterizado porque se hacen reaccionar

a) un ácido carboxílico o una de sus sales con

45

b) una fuente de ácido fosfínico y

c) una fuente de cationes.

50

Preferiblemente, en el procedimiento (3) la relación molar de fuente de fosfinato respecto a fuente de cationes asciende a 100 respecto a 1 a 1 respecto a 10 y la relación molar de ácido carboxílico respecto a fuente de cationes a 100 respecto a 1 a 1 respecto a 10.

55 Preferiblemente, en el caso de la fuente de cationes para el procedimiento (3) se trata de compuestos de cinc, hidróxido de aluminio, bohemia, gibsite, hidrotalcita y/o dióxido de titanio.

Preferiblemente, en el caso del ácido carboxílico se trata de ácido tereftálico, ácido ftálico, ácido isoftálico, oligómero de etilenglicol-ácido tereftálico o una de sus sales.

60

Preferiblemente, en el caso de la fuente de ácido fosfínico se trata de ácido hipofosforoso, ácido metilfosfonoso, ácido etilfosfonoso, ácido dietilfosfínico, ácido etilmetilfosfínico, ácido butiletilfosfínico, ácido dibutilfosfínico y/o ácido bis-(hidroximetil)fosfínico.

65 La invención también se refiere al uso de sales mixtas de ácidos diorganilfosfínicos y ácidos carboxílicos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6 en agentes ignífugos o mezclas (de agentes) ignífugas(os).

ES 2 343 921 T3

Correspondientemente, la invención también se refiere entonces a un agente ignífugo que contiene

- a) 0,1% al 99,9% en peso de sales mixtas de ácidos diorganilfosfínicos y ácidos carboxílicos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6 y
- b) 0,1% al 99,9% en peso de fuente de cationes.

Correspondientemente, la invención también se refiere entonces a un agente ignífugo que contiene

- a) 7% al 90% en peso de sales mixtas de ácidos diorganilfosfínicos y ácidos carboxílicos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6
- b) 10% al 93% en peso de fuente de cationes.

Correspondientemente, la invención también se refiere entonces a un agente ignífugo que contiene

- a) 65 al 90% en peso de sales mixtas de ácidos diorganilfosfínicos y ácidos carboxílicos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6 y
- b) 10 al 35% en peso de fuente de cationes.

La invención también se refiere a una mezcla de agentes ignífugos que contiene

- a) 0,1 al 99,9% en peso de sales mixtas de ácidos diorganilfosfínicos y ácidos carboxílicos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6 y
- b) 0,1 al 99,9% en peso de al menos un representante del grupo de las fuentes de cationes y/o sinergistas.

La invención también se refiere a una mezcla de agentes ignífugos que contiene

- a) 25 al 75% en peso de sales mixtas de ácidos diorganilfosfínicos y ácidos carboxílicos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6 y
- b) 75 al 25% en peso de al menos un representante del grupo de las fuentes de cationes y/o sinergistas.

También es objeto de la invención el uso de sales mixtas de ácidos diorganilfosfínicos y ácidos carboxílicos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6 como intensificador de agentes ignífugos, como agente ignífugo para barnices transparentes y recubrimientos intumescentes, agente ignífugo para madera y otros productos que contienen celulosa, como agente ignífugo reactivo y/o no reactivo para polímeros y/o para ignifugar poliéster y tejidos puros y mixtos de celulosa mediante impregnación.

También se reivindica el uso de sales mixtas de ácidos diorganilfosfínicos y ácidos carboxílicos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6 como aglutinantes para masas de fundición, arenas de moldeo;

como reticulantes o aceleradores en el endurecimiento de resinas epoxídicas, poliuretanos y resinas de poliéster insaturadas;

como estabilizadores de polímeros tales como estabilizadores fotoprotectores, capturadores de radicales y/o termoequilibradores para tejidos de algodón, fibras poliméricas, plásticos; como productos fitosanitarios tales como regulador del crecimiento vegetal, como herbicida, pesticida o fungicida;

como agente terapéutico o aditivo en agentes terapéuticos para seres humanos y animales, por ejemplo, como modulador enzimático, para estimular el crecimiento de tejidos;

como secuestrante, por ejemplo, para el control de deposiciones en sistemas de suministro de agua industriales, en la obtención de aceite mineral y en agentes de tratamiento de metales;

como aditivo de aceites minerales, por ejemplo, como antioxidante y para elevar el octanaje; o como agente anticorrosivo;

en aplicaciones de detergentes y productos de limpieza, por ejemplo, como decolorante;

ES 2 343 921 T3

en aplicaciones electrónicas, por ejemplo, en polielectrolitos para condensadores, baterías y acumuladores, así como capturadores de radicales en capas fotosensibles;

como capturador de aldehído;

como capturador de formaldehído en masas adhesivas y cuerpos moldeados, por ejemplo, en aplicaciones en construcción, industria del automóvil, náutica, aeroespacial y para la electrotecnia.

La invención también se refiere a una masa de moldeo polimérica ignífuga que contiene

0,1 al 39% en peso de sales mixtas de ácidos diorganilfosfínicos y ácidos carboxílicos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6,

0,5 al 98,9% en peso de polímero o mezclas de los mismos,

0,5 al 50% en peso de aditivos y

0 al 50% en peso de carga o materiales de refuerzo,

ascendiendo la suma de los componentes al 100% en peso.

También son objeto de la invención masas de moldeo poliméricas ignífugas que contienen

0,5 al 45% en peso de agentes ignífugos y/o mezclas de agentes ignífugos que contienen sales mixtas de ácidos diorganilfosfínicos y ácidos carboxílicos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6,

0,5 al 98,5% en peso de polímero o mezclas de los mismos,

0,5 al 50% en peso de aditivos y

0 al 50% en peso de carga o materiales de refuerzo,

ascendiendo la suma de los componentes al 100% en peso.

Finalmente, la invención también se refiere a cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras poliméricos ignífugos que contienen

1 al 50% en peso de sales mixtas de ácidos diorganilfosfínicos y ácidos carboxílicos, agentes ignífugos y/o mezclas de agentes ignífugos que contienen sales mixtas de ácidos diorganilfosfínicos y ácidos carboxílicos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6,

1 al 99% en peso de polímero o mezclas de los mismos,

0 al 60% en peso de aditivos y

0 al 60% en peso de carga,

ascendiendo la suma de los componentes al 100% en peso.

En el caso de las nuevas sales mixtas de ácidos diorganilfosfínicos y ácidos carboxílicos de fórmula general (I) según la invención no se trata de mezclas físicas sencillas de sales de ácido fosfínico metálicas y sales de ácidos carboxílicos metálicas, sino de compuestos químicos novedosos.

Característicamente, la red cristalina de los nuevos compuestos se diferencia de la de las sales de ácidos fosfínicos y ácidos carboxílicos comparables. Esto puede comprobarse cualitativamente mediante medición de un difractograma de rayos X de polvo y medición de las reflexiones.

Las nuevas sales mixtas de ácidos diorganilfosfínicos y ácidos carboxílicos de fórmula general (I) según la invención también se diferencian claramente de los compuestos o coextruidos conocidos hasta la fecha, en los que sales de ácido fosfínico metálicas están físicamente homogéneamente distribuidas en oligómeros o polímeros de ácidos carboxílicos mono o polibásicos. Tales extruidos son, por ejemplo, masas de moldeo poliméricas ignífugas en las que sales de ácido fosfínico metálicas se presentan incorporadas en forma de partículas en el polímero, pero sin que entre los componentes se realice una reacción química con formación de sales mixtas.

ES 2 343 921 T3

Las nuevas sales mixtas de ácidos diorganilfosfínicos y ácidos carboxílicos de fórmula general (I) según la invención también se diferencian claramente de las sales de ácidos fosfínicos metálicas conocidas hasta la fecha, que se recubren con oligómeros, polímeros, ésteres de ácidos carboxílicos mono o polibásicos. Un recubrimiento tal puede realizarse dispersando una sal de ácido fosfínico metálica y ftalato de 2-etilhexilo en agua, separando por filtración y secando. Un recubrimiento tal también puede realizarse de otra forma mezclando una sal de ácido fosfínico metálica y ftalato de 2-etilhexilo en una mezcladora y dado el caso tratando con calor. En ambos casos no se realiza una reacción química entre el éster de ácido ftálico y la sal de ácido fosfínico metálica y tampoco se obtienen las nuevas sales mixtas de ácidos diorganilfosfínicos y ácidos carboxílicos de fórmula general (I) según la invención.

Los sistemas que son similares a los de la invención pueden formarse posiblemente a una escala muy pequeña cuando una sal de ácido fosfínico metálica con ácidos carboxílicos mono o polibásicos que se forman mediante descomposición del polímero reacciona para dar sales mixtas que no pueden definirse en más detalle. Preferiblemente, esto se realiza durante la carga térmica de mezclas de sal de ácido fosfínico metálica-polímero, extruidos o cuerpos moldeados. La carga térmica puede producirse durante la combinación, extrusión, moldeo por inyección, almacenamiento en caliente, en caso de incendio o mediante contacto con objetos incandescentes. Sin embargo, una preparación específica de mezclas según las reivindicaciones 1 a 6 en las relaciones cuantitativas reivindicadas no era posible hasta la fecha y tampoco es conocida.

En otra forma de realización, los ácidos carboxílicos se forman a partir de precursores. La formación puede realizarse mediante descomposición térmica o reacción de los precursores con agua. Los precursores preferidos son nitrilos de los ácidos carboxílicos subyacentes, por ejemplo, tereftalodinitrilo, ftalodinitrilo, adipodinitrilo, además las amidas y los ésteres de ácidos carboxílicos. La relación molar de precursor respecto a agua es preferiblemente 100 respecto a 1 a 1 respecto a 100. La temperatura durante la formación a partir del precursor es 20 a 500°C, preferiblemente 150 a 350°C.

Preferiblemente, los ácidos carboxílicos mono o polibásicos también pueden formarse mediante rotura de cadenas, hidrólisis, termólisis, transposición de poliésteres (poli(tereftalato de butileno), poli(tereftalato de trimetileno), poli(tereftalato de etileno)) y poliamidas (PA6, PA6.6, nailon de alta temperatura). Los ácidos carboxílicos preferidos son ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valerianoico (ácido pentanoico), ácido caproico (ácido hexanoico), ácido enántico (ácido heptanoico), ácido caprílico (ácido octanoico), ácido pelargónico (ácido n-nonanoico), ácido cáprico (ácido decanoico), ácido n-undecanoico (ácido undecanoico), ácido 8-metilcaprílico, ácido láurico (ácido dodecanoico), ácido mirístico (ácido tetradecanoico), ácido palmítico (ácido cetílico, ácido hexadecanoico), ácido esteárico (ácido octadecanoico), ácido oleico (ácido eláico, ácido cis-9-octadecenoico), ácido eláido (ácido trans-9-octadecenoico), ácido nonadecanoico, ácido araquídico (ácido araquidónico, ácido icosanoico, ácido eicosanoico), ácido behénico (ácido docosanoico), ácido montánico y/o ácido sulfobenzoico hidratado.

Los ácidos omega-aminocarboxílicos preferidos (es decir, con grupos amino en posición terminal de la cadena o sus lactamas y anhídridos cíclicos) son alfa-aminoácidos, beta-aminoácidos (ácido beta-aminopropiónico), ácidos gamma-aminocarboxílicos, (ácido gamma-aminobutírico, gamma-butirolactama), ácido epsilon-aminocaproico (epsilon-caprolactama), ácido 11-aminoundecanoico y/o laurilactama.

Se prefieren ácidos carboxílicos polibásicos.

A este respecto se prefieren ácido oxálico, ácido malónico (ácido propanodioico), ácido metilmalónico, ácido succínico, ácido metilsuccínico, ácido ciclopropano-1,1-dicarboxílico, ácido adípico (ácido hexanodioico), ácido pimélico (ácido heptanodioico), ácido subérico, ácido subérico (ácido octanodioico), ácido azelaico (ácido nonanodioico, ácido heptano-1,7-dicarboxílico), ácido sebácico (ácido decanodioico), ácido 1,12-dodecanodioico, ácido brasílico, ácido 1,14-tetradecanodioico, ácido cítrico, ácido isocítrico y/o ácido nitrilotriacético.

Se prefieren ácidos carboxílicos C₈₋₁₈ aromáticos polibásicos.

A este respecto se prefieren especialmente ácido tereftálico, ácido ftálico, ácido isoftálico y/u oligómero de etilenglicol-ácido tereftálico con un peso molecular de 228 a 18.000 g/mol.

Se prefieren ácidos carboxílicos con un punto de ebullición de 100 a 500°C a presión normal, con especial preferencia de 200 a 420°C.

Preferiblemente, el cociente del punto de ebullición del ácido carboxílico respecto al punto de ebullición del ácido fosfínico es 0,62 a 1,18, con especial preferencia 0,76 a 1,18.

Se prefieren ácidos carboxílicos con valor de pKa1 en el intervalo de 1,25 a 4,0 y un valor de pKa2 de 3,81 a 5,5.

Se prefieren ácidos carboxílicos con un índice de acidez en el intervalo de 340 a 730 mg de KOH/g.

Se prefieren ácidos carboxílicos con un contenido de carbono del 54 al 64% en peso.

ES 2 343 921 T3

La formación de capas de aislamiento piroretardantes (carbón de madera) es un efecto fundamental importante para la ignifugidad. Debido a su alta estabilidad térmica, las sales mixtas según la invención pueden formar carbón de madera o el carbón de madera puede estar constituido por éstas. Para mejorar el efecto de la ignifugidad de agentes ignífugos, mezclas de agentes ignífugos, masas de moldeo ignífugas y cuerpos moldeados ignífugos, las sales mixtas según la invención pueden añadirse a éstos o las sales mixtas según la invención se forman mediante reacción química de polímero y sal de ácido diorganilfosfínico (trisdiethylfosfinato de aluminio, etc.).

Preferiblemente, la humedad residual de las sales mixtas de ácidos diorganilfosfínicos y ácidos carboxílicos según la invención asciende a del 0,01 al 10% en peso, con especial preferencia del 0,1 al 1% en peso. Los valores fuera de los intervalos previamente mencionados significan un alto coste de producción o peor compatibilidad con polímeros.

Preferiblemente, el tamaño de partícula de las sales mixtas de ácidos diorganilfosfínicos y ácidos carboxílicos según la invención asciende a de 0,1 a 1.000 μm , con especial preferencia de 10 a 100 μm . Los valores fuera de los intervalos previamente mencionados significan un alto coste de producción o peor compatibilidad con polímeros.

Preferiblemente, la densidad aparente de las sales mixtas de ácidos diorganilfosfínicos y ácidos carboxílicos según la invención asciende a de 80 a 800 g/l, con especial preferencia de 200 a 700 g/l.

Preferiblemente, la solubilidad de las sales mixtas de ácidos diorganilfosfínicos y ácidos carboxílicos según la invención en agua y/o disolventes orgánicos como alcoholes, glicoles, hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos alicíclicos, hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos halogenados, éteres, glicoléteres, cetonas, ésteres y/o ácidos carboxílicos asciende a entre el 0,001 y el 10% en peso. Valores superiores dan como resultado el peligro de sangrado (florecimiento).

Las sales mixtas de ácidos diorganilfosfínicos y ácidos carboxílicos según la invención tienen valores tricromáticos L preferidos de 85 a 99,9, con especial preferencia de 90 a 98. Las sales de ácido diorganilfosfínico con valores de L por debajo del intervalo según la invención requieren una mayor utilización de pigmentos blancos. Esto empeora las propiedades de estabilidad mecánica del cuerpo moldeado polimérico (por ejemplo, el módulo de elasticidad). Valores más bajos requieren frecuentemente la utilización de pigmentos blancos compensadores.

Las sales mixtas de ácidos diorganilfosfínicos y ácidos carboxílicos según la invención tienen valores tricromáticos a preferidos de -4 a +9, con especial preferencia -2 a +6.

Las sales mixtas de ácidos diorganilfosfínicos y ácidos carboxílicos según la invención tienen valores tricromáticos b preferidos de -2 a +6, con especial preferencia -1 a +3.

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

Las sales mixtas de ácidos diorganilfosfínicos y ácidos carboxílicos con valores de a o b fuera del intervalo según la invención requieren una mayor utilización de pigmentos blancos. Esto empeora las propiedades de estabilidad mecánica del cuerpo moldeado polimérico (por ejemplo, el módulo de elasticidad).

Las sales mixtas de ácidos diorganilfosfínicos y ácidos carboxílicos según la invención tienen en el análisis térmico diferencial en atmósfera de aire una pérdida de peso preferida del 2% a temperaturas de 350 a 500°C.

La estabilidad térmica de las sales mixtas de ácidos diorganilfosfínicos y ácidos carboxílicos según la invención es sorprendentemente mayor que la de las propias sales de ácidos fosfínicos o sales de ácidos carboxílicos correspondientes.

Del avance técnico resulta, entre otras cosas, que puedan prepararse agentes ignífugos que, en comparación con los conocidos, permitan una mayor temperatura de procesamiento. Frecuentemente se preparan masas de moldeo poliméricas ignífugas especialmente conductoras y cuerpos de moldeo, películas, hilos y fibras poliméricos ignífugos a mayores temperaturas de procesamiento. Con los nuevos agentes ignífugos pueden ignifugarse por primera vez o pueden lograrse propiedades de ignifugidad todavía mejores.

La fuente de cationes preferida en el procedimiento (3) son compuestos de cinc, por ejemplo, óxido de cinc (por ejemplo, óxido de cinc activo de Rhein Chemie, Brüggemann KG, cincita o calamina; óxido de cinc estándar, blanco de cinc G6, óxido de cinc 2011, óxido de cinc F-80, blanco de cinc Pharma 8, blanco de cinc Pharma A, blanco de cinc Rotsiegel, blanco de cinc Weissiegel de la empresa Grillo-Werke AG), hidróxido de cinc, óxido de cinc hidratado, carbonato de cinc anhidro, carbonato de cinc básico, hidróxidocarbonato de cinc, carbonato de cinc hidratado básico, hidróxidocarbonato de cinc-magnesio-aluminio, hidróxido de aluminio, bohemita, gibsita, hidrotalcita o dióxido de titanio.

Preferiblemente, la reacción según el procedimiento (3) se realiza en un disolvente. Disolventes adecuados según la invención son disolventes polares como, por ejemplo, agua, ácido acético y/o el propio ácido carboxílico polibásico utilizado.

ES 2 343 921 T3

La reacción según los procedimientos 1 a 3 según la invención se realiza preferiblemente a una temperatura de -20 a +600°C, con especial preferencia a de 200 a 500°C.

Preferiblemente, según los procedimientos 1 a 3, el tiempo de reacción asciende a de 0,01 a 100 h, con especial preferencia de 1 a 10 h.

La presión preferida para el proceso de formación según los procedimientos 1 a 3 es de 10 a 100.000.000 Pa.

Preferiblemente, la atmósfera para los procedimientos 1 a 3 contiene del 0,001 al 10% en volumen de oxígeno y del 90 al 99,999% en volumen de gases inertes. Los gases inertes preferidos son nitrógeno, argón, dióxido de carbono.

Los aparatos preferidos son mezcladoras, amasadoras, hornos rotativos tubulares, hornos de bandejas, hornos de cinta transportadora, lechos fluidizados, autoclaves agitados, tanques con agitación, molinos de bolas.

En otra forma de aplicación, el agente ignífugo puede formarse mediante una reacción subestequiométrica de ácido carboxílico polibásico y fuente de cationes.

Preferiblemente, las mezclas de agentes ignífugos según la invención contienen además al menos un sinergista.

Preferiblemente, las mezclas de agentes ignífugos según la invención contienen entonces

a) 0,1% al 99,8% en peso de sales mixtas de ácidos diorganilfosfínicos y ácidos carboxílicos según la invención y

b) 0,1% al 99,8% en peso de sinergista.

Preferiblemente, las mezclas de agentes ignífugos según la invención también contienen

a) 0,1% al 99,7% en peso de sales mixtas de ácidos diorganilfosfínicos y ácidos carboxílicos según la invención

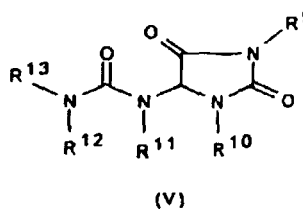
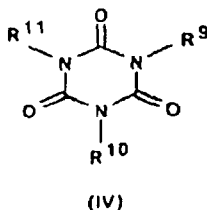
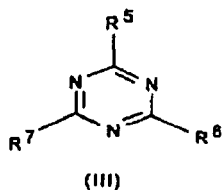
b) 0,1% al 99,7% en peso de fuente de cationes y

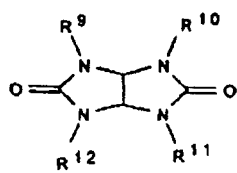
c) 0,1% al 99,7% en peso de sinergista.

Los sinergistas adecuados son fosfato de melamina, fosfato de dimelamina, pirofosfato de melamina, polifosfatos de melamina, polifosfatos de melam, polifosfatos de melem y/o polifosfatos de melon; productos de condensación de melamina como melam, melem y/o melon; productos de condensación de melamina (melem, melam o melon o compuestos de este tipo altamente condensados, así como mezclas de los mismos) o productos de reacción de la melamina con ácido fosfórico o productos de reacción de productos de condensación de la melamina con ácido fosfórico, así como mezclas de los productos mencionados.

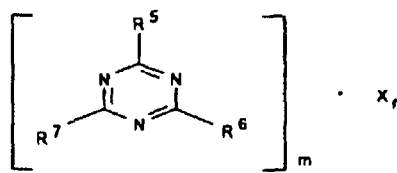
Por productos de reacción con ácido fosfórico se entienden compuestos que se forman mediante reacción de melamina o los compuestos de melamina condensados como melam, melem o melón, etc. con ácido fosfórico (polifosfato de melamina, polifosfato de melam y polifosfato de melem o polisales mixtas, etc.).

También son sinergistas adecuados ésteres oligoméricos de tris(hidroxietil)isocianurato con ácidos policarboxílicos aromáticos, benzoguanamina, tris(hidroxietil)isocianurato, alantoína, glicolurilo, melamina, cianurato de melamina, diciandiamida y/o guanidina; fosfatos que contienen nitrógeno de fórmulas $(\text{NH}_4)_y\text{H}_{3-y}\text{PO}_4$ o $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_z$ con y igual a 1 a 3 y z igual a 1 a 10.000; compuestos de nitrógeno de fórmulas (III) a (VIII) o mezclas de los mismos

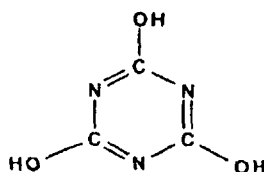
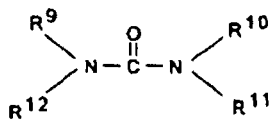




(VI)



(VII)



(VIII)

en las que

R⁵ a R⁷ significan hidrógeno, alquilo C₁-C₈, cicloalquilo C₅-C₁₆ o alquil C₅-C₁₆-cicloalquilo, alquenilo C₂-C₈, alcoxi, acilo, aciloxi C₁-C₈, arilo C₆-C₁₂ o aril C₆-C₁₂-alquilo, -OR⁸ y -N(R⁸)R⁹, así como N-alicíclico o N-aromático, R⁸ significa hidrógeno, alquilo C₁-C₈, cicloalquilo C₅-C₁₆ o alquil C₅-C₁₆-cicloalquilo, alquenilo C₂-C₈, alcoxi, acilo, aciloxi C₁-C₈ o arilo C₆-C₁₂ o aril C₆-C₁₂-alquilo, R⁹ a R¹³ significan los mismos grupos que R⁸, así como -O-R⁸, m y n representan, independientemente entre sí, 1, 2, 3 ó 4 y X significa ácidos que pueden formar aductos con compuestos de triazina (III).

También son adecuados como sinergistas compuestos de oxígeno del silicio, compuestos de magnesio, carbonatos metálicos de metales del grupo IIa del sistema periódico, fósforo rojo, compuestos de cinc y/o aluminio. A éstos pertenecen, entre otros, compuestos de oxígeno del silicio, por ejemplo, sales y ésteres de ácido ortosilícico y sus productos de condensación, silicatos, zeolitas y ácidos silícicos, polvo de vidrio, de vidrio-cerámica o de cerámica; hidróxido de magnesio, hidrotalcita, carbonatos de magnesio o carbonatos de magnesio-calcio; óxido, estannato, hidroxiestannato, fosfato, borato o sulfuros de cinc; hidróxido o fosfato de aluminio.

La invención también se refiere al uso de sales mixtas de ácidos diorganilfosfínicos y ácidos carboxílicos como intensificador de agentes ignífugos, como agente ignífugo para barnices transparentes y recubrimientos intumescentes, agente ignífugo para madera y otros productos que contienen celulosa, como agente ignífugo reactivo y/o no reactivo para polímeros y/o para ignifugar poliéster y tejidos puros y mixtos de celulosa mediante impregnación.

Preferiblemente, en el caso del polímero se trata de un polímero termoplástico o termoestable.

Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata de polímeros de mono y diolefinas, por ejemplo, polipropileno, poliisobutileno, polibut-1-eno, poli-4-metilpent-1-eno, poliisopreno o polibutadieno, así como polímeros de cicloolefinas como, por ejemplo, de ciclopenteno o norborneno; además polietileno (que dado el caso puede estar reticulado), por ejemplo, polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de alta densidad y alto peso molecular (HDPE-HMW), polietileno de alta densidad y ultra-alto peso molecular (HDPE-UHMW), polietileno de media densidad (MDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno ramificado de baja densidad (VLDPE), así como mezclas de los mismos.

Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata de copolímeros de mono y diolefinas entre sí o con otros monómeros de vinilo como, por ejemplo, copolímeros de etileno-propileno, polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y mezclas de los mismos con polietileno de baja densidad (LDPE), copolímeros de propileno-but-1-eno, copolímeros de propileno-isobutileno, copolímeros de etileno-but-1-eno, 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 como hexadieno, dicitropentadieno o etilidennorborneno; además de mezclas de tales copolímeros entre sí, por ejemplo, copolímeros de polipropileno/etileno-propileno, copolímeros de LDPE/etileno-acetato de vinilo, copolímeros de LDPE/etileno-ácido acrílico, copolímeros de LLDPE/etileno-acetato de vinilo, copolímeros de LLDPE/etileno-ácido acrílico y copolímeros de polialquilenos/monóxido de carbono alternantes o estadísticamente estructurados y sus mezclas con otros polímeros como, por ejemplo, poliamidas.

Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata de resinas de hidrocarburo (por ejemplo, C₅-C₉), incluidas modificaciones hidrogenadas de las mismas (por ejemplo, resinas de agentes de adhesividad) y mezclas de polialquilenos y almidón.

ES 2 343 921 T3

Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata de poliestireno (poliestireno 143E de la empresa BASF), poli-(p-metilestireno), poli-(alfa-metilestireno).

Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata de copolímeros de estireno o alfa-metilestireno con dienos o derivados de acrílo como, por ejemplo, estireno-butadieno, estireno-acrilonitrilo, estireno-metacrilato de alquilo, estireno-butadieno-acrilato y metacrilato de alquilo, estireno-anhídrido de ácido maleico, estireno-acrilonitrilo-acrilato de metilo; mezclas de alta resistencia al impacto de copolímeros de estireno y otro polímero como, por ejemplo, un poliacrilato, un polímero diénico o un terpolímero de etileno-propileno-dieno; así como copolímeros de bloques de estireno como, por ejemplo, estireno-butadieno-estireno, estireno-isopreno-estireno, estireno-etileno/butileno-estireno o estireno-etileno/propileno-estireno.

Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata de copolímeros de injerto de estireno o alfa-metilestireno como, por ejemplo, estireno en polibutadieno, estireno en copolímeros de polibutadieno-estireno o polibutadieno-acrilonitrilo, estireno y acrilonitrilo (o metacrilonitrilo) en polibutadieno; estireno, acrilonitrilo y metacrilato de metilo en polibutadieno; estireno y anhídrido de ácido maleico en polibutadieno; estireno, acrilonitrilo y anhídrido de ácido maleico o imida de ácido maleico en polibutadieno; estireno e imida de ácido maleico en polibutadieno, estireno y acrilatos de alquilo o metacrilatos de alquilo en polibutadieno, estireno y acrilonitrilo en terpolímeros de etileno-propileno-dieno, estireno y acrilonitrilo en poli(acrilatos de alquilo) o poli(metacrilatos de alquilo), estireno y acrilonitrilo en copolímeros de acrilato-butadieno, así como sus mezclas que se conocen, por ejemplo, como los llamados polímeros ABS, MBS, ASA o AES.

Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata de polímeros halogenados como, por ejemplo, policloropreno, caucho clorado, copolímero clorado y bromado de isobutileno-isopreno (caucho de halobutilo), polietileno clorado o clorosulfonado, copolímeros de etileno y etileno clorado, homo y copolímeros de epiclorhidrina, especialmente polímeros de compuestos de vinilo halogenados como, por ejemplo, poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno), poli(fluoruro de vinilo), poli(fluoruro de vinilideno); así como sus copolímeros, como cloruro de vinilo-cloruro de vinilideno, cloruro de vinilo-acetato de vinilo o cloruro de vinilideno-acetato de vinilo.

Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata de polímeros que se derivan de ácidos alfa,beta-insaturados y sus derivados como poli(acrilatos y polimetacrilatos, poli(metacrilatos de metilo), poli(acrilamidas y poli(acrilonitrilos modificados con resistencia al impacto con acrilato de butilo y copolímeros de los monómeros mencionados entre sí o con otros monómeros insaturados como, por ejemplo, copolímeros de acrilonitrilo-butadieno, copolímeros de acrilonitrilo-acrilato de alquilo, copolímeros de acrilonitrilo-acrilato de alcoxilalquilo, copolímeros de acrilonitrilo-halogenuro de vinilo o terpolímeros de acrilonitrilo-metacrilato de alquilo-butadieno.

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

Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata de homo y copolímeros de éteres cíclicos como polialquilen-glicoles, poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno) o sus copolímeros con bisglicidiléteres.

Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata 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.

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

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

Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata de poliamidas y copoliamidas que se derivan de diaminas y ácidos dicarboxílicos y/o de ácidos aminocarboxílicos o las lactamas correspondientes como poliamida 2.12, poliamida 4 (ácido poli-4-aminobutírico, Nylon® 4, empresa DuPont), poliamida 4.6 (poli(tetrametilenadipamida), poli(diamida de ácido tetrametilenadípico), Nylon® 4/6, empresa DuPont), poliamida 6 (policaprolactama, ácido poli-6-aminohexanoico, Nylon® 6, empresa DuPont, Akulon® K122, empresa DSM; Zytel® 7301, empresa DuPont; Durethan® B 29, empresa Bayer), poliamida 6.6 ((poli(N,N'-hexametilenadipindiamida), Nylon® 6/6, empresa DuPont, Zytel® 101, empresa DuPont; Durethan® A30, Durethan® AKV, Durethan® AM, empresa Bayer; Ultramid® A3, empresa BASF), poliamida 6.9 (poli(hexametilennonanodiamida), Nylon® 6/9, empresa DuPont), poliamida 6.10 (poli(hexametilensebacamida), Nylon® 6/10, empresa DuPont), poliamida 6.12 (poli(hexametilendodecanodiamida), Nylon® 6/12, empresa DuPont), poliamida 6.66 (poli(hexametilen-adipamida-co-caprolactama), Nylon® 6/66, empresa DuPont), poliamida 7 (ácido poli-7-aminohexanoico, Nylon® 7, empresa DuPont), poliamida 7.7 (poliheptametilenpimelamida, Nylon® 7.7, empresa DuPont), poliamida 8 (ácido poli-8-aminooctanoico, Nylon® 8, empresa DuPont), poliamida 8.8 (polioctametilensuberamida, Nylon® 8.8, empresa DuPont), poliamida 9 (ácido poli-9-aminononanoico, Nylon® 9, empresa DuPont), poliamida 9.9 (polinonametilenazalamida, Nylon® 9.9, empresa DuPont), poliamida 10 (ácido poli-10-aminodecanoico, Nylon® 10, empresa DuPont), poliamida 10.9 (poli(decametilenazalamida), Nylon® 10.9,

ES 2 343 921 T3

empresa DuPont), poliamida 10.10 (polidecametilensebacamida, Nylon® 10.10, empresa DuPont), poliamida 11 (ácido poli-11-aminoundecanoico, Nylon® 11, empresa DuPont), poliamida 12 (polilaurilactama, Nylon® 12, empresa DuPont, Grilamid® L20, empresa Ems Chemie), poliamidas aromáticas a partir de m-xileno, diamina y ácido adípico; poliamidas preparadas a partir de hexametilendiamina y ácido iso y/o tereftálico (polihexametilenisofotalamida polihexametilentereftalamida) y dado el caso un elastómero como modificador, por ejemplo, poli-2,4,4-trimetilhexametilen-
5 tereftalamida o poli-m-fenilenisofotalamida; copolímeros de bloques de las poliamidas previamente mencionadas con poliolefinas, copolímeros de olefinas, ionómeros o elastómeros químicamente unidos o injertados; o con poliéteres como, por ejemplo, con polietilenglicol, polipropilenglicol o politetrametilenglicol. Además con poliamidas o copoliamidas modificadas con EPDM o ABS; así como durante el procesamiento de poliamidas condensadas (“sistemas de
10 poliamidas RIM”).

Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata de poliureas, poliimidas, poliamidimidas, poliéterimidas, poliésterimidas, polihidantoinas y polibencimidazoles.

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

20 También son polímeros adecuados policarbonatos y poliéstercarbonatos, polisulfonas, poliétersulfonas y poliétercetonas; polímeros reticulados que, por una parte, se derivan de aldehídos y, por otra parte, de fenoles, urea o melamina como resinas de fenol-formaldehído, urea-formaldehído y melamina-formaldehído; resinas alquídicas secantes y no secantes.

25 Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata de resinas de poliéster insaturadas que se derivan de copoliésteres de ácidos dicarboxílicos saturados e insaturados con alcoholes polihidroxílicos, así como compuestos de vinilo como reticulantes, como también sus modificaciones difícilmente combustibles halogenadas.

30 Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata de resinas acrílicas reticulables que se derivan de ésteres de ácido acrílico sustituidos como, por ejemplo, de epoxiacrilatos, acrilatos de uretano o poliésteracrilatos.

Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata de resinas alquídicas, resinas de poliéster y resinas de acrilato que están reticuladas con resinas de melamina, resinas de urea, isocianatos, isocianuratos, poliisocianatos o resinas epoxídicas.
35

Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata de resinas epoxídicas reticuladas que se derivan de compuestos de glicidilo alifáticos, cicloalifáticos, heterocíclicos o aromáticos, por ejemplo, productos de diglicidiléteres de bisfenol A, diglicidiléteres de bisfenol F, que se reticulan mediante endurecedores habituales como, por ejemplo,
40 anhídridos o aminas con o sin aceleradores.

Preferiblemente, en el caso de los polímeros se trata de mezclas (polimezclas) de los polímeros previamente mencionados como, por ejemplo, PP/EPDM, poliamida/EPDM o ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/acrilatos, POM/PUR termoplástico, PC/PUR termoplástico, POM/
45 acrilato, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6.6 y copolímeros, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO, PBT/PC/ABS o PBT/PET/PC.

Aditivos preferidos son sinergistas ignífugos, antioxidantes, agentes fotoprotectores, antiestáticos, agentes de expansión, estabilizadores del calor, modificadores de la resistencia al impacto/coadyuvantes de proceso, lubricantes,
50 agentes de desmoldeo, agentes antigoteo, compatibilizadores, agentes formadores de núcleos, agentes de nucleación, aditivos para el marcado láser, estabilizadores de la hidrólisis, alargadores de cadenas, pigmentos coloreados, plastificantes y agentes plastificantes.

Las cargas y los agentes de refuerzo preferidos son, por ejemplo, creta y carbonato cálcico, silicatos, filosilicatos, minerales de arcilla, por ejemplo, bentonita, montmorillonita, hectorita, saponita, ácidos silícicos precipitados/pirógenos/cristalinos/amorfos, fibras de vidrio, esferas de vidrio, asbesto, talco, caolín (China Clay), mica, sulfato de bario (barita), negro de humo, grafito, serrín y harinas o fibras de otros productos naturales y fibras sintéticas.
55

Un procedimiento según la invención para la preparación de masas de moldeo poliméricas ignífugas consiste en
60 mezclar sales mixtas de ácidos diorganilfosfínicos y ácidos carboxílicos y/o las composiciones de agentes ignífugos con el gránulo de polímero y eventualmente aditivos en una mezcladora y en homogeneizar la masa fundida polimérica en una unidad de combinación adecuada bajo condiciones según la invención. La barra de masas de moldeo homogeneizada se extrae, se enfría en baño de agua y a continuación se granula.

65 En otra forma de realización, las sales mixtas de ácidos diorganilfosfínicos y ácidos carboxílicos y/o los agentes ignífugos y/o los aditivos se dosifican a una prensa extrusora mediante una entrada lateral a la corriente de polímero y se homogeneizan.

ES 2 343 921 T3

Un procedimiento para la preparación de una masa de moldeo polimérica ignífuga se caracteriza porque se polimerizan 1.000 partes en peso de tereftalato de dimetilo y 720 partes en peso de etilenglicol y 35 a 700 partes en peso de ácido dietilfosfínico según la invención. Opcionalmente, la polimerización puede realizarse en presencia de acetato de cinc. Opcionalmente, la masa de moldeo polimérica ignífuga puede hilarse para dar fibras.

Preferiblemente, durante el procedimiento para la preparación de las masas de moldeo poliméricas según la invención, las temperaturas de procesamiento ascienden en el caso de poliestireno a 170 a 200°C, polipropileno a 200 a 300°C, poli(tereftalato de etileno) (PET) a 250 a 290°C, poli(tereftalato de butileno) (PBT) a 230 a 270°C, poliamida 6 (PA 6) a 260 a 290°C, poliamida 6.6 (PA 6.6) a 260 a 290°C, policarbonato a 280 a 320°C. La barra de polímero homogeneizada se extrae, se enfría en baño de agua, a continuación se granula y se seca a un contenido de humedad residual del 0,05 al 5%, preferiblemente del 0,1 al 1% en peso.

En un procedimiento tal se prefieren longitudes de tornillo sin fin efectivas (L) de la prensa extrusora en función del diámetro del husillo (D) de 4 a 200 D, preferiblemente son de 10 a 50 D.

Unidades de combinación adecuadas son prensas extrusoras de un solo husillo o prensas extrusoras de un solo tornillo sin fin, por ejemplo, de la empresa Berstorff GmbH, Hannover, y o de la empresa Leistritz, Núremberg.

Unidades de combinación adecuadas son prensas extrusoras de tornillos sin fin de varias zonas con tornillos sin fin de tres zonas y/o tornillos sin fin de compresión corta.

Unidades de combinación adecuadas son coamasadoras, por ejemplo, de la empresa Coperion Buss Compounding Systems, CH-Pratteln, por ejemplo, MDK/E46-11 D y/o amasadoras de laboratorio (MDK 46 de la empresa Buss, Suiza, con L = 11 D).

Unidades de combinación adecuadas son prensas extrusoras de doble tornillo sin fin, por ejemplo, de la empresa Coperion Werner & Pfeiderer GmbH & Co.KG, Stuttgart (ZSK 25, ZSK30, ZSK 40, ZSK 58, ZSK MEGAcoupler 40, 50, 58, 70, 92, 119, 177, 250, 320, 350, 380) y/o de la empresa Berstorff GmbH, Hannover, y/o de la empresa Leistritz Extrusionstechnik GmbH, Núremberg.

Unidades de combinación adecuadas son prensas extrusoras de anillos, por ejemplo, de la empresa 3+Extruder GmbH, Laufen, con un anillo de tres a doce pequeños tornillos sin fin que giran alrededor de un núcleo estático y/o prensas extrusoras de rodillos planetarios, por ejemplo, de la empresa Entex, Bochum, y/o prensas extrusoras de desgaseificación y/o prensas extrusoras en cascada y/o tornillos sin fin Maillefer.

Unidades de combinación adecuadas son mezcladoras con doble tornillo sin fin de marcha inversa, por ejemplo, Compex tipos 37 ó 70 de la empresa Krauss-Maffei Berstorff. Longitudes de tornillos sin fin efectivas según la invención son en prensas extrusoras de un solo husillo o prensas extrusoras de un solo tornillo sin fin de 20 a 40 D.

Longitudes de tornillos sin fin efectivas (L) en prensas extrusoras de tornillos sin fin de varias zonas son, por ejemplo, 25 D con zona de entrada (L = 10 D), zona de transición (L = 6 D), zona de descarga (L = 9 D). Longitudes de tornillos sin fin efectivas en prensas extrusoras de doble tornillo sin fin son 8 a 48 D.

La masa de moldeo polimérica ignífuga se presenta preferiblemente en forma de gránulo (material compuesto). El gránulo tiene preferiblemente forma cilíndrica con base circular, elíptica o irregular, forma esférica, forma de almohadilla, forma de dado, forma rectangular y/o forma de prisma.

La relación longitud respecto a diámetro del gránulo asciende a 1 respecto a 50 a 50 respecto a 1, preferiblemente 1 respecto a 5 a 5 respecto a 1.

El gránulo tiene preferiblemente un diámetro de 0,5 a 15 mm, con especial preferencia de 2 a 3 mm y preferiblemente una longitud de 0,5 a 15 mm, con especial preferencia de 2 a 5 mm.

El gránulo obtenido se seca, por ejemplo, 10 h a 90°C en el horno con recirculación de aire.

Preferiblemente, en el caso del procedimiento para la preparación de cuerpos moldeados poliméricos ignífugos, una masa de moldeo polimérica ignífuga se procesa mediante moldeo por inyección y compresión, moldeo por inyección de espuma, moldeo por inyección con presión interna de gas, moldeo por soplado, colada de películas, calandrado, laminado, recubrimiento, etc., para dar el cuerpo moldeado polimérico ignífugo.

Las temperaturas de procesamiento en el procedimiento previamente mencionado ascienden en el caso de poliestireno a 200 a 250°C, en el caso de polipropileno a 200 a 300°C, en el caso de poli(tereftalato de etileno) (PET) a 250 a 290°C, en el caso de poli(tereftalato de butileno) (PBT) a 230 a 280°C, en el caso de poliamida 6 (PA 6) a 260 a 290°C, en el caso de poliamida 6.6 (PA 6.6) 6.6 a 260 a 295°C, en el caso de policarbonato a 280 a 320°C.

Las masas de moldeo poliméricas ignífugas según la invención son adecuadas para la preparación de fibras, láminas y cuerpos moldeados, especialmente para aplicaciones en el sector eléctrico y electrónico.

ES 2 343 921 T3

Según la invención se prefiere la aplicación de los cuerpos moldeados poliméricos ignífugos según la invención como partes de lámparas como soportes de lámparas y portalámparas, enchufes y regletas de enchufes, núcleos de bobinas, carcasas para condensadores o contactores, así como interruptores de seguridad, carcasas de relés y reflectores.

- 5 La clase de fuego UL 94 (Underwriters Laboratories) se determinó en probetas de ensayo de cualquier mezcla en cuerpos de ensayo de 1,6 mm de espesor.

Según UL 94 resultan las siguientes clases de fuego:

- 10 V-0: sin postcombustión superior a 10 s, suma de los tiempos de postcombustión con 10 aplicaciones de llama no superior a 50 s, sin gotas ardientes, sin consumo completo de la muestra por combustión, sin revenido posterior de las muestras superior a 30 s después del final de la aplicación de llama

- 15 V-1: sin postcombustión superior a 30 s después del final de la aplicación de llama, suma de los tiempos de postcombustión con 10 aplicaciones de llama no superior a 250 s, sin revenido posterior de las muestras superior a 60 s después del final de la aplicación de llama, criterios restantes como en V-0

V-2: ignición del algodón por gotas ardientes, criterios restantes como en V-1

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

Ejemplo 1

- 25 En un horno tubular eléctricamente calentado se utiliza en una navecilla de porcelana una mezcla de 5 g de ácido tereftálico y 1,2 g de trisdietilfosfinato de aluminio. Bajo una atmósfera de nitrógeno seco en circulación (30 l/h), la mezcla se calienta hasta 350°C y esta temperatura se mantiene 0,5 h. El producto se obtiene con un rendimiento del 97%. El producto muestra en el difractograma de rayos X de polvo las reflexiones de mono(dietilfosfinato)-tereftalato de aluminio típicas especificadas en el Ejemplo 4.

- 30 Bajo las condiciones según la invención, una masa de moldeo polimérica ignífuga de 30% en peso de fibras de vidrio (Vetrotex® EC 10 983, empresa Saint-Gobain), 45% en peso de poliamida 6.6 (Ultramid® A3, empresa BASF) y 25% en peso de la sal mixta según la invención se combinan en una prensa extrusora de doble tornillo sin fin a 275°C. La barra de polímero homogeneizada se extrae, se enfría en baño de agua y a continuación se granula. Después del secado, las masas de moldeo se procesan en una máquina de moldeo por inyección a temperaturas de masa de 295°C en cuerpos moldeados poliméricos (probetas de ensayo con dimensiones correspondientes al patrón UL 94). Las probetas de ensayo obtienen en el ensayo al fuego según UL-94 una clasificación V-1 a 1,6 mm de espesor.

40 Ejemplo 2

- Como en el Ejemplo 1, una mezcla de 5 g de ácido tereftálico y 3,9 g de trisdietilfosfinato de aluminio se hace reaccionar durante 0,5 h a 300°C. El producto muestra en el difractograma de rayos X de polvo las reflexiones de mono(dietilfosfinato)-tereftalato de aluminio típicas especificadas en el Ejemplo 4, pero todavía contiene aproximadamente el 10% de trisdietilfosfinato de aluminio, el rendimiento asciende al 90%.

Ejemplo 3

- 50 Como en el Ejemplo 1, una mezcla de 5 g de ácido tereftálico y 3,9 g de trisdietilfosfinato de aluminio se hace reaccionar durante 3 min a 350°C. El producto muestra en el difractograma de rayos X de polvo las reflexiones de mono(dietilfosfinato)-tereftalato de aluminio típicas especificadas en el Ejemplo 4, pero todavía contiene aproximadamente el 25% de trisdietilfosfinato de aluminio, el rendimiento asciende al 75%.

- 55 Por tanto, el producto representa un agente ignífugo según la invención que, además de sal mixta de ácido diorganilfosfínico y ácido carboxílico, también contiene trisdietilfosfinato de aluminio. Aunque esta mezcla de agentes ignífugos contiene una cierta proporción de trisdietilfosfinato de aluminio, presenta propiedades muy buenas.

- 60 Bajo las condiciones según la invención, una masa de moldeo polimérica ignífuga de 30% en peso de fibras de vidrio (Vetrotex® EC 10 983, empresa Saint-Gobain), 50% en peso de poliamida 6.6 (Ultramid® A3, empresa BASF) y 20% en peso de agente ignífugo según la invención (composición: 75% en peso de sal mixta, 25% de trisdietilfosfinato de aluminio) se combina en una prensa extrusora de doble tornillo sin fin a 275°C. La barra de polímero homogeneizada se extrae, se enfría en baño de agua y a continuación se granula. Después del secado, las masas de moldeo se procesan en una máquina de moldeo por inyección a temperaturas de masa de 295°C en cuerpos moldeados poliméricos (probetas de ensayo con dimensiones correspondientes al patrón UL 94). Las probetas de ensayo obtienen en el ensayo al fuego según UL-94 una clasificación V-0 a 1,6 mm de espesor.

ES 2 343 921 T3

Ejemplo 4

Como en el Ejemplo 1, una mezcla de 5 g de ácido tereftálico y 3,9 g de trisdietilfosfinato de aluminio se hace reaccionar durante 0,5 h a 350°C. El rendimiento asciende al 97%. El contenido de aluminio asciende de acuerdo con la estequiometría de “mono(dietilfosfinato)-tereftalato de aluminio” al 8,1% en peso (teór. 8,6), el contenido de P al 9,4% en peso (teór. 9,9%). La descomposición en el análisis térmico diferencial (pérdida de peso del 2%, atmósfera: aire) se realiza a 425°C. En comparación con esto, el trisdietilfosfinato de aluminio ya se descompone bajo las mismas condiciones a 355°C, el tereftalato de aluminio a 298°C. Característicamente, las reflexiones en el difractograma de rayos X de polvo (XRD) son: valores de d (intensidad) 9,05 Ang (st), 12,15 (st) 17,46 (m), 18,52 (m), 24,15 (m), 24,95 (m).

Bajo las condiciones según la invención, una masa de moldeo polimérica ignífuga de 30% en peso de fibras de vidrio (Vetrotex® EC 10 952, empresa Saint-Gobain), 50% en peso de poli(tereftalato de butileno) (Ultradur® B 4500, empresa BASF) y 20% en peso de mezcla de agentes ignífugos según la invención se combina en una prensa extrusora de doble tornillo sin fin a 256°C. La mezcla de agentes ignífugos según la invención está constituida por 75% en peso de sal mixta del Ejemplo 4 y 25% en peso de Exolit® OP 1240 (trisdietilfosfinato de aluminio), empresa Clariant. La barra de polímero homogeneizada se extrae, se enfría en baño de agua y a continuación se granula. Después del secado, las masas de moldeo se procesan en una máquina de moldeo por inyección a temperaturas de masa de 280°C en cuerpos moldeados poliméricos (probetas de ensayo con dimensiones correspondientes al patrón UL 94). Las probetas de ensayo obtienen en el ensayo al fuego según UL-94 una clasificación V-0 a 1,6 mm de espesor.

Si se utiliza 25% en peso de sal mixta del Ejemplo 4 y 75% en peso de Exolit® OP 1240 (trisdietilfosfinato de aluminio) bajo las mismas condiciones, las probetas de ensayo obtienen en el ensayo al fuego según UL-94 una clasificación V-1 a 1,6 mm de espesor.

Ejemplo 5

Como en el Ejemplo 1, una mezcla de 5 g de ácido tereftálico y 3,9 g de trisdietilfosfinato de aluminio se hace reaccionar durante 5 h a 350°C. El producto muestra en el difractograma de rayos X de polvo las reflexiones de mono(dietilfosfinato)-tereftalato de aluminio típicas especificadas en el Ejemplo 4. El rendimiento asciende al 95%.

Ejemplo 6

Como en el Ejemplo 1, una mezcla de 5 g de ácido tereftálico y 3,9 g de trisdietilfosfinato de aluminio se hace reaccionar durante 0,5 h a 400°C. El producto muestra en el difractograma de rayos X de polvo las reflexiones de mono(dietilfosfinato)-tereftalato de aluminio típicas especificadas en el Ejemplo 4. El rendimiento asciende al 95%.

Ejemplo 7

Como en el Ejemplo 1, una mezcla de 1,7 g de ácido tereftálico y 3,9 g de trisdietilfosfinato de aluminio se hace reaccionar durante 0,5 h a 350°C. El producto muestra en el difractograma de rayos X de polvo las reflexiones de mono(dietilfosfinato)-tereftalato de aluminio típicas especificadas en el Ejemplo 4. El rendimiento asciende al 90%.

Ejemplo 8

Como en el Ejemplo 1, una mezcla de 0,2 g de ácido tereftálico y 3,9 g de trisdietilfosfinato de aluminio se hace reaccionar durante 0,5 h a 350°C. El producto muestra en el difractograma de rayos X de polvo las reflexiones de mono(dietilfosfinato)-tereftalato de aluminio típicas especificadas en el Ejemplo 4, pero todavía contiene aproximadamente el 93% de trisdietilfosfinato de aluminio, el rendimiento asciende al 7%.

Ejemplo 9

Como en el Ejemplo 1, una mezcla de 5 g de ácido isoftálico y 3,9 g de trisdietilfosfinato de aluminio se hace reaccionar durante 0,5 h a 350°C. El rendimiento asciende al 98%. Característicamente, las reflexiones en el difractograma de rayos X de polvo (XRD) son: valores de d (intensidad) 10,79 Ang (st), 8,14 (st), 7,19 (st). El contenido de aluminio asciende de acuerdo con la estequiometría de “mono(dietilfosfinato)-isoftalato de aluminio” al 8,2% en peso (teór. 8,6), el contenido de P al 9,5% en peso (teór. 9,9%).

ES 2 343 921 T3

Ejemplo 10

Como en el Ejemplo 1, una mezcla de 3,8 g de ácido nitrilotriacético y 3,9 g de trisdietilfosfinato de aluminio se hace reaccionar durante 0,5 h a 250°C. El rendimiento asciende al 75%. El producto muestra en el difractograma de rayos X de polvo una reflexión típica a un valor de d (intensidad) de 9,1 Ang (st), pero todavía contiene aproximadamente el 25% de trisdietilfosfinato de aluminio.

Ejemplo 11

Como en el Ejemplo 1, una mezcla de 5,7 g de epsilon-caprolactama y 3,9 g de trisdietilfosfinato de aluminio se hace reaccionar durante 5 h a 350°C. El rendimiento asciende al 96%. El contenido de aluminio asciende de acuerdo con la estequiometría de "mono(etilmetilfosfinato)-di(epsilon-aminocapronato) de aluminio" al 7,2% en peso (teór. 9,1), el contenido de P al 8,9% en peso (teór. 8,3%).

Ejemplo 12

Como en el Ejemplo 1, pero bajo una atmósfera de nitrógeno seco en circulación (30 l/h) que contiene 17 g/m³ agua, una mezcla de 3,2 g de tereftalodinitrilo y 3,9 g de trisdietilfosfinato de aluminio se hace reaccionar durante 1 h a 230°C. El producto muestra en el difractograma de rayos X de polvo las reflexiones de mono(dietilfosfinato)-tereftalato de aluminio típicas especificadas en el Ejemplo 4, pero todavía contiene aproximadamente el 35% de trisdietilfosfinato de aluminio, el rendimiento asciende al 65%.

Ejemplo 13

Como en el Ejemplo 1, una mezcla de 6,6 g de ácido tereftálico y 3,1 g de bisdietilfosfinato de cinc se hace reaccionar durante 2 h a 390°C. El rendimiento asciende al 85%. El producto muestra en el difractograma de rayos X de polvo reflexiones típicas a los siguientes valores de d (intensidad): 9,21 Ang (st), 5,49 (st), pero todavía contiene aproximadamente el 15% de bisdietilfosfinato de cinc.

Ejemplo 14

Como en el Ejemplo 1, una mezcla de 5 g de ácido tereftálico y 2,2 g de trisfosfinato de aluminio se hace reaccionar durante 10 h a 200°C. El rendimiento asciende al 95%. El contenido de aluminio asciende de acuerdo con la estequiometría de "mono(fosfinato)-tereftalato de aluminio" al 9,9% en peso (teór. 10,5), el contenido de P al 10,5% en peso (teór. 12,1%).

Ejemplo 15

En un horno tubular eléctricamente calentado se utiliza en una navecilla de porcelana una mezcla íntima de 4,3 g de ácido etilmetilfosfínico y 2,7 g de tritereftalato de dialuminio. Bajo una atmósfera de nitrógeno seco en circulación (30 l/h), la mezcla se calienta hasta 300°C y esta temperatura se mantiene 0,5 h. El producto se obtiene con un rendimiento del 95%. El contenido de aluminio asciende de acuerdo con la estequiometría de "mono(etilmetilfosfinato)-tereftalato de aluminio" al 8,8% en peso (teór. 9,1), el contenido de P al 10,1% en peso (teór. 10,4%).

Ejemplo 16

En un autoclave de la empresa Berghoff (eléctricamente calentado con camisa interior de PTFE) se calientan 83,1 g de ácido tereftálico, 63 g de ácido bishidroximetilfosfínico y 39 g de trihidróxido de aluminio 24 h hasta 270°C. El producto se obtiene con un rendimiento del 95%. El contenido de aluminio asciende de acuerdo con la estequiometría de "mono(bishidroximetilfosfinato)-tereftalato de aluminio" al 8,7% en peso (teór. 8,5), el contenido de P al 9,3% en peso (teór. 9,8%).

Tabla: Productos químicos usados

TPA	ácido tereftálico	EMP	ácido etilmetilfosfinico
IPA	ácido isoftálico	ATP3	triterftalato de aluminio
NTA	ácido nitrilotriacético	ATH	trihidróxido de aluminio
ATP1	trisdiethylfosfinato de aluminio	BHP	ácido bishidroximetilfosfinico
ZDP	bisdietilfosfinato de cinc	ECL	epsilon-caprolactama
ATP2	trisfosfinato de aluminio	TPD	tereftalodinitrilo

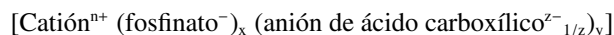
Ej.	Ácido		Fuente de ácido fosfinico		Fuente de cationes		Cociente ácido / fuente de cationes [mol/mol]	Cociente ácido fosfinico / fuente de cationes [mol/mol]	Procedimiento	T [°C]	t [h]	Rendimiento [%]	Contenido de cationes [%]	Contenido de P [%]
	Tipo	Cantidad [g]	Tipo	Cantidad [g]	Tipo	Cantidad [g]								
1	TPA	5,0	-	0	ATP1	1,2	10	0	2	350	0,5	97	-	-
2	TPA	5,0	-	0	ATP1	3,9	3	0	2	300	0,5	90	-	-
3	TPA	5,0	-	0	ATP1	3,9	3	0	2	350	0,05	75	-	-
4	TPA	5,0	-	0	ATP1	3,9	3	0	2	350	0,5	97	8,1	9,5
5	TPA	5,0	-	0	ATP1	3,9	3	0	2	350	5	95	-	-
6	TPA	5,0	-	0	ATP1	3,9	3	0	2	400	0,5	95	-	-
7	TPA	1,7	-	0	ATP1	3,9	1	0	2	350	0,5	90	-	-
8	TPA	0,2	-	0	ATP1	3,9	0,1	0	2	350	0,5	7	-	-
9	IPA	5,0	-	0	ATP1	3,9	3	0	2	350	0,5	98	8,2	9,5

Ej.	Ácido		Fuente de ácido fosfinico		Fuente de cationes		Cociente ácido / fuente de cationes [mol/mol]	Cociente ácido fosfinico / fuente de cationes [mol/mol]	Procedimiento	T [°C]	t [h]	Rendimiento [%]	Contenido de cationes [%]	Contenido de P [%]
	Tipo	Cantidad [g]	Tipo	Cantidad [g]	Tipo	Cantidad [g]								
10	NTA	3,8	-	0	ATP1	3,9	2	0	2	250	0,5	75	-	-
11	ECL	5,7	-	0	ATP1	3,9	5	0	2	350	5	96	7,0	8,9
12	TPD	3,2	-	0	ATP1	3,9	2,5	0	2	230	1	65	-	-
13	TPA	6,6	-	0	ZDP	3,1	4	0	2	390	2	85	-	-
14	TPA	5,0	-	0	ATP2	2,2	3	0	2	200	10	95	9,9	10,5
15	-	0	EMP	4,3	ATP3	2,7	0	4	1	300	0,5	95	8,8	10,1
16	TPA	83,1	BHP	63,0	ATH	39	1	1	3	270	24	95	8,7	9,3

Según el Ejemplo 3 y 4, los agentes ignífugos y mezclas de agentes ignífugos según la invención permiten temperaturas de moldeo por inyección mayores que las del estado de la técnica.

REIVINDICACIONES

1. Sales mixtas de ácidos diorganilfosfínicos y ácidos carboxílicos de fórmula general



con

$$n = 1 \text{ a } 4$$

$$x = 0,01 \text{ a } n - 0,01$$

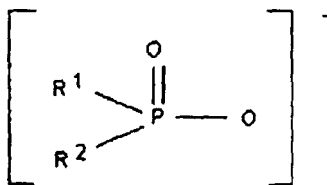
$$y = n - x$$

$$z = 1 \text{ a } 4$$

en la que

“cación” significa un elemento del grupo IIa y/o IIb, un elemento del grupo IIIa y/o IIIb, un elemento del grupo IVa y/o IVb, un elemento del grupo Va y/o Vb, un elemento del grupo VIb, un elemento del grupo VIIb y/o un elemento del grupo VIIIb,

“fosfinato” significa el anión de ácidos diorganilfosfínicos de fórmula



en la que

R^1 , R^2 son iguales o distintos y representan, independientemente entre sí, H, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, lineal o ramificado, y/o arilo e/o hidroxialquilo y “anión de ácido carboxílico” significa aniones de ácido carboxílico $\text{C}_1\text{-C}_{18}$.

2. Sales mixtas según la reivindicación 1, **caracterizadas** porque en el caso del catión se trata de al menos uno del grupo Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Zn, Ce, Bi, Sr y/o Mn.

3. Sales mixtas según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizadas** porque R^1 , R^2 son iguales o distintos y significan, independientemente entre sí, H, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, *sec*-butilo, *terc*-butilo, n-pentilo y/o fenilo, hidroximetilo, hidroxietilo e/o hidroxipropilo.

4. Sales mixtas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizadas** porque en el caso de los ácidos carboxílicos se trata de ácidos carboxílicos $\text{C}_8\text{-C}_{18}$ polibásicos y/o aromáticos y/o de ácidos omega-aminocarboxílicos $\text{C}_8\text{-C}_{18}$.

5. Sales mixtas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizadas** porque en el caso del ácido carboxílico se trata de ácido tereftálico, ácido ftálico, ácido isoftálico y/u oligómero de etilenglicol-ácido tereftálico.

6. Sales mixtas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizadas** porque en el caso de las sales mixtas de ácidos diorganilfosfínicos y ácidos carboxílicos se trata de isoftalato-dietilfosfinato de aluminio, tereftalato-dietilfosfinato de aluminio o monotereftalato-mono(dietilfosfinato) de dicinc.

7. Procedimiento (1) para la preparación de sales mixtas de ácidos diorganilfosfínicos y ácidos carboxílicos según la reivindicación 1, **caracterizado** porque se hace reaccionar

a) una fuente de ácido fosfínico con

b) una fuente de cationes.

8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado** porque la relación molar de fuente de ácido fosfínico respecto a fuente de cationes en el procedimiento (1) asciende a 100 respecto a 1 a 1 respecto a 10.

ES 2 343 921 T3

9. Procedimiento según la reivindicación 7 u 8, **caracterizado** porque en el caso de la fuente de cationes se trata de tereftalato de aluminio, ftalato de aluminio, isoftalato de aluminio, tereftalato de cinc, ftalato de cinc e/o isoftalato de cinc; de sales de hierro, cinc, titanio e/o hierro de ácidos carboxílicos C₁-C₁₈; de jabones metálicos.

10. Procedimiento (2) para la preparación de sales mixtas de ácidos dialquilfosfínicos y ácidos dicarboxílicos según la reivindicación 1, **caracterizado** porque se hace reaccionar

a) un ácido carboxílico con

b) una fuente de cationes.

11. Procedimiento según la reivindicación 10, **caracterizado** porque la relación molar de ácido carboxílico respecto a fuente de cationes en el procedimiento (2) asciende a 100 respecto a 1 a 1 respecto a 10.

12. Procedimiento según la reivindicación 10 u 11, **caracterizado** porque en el caso de la fuente de cationes se trata de hipofosfito de aluminio, hipofosfito de calcio, hipofosfito de magnesio, tris(monoetilfosfinato) de aluminio, tris(dietilfosfinato) de aluminio, tris(dietilfosfinato) de hierro, bis(dietilfosfinato) de calcio, magnesio, cinc, tetraquis(dietilfosfinato) de titanio, (dietilfosfinato) de titanilo $\text{TiO}_x(\text{PO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_{4-2x}$, tris(metiletilfosfinato) de aluminio, tris(butil-etilfosfinato) de aluminio, tris(dibutilfosfinato) de aluminio y/o tris(bis-hidroximetilfosfinato) de aluminio.

13. Procedimiento (3) para la preparación de sales mixtas de ácidos dialquilfosfínicos y ácidos dicarboxílicos según la reivindicación 1, **caracterizado** porque se hace reaccionar

a) un ácido carboxílico o una de sus sales con

b) una fuente de ácido fosfínico y

c) una fuente de cationes.

14. Procedimiento según la reivindicación 13, **caracterizado** porque la relación molar de fuente de fosfinato respecto a fuente de cationes en el procedimiento (3) asciende a 100 respecto a 1 a 1 respecto a 10 y la relación molar de ácido carboxílico respecto a fuente de cationes en el procedimiento (3) 100 respecto a 1 a 1 respecto a 10.

15. Procedimiento según la reivindicación 13 ó 14, **caracterizado** porque en el caso de la fuente de cationes se trata de compuestos de cinc, hidróxido de aluminio, bohemita, gibsit, hidrotalcita y/o dióxido de titanio.

16. Procedimiento según la reivindicación 13, **caracterizado** porque en el caso del ácido carboxílico se trata de ácido tereftálico, ácido ftálico, ácido isoftálico, oligómero de etilenglicol-ácido tereftálico o de una de sus sales.

17. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 7 a 16, **caracterizado** porque en el caso de la fuente de ácido fosfínico se trata de ácido hipofosforoso, ácido metilfosfonoso, ácido etilfosfonoso, ácido dietilfosfínico, ácido etilmetilfosfínico, ácido butiletilfosfínico, ácido dibutilfosfínico y/o ácido bis-(hidroximetil)fosfínico.

18. Uso de sales mixtas de ácidos diorganilfosfínicos y ácidos carboxílicos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6 en agentes ignífugos o mezclas de agentes ignífugos.

19. Agente ignífugo que contiene

a) 0,1% al 99,9% en peso de sales mixtas de ácidos diorganilfosfínicos y ácidos carboxílicos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6

b) 0,1% al 99,9% en peso de fuente de cationes.

20. Mezcla de agentes ignífugos que contiene

a) 0,1% al 99,9% en peso de sales mixtas de ácidos diorganilfosfínicos y ácidos carboxílicos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6 y

b) 0,1% al 99,9% en peso de al menos un representante del grupo de las fuentes de cationes y/o sinergistas.

21. Uso de sales mixtas de ácidos diorganilfosfínicos y ácidos carboxílicos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6 como intensificador de agentes ignífugos, como agente ignífugo para barnices transparentes y recubrimientos intumescentes, agente ignífugo para madera y otros productos que contienen celulosa, como agente ignífugo reactivo y/o no reactivo para polímeros y/o para ignifugar poliéster y tejidos puros y mixtos de celulosa mediante impregnación.

ES 2 343 921 T3

22. Uso de sales mixtas de ácidos diorganilfosfínicos y ácidos carboxílicos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6 como aglutinantes para masas de fundición, arenas de moldeo; como reticulantes o aceleradores en el endurecimiento de resinas epoxídicas, poliuretanos y resinas de poliéster insaturadas;

5 como estabilizadores de polímeros tales como estabilizadores fotoprotectores, capturadores de radicales y/o termoequilizadores para tejidos de algodón, fibras poliméricas, plásticos; como productos fitosanitarios tales como regulador del crecimiento vegetal, como herbicida, pesticida o fungicida;

10 como agente terapéutico o aditivo en agentes terapéuticos para seres humanos y animales, por ejemplo, como modulador enzimático, para estimular el crecimiento de tejidos;

como secuestrante, por ejemplo, para el control de deposiciones en sistemas de suministro de agua industriales, en la obtención de aceite mineral y en agentes de tratamiento de metales;

15 como aditivo de aceites minerales, por ejemplo, como antioxidante y para elevar el octanaje; o como agente anticorrosivo;

en aplicaciones de detergentes y productos de limpieza, por ejemplo, como decolorante;

20 en aplicaciones electrónicas, por ejemplo, en polielectrolitos para condensadores, baterías y acumuladores, así como capturadores de radicales en capas fotosensibles;

como capturador de aldehído;

25 capturador de formaldehído en masas adhesivas y cuerpos moldeados, por ejemplo, en aplicaciones en construcción, industria del automóvil, náutica, aeroespacial y para la electrotecnia.

23. Masa de moldeo polimérica ignífuga que contiene

30 0,1 al 39% en peso de sales mixtas de ácidos diorganilfosfínicos y ácidos carboxílicos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6,

0,5 al 98,9% en peso de polímero o mezclas de los mismos,

35 0,5 al 50% en peso de aditivos y

0 al 50% en peso de carga o materiales de refuerzo,

40 ascendiendo la suma de los componentes al 100% en peso.

24. Masa de moldeo polimérica ignífuga que contiene

45 0,5 al 45% en peso de agentes ignífugos y/o mezclas de agentes ignífugos que contienen sales mixtas de ácidos diorganilfosfínicos y ácidos carboxílicos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6,

0,5 al 98,5% en peso de polímero o mezclas de los mismos,

50 0,5 al 50% en peso de aditivos y

0 al 50% en peso de carga o materiales de refuerzo,

55 ascendiendo la suma de los componentes al 100% en peso.

25. Cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras poliméricos ignífugos que contienen 1 al 50% en peso de sales mixtas de ácidos diorganilfosfínicos y ácidos carboxílicos, agentes ignífugos y/o mezclas de agentes ignífugos que contienen sales mixtas de ácidos diorganilfosfínicos y ácidos carboxílicos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6,

1 al 99% en peso de polímero o mezclas de los mismos,

65 0 al 60% en peso de aditivos y

0 al 60% en peso de carga,

ascendiendo la suma de los componentes al 100% en peso.