



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 334 032**

(51) Int. Cl.:
C07F 9/30 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **05009647 .8**

(96) Fecha de presentación : **03.05.2005**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1607400**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **21.12.2005**

(54) Título: **Sales de ácidos dialquil-fosfínicos, un procedimiento para su preparación y su utilización.**

(30) Prioridad: **11.05.2004 DE 10 2004 023 085**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
04.03.2010

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
04.03.2010

(73) Titular/es: **Clariant Produkte (Deutschland) GmbH**
Bruningstrasse 50
65929 Frankfurt am Main, DE

(72) Inventor/es: **Bauer, Harald;**
Krause, Werner;
Sicken, Martin y
Weferling, Norbert

(74) Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

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 de ácidos dialquil-fosfínicos, un procedimiento para su preparación y su utilización.

El invento se refiere a unas sales de ácidos diorganil-fosfínicos, a un procedimiento para su preparación y a su utilización.

Los documentos de patentes de los EE.UU. US-A-3.197.436, US-A-3.255.125 y US-A-3.415.762 describen unos poli(fosfinatos de metales) y su preparación.

El documento de solicitud de patente alemana DE-A-196 16 025 describe un procedimiento para la preparación de una sal de un ácido fosfínico a partir de cloruro de aluminio y de (etil-metil)fosfinato de etilo.

El documento DE-A-199.10.232 describe un procedimiento para la preparación de una sal de un ácido fosfínico, caracterizado porque se hacen reaccionar unos ácidos fosfínicos con un hidróxido - óxido de aluminio.

El documento DE-A-198 51 729 describe un procedimiento para la preparación de una sal de un ácido fosfínico, caracterizado porque se hace reaccionar dietil-fosfinato de sodio en el seno de ácido acético con hidróxido de aluminio.

El documento de solicitud de patente internacional WO-99/28327 describe un procedimiento para la preparación de una sal de un ácido fosfínico, que está caracterizado porque el dietil-fosfinato se libera del ácido acético y se disuelve en agua. La sal de aluminio se forma mediante la adición de una solución acuosa de sulfato de aluminio, se separa en estado precipitado, se lava y se seca.

En el estado de la técnica es desventajoso el hecho de que las sales de ácidos diorganil-fosfínicos preparadas según él, a causa de su composición, presentan una insuficiente compatibilidad con los polímeros, en los que ellas se tienen que emplear.

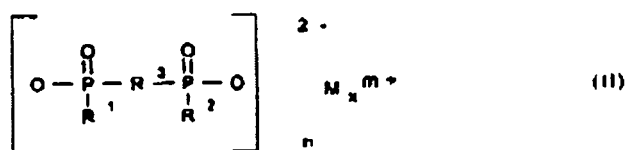
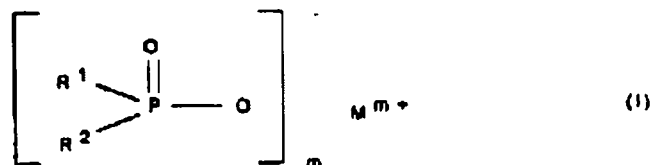
Por consiguiente, subsistía la misión de poner a disposición unas sales de ácidos diorganil-fosfínicos, que, a causa de su composición específica, presenten una compatibilidad mejorada con los polímeros.

Además, subsistía la misión de poner a disposición unas composiciones de agentes ignífugantes, constituidas sobre la base de las sales de ácidos diorganil-fosfínicos conformes al invento, además unas masas de moldeo poliméricas ignífugas que se basen en sales de ácidos diorganil-fosfínicos, o respectivamente unas composiciones de agentes ignífugantes, y además unos cuerpos moldeados poliméricos ignífugados con propiedades mecánicas mejoradas.

Sorprendentemente, se encontró por fin que el contenido de compuestos ionizables, parcialmente solubles en agua, posee una influencia decisiva sobre la compatibilidad con el polímero, o respectivamente que un contenido que no es conforme al invento de unos compuestos ionizables que son parcialmente solubles en agua, puede conducir a una falta de compatibilidad de las sales de ácidos diorganil-fosfínicos, o respectivamente de las composiciones de agentes ignífugantes, y del polímero.

Conforme al invento, el problema planteado por la misión antes mencionada se resuelve mediante unas sales de ácidos diorganil-fosfínicos, que tienen un contenido específico de unos compuestos ionizables, parcialmente solubles en agua.

Objeto del invento son, por lo tanto, unas sales de ácidos diorganil-fosfínicos de la fórmula (I) y/o unas sales de ácidos diorganil-difosfínicos de la fórmula (II) y/o sus polímeros,



ES 2 334 032 T3

en las que

R¹, R² son iguales o diferentes y significan alquilo de C₁-C₆, lineal o ramificado, y/o arilo;

5 R³ significa alquilenos de C₁-C₁₀ lineal o ramificado, arileno, alquil-arileno o aril-alquilenos de C₆-C₁₀;

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

10 m significa de 1 a 4;

n significa de 1 a 4;

x significa de 1 a 4,

15 caracterizadas porque el contenido total de compuestos ionizables, parcialmente solubles en agua, y el contenido soluble en agua de los compuestos ionizables, parcialmente solubles en agua, es de 8.200 a 100 ppm (partes por millón), de manera preferida de 7.000 a 200 ppm, y porque, en el caso de los compuestos ionizables, parcialmente solubles en agua, se trata de los que se derivan de acetatos, cloruros, nitratos, sulfatos, fosfitos o fosfatos, y porque
20 el contenido total de acetato (el compuesto ionizable, parcialmente soluble en agua) es de 2.800 a 100 ppm, y el contenido de acetato soluble en agua (el contenido soluble en agua del compuesto ionizable, parcialmente soluble en agua) es de 1.100 a 10 ppm.

25 De manera preferida, el contenido total de acetato (el compuesto ionizable, parcialmente soluble en agua) es de 2.000 a 200 ppm, y el contenido de acetato soluble en agua (el contenido soluble en agua del compuesto ionizable, parcialmente soluble en agua) es de 800 a 40 ppm.

De manera preferida, M significa aluminio, calcio, titanio, zinc, estaño o zirconio.

30 De manera preferida, R¹ y R² son iguales o diferentes y significan metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, terc.-butilo, n-pentilo y/o fenilo.

35 De manera preferida, R³ significa metileno, etileno, n-propileno, iso-propileno, n-butileno, terc.-butileno, n-pentileno, n-octileno, n-dodecileno, fenileno, naftileno, metil-fenileno, etil-fenileno, terc.-butil-fenileno, metil-naftileno, etil-naftileno, terc-butil-naftileno, fenil-metileno, fenil-etileno, fenil-propileno o fenil-butileno.

40 De manera preferida, en el caso de las sales de ácidos diorganil-fosfónicos de la fórmula (I) se trata de las escogidas entre el conjunto que se compone de tris(dietil-fosfinato) de aluminio, tris(metil-etil-fosfinato) de aluminio, tris(difenil-fosfinato) de aluminio, bis(dietil-fosfinato) de zinc, bis(metil-etil-fosfinato) de zinc, bis(difenil-fosfinato) de zinc, bis(dietil-fosfinato) de titanilo, tetrakis(dietil-fosfinato) de titanio, bis(metil-etil-fosfinato) de titanilo, tetrakis(metil-etil-fosfinato) de titanio, bis(difenil-fosfinato) de titanilo, tetrakis(difenil-fosfinato) de titanio y mezclas arbitrarias de éstos.

45 El invento se refiere también a un procedimiento para la preparación de sales de ácidos diorganil-fosfónicos de la fórmula (I) y/o de sales de ácidos diorganil-difosfónicos de la fórmula (II) y/o de sus polímeros, de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el ácido diorganil-fosfónico se hace reaccionar

a) con una base libre o

50 b) con el metal elemental del catión deseado o

c) en su forma de una sal de un metal alcalino con una sal del catión deseado o

55 d) en forma de un derivado reactivo con un derivado del catión deseado

en el transcurso de 0,01 a 1 hora(s), a 0 hasta 300°C.

60 El invento se refiere también a la utilización de las sales de ácidos diorganil-fosfónicos de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, como agentes ignífugantes, en particular en polímeros o en composiciones de agentes ignífugantes, en particular para polímeros.

65 De manera preferida, la composición de agente ignífugante contiene de 50 a 99,9% en peso de una sal de un ácido diorganil-fosfónico de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, y de 0,1 a 50% en peso de por lo menos un aditivo.

ES 2 334 032 T3

De manera preferida, los aditivos proceden

5 del conjunto formado por fosfato de melamina, fosfato de dimelamina, trifosfato de pentamelamina, difosfato de trimelamina, trifosfato de tetrakismelamina, pentafofosfato de hexakismelamina, difosfato de melamina, tetrafosfato de melamina, pirofosfato de melamina, un polifosfato de melamina, un polifosfato de melam, un polifosfato de melon y/o un polifosfato de melon;

10 del conjunto formado por los ésteres oligoméricos del isocianurato de tris(hidroxietilo) con ácidos policarboxílicos aromáticos, benzoguanamina, isocianurato de tris-(hidroxietilo), alantoína, glicol-urilo, melamina, cianurato de melamina, cianurato de urea, diciandiamida y/o guanidina;

15 del conjunto formado por los compuestos de zinc tales como óxido de zinc, hidróxido de zinc, hidrato de óxido de zinc, carbonato de zinc, estannato de zinc, hidroxí-estannato de zinc, silicato de zinc, fosfato de zinc, borato de zinc, molibdato de zinc;

del conjunto formado por las carbodiimidias y/o los (poli-)isocianatos, tales como carbonil-biscaprolactama y/o polímeros de estireno y compuestos acrílicos.

20 El invento se refiere también a la utilización de sales de ácidos diorganil-fosfínicos de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 6 en, o para la producción de, masas de moldeo poliméricas ignifugadas.

25 De manera preferida, la masa de moldeo polimérica ignifugada contiene de 1 a 50% en peso de sales de ácidos diorganil-fosfínicos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, y de 1 a 99% en peso de un polímero o de mezclas de polímeros de este tipo.

De manera preferida, los polímeros proceden del conjunto formado por los polímeros termoplásticos tales como un poliéster, un poliestireno o una poliamida y/o los polímeros termoestables (duroplásticos).

30 De manera preferida, en el caso de la utilización antes mencionada, la masa de moldeo polimérica se obtiene mezclando las sales de ácidos diorganil-fosfínicos y/o las composiciones de agentes ignifugantes con el granulado polimérico y eventualmente con aditivos, en un mezclador, homogeneizando en un equipo de composición a unas temperaturas más altas en la masa fundida polimérica, y a continuación retirando el cordón polimérico homogeneizado, enfriando y distribuyendo en porciones.

35 Finalmente, el invento se refiere a la utilización de las sales de ácidos diorganil-fosfínicos de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 6 en cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras de polímeros ignifugados.

40 De manera preferida, en este caso, los cuerpos moldeados, las películas, los hilos y las fibras de polímeros ignifugados contienen de 1 a 50% en peso de las sales de ácidos diorganil-fosfínicos de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, de 1 a 99% en peso de un polímero o de mezclas de polímeros de este tipo, de 0 a 60% en peso de unos aditivos y de 0 a 60% en peso de un material de carga o respectivamente de unos materiales de refuerzo.

45 Los compuestos precedentemente mencionados son, por lo tanto, en cualquier caso ionizables y se componen de una porción soluble en agua (de p.ej. una sal, que se puede extraer por disolución a partir del contenido total de los compuestos precedentemente mencionados) y de una porción insoluble en agua (por ejemplo, una porción de una sal, que queda atrás parcialmente y que, por consiguiente, es insoluble).

50 En lo sucesivo el concepto de "sales de ácidos diorganil-fosfínicos" incluye tanto a las sales de ácidos diorganil-fosfínicos propiamente dichas como también a las sales de ácidos diorganil-difosfínicos y sus polímeros.

Por bases nitrogenadas protonadas se entienden de manera preferida las formas protonadas de amoníaco, y de aminas primarias, secundarias, terciarias y cuaternarias.

55 Por bases nitrogenadas protonadas se entienden preferiblemente las formas protonadas de melamina, urea, biuret, guanidina, alquil-guanidina, aril-guanidina, difenil-guanidina, biguanida, biuret, alantoína, acetoguanamina, benzoguanamina, tolil-triazol, benzotriazol, 2-amino-4-metil-pirimidina, bencil-urea, etilen-dimelamina, acetilen-urea, hidantoína, amidina de amida de ácido malónico, dimetil-urea, 5,5-difenil-hidantoína, N,N'-difenil-urea, etilen-bis-5-triazona, anhídrido de glicina, tetrametil-urea, trietanol-amina, productos de condensación de la melamina, p.ej. melam, melam o melon, o respectivamente compuestos de este tipo, condensados en un mayor grado.

De manera preferida, el contenido soluble en agua de los compuestos ionizables, parcialmente solubles en agua, es de 3.200 a 10 ppm, de manera preferida de 2.000 a 40 ppm.

65 De manera preferida, en el caso de los compuestos ionizables, parcialmente solubles en agua, se trata de los que se derivan de acetatos, cloruros, nitratos, sulfatos, fosfitos o fosfatos.

ES 2 334 032 T3

De manera preferida, el contenido total de acetato (el compuesto ionizable, parcialmente soluble en agua) es de 2.800 a 100 ppm, de manera preferida de 2.000 a 200 ppm, y el contenido de acetato soluble en agua (el contenido soluble en agua del compuesto ionizable, parcialmente soluble en agua) es de 1.100 a 10 ppm, de manera preferida de 800 a 40 ppm.

De manera preferida, el contenido total de cloruro (el compuesto ionizable, parcialmente soluble en agua) es de 1.700 a 100 ppm, de manera preferida de 1.500 a 200 ppm, y el contenido de cloruro soluble en agua (el contenido soluble en agua del compuesto ionizable, parcialmente soluble en agua) es de 950 a 10 ppm, de manera preferida de 750 a 40 ppm.

De manera preferida, el contenido total de nitrato (el compuesto ionizable, parcialmente soluble en agua) es de 2.100 a 100 ppm, de manera preferida de 900 a 150 ppm, y el contenido de nitrato soluble en agua (el contenido soluble en agua del compuesto ionizable, parcialmente soluble en agua) es de 1.100 a 10 ppm, de manera preferida de 500 a 30 ppm.

De manera preferida, el contenido total de fosfito (el compuesto ionizable, parcialmente soluble en agua) es de 8.200 a 500 ppm, de manera preferida de 7.000 a 1.000 ppm, y el contenido de fosfito soluble en agua (el contenido soluble en agua del compuesto ionizable, parcialmente soluble en agua) es de 3.000 a 50 ppm, de manera preferida de 1.800 a 100 ppm.

De manera preferida, el contenido total de sulfato (el compuesto ionizable, parcialmente soluble en agua) es de 3.800 a 100 ppm, de manera preferida de 2.500 a 200 ppm, de manera especialmente preferida de 1.000 a 300 ppm, y el contenido de sulfato soluble en agua (el contenido soluble en agua del compuesto ionizable, parcialmente soluble en agua) es de 1.200 a 10 ppm, de manera preferida de 750 a 50 ppm.

De manera preferida, el contenido total de fosfato (el compuesto ionizable, parcialmente soluble en agua) es de 7.000 a 500 ppm, de manera preferida de 5.000 a 1.000 ppm, y el contenido de fosfato soluble en agua (el contenido soluble en agua del compuesto ionizable, parcialmente soluble en agua) es de 3.000 a 50 ppm, de manera preferida de 2.000 a 100 ppm.

De manera preferida, la humedad residual de las sales de ácidos diorganil-fosfínicos conformes al invento es de 0,01 a 10% en peso, de manera preferida de 0,1 a 1% en peso.

De manera preferida, el tamaño de partículas de la sales de ácidos diorganil-fosfínicos conformes al invento es de 0,1 a 1.000 μm , de manera preferida de 10 a 100 μm .

De manera preferida, la densidad aparente de las sales de ácidos diorganil-fosfínicos conformes al invento es de 80 a 800 g/l, de manera preferida de 200 a 700 g/l.

De manera preferida, la solubilidad de las sales de ácidos diorganil-fosfínicos conformes al invento, en agua y/o en disolventes orgánicos tales como alcoholes, glicoles, hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos alicíclicos, hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos halogenados, éteres, glicol-éteres, cetonas, ésteres y/o ácidos carboxílicos, está situada entre 0,001 y 10% en peso.

De manera preferida, en el caso de las bases libres se trata de las bases nitrogenadas que se han descrito dentro del concepto de "bases nitrogenadas protonadas", pero en la forma no protonada.

De manera preferida, en el caso de una base libre se trata de un óxido, de un hidróxido - óxido mixto de un metal, y de un hidróxido, de un carbonato, de un carbonato - hidróxido o de un hidrógeno-carbonato del catión deseado.

De manera preferida, en el caso de los cationes deseados se trata de los de Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Zn, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na y/o K, en particular de los de Al, Ca, Ti, Zn, Sn o Zr.

De manera preferida, en el caso de la sal del catión deseado se trata de unos compuestos con aniones inorgánicos del séptimo grupo principal (halogenuros) tales como p.ej. fluoruros, cloruros, bromuros, yoduros; con aniones de los oxoácidos del séptimo grupo principal (hipohalogenitos, halogenitos, halogenatos, p.ej. un yodato, perhalogenatos, p.ej. un perclorato); con aniones del sexto grupo principal (calcogenuros) tales como p.ej. óxidos, hidróxidos, peróxidos, superóxidos; con aniones de los oxoácidos del sexto grupo principal (sulfatos, hidrógeno-sulfatos, sulfato-hidratos, sulfitos, peroxosulfatos); con aniones del quinto grupo principal (pnicogenuros) tales como p.ej. nitruros, fosfuros; con aniones de los oxoácidos del quinto grupo principal (nitrato, nitrato-hidratos, nitritos, fosfatos, peroxofosfatos, fosfitos, hipofosfitos, pirofosfatos); con aniones de los oxoácidos del cuarto grupo principal (carbonatos, hidrógeno-carbonatos, hidróxido-carbonatos, carbonato-hidratos, silicatos, hexafluorosilicatos, hexafluorosilicato-hidratos, estannatos); con aniones de los oxoácidos del tercer grupo principal (boratos, poliboratos, peroxoboratos); con aniones de los pseudohalogenuros (tiocianatos, cianatos, cianuros); con aniones de los oxoácidos de los metales de transición (cromatos, cromitos, molibdatos, permanganatos).

De manera preferida, en el caso de la sal del catión deseado se trata además de unos compuestos con aniones orgánicos escogidos entre el conjunto que se compone de ácidos mono-, di-, oligo- y policarboxílicos (sales del ácido

ES 2 334 032 T3

5 fórmico (formiatos), del ácido acético (acetatos, acetato-hidratos), del ácido trifluoroacético (trifluoroacetato-hidratos), propionatos, butiratos, valeratos, caprilatos, oleatos, estearatos, del ácido oxálico (oxalatos), del ácido tartárico (tartratos), del ácido cítrico (citratos, citratos básicos, citrato-hidratos), del ácido benzoico (benzoatos), salicilatos, del ácido láctico (lactatos, lactato-hidratos), del ácido acrílico, del ácido maleico, del ácido succínico, de aminoácidos (glicina), de funciones hidroxilo ácidas (fenolatos, etc.), para-fenol-sulfonatos, para-fenol-sulfonato-hidratos, acetil-acetonato-hidratos, tanatos, dimetil-ditio-carbamatos, trifluorometano-sulfonatos, alquil-sulfonatos, y aril-alquil-sulfonatos.

10 De manera preferida, en el caso de la sal del catión deseado se trata además de unos compuestos con aniones escogidos entre el conjunto que comprende los monoorganil-fosfinatos tales como mono-(alquil de C_{1-18})-fosfinatos, mono-(aril de C_{6-10})-fosfinatos, mono-(aril-alquil de C_{1-18})-fosfinatos, p.ej. monometil-fosfinatos, monoetil-fosfinatos, monobutil-fosfinatos, monohexil-fosfinatos, monofenil-fosfinatos, monobencil-fosfinatos, etc.

15 De manera preferida, en el caso de la sal del catión deseado se trata además de unos compuestos con aniones escogidos entre el conjunto que comprende los monoorganil-fosfonatos tales como mono-(alquil de C_{1-18})-fosfonatos, mono-(aril de C_{6-10})-fosfonatos, mono-(aril-alquil de C_{1-18})-fosfonatos, p.ej. monometil-fosfonatos, monoetil-fosfonatos, monobutil-fosfonatos, monohexil-fosfonatos, monofenil-fosfonatos, monobencil-fosfonatos, etc.

20 De manera preferida, en el caso de la sal del catión deseado se trata de sales de bases nitrogenadas protonadas p.ej. de amoníaco, y de aminas primarias, secundarias, terciarias y cuaternarias.

25 De manera preferida, en el caso de la sal del catión deseado se trata de sales de bases nitrogenadas protonadas, p.ej. de melamina, urea, biuret, guanidina, alquil-guanidina, aril-guanidina, difenil-guanidina, biguanida, biuret, alantoína, acetoguanamina, benzoguanamina, tolil-triazol, benzotriazol, 2-amino-4-metil-pirimidina, bencil-urea, etilen-dimelamina, acetilen-urea, hidantoína, amidina de amida de ácido malónico, dimetil-urea, 5,5-difenil-hidantoína, N,N'-difenil-urea, etilen-bis-5-triazona, anhídrido de glicina, tetrametil-urea, trietanol-amina, productos de condensación de la melamina, p.ej. melem, melam o melon, o respectivamente compuestos de este tipo, condensados en un mayor grado.

30 De manera preferida, en el caso de los derivados reactivos se trata de ésteres, piroésteres, cloruros, fosfatos, acetatos, fenolatos y/u otros derivados de ácidos diorganil-fosfínicos.

35 De manera preferida, en el caso del procedimiento conforme al invento, la sal de un ácido diorganil-fosfínico se libera de los componentes secundarios mediante un lavado con medios de lavado, y los componentes secundarios se separan por medio de una separación sólido-líquido.

40 El invento se refiere también a la utilización de las sales de ácidos diorganil-fosfínicos conformes al invento como agentes ignífugantes, en particular en polímeros o en composiciones de agentes ignífugantes, en particular para polímeros.

45 De manera preferida, en el caso de esta utilización, la composición de agente ignífugante contiene de 50 a 99,9% en peso de la sal de un ácido diorganil-fosfínico conforme al invento y de 0,1 a 50% en peso de por lo menos un aditivo.

De manera especialmente preferida, en el caso de esta utilización, la composición de agente ignífugante contiene de 95 a 70% en peso de la sal de un ácido diorganil-fosfínico conforme al invento y de 5 a 30% en peso de por lo menos un aditivo.

50 De manera preferida, en el caso de la utilización de una composición de agente ignífugante, los aditivos proceden del conjunto que se compone de fosfato de melamina, fosfato de dimelamina, trifosfato de pentamelamina, difosfato de trimelamina, trifosfato de tetrakismelamina, pentafofosfato de hexakismelamina, difosfato de melamina, tetrafosfato de melamina, pirofosfato de melamina, un polifosfato de melamina, un polifosfato de melam, un polifosfato de melem y/o un polifosfato de melon.

55 De manera preferida, en el caso de la utilización de una composición de agente ignífugante, los aditivos proceden del conjunto que se compone de los ésteres oligoméricos del isocianurato de tris(hidroxietilo) con ácidos policarboxílicos aromáticos, benzoguanamina, isocianurato de tris(hidroxietilo), alantoína, glicol-urilo, melamina, cianurato de melamina, cianurato de urea, diciandiamida y/o guanidina.

60 De manera preferida, en el caso de la utilización de una composición de agente ignífugante, los aditivos proceden del conjunto que se compone de los compuestos de zinc tales como óxido de zinc, hidróxido de zinc, un hidrato de óxido de zinc, carbonato de zinc, estannato de zinc, hidroxí-estannato de zinc, silicato de zinc, fosfato de zinc, borato de zinc y/o molibdato de zinc.

65 De manera preferida, en el caso de la utilización de una composición de agente ignífugante, los aditivos proceden del conjunto que se compone de las carbodiimidas y/o los (poli-)isocianatos, tales como carbonil-bis-caprolactama y/o polímeros de estireno y compuestos acrílicos.

ES 2 334 032 T3

De manera preferida, en el caso de la utilización precedentemente mencionada, el tamaño medio de partículas de la composición de agente ignifugante es de 0,1 a 3.000 μm , de manera preferida de 0,1 a 1.000 μm y en particular de 1 a 100 μm .

- 5 De manera preferida, en el caso de la utilización precedentemente mencionada, la humedad residual de la composición de agente ignifugante es de 0,01 a 10% en peso, de manera preferida de 0,1 a 1% en peso.

El invento se refiere también a la utilización de las sales de ácidos diorganil-fosfínicos conformes al invento en, o para la producción de, masas de moldeo poliméricas ignifugadas.

- 10 De manera especialmente preferida, en el caso de esta utilización, la masa de moldeo polimérica ignifugada contiene de 5 a 30% en peso de las sales de ácidos diorganil-fosfínicos conformes al invento, de 5 a 90% en peso de un polímero o de mezclas de polímeros de este tipo y de 5 a 40% en peso de unos aditivos.

- 15 De manera preferida, en el caso de esta utilización, los cuerpos moldeados, las películas, los hilos y las fibras de polímeros ignifugados contienen de 1 a 50% en peso de las sales de ácidos diorganil-fosfínicos conformes al invento, de 1 a 99% en peso de un polímero o de mezclas de polímeros de este tipo, de 0,1 a 60% en peso de unos aditivos y de 0,1 a 60% en peso de un material de carga o respectivamente de unos materiales de refuerzo.

- 20 De manera preferida, en el caso de esta utilización, los cuerpos moldeados, las películas, los hilos y las fibras de polímeros ignifugados contienen de 1 a 70% en peso de una composición de agente ignifugante conforme al invento, de 1 a 99% en peso de un polímero o de mezclas de polímeros de este tipo, de 0,1 a 60% en peso de unos aditivos y de 0,1 a 60% en peso de un material de carga o respectivamente de unos materiales de refuerzo.

- 25 De manera preferida, en el caso de esta utilización, los cuerpos moldeados, las películas, los hilos y las fibras de polímeros ignifugados contienen de 1 a 70% en peso de la masa de moldeo polimérica ignifugada conforme al invento, de 1 a 99% en peso de un polímero o de mezclas de polímeros de este tipo, de 0,1 a 60% en peso de unos aditivos y de 0,1 a 60% en peso de un material de carga o respectivamente de unos materiales de refuerzo.

- 30 De manera preferida, en el caso de los procedimientos para la preparación de las masas de moldeo poliméricas antes mencionadas, las temperaturas de elaboración son, en el caso de un poliestireno, de 170 a 200°C, en el caso de un polipropileno, de 200 a 300°C, en el caso de un poli(tereftalato de etileno) (PET), de 250 a 290°C, en el caso de un poli(tereftalato de butileno) (PBT), de 230 a 270°C, en el caso de una poliamida 6 (PA 6) de 260 a 290°C, en el caso de una poliamida 6.6 (PA 6.6) de 260 a 290°C, y en el caso de un policarbonato, de 280 a 320°C.

- 35 De manera preferida, en el caso del procedimiento para la producción de cuerpos moldeados poliméricos ignifugados, una masa de moldeo polimérica ignifugada se elabora mediante moldeo por inyección y prensado, moldeo por inyección de espuma, moldeo por inyección con presión interna de gas, moldeo por soplado, moldeo por colada de láminas, calandrado, estratificación, revestimiento, etc., para dar el cuerpo moldeado polimérico ignifugado.

- 40 Las temperaturas de elaboración en el caso del procedimiento precedentemente mencionado son, en el caso de un poliestireno, de 200 a 250°C, en el caso de un polipropileno, de 200 a 300°C, en el caso de un poli(tereftalato de etileno) (PET), de 250 a 290°C, en el caso de un poli(tereftalato de butileno) (PBT), de 230 a 270°C, en el caso de una poliamida 6 (PA 6) de 260 a 290°C, en el caso de una poliamida 6.6 (PA 6.6) de 260 a 290°C, y en el caso de un policarbonato, de 280 a 320°C.

- 45 La compatibilidad de un aditivo con un polímero se puede expresar por el grado en que es disminuido el peso molecular medio mediante el aditivo en el caso de la elaboración de un polímero. Para ello, se compara un índice característico que es distintivo para el peso molecular medio del polímero no tratado con el índice característico del polímero tratado con el aditivo.

- 50 Un tal índice característico adimensional es la viscosidad específica (valor de VE). Esta se deriva de la determinación de la viscosidad de una solución del polímero en un disolvente. En este caso, la viscosidad de la solución del polímero se pone en relación con la viscosidad del disolvente puro.

- 55 La compatibilidad se expresa con ayuda del índice de VE. Conforme a ello, la compatibilidad (el índice de VE) p.ej. con un poli(tereftalato de butileno) mejora bruscamente a partir de un determinado contenido de compuestos ionizables, parcialmente solubles en agua.

- 60 Conforme al invento, en el caso de un poli(tereftalato de butileno), se prefieren unos índices de VE de 750 a 1.400, especialmente de 850 a 1.250. El índice de VE puede ser determinado a partir de una masa de moldeo polimérica conforme al invento o de un cuerpo moldeado polimérico.

- 65 Para la valoración de la compatibilidad se puede hacer uso también del índice volumétrico de fusión (en inglés "Melt Flow Index", MFI, MVR). Un fuerte aumento del valor de MVR apunta a una degradación del polímero.

En el caso de las masas de moldeo poliméricas ignifugadas, reforzadas con fibras de vidrio, conformes al invento, que están constituidas sobre la base de una poliamida 6.6, el valor de este índice es de 2 a 200 cm^3/min (a 275°C, 5 kg).

ES 2 334 032 T3

En el caso de los compuestos ionizables, parcialmente solubles en agua, se trata p.ej. de unas sustancias escogidas entre el conjunto que se compone de las sales inorgánicas, orgánicas, en particular también las sales orgánicas fosforadas, y de mezclas de éstas.

5 Se prefieren unos compuestos ionizables, parcialmente solubles en agua, con aniones inorgánicos del séptimo grupo principal (halogenuros) tales como p.ej. fluoruros, cloruros, bromuros, yoduros; con aniones de los oxoácidos del séptimo grupo principal (hipohalogenitos, halogenitos, halogenatos, p.ej. un yodato, perhalogenatos, p.ej. un perclorato); con aniones del sexto grupo principal (calcogenuros) tales como p.ej. óxidos, hidróxidos, peróxidos, superóxidos; con aniones de los oxoácidos del sexto grupo principal (sulfatos, hidrógeno-sulfatos, sulfato-hidratos, sulfitos, peroxo-sulfatos); con aniones del quinto grupo principal (pnicogenuros) tales como p.ej. nitruros, fosfuros; con aniones de los oxoácidos del quinto grupo principal (nitrato, nitrato-hidratos, nitritos, fosfatos, peroxofosfatos, fosfitos, hipofosfitos, pirofosfatos); con aniones de los oxoácidos del cuarto grupo principal (carbonatos, hidrógeno-carbonatos, hidróxido-carbonatos, carbonato-hidratos, silicatos, hexafluorosilicatos, hexafluorosilicato-hidratos, estannatos); con aniones de los oxoácidos del tercer grupo principal (boratos, poliboratos, peroxoboratos); con aniones de los pseudohalogenuros (tiocianatos, cianatos, cianuros); con aniones de los oxoácidos de los metales de transición (cromatos, cromitos, molibdatos, permanganatos).

20 Se prefieren también unos compuestos ionizables, parcialmente solubles en agua, con aniones orgánicos escogidos entre el conjunto que se compone de los ácidos mono-, di-, oligo- y policarboxílicos (sales del ácido fórmico (formiatos), del ácido acético (acetatos, acetato-hidratos), del ácido trifluoroacético (trifluoroacetato-hidratos), propionatos, butiratos, valeratos, caprilatos, oleatos, estearatos, del ácido oxálico (oxalatos), del ácido tartárico (tartratos), del ácido cítrico (citratos, citratos básicos, citrato-hidratos), del ácido benzoico (benzoatos), salicilatos, del ácido láctico (lactatos, lactato-hidratos), del ácido acrílico, del ácido maleico, del ácido succínico, de aminoácidos (glicina), de funciones hidroxilo ácidas (fenolatos, etc.), para-fenol-sulfonatos, para-fenol-sulfonato-hidratos, acetil-acetonato-hidratos, tanatos, dimetil-ditio-carbamatos, trifluorometano-sulfonatos, alquil-sulfonatos, aril-alquil-sulfonatos.

30 Se prefieren también unos compuestos ionizables, parcialmente solubles en agua, con aniones escogidos entre el conjunto que comprende los monoorganil-fosfinatos tales como mono-(alquil de C_{1-18})-fosfinatos, mono-(aril de C_{6-10})-fosfinatos, mono-(aril-alquil de C_{1-18})-fosfinatos, p.ej. monometil-fosfinatos, monoetil-fosfinatos, monobutil-fosfinatos, monohexil-fosfinatos, monofenil-fosfinatos, monobencil-fosfinatos, etc.

35 Se prefieren también unos compuestos ionizables, parcialmente solubles en agua, con aniones escogidos entre el conjunto que comprende los monoorganil-fosfonatos tales como mono-(alquil de C_{1-18})-fosfonatos, mono-(aril de C_{6-10})-fosfonatos, mono-(aril-alquil de C_{1-18})-fosfonatos, p.ej. monometil-fosfonatos, monoetil-fosfonatos, monobutil-fosfonatos, monohexil-fosfonatos, monofenil-fosfonatos, monobencil-fosfonatos, etc.

40 Además, también se pueden emplear conforme al invento mezclas arbitrarias. Se prefieren unos compuestos ionizables, parcialmente solubles en agua, con cationes de los metales alcalinos, así como con cationes de bases nitrogenadas protonadas, p.ej. con amoníaco o con aminas primarias, secundarias, terciarias y cuaternarias.

45 Se prefieren unos compuestos ionizables, parcialmente solubles en agua, con cationes de bases nitrogenadas protonadas, p.ej. de melamina, urea, biuret, guanidina, alquil-guanidina, aril-guanidina, difenil-guanidina, biguanida, biuret, alantofina, acetoguanamina, benzoguanamina, tolil-triazol, benzotriazol, 2-amino-4-metil-pirimidina, bencil-urea, etilen-dimelamina, acetilen-urea, hidantofina, amidina de amida de ácido malónico, dimetil-urea, 5,5-difenil-hidantofina, N,N'-difenil-urea, etilen-bis-5-triazona, anhídrido de glicina, tetrametil-urea, trietanol-amina, productos de condensación de la melamina, p.ej. melem, melam o melon, o respectivamente compuestos de este tipo, condensados en un mayor grado.

50 Se prefieren unos compuestos ionizables, parcialmente solubles en agua, con cationes de los metales alcalino-térreos; con cationes de los elementos del tercer grupo principal; con cationes de los elementos de los grupos secundarios. Unos elementos especialmente preferidos de los grupos secundarios son en este caso titanio, hierro y zinc. Además, son también conformes al invento mezclas arbitrarias de éstos.

55 El contenido de compuestos parcialmente ionizables se deduce a partir de la preparación de la sal de un ácido diorganil-fosfínico. Las fuentes pueden ser p.ej. el disolvente y/o los compuestos de partida.

60 En este caso, el contenido de compuestos parcialmente ionizables se ha de considerar de una manera diferenciada. Primeramente, es importante el contenido total, que está presente en el diorganil-fosfinato de un metal (el contenido total). Se prefieren unos contenidos totales de 8.200 a 100 ppm, de manera especialmente preferida de 7.000 a 200.

65 Se encontró sorprendentemente, por fin, que sólo una parte de los compuestos ionizables se puede eliminar mediante una extracción acuosa a partir de la sal de un ácido diorganil-fosfínico (la porción soluble en agua de compuestos ionizables). El resto remanente, es decir, la diferencia entre el contenido total de compuestos parcialmente ionizables y de la porción soluble en agua de compuestos ionizables no puede ser extraída desde la sal de un ácido diorganil-fosfínico tampoco mediante un lavado repetido. Puesto que, en el caso de las presentes sales de ácidos diorganil-fosfínicos se trata de unos compuestos de coordinación poliméricos, los aniones pueden estar unidos como fosfinatos de metales, hidroxofosfinatos de metales o respectivamente sales hidroxiladas de metales.

ES 2 334 032 T3

Se prefieren unos contenidos de compuestos ionizables, solubles en agua, de 3.200 a 10 y de manera especialmente preferida de 2.000 a 40 ppm.

Un tamaño de partículas situado por encima del intervalo preferido dificulta la distribución uniforme de la sal de un ácido diorganil-fosfínico conforme al invento; un tamaño de partículas situado por debajo del intervalo preferido dificulta la incorporación debido a una formación reforzada de polvo y al peligro de explosión.

Unas humedades residuales situadas por encima de los intervalos preferidos conformes al invento dan lugar a una degradación reforzada de los polímeros.

El tris(dietil-fosfinato) de aluminio conforme al invento pasa a 160 hasta 200, de manera preferida a 175 hasta 185°C, por una transformación cristalina reversible (según los datos de análisis de rayos X de polvos). Una tal transformación puede ser ventajosa en el caso de la elaboración con materiales sintéticos.

Las sales de ácidos diorganil-fosfínicos conformes al invento tienen un contenido preferido de grupos extremos de agentes iniciadores de 0,0001 a 10% en moles, de manera especialmente preferida de 0,001 a 1% en moles. En el caso de una interrupción de la cadena de radicales, los grupos extremos de agentes iniciadores pueden permanecer unidos a la última molécula de la cadena de radicales al realizar la reacción por adición de la olefina con el hipofosfito.

Las sales de ácidos diorganil-fosfínicos conformes al invento tienen unos valores cromáticos de L preferidos de 85 a 99,9, de manera especialmente preferida de 90 a 98. Las sales de ácidos diorganil-fosfínicos con unos valores de L situados por debajo del intervalo conforme al invento requieren el empleo de una cantidad más alta de pigmentos blancos. Ésta empeora las propiedades mecánicas de estabilidad del cuerpo moldeado polimérico (p.ej. el módulo E).

Las sales de ácidos diorganil-fosfínicos conformes al invento tienen unos valores cromáticos de a preferidos de -4 a +9, de manera especialmente preferida de -2 a +6.

Las sales de ácidos diorganil-fosfínicos conformes al invento tienen unos valores cromáticos de b preferidos de -2 a +6, de manera especialmente preferida de -1 a +3.

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

Las sales de ácidos diorganil-fosfínicos con unos valores de a o respectivamente de b situados fuera del intervalo conforme al invento requieren el empleo de una cantidad más alta de pigmentos blancos. Ésta empeora las propiedades mecánicas de estabilidad del cuerpo moldeado polimérico (p.ej. el módulo E).

Las sales de ácidos diorganil-fosfínicos conformes al invento muestran una compatibilidad mejorada en el caso de un gran número de polímeros, que se emplean en masas de moldeo poliméricas ignifugadas conformes al invento o respectivamente en cuerpos moldeados poliméricos ignifugados conformes al invento, p.ej. en el caso de poliolefinas, poliestirenos y copolímeros de poliestireno, poliacrilatos y polimetacrilatos, polímeros vinílicos y alílicos, homo- y copolímeros de alcoholes insaturados, poliacetales, poli(sulfuros de fenileno), poliamidas y co-poliamidas, poliésteres y policarbonatos.

Procedimientos

La sal de un ácido diorganil-fosfínico se prepara conforme al invento haciendo reaccionar el ácido diorganil-fosfínico con un metal elemental, o con una sal metálica, en el transcurso de 0,01 a 1 hora(s), a 0 hasta 300°C. Sales metálicas preferidas son en este caso óxidos de metales, hidróxidos - óxidos mixtos de metales, hidróxidos, etc.

En otra forma de realización, conforme al invento, la sal de un ácido diorganil-fosfínico se prepara haciendo reaccionar el ácido diorganil-fosfínico con una base libre en el transcurso de 0,01 a 1 hora(s) a 0 hasta 300°C.

En otra forma de realización, la sal de un ácido diorganil-fosfínico conforme al invento se prepara haciendo reaccionar el ácido diorganil-fosfínico en forma de una sal de un metal alcalino con una sal del catión deseado en el transcurso de 0,01 a 1 hora(s), a 0 hasta 300°C.

Sales preferidas, que proporcionan los cationes deseados, son en este caso acetatos, hidroxacetatos, cloruros, hidroxocloruros, nitratos, sulfatos e hidroxosulfatos.

De manera preferida, la concentración de éstas en la solución acuosa es de 5 a 95% (como el material sólido anhidro), de manera especialmente preferida de 20 a 50% en peso.

Conforme al invento, las sales de metales alcalinos de ácidos diorganil-fosfínicos se prefieren en una forma anhidra, hidratada o disuelta.

ES 2 334 032 T3

Las sales de metales alcalinos de ácidos diorganil-fosfínicos conformes al invento tienen en agua y/o en los disolventes orgánicos usuales una solubilidad preferida comprendida entre 1 y 70% en peso (como el material sólido anhidro).

5 Las sales de ácidos diorganil-fosfínicos conformes al invento del catión deseado tienen en agua y/o en los disolventes orgánicos usuales una solubilidad preferida comprendida entre 0,001 y 10% en peso (como el material sólido anhidro).

10 En otra forma de realización, la sal de un ácido diorganil-fosfínico conforme al invento se prepara haciendo reaccionar el ácido diorganil-fosfínico en forma de un derivado reactivo con un derivado del catión deseado en el transcurso de 0,01 a 1 hora(s), a 0 hasta 300°C. Unos derivados preferidos de ácidos diorganil-fosfínicos son los ésteres, piroésteres, cloruros, fosfatos, acetatos y fenolatos de ácidos diorganil-fosfínicos, etc.

15 Facultativamente, las reacciones se pueden efectuar en un sistema de disolventes. Se prefieren los disolventes orgánicos e inorgánicos.

Entre los disolventes orgánicos se prefieren alcoholes, oligoalcoholes y polialcoholes, ésteres y ácidos mono-, di-, oligo- y policarboxílicos.

20 Entre los disolventes inorgánicos se prefiere el agua. Se prefiere un valor del pH de 0 a 14. En una forma de realización se prefiere un valor del pH de 0,5 a 8.

25 Recipientes y órganos preferidos para la reacción son mezcladores, aparatos secadores mixtos, calderas, reactores, autoclaves, recipientes a alta presión con mecanismo agitador, amasadores, extrusoras, compactadores de rodillos, etc. La presión atmosférica preferida en el caso de la reacción es de 0,001 a 100 Mpa. De manera preferida, la sal de un ácido diorganil-fosfínico conforme al invento es liberada de componentes secundarios. Conforme al invento, esto se realiza mediante un lavado con unos medios de lavado, que recogen a los componentes secundarios y mediante su separación. Conforme al invento, el lavado se realiza a 0 hasta 300°C.

30 La separación se efectúa según los procedimientos usuales de separación sólido-líquido. Se prefieren la filtración, la centrifugación, la sedimentación, la separación en un hidrociclón y la flotación.

35 Conforme al invento, la liberación se puede efectuar en una etapa o en varias etapas. En este caso, la relación del medio de lavado al producto bruto exento de disolventes puede ser de manera preferida de 0,1 por 1 hasta 10.000 por 1 (sobre la base del peso).

40 Conforme al invento, el medio de lavado restante se elimina con respecto de la sal de un ácido diorganil-fosfínico conforme al invento. Esto se efectúa según los procedimientos usuales, p.ej. los de exprimadura, centrifugación, desecación, etc. La desecación se lleva a cabo en una etapa o en varias etapas, de manera preferida a una presión de 10 Pa a 100 Mpa, durante un período de tiempo de 0,01 a 1.000 h, y a una temperatura de -20 a +500°C, de manera especialmente preferida a 50 hasta 350°C.

45 Los medios de lavado conformes al invento son ciertos disolventes orgánicos e inorgánicos. Entre los disolventes orgánicos se prefieren alcoholes, oligoalcoholes y polialcoholes, ésteres y ácidos mono-, di-, oligo- y policarboxílicos. Entre los disolventes inorgánicos se prefiere el agua. Se prefiere un valor del pH de 0 a 14. En una forma de realización se prefiere un valor del pH de 0,5 a 8.

50 El invento se refiere también a la utilización de las sales de ácidos diorganil-fosfínicos conformes al invento en composiciones de agentes ignífugantes. La utilización preferida conforme al invento para las sales de ácidos diorganil-fosfínicos conformes al invento es la de como agentes ignífugantes. La utilización preferida conforme al invento para las sales de ácidos diorganil-fosfínicos conformes al invento es en composiciones de agentes ignífugantes. Para esto, ellas se emplean de manera preferida en común con otros aditivos.

55 De manera preferida, la composición de agente ignífugante conforme al invento contiene una sal de un ácido diorganil-fosfínico conforme al invento.

De manera preferida, la composición de agente ignífugante conforme al invento contiene:

60 1) de 30 a 99,9% en peso de una sal de un ácido diorganil-fosfínico conforme al invento

2) de 0,1 a 50% de por lo menos un aditivo.

De manera especialmente preferida, la composición la composición de agente ignífugante conforme al invento contiene de 95 a 70% en peso de una sal de un ácido diorganil-fosfínico conforme al invento y de 5 a 30% en peso de por lo menos un aditivo.

65 Unos aditivos adicionales preferidos en las composiciones de agentes ignífugantes son p.ej. unos agentes sinérgicos como los que se describen en los documentos DE-A-28 27 867, DE-A-199 33.901, DE-A-196 14 424 y DE-A-197 34 437.

Conforme al invento, como agentes sinérgicos se prefieren fosfato de melamina (p.ej. [®]Melapur MP de la entidad Ciba-DSM Melapur), fosfato de dimelamina, trifosfato de pentamelamina, difosfato de trimelamina, trifosfato de tetrakismelamina, pentafofosfato de hexakismelamina, difosfato de melamina, tetrafosfato de melamina, pirofosfato de melamina (p.ej. [®]Budit 311 de la entidad Budenheim, [®]MPP-B de la entidad Sanwa Chemicals), polifosfatos de melamina, polifosfatos de melam, polifosfatos de melem y/o polifosfatos de melon o mezclas de éstos. Se prefieren en particular unos polifosfatos de melamina tales como [®]Melapur 200/70 de la entidad Ciba-DSM Melapur, [®]Budit 3141, 3141 CA y 3141 CB y una mezcla de un polifosfato de melamina y de pirofosfato de melamina de los tipos [®]13-1100, 13-1105, 13-1115, [®]MPP02-244 de la entidad Hummel-Croton y [®]PMP-200 de la entidad Nissan.

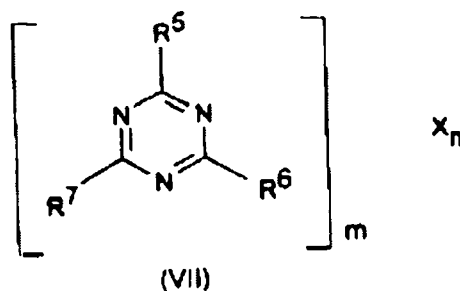
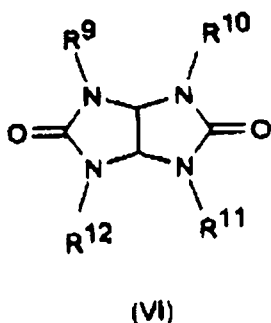
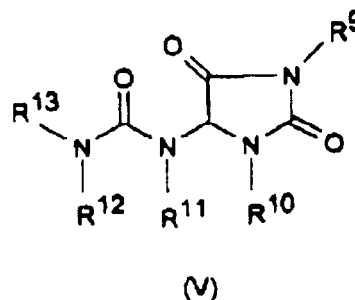
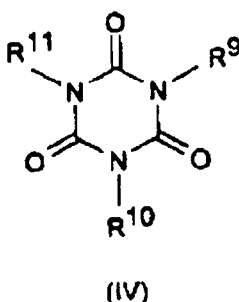
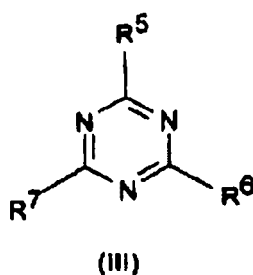
En otra forma de realización, se prefieren unos productos de condensación de la melamina (p.ej. melam, melem y/o melon) o unos productos de reacción de la melamina con ácido fosfórico o respectivamente unos productos de reacción de los productos de condensación de la melamina con ácido fosfórico, así como ciertas mezclas de los productos mencionados. Son productos de condensación de la melamina p.ej. melem, melam o melon, o respectivamente compuestos de este tipo con un mayor grado de condensación, así como mezclas de los mismos, y se pueden preparar p.ej. mediante un procedimiento, tal como el que se describe en el documento WO-96/16948.

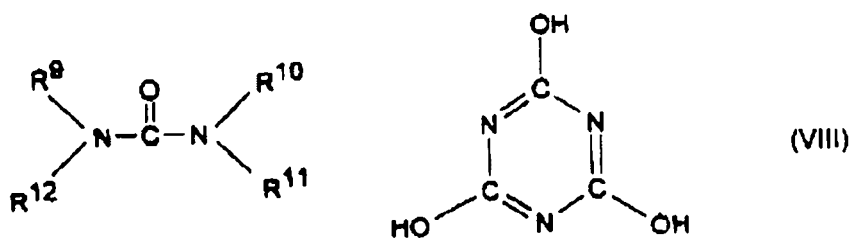
Como los productos de reacción con ácido fosfórico se entienden unos compuestos, que se forman mediante una reacción de melamina o de los compuestos condensados de melamina tales como melam, melem o melon, etc., con ácido fosfórico. Ejemplos de ellos son un polifosfato de melamina, un polifosfato de melam y un polifosfato de melem o respectivamente unas polisales mixtas, tales como las que se describen p.ej. en el documento WO-98/39306. Los mencionados compuestos ya son conocidos a partir de la bibliografía y se pueden preparar también mediante otros procedimientos distintos de la reacción directa con ácido fosfórico. Un polifosfato de melamina se puede preparar, por ejemplo, de una manera análoga a la del documento WO-98/45364, mediante la reacción de un ácido polifosfórico y de melamina, o respectivamente de una manera análoga a la de documento WO-98/08898 mediante la condensación de fosfato de melamina o respectivamente de pirofosfato de melamina.

Conforme al invento, como agentes sinérgicos se prefieren además ciertos ésteres oligoméricos del isocianurato de tris(hidroxietilo) con ácidos policarboxílicos aromáticos, benzoguanamina, isocianurato de tris(hidroxietilo), alantoina, glicol-urilo, melamina, productos de condensación de melamina tales como melam, melem y/o melon, cianurato de melamina (p.ej. [®]Melapur MC o [®]Melapur MC XL de la entidad Ciba-DSM Melapur), diciandiamida y/o guanidina.

Conforme al invento, como agentes sinérgicos se prefieren además unos fosfatos nitrogenados de las fórmulas $(\text{NH}_4)_y\text{H}_{3-y}\text{PO}_4$ o respectivamente $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_z$, con y igual a 1 hasta 3 y z igual a 1 hasta 10.000.

Conforme al invento, como agentes sinérgicos se prefieren ciertos compuestos nitrogenados, p.ej. los de las fórmulas (III) hasta (VIII) o mezclas de éstos





en las que

R⁵ hasta R⁷ significan hidrógeno, alquilo de C₁-C₈, cicloalquilo o alquil-cicloalquilo de C₅-C₁₆, posiblemente sustituido con una función hidroxilo o con una función hidroxilo-alquilo de C₁-C₄, alqueno de C₂-C₈, alcoxi, acilo o aciloxi de C₁-C₈, arilo o aril-alquilo de C₆-C₁₂, -OR⁸ y -N(R⁸)R⁹, así como con radicales alicíclicos con N o aromáticos con N,

R⁸ significa hidrógeno, alquilo de C₁-C₈, cicloalquilo o alquil-cicloalquilo de C₅-C₁₆, posiblemente sustituido con una función hidroxilo o con una función hidroxilo-alquilo de C₁-C₄, alqueno de C₂-C₈, alcoxi, acilo o aciloxi de C₁-C₈, o arilo o aril-alquilo de C₆-C₁₂,

R⁹ hasta R¹³ tienen los mismos significados que R⁸ así como el de -O-R⁸,

m y n independientemente uno de otro, significan 1, 2, 3 ó 4,

X significa ácidos, que pueden formar aductos con compuestos de triazina (III).

Otros aditivos preferidos en las composiciones de agentes ignifugantes son, p.ej., de acuerdo con el documento de solicitud de patente europea EP-A-1.024.167, compuestos oxigenados de silicio, compuestos de magnesio, p.ej. carbonatos de metales de los metales del segundo grupo principal del sistema periódico, fósforo rojo y compuestos de zinc o de aluminio.

Otros aditivos preferidos en las composiciones de agentes ignifugantes son óxidos, hidróxidos, carbonatos, silicatos, boratos, estannatos, óxidos - hidróxidos mixtos, óxidos - hidróxidos - carbonatos, hidróxidos - silicatos o hidróxidos - boratos o mezclas de estas sustancias.

Otros aditivos preferidos en las composiciones de agentes ignifugantes son ciertos compuestos de magnesio, p.ej. óxido de magnesio, hidróxido de magnesio, hidrotalcitas, dihidrotalcita, carbonatos de magnesio o carbonatos de magnesio y calcio.

Otros aditivos preferidos en las composiciones de agentes ignifugantes son ciertos compuestos de calcio, p.ej. hidróxido de calcio, óxido de calcio, hidrocalumita.

Otros aditivos preferidos en las composiciones de agentes ignifugantes son ciertos compuestos de zinc, p.ej. óxido de zinc (p.ej. un óxido de zinc activo), hidróxido de zinc, un hidrato de óxido de zinc, carbonato de zinc (p.ej. carbonato de zinc básico, carbonato de zinc anhidro), estannato de zinc, hidroxi-estannato de zinc, un silicato, fosfato o borato de zinc básico, (p.ej. ®Firebrake ZB o 415 de la entidad Borax), molibdatos de zinc (®Kemgard 911B, ®Kemgard 911C de la entidad Sherwin-Williams Company) o sulfuros de zinc.

Otros aditivos preferidos en las composiciones de agentes ignifugantes son ciertos compuestos de aluminio, p.ej. óxido de aluminio, hidróxido de aluminio, boehmita, gibbsita o fosfato de aluminio; ciertos compuestos de manganeso, p.ej. óxido de manganeso, hidróxido de manganeso; ciertos compuestos de estaño, p.ej. óxido de estaño.

Otros aditivos preferidos en las composiciones de agentes ignifugantes se describen en el documento DE-A-199 20 276, p.ej. los escogidos entre el conjunto que comprende carbodiimidas (p.ej. ®Stabaxol P de la entidad BASF) y/o (poli-)isocianatos (p.ej. ®Basonat HI 100 o ®Vestanat T 1890/100).

Otros aditivos preferidos en las composiciones de agentes ignifugantes son carbonil-biscaprolactama (de la entidad Allinco) o polímeros de estireno y compuestos acrílicos (®Joncryl ADR-4357 de la entidad Johnson).

Otros aditivos preferidos en las composiciones de agentes ignifugantes proceden del conjunto que comprende los fenoles impedidos estéricamente (p.ej. ®Hostanox OSP 1, los tipos de ®Tinuvin, ®Irganox, ®Irgafos y ®Tinosorb), aminas impedidas estéricamente y agentes fotoestabilizadores (p.ej. ®Chimasorb 944, los tipos de ®Hostavin y ®Tinuvin), fosfonitos y agentes antioxidantes (p.ej. Sandostab® P-EPQ de la entidad Clariant) y agentes de separación y desmoldeo (los tipos de ®Licomont de la entidad Clariant).

ES 2 334 032 T3

De manera preferida, la sal de un ácido diorganil-fosfínico conforme al invento se emplea en las composiciones ignifugantes en una forma confeccionada (revestida, con un desprendimiento reducido de polvo fino, granulada desde una masa fundida y/o granulada a partir de gotas, compactada, granulada por atomización, dispersada, en forma de una pasta, entre otras).

El tamaño medio de partículas de las composiciones de agentes ignifugantes conformes al invento es de 0,1 a 3.000 μm .

En una forma de realización, las composiciones de agentes ignifugantes conformes al invento tienen un tamaño medio de partículas de 0,1 a 1.000 μm , de manera preferida de 1 a 100 μm .

En otra forma de realización, las composiciones de agentes ignifugantes conformes al invento tienen de manera preferida un tamaño medio de partículas de 100 a 3.000 μm , de manera preferida de 200 a 2.000 μm .

Un tamaño de partículas situado por encima del intervalo preferido dificulta la distribución uniforme de la sal de un ácido diorganil-fosfínico conforme al invento, un tamaño medio de partículas situado por debajo del intervalo preferido dificulta la incorporación debido a la formación reforzada de polvo y al peligro de explosión.

La densidad aparente preferida de la composición conforme al invento de agentes ignifugantes es de 80 a 1.500 g/l, de manera especialmente preferida de 200 a 1.000 g/l.

En una forma de realización, la densidad aparente preferida de la composición conforme al invento de agentes ignifugantes es de 80 a 800 g/l, de manera especialmente preferida de 200 a 700 g/l.

En otra forma de realización, la densidad aparente preferida de la composición conforme al invento de agentes ignifugantes es de 200 a 1.500 g/l, de manera preferida de 300 a 1.000 g/l.

En particular, el invento se refiere a la utilización de las sales de ácidos diorganil-fosfínicos conformes al invento y/o de las composiciones de agentes ignifugantes en unas masas de moldeo poliméricas ignifugadas que contienen un polímero. Unos polímeros preferidos conforme al invento son ciertos polímeros termoplásticos tales como p.ej. un poliéster, un poliestireno o una poliamida y/o polímeros termoestables (duroplásticos).

De manera preferida, la masa de moldeo polimérica ignifugada contiene

de 1 a 50% en peso de las sales de ácidos diorganil-fosfínicos conformes al invento,

de 1 a 99% en peso de un polímero o de mezclas de polímeros de este tipo,

de 0 a 60% en peso de unos aditivos.

De manera especialmente preferida, la masa de moldeo polimérica ignifugada contiene

de 5 a 30% en peso de las sales de ácidos diorganil-fosfínicos conformes al invento,

de 5 a 90% en peso de un polímero o de mezclas de polímeros de este tipo,

de 5 a 40% en peso de unos aditivos.

De manera especialmente preferida, la masa de moldeo polimérica ignifugada contiene

de 5 a 30% en peso de las sales de ácidos diorganil-fosfínicos conformes al invento,

de 5 a 90% en peso de un polímero o de mezclas de polímeros de este tipo,

de 5 a 40% en peso de unos aditivos,

de 5 a 40% en peso de un material de carga o respectivamente de unos materiales de refuerzo.

De manera preferida, la masa de moldeo polimérica ignifugada contiene

de 1 a 50% en peso de la composición conforme al invento de agentes ignifugantes,

de 1 a 99% en peso de un polímero o de mezclas de polímeros de este tipo,

de 0 a 60% en peso de unos aditivos.

ES 2 334 032 T3

De manera especialmente preferida, la masa de moldeo polimérica ignifugada contiene

de 5 a 30% en peso de la composición conforme al invento de agentes ignifugantes,

de 5 a 90% en peso de un polímero o de mezclas de polímeros de este tipo,

de 5 a 40% en peso de unos aditivos.

De manera especialmente preferida, la masa de moldeo polimérica ignifugada contiene

de 5 a 30% en peso de la composición conforme al invento de agentes ignifugantes,

de 5 a 90% en peso de un polímero o de mezclas de polímeros de este tipo,

de 5 a 40% en peso de unos aditivos,

de 5 a 40% en peso de un material de carga o respectivamente de unos materiales de refuerzo.

De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de polímeros de mono- y diolefinas, por ejemplo, un polipropileno, un poliisobutileno, un poli(buteno-1), un poli-(4-metil-penteno-1), un poliisopreno o un polibutadieno, así como de polímeros de cicloolefinas tales como p.ej. ciclopenteno o norborneno; además un polietileno (que eventualmente puede estar reticulado), p.ej. un polietileno de alta densidad (HDPE), un polietileno de alta densidad y de alta masa molecular (HDPE-HMW), un polietileno de alta densidad y de ultra alta masa molecular (HDPE-UHMW), un polietileno de mediana densidad (MDPE), un polietileno de baja densidad (LDPE), un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), un polietileno ramificado de baja densidad (VLDPE), así como mezclas de éstos.

De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de copolímeros de mono- y diolefinas unas con otras o con otros monómeros vinílicos, tales como p.ej. copolímeros de etileno y propileno, un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y mezclas del mismo con un polietileno de baja densidad (LDPE), copolímeros de propileno y buteno-1, copolímeros de propileno e isobutileno, copolímeros de etileno y buteno-1, copolímeros de etileno y hexeno, copolímeros de etileno y metil-penteno, copolímeros de etileno y hepteno, copolímeros de etileno y octeno, copolímeros de propileno y butadieno, copolímeros de isobutileno e isopreno, copolímeros de etileno y un acrilato de alquilo, copolímeros de etileno y un metacrilato de alquilo, copolímeros de etileno y acetato de vinilo y sus copolímeros con monóxido de carbono, o copolímeros de etileno y ácido acrílico y sus sales (ionómeros), así como terpolímeros de etileno con propileno y un dieno, tal como hexadieno, dicitlopentadieno o etiliden-norborneno; además mezclas de tales copolímeros unos con otros, p.ej. mezclas de un polipropileno y de copolímeros de etileno y propileno, mezclas de un LDPE y de copolímeros de etileno y acetato de vinilo, mezclas de un LDPE y de copolímeros de etileno y ácido acrílico, mezclas de un LLDPE y de copolímeros de etileno y acetato de vinilo, mezclas de un LLDPE y de copolímeros de etileno y ácido acrílico, y mezclas de un polialquilenos y de copolímeros de monóxido de carbono estructurados de manera alternante o estadística, y sus mezclas con otros polímeros tales como p.ej. poliamidas.

De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de resinas de hidrocarburos (p.ej. de C₅-C₉) inclusive modificaciones hidrogenadas de éstas (p.ej. resinas que confieren pegajosidad) y mezclas de polialquilenos y almidones.

De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de un poliestireno (poliestireno 143E de la entidad BASF), de un poli-(p-metil-estireno) o de un poli-(alfa-metil-estireno).

De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de copolímeros de estireno o de alfa-metil-estireno con dienos o derivados acrílicos, tales como p.ej. los de estireno y butadieno, los de estireno y acrilonitrilo, los de estireno y metacrilatos de alquilo, los de estireno, butadieno y acrilatos y metacrilatos de alquilo, los de estireno y anhídrido de ácido maleico, los de estireno, acrilonitrilo y acrilato de metilo; mezclas de copolímeros de estireno con una alta tenacidad al impacto (resistencia a los golpes) a base de copolímeros de estireno y de otro polímero distinto, tales como p.ej. de un poliácrilato, de un polímero de un dieno o de un terpolímero de etileno, propileno y un dieno; así como copolímeros de bloques del estireno, tales como p.ej. los de estireno - butadieno - estireno, los de estireno - isopreno - estireno, los de estireno - etileno/ butileno - estireno, o los de estireno - etileno/propileno - estireno.

De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de copolímeros por injerto de estireno o de alfa-metil-estireno, tales como p.ej. los de estireno sobre un polibutadieno, los de estireno sobre copolímeros de polibutadieno y estireno, o copolímeros de polibutadieno y acrilonitrilo, los de estireno y acrilonitrilo (o respectivamente metacrilonitrilo) sobre un polibutadieno; los de estireno, acrilonitrilo y metacrilato de metilo sobre un polibutadieno; los de estireno y anhídrido de ácido maleico sobre un polibutadieno; los de estireno, acrilonitrilo y anhídrido de ácido maleico o imida de ácido maleico sobre un polibutadieno; los de estireno e imida de ácido maleico sobre un polibutadieno, los de estireno y acrilatos de alquilo o respectivamente metacrilatos de alquilo sobre un polibutadieno, los de estireno y acrilonitrilo sobre terpolímeros de etileno, propileno y un dieno, los de estireno y acrilonitrilo sobre poli(acrilatos de alquilo) o poli(metacrilatos de alquilo), los de estireno y acrilonitrilo sobre copolímeros de acrilatos y butadieno, así como sus mezclas, tales como los que se conocen p.ej. como los denominados polímeros de ABS, MBS, ASA o AES.

ES 2 334 032 T3

De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de unos polímeros halogenados, tales como p.ej. un policloropreno, un caucho clorado, un copolímero clorado y bromado a base de isobutileno e isopreno (un caucho halobutílico), un polietileno clorado o clorosulfonado, copolímeros de etileno y de etileno clorado, homo- y copolímeros de epíclorhidrina, en particular polímeros a base de compuestos vinílicos halogenados, tales como p.ej. un poli (cloruro de vinilo), un poli(cloruro de vinilideno), un poli(fluoruro de vinilo), un poli(fluoruro de vinilideno), así como sus copolímeros, tales como los de cloruro de vinilo y de cloruro de vinilideno, los de cloruro de vinilo y de acetato de vinilo o los de cloruro de vinilideno y de acetato de vinilo.

De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de unos polímeros, que se derivan de ácidos insaturados en alfa, beta y de sus derivados, tales como poli(acrilatos y polimetacrilatos, poli(metacrilatos de metilo), poli(acrilamidas) y poli(acrilonitrilos) que se han modificado con acrilato de butilo para ser resistentes a los golpes, y copolímeros de los mencionados monómeros unos con otros o con otros monómeros insaturados, tales como p.ej. copolímeros de acrilonitrilo y butadieno, copolímeros de acrilonitrilo y acrilatos de alquilo, copolímeros de acrilonitrilo y acrilatos de alcoxilalquilo, copolímeros de acrilonitrilo y halogenuros de vinilo, o terpolímeros de acrilonitrilo, metacrilatos de alquilo y butadieno.

De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de unos polímeros, que se derivan de alcoholes y de aminas insaturados/as o respectivamente de sus derivados acíclicos o acetales, tales como un poli(alcohol vinílico), un poli(acetato, estearato, benzoato o maleato de vinilo), un poli(vinil-butiral), un poli(ftalato de alilo), una poli(alil-melamina); así como sus copolímeros con olefinas.

De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de homo- y copolímeros de éteres cíclicos, tales como poli (alquilen-glicoles), un poli(óxido de etileno), un poli(óxido de propileno) o sus copolímeros con bis-glicidil-éteres.

De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de poliacetales, tales como un poli(oximetileno), así como los poli(oximetilenos) que contienen comonómeros, tales como p.ej. óxido de etileno; de poliacetales, que han sido modificados con poliuretanos termoplásticos, acrilatos o un MBS.

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

De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de poliuretanos, que se derivan de poliéteres, poliésteres y poli(butadienos) con grupos hidroxilo situados en los extremos, por una parte, y de poliisocianatos alifáticos o aromáticos, por otra parte, así como sus productos precursores.

De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de poliamidas y copoliamidas, que se derivan de diaminas y ácidos dicarboxílicos y/o de ácidos amino-carboxílicos o de las correspondientes lactamas, tales como una poliamida 2,12, una poliamida 4 (un poli(ácido 4-amino-butírico), [®]Nylon 4, de la entidad DuPont), una poliamida 4,6 (una poli(tetrametilen-amida de ácido adípico), una poli(tetrametilen-diamida de ácido adípico), [®]Nylon 4/6, de la entidad Dupont), una poliamida 6 (una poli(caprolactama), un poli(ácido 6-amino-hexanoico), [®]Nylon 6, de la entidad Dupont, [®]Akulon K122, de la entidad DSM; [®]Zytel 7301, de la entidad DuPont; [®]Durethan B 29, de la entidad Bayer), una poliamida 6,6 (una poli(N,N'-hexametilen-diamida de ácido adípico), [®]Nylon 6/6, de la entidad Dupont, [®]Zytel 101, de la entidad DuPont; [®]Durethan A30, [®]Durethan AKV, [®]Durethan AM, de la entidad Bayer; [®]Ultramid A3, de la entidad BASF), una poliamida 6,9 (una poli(hexametilen-diamida de ácido nonanodioico), [®]Nylon 6/9 de la entidad DuPont), una poliamida 6,10 (una poli(hexametilen-amida de ácido sebácico), [®]Nylon 6/10 de la entidad DuPont), una poliamida 6,12 (una poli(hexametilen-diamida de ácido dodecanodioico), [®]Nylon 6/12, de la entidad DuPont), una poliamida 6,66 (una poli(hexametilen-amida de ácido adípico-co-caprolactama), [®]Nylon 6/66, de la entidad DuPont), una poliamida 7 (un poli(ácido 7-amino-heptanoico), [®]Nylon 7, de la entidad DuPont), una poliamida 7,7 (una poli(heptametilen-amida de ácido pimélico), [®]Nylon 7,7, [®]Nylon 7, de la entidad DuPont), una poliamida 8 (un poli(ácido 8-amino-octanoico), [®]Nylon 8, de la entidad DuPont), una poliamida 8,8 (una poli(octametilen-amida de ácido subérico), [®]Nylon 8,8, de la entidad DuPont), una poliamida 9 (un poli-(ácido 9-amino-nonanoico), [®]Nylon 9, de la entidad DuPont), una poliamida 9,9 (una poli(nonametilen-amida de ácido azelaico), [®]Nylon 9,9, de la entidad DuPont), una poliamida 10 (un poli(ácido 10-amino-decanoico), [®]Nylon 10, de la entidad DuPont), una poliamida 10,9 (una poli(decametilen-amida de ácido azelaico), [®]Nylon 10,9, de la entidad DuPont), una poliamida 10,10 (una poli(decametilen-amida de ácido sebácico), [®]Nylon 10,10, de la entidad DuPont), una poliamida 11 (un poli-(ácido 11-amino-undecanoico), [®]Nylon 11, de la entidad DuPont), una poliamida 12 (una poli(lauril-lactama), [®]Nylon 12, de la entidad DuPont, [®]Grillamid L20, de la entidad Ems Chemie), poliamidas aromáticas que parten de m-xileno, una diamina y ácido adípico; poliamidas, preparadas a partir de hexametilen-diamina y de los ácidos iso- y/o tereftálico (una poli(hexametilen-isoftalamida), una poli(hexametilen-tereftalamida) y eventualmente un elastómero como agente modificador, p.ej. una poli(2,4,4-trimetil-hexametilen-tereftalamida) o una poli(m-fenilen-isoftalamida).

Copolímeros de bloques de las poliamidas precedentemente mencionadas con poliolefinas, copolímeros de olefinas, ionómeros o elastómeros combinados químicamente o injertados; o con poliéteres, tales como p.ej. con un poli(etilen-glicol), un poli(propilen-glicol) o un poli(tetrametilen-glicol). Además, poliamidas o copoliamidas modificadas con un EPDM o un ABS; así como poliamidas condensadas durante la elaboración ("sistemas de poliamidas para RIM").

ES 2 334 032 T3

De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de poliureas, poliimidas, poli(amida-imidas), poli(éter-imidas), poli(éster-imidas), poli(hidantoínas) y poli-(bencimidazoles).

De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de poliésteres, que se derivan de ácidos dicarboxílicos y de dialcoholes y/o de ácidos hidroxicarboxílicos o de las correspondientes lactonas, tales como un poli(tereftalato de etileno), un poli(tereftalato de butileno) ([®]Celanex 2500, [®]Celanex 2002, de la entidad Celanese; [®]Ultradur, de la entidad BASF), un poli(tereftalato de 1,4-dimetilol-ciclohexano), poli(hidroxi-benzoatos), así como poli(éter-ésteres) de bloques, que se derivan de poliésteres con grupos hidroxilo situados en los extremos; además poliésteres modificados con policarbonatos o con un MBS.

Polímeros adecuados son también

policarbonatos y poli(éster-carbonatos),

polisulfonas, poli(éter-sulfonas) y poli(éter-cetonas).

Polímeros reticulados, que se derivan de aldehídos, por una parte, y de fenoles, urea o melamina, por otra parte, tales como resinas de fenol y formaldehído, de urea y formaldehído y de melamina y formaldehído; de resinas alquídicas secantes y no secantes.

De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de resinas de poliésteres insaturados, que se derivan de copoliésteres de ácidos dicarboxílicos saturados e insaturados con alcoholes plurivalentes, así como de compuestos vinílicos como agentes de reticulación, así como también de sus modificaciones halogenadas, difícilmente combustibles.

De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de resinas acrílicas reticulables, que se derivan de ésteres sustituidos de ácido acrílico, tal como p.ej. epoxi-acrilatos, uretano-acrilatos o poliéster-acrilatos.

De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de resinas alquídicas, resinas de poliésteres y resinas de acrilatos, que están reticuladas con resinas de melamina, resinas de urea, isocianatos, isocianuratos, poliisocianatos o resinas epoxídicas.

De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de resinas epoxídicas reticuladas, que se derivan de compuestos glicídicos alifáticos, cicloalifáticos, heterocíclicos o aromáticos, p.ej. productos de bisfenol-A-diglicidil-éteres, de bisfenol-F-diglicidil-éteres, que se reticulan por medio de agentes endurecedores usuales, tales como p.ej. anhídridos o aminas con o sin agentes aceleradores.

De manera preferida, en el caso de los polímeros se trata de mezclas preparadas (en inglés polyblends) de los polímeros antes mencionados, tales como p.ej. las de un PP y un EPDM, las de una poliamida y un EPDM o ABS, las de un PVC y un EVA, las de un PVC y un ABS, las de un PVC y un MBS, las de un PC y un ABS, las de un PBTP y un ABS, las de un PC y un ASA, las de un PC y un PBT, las de un PVC y un CPE, las de un PVC y un acrilato, las de un POM y un PUR termoplástico, las de un PC y un PUR termoplástico, las de un POM y un acrilato, las de un POM y un MBS, las de un PPO y un HIPS, las de un PPO y una PA 6.6 y sus copolímeros, las de una PA y un HDPE, las de una PA y un PP, las de una PA y un PPO, las de un PBT, un PC y un ABS o las de un PBT, un PET y un PC.

Unas formas preferidas para materiales de refuerzo para masas de moldeo poliméricas ignifugadas y para cuerpos moldeados poliméricos ignifugados son fibras, velos, esterillas, tejidos, cordones, cintas, mangueras, hilos trenzados, cuerpos macizos, moldeados y huecos.

Unos materiales preferidos para materiales de refuerzo para masas de moldeo poliméricas ignifugadas y para cuerpos moldeados poliméricos ignifugados son materiales inorgánicos tales como un vidrio E (un vidrio de aluminio, boro y silicato para el refuerzo general de materiales sintéticos y para aplicaciones eléctricas), un vidrio R y un vidrio S (unos vidrios especiales para unos elevados requisitos mecánicos, también a una temperatura elevada), un vidrio D (un vidrio especial para unos requisitos dieléctricos aumentados también a una temperatura elevada), un vidrio C (un vidrio de álcali y cal con una adición aumentada de boro para conferir una capacidad de resistencia química especial), un vidrio de cuarzo, carbono, minerales, un metal (acero, aluminio, magnesio, molibdeno, wolframio), un material cerámico (óxidos de metales).

Unos materiales preferidos para materiales de refuerzo para masas de moldeo poliméricas ignifugadas y para cuerpos moldeados poliméricos ignifugados son unos materiales policondensados tales como p.ej. una poliamida-6 (p.ej. [®]Perlon), una poliamida-6.6 (p.ej. [®]Nylon), una poliamida-11 (p.ej. [®]Rilsan, [®]Qiana), poliamidas aromáticas (una (poli-(m-fenilen-isoftalamida (p.ej. Nomex), una poli-(p-fenilen-tereftalamida (p.ej. [®]Aramid, [®]Kevlar)), un poli(tereftalato de etilenglicol) (p.ej. [®]Dacron, [®]Diolen, [®]Terylene, [®]Trevira, [®]Vestan, etc.), un poli(tereftalato de 1,4-dimetilol-ciclohexano) (p.ej. [®]Kodel, [®]Vestan X 160, etc.), un policarbonato, elastómeros de poliuretano (p.ej. [®]Dorlastan, [®]Lycra, etc.).

Unos materiales preferidos para materiales de refuerzo para masas de moldeo poliméricas ignifugadas y para cuerpos moldeados poliméricos ignifugados son ciertos polímeros tales como p.ej. un polietileno, un polipropileno, un

ES 2 334 032 T3

homopolímero de poli(acrilonitrilo), un polímero mixto de poli(acrilonitrilo) (p.ej. ®Dralon, ®Orlon), un polímero modacrílico (p.ej. ®Kanekalon, ®Venel), un poli(cloruro de vinilo) atáctico (p.ej. ®Rhovyl, ®Fibravyl), un poli(cloruro de vinilo) sindiotáctico (p.ej. ®Leavil), un poli(alcohol vinílico) (p.ej. ®Kuralon, ®Vinylal, ®Vinyron), un poli(tetrafluoroetileno) (p.ej. ®Teflon, ®Hostaflon), un poliestireno (p.ej. ®Polyfiber, ®Styroflex).

Unos materiales preferidos para materiales de refuerzo para masas de moldeo poliméricas ignifugadas y para cuerpos moldeados poliméricos ignifugados son ciertas fibras naturales y semisintéticas (una celulosa a la viscosa, una celulosa-cobre, un acetato de celulosa, un triacetato de celulosa, lino, cáñamo, sisal, yute, ramio, algodón).

Dimensiones preferidas para las fibras cortas de vidrio son unas longitudes de 0,01 a 10 mm y unos diámetros de 0,005 a 0,015 mm.

La adición de fibras de vidrio a las poliamidas dentro de los intervalos de concentraciones conformes al invento conduce a un significativo aumento en los casos de la resistencia mecánica, de la rigidez, de la temperatura de reblandecimiento, de la resistencia al amolado o a la rectificación y de la estabilidad de la forma.

Un procedimiento conforme al invento para la producción de masas de moldeo poliméricas ignifugadas, consiste en mezclar las composiciones de agentes ignifugantes y/o las sales de ácidos diorganil-fosfínicos con el granulado polimérico y eventualmente con aditivos en un aparato mezclador, y en homogeneizar en un equipo de composición y formulación conforme al invento en unas condiciones conformes al invento en la masa fundida polimérica. El cordón homogeneizado de la masa de moldeo se retira, se enfría en un baño de agua y a continuación se granula.

En otra forma de realización, las composiciones de agentes ignifugantes y/o las sales de ácidos diorganil-fosfínicos y/o los aditivos se añaden dosificadamente a la corriente polimérica en una extrusora a través de una entrada lateral y se homogeneizan.

Adecuados equipos de composición y formulación son unas extrusoras de un sólo árbol o respectivamente unas extrusoras de un sólo husillo p.ej. de la entidad Berstorff GmbH, de Hannover, Alemania, y/o de la entidad Leistriz, de Nuremberg, Alemania.

Adecuados equipos de composición son unas extrusoras de husillos de múltiples zonas con husillos de tres zonas y/o husillos de compresión breve.

Adecuados equipos de composición y formulación son unas co-amasadoras p.ej. de la entidad Coperion Buss Compounding Systems, CH-Pratteln (Suiza), p.ej. la MDK/E46-11D y/o una amasadora de laboratorio (MDK 46 de la entidad Buss, Suiza, con L = 11D).

Adecuados equipos de composición y formulación son unas extrusoras de dos husillos p.ej. de la entidad Coperion Werner & Pfleiderer GmbH & Co. KG, de Stuttgart, Alemania (ZSK 25, ZSK 30, ZSK 40, ZSK 58, ZSK MEGA compounder 40, 50, 58, 70, 92, 119, 177, 250, 320, 350, 380) y/o de la entidad Berstorff GmbH, de Hannover, y/o de la entidad Leistriz Extrusionstechnik GmbH, de Nuremberg.

Adecuados equipos de composición y formulación son unas extrusoras anulares, p.ej. de la entidad 3+Extruder GmbH, de Laufen, Alemania, con un anillo de tres a doce pequeños husillos, que giran alrededor de un núcleo estático y/o una extrusora de rodillos planetarios p.ej. de la entidad Entex, de Bochum, Alemania, y/o unas extrusoras con desgaseificación y/o unas extrusoras de cascada y/o unos tornillos sinfín de Maillefer.

Adecuados equipos de composición y formulación son unos aparatos composición y formulación con dos tornillos sinfín que giran en sentidos opuestos p.ej. de los tipos Compex 37 o respectivamente 70 de la entidad Krauss-Maffei Berstorff.

Unas longitudes eficaces de los husillos conformes al invento en el caso de las extrusoras de un sólo árbol o respectivamente en el caso de las extrusoras de un sólo husillo son de 20 hasta 40 D.

Unas longitudes eficaces de los husillos (L) en el caso de las extrusoras de husillos de múltiples zonas son p.ej. de 25 D con una zona de entrada (L = 10 D), una zona de transición (L = 6 D) y una zona de expulsión (L = 9 D).

Unas longitudes eficaces de los husillos en el caso de las extrusoras de dos husillos son las de 8 hasta 48 D.

La masa de moldeo polimérica ignifugada se presenta preferiblemente en una forma granulada (una composición). El granulado tiene preferiblemente una forma cilíndrica con una superficie de base circular, elíptica o irregular, una forma esférica, una forma de almohada, una forma cúbica, una forma paralelepípedica o una forma prismática.

La relación de la longitud al diámetro del granulado es de 1 por 50 hasta 50 por 1, de manera preferida de 1 por 5 hasta 5 por 1.

El granulado tiene de manera preferida un diámetro de 0,5 a 15 mm, de manera especialmente preferida de 2 a 3 mm, y de manera preferida una longitud de 0,5 a 15 mm, de manera especialmente preferida de 2 a 5 mm.

El granulado obtenido se seca p.ej. durante 10 h a 90°C en un horno de aire circulante.

ES 2 334 032 T3

Las masas de moldeo poliméricas ignifugadas conformes al invento tienen una humedad residual de 0,01 a 10% en peso, de manera preferida de 0,1 a 1% en peso. Unas humedades residuales situadas por encima de los intervalos que son preferidos conforme al invento, dan lugar a una degradación reforzada de los polímeros.

5 Conforme al invento, en el caso de las masas de moldeo de un poli(tereftalato de butileno) se prefieren unos índices de VE de 750 a 1.400, de manera especialmente preferida de 950 a 1.300 y de manera muy especialmente preferida de 1.000 a 1.200.

10 Para la valoración de la compatibilidad se puede hacer uso también del índice volumétrico de fusión (en inglés "Melt Flow Index", MFI, MVR). Un fuerte aumento del valor del MVR apunta a una degradación del polímero.

En el caso de las masas de moldeo poliméricas ignifugadas, reforzadas con fibras de vidrio, conformes al invento, que están constituidas sobre la base de una poliamida 6.6, el valor es de 2 a 200 cm³/min (a 275°C, 5 kg).

15 Las masas de moldeo poliméricas ignifugadas conformes al invento se utilizan conforme al invento adicionalmente para la producción de cuerpos moldeados poliméricos ignifugados.

20 El invento se refiere finalmente también a unos cuerpos moldeados, unas películas, unos hilos y unas fibras de polímeros, que contienen las sales de ácidos diorganil-fosfínicos conformes al invento y/o las composiciones conformes al invento de agentes ignifugantes y/o las masas de moldeo poliméricas ignifugadas conformes al nvento.

Conforme al invento, se prefiere la utilización de las sales de ácidos diorganil-fosfínicos o de las composiciones ignifugantes conformes al invento en cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras de polímeros ignifugados

25 Conforme al invento, se prefiere la utilización de las masas de moldeo poliméricas ignifugadas conformes al invento en cuerpos moldeados, películas, hilos y fibras de polímeros ignifugados.

Las masas de moldeo poliméricas ignifugadas conformes al invento se adecuan para la producción de fibras, láminas y cuerpos moldeados, en particular en el sector eléctrico y de la electrónica.

30 Conforme al invento, se prefiere la utilización de los cuerpos moldeados poliméricos ignifugados conformes al invento como piezas y partes de lámparas tales como portalámparas y soportes de lámparas, enchufes y regletas de enchufes, cuerpos de bobinas, alojamientos para condensadores o contactores así como conmutadores de seguridad, alojamientos de relevadores y reflectores.

35 En el caso del polímero de los cuerpos moldeados, las películas, los hilos y las fibras de polímeros se trata de manera preferida de un polímero termoplástico o termoestable.

De manera preferida, los cuerpos moldeados, las películas, los hilos y las fibras de polímeros contienen

40 de 1 a 50% en peso de las sales de ácidos diorganil-fosfínicos conformes al invento,

de 1 a 99% en peso de un polímero o de mezclas de polímeros de este tipo,

de 0 a 60% en peso de unos aditivos,

45 de 0 a 60% en peso de un material de carga o respectivamente de unos materiales de refuerzo.

De manera preferida, los cuerpos moldeados, las películas, los hilos y las fibras de polímeros contienen

50 de 1 a 50% en peso de las sales de ácidos diorganil-fosfínicos conformes al invento,

de 1 a 99% en peso de un polímero o de mezclas de polímeros de este tipo,

de 0,1 a 60% en peso de unos aditivos,

55 de 0,1 a 60% en peso de un material de carga o respectivamente de unos materiales de refuerzo.

60 De manera especialmente preferida, los cuerpos moldeados, las películas, los hilos y las fibras de polímeros contienen

de 5 a 30% en peso de las sales de ácidos diorganil-fosfínicos conformes al invento,

de 5 a 90% en peso de un polímero o de mezclas de polímeros de este tipo,

65 de 5 a 40% en peso de unos aditivos,

de 5 a 40% en peso de un material de carga o respectivamente de unos materiales de refuerzo.

ES 2 334 032 T3

De manera preferida, los cuerpos moldeados, las películas, los hilos y las fibras de polímeros contienen de 1 a 70% en peso de las composiciones de agentes ignifugantes conformes al invento,

de 1 a 99% en peso de un polímero o de mezclas de polímeros de este tipo,

de 0,1 a 60% en peso de unos aditivos,

de 0,1 a 60% en peso de un material de carga o respectivamente de unos materiales de refuerzo.

De manera preferida, los cuerpos moldeados, las películas, los hilos y las fibras de polímeros contienen

de 1 a 99% en peso de las masas de moldeo poliméricas ignifugadas conformes al invento,

de 1 a 99% en peso de un polímero o de mezclas de polímeros de este tipo,

de 0,1 a 60% en peso de unos aditivos,

de 0,1 a 60% en peso de un material de carga o respectivamente de unos materiales de refuerzo.

Sorprendentemente, se encontró que las propiedades mecánicas de los cuerpos moldeados poliméricos ignifugados, que se basan en las sales de ácidos diorganil-fosfínicos, en los agentes ignifugantes o en las masas de moldeo ignifugadas conformes al invento, son considerablemente mejores que las del estado de la técnica.

De manera preferida, el módulo E de los cuerpos moldeados poliméricos, que se basan en las sales de ácidos diorganil-fosfínicos, en los agentes ignifugantes o en las masas de moldeo ignifugadas conformes al invento y en un poli(tereftalato de butileno), es de 10.000 a 12.000 N/mm².

De manera preferida, el módulo E de los cuerpos moldeados poliméricos, que se basan en las sales de ácidos diorganil-fosfínicos, en los agentes ignifugantes o en las masas de moldeo ignifugadas conformes al invento y en una poliamida 6.6, es de 10.000 a 12.000 N/mm².

De manera preferida, el módulo E de los cuerpos moldeados poliméricos, que se basan en las sales de ácidos diorganil-fosfínicos, en los agentes ignifugantes o en las masas de moldeo ignifugadas conformes al invento y en una poliamida 6, es de 10.000 a 12.000 N/mm².

Un procedimiento preferido para la producción de cuerpos moldeados poliméricos ignifugados es el moldeo por inyección y prensado, el moldeo por inyección de espuma, el moldeo por inyección con presión interna de gas, el moldeo por soplado, el moldeo por colada de láminas, el calandrado, la estratificación, el revestimiento, la hilatura, etc.

Unos aditivos preferidos para las masas de moldeo poliméricas ignifugadas y los cuerpos moldeados poliméricos ignifugados son agentes antioxidantes (p.ej. monofenoles alquilados, alquiltiometil-fenoles, hidroquinonas e hidroquinonas alquiladas, tio-difenil-éteres hidroxilados, alquiliden-bisfenoles, compuestos O-, N- y S-bencílicos, malonatos hidroxibencilados, compuestos aromáticos hidroxibencílicos, compuestos de triazina, bencil-fosfonatos, acil-amino-fenoles, ésteres del ácido beta-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-fenil)-propiónico con alcoholes mono- o plurivalentes, ésteres del ácido beta-(5-terc.-butil-4-hidroxi-3-metil-fenil)-propiónico con alcoholes mono- o plurivalentes, ésteres del ácido beta-(3,5-diciclohexil-4-hidroxi-fenil)-propiónico con alcoholes mono- o plurivalentes, ésteres del ácido 3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-fenil-acético con alcoholes mono- o plurivalentes, amidas del ácido beta-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-fenil)-propiónico, ácido ascórbico (vitamina C) y agentes antioxidantes amínicos).

Unos aditivos preferidos para las masas de moldeo poliméricas ignifugadas y para los cuerpos moldeados poliméricos ignifugados son agentes absorbentes de los rayos UV y agentes fotoprotectores (2-(2'-hidroxi-fenil)-benzotriazoles, 2-hidroxi-benzofenonas, ésteres de ácidos benzoicos eventualmente sustituidos, acrilatos; compuestos complejos con níquel 2,2'-tio-bis[4-(1,1,3,3-tetrametil-butil)-fenol], sales de níquel de ésteres monoalquílicos de ácido 4-hidroxi-3,5-di-terc.-butil-bencil-fosfónico, compuestos complejos con níquel de cetoximas, compuestos complejos con níquel de 1-fenil-4-lauroil-5-hidroxi-pirazol, eventualmente con unos ligandos adicionales; aminas impedidas estéricamente, diamidas de ácido oxálico, 2-(2-hidroxi-fenil)-1,3,5-triazinas).

Unos aditivos preferidos para las masas de moldeo poliméricas ignifugadas y los cuerpos moldeados poliméricos ignifugados son agentes de deslizamiento, agentes colorantes, agentes antiestáticos, agentes de nucleación (tales como p.ej. unas sustancias inorgánicas tales como p.ej. talco, óxidos de metales tales como dióxido de titanio u óxido de magnesio, fosfatos, carbonatos o sulfatos de, preferiblemente, metales alcalino-térreos; compuestos orgánicos tales como ácidos mono- o policarboxílicos, así como sus sales tales como p.ej. ácido 4-terc.-butil-benzoico, ácido adípico, ácido difenil-acético, succinato de sodio o benzoato de sodio; compuestos poliméricos tales como p.ej. copolímeros iónicos ("ionómeros").

ES 2 334 032 T3

Unos aditivos preferidos para las masas de moldeo poliméricas ignifugadas y los cuerpos moldeados poliméricos ignifugados son materiales de carga (tales como p.ej. greda y carbonato de calcio, silicatos, silicatos estratificados, minerales arcillosos p.ej. bentonitas, montmorillonitas, hectoritas, saponitas, ácidos silícicos precipitados/ pirógenos/cristalinos/amorfos, bolas de vidrio, talco, caolín, mica, sulfato de bario, óxidos e hidróxidos de metales, óxidos y/o hidróxidos de los elementos del segundo y del tercer grupo principal del sistema periódico de los elementos químicos (de manera preferida aluminio y magnesio), negro de carbono, grafito, aserrín de madera y polvos finos o fibras de otros productos naturales, fibras sintéticas). Ejemplos de los aditivos utilizables se indican en el documento EP-A-0.584.567.

Es conforme al invento un revestimiento ignifugante que contiene por lo menos de 1 a 50% de la composición conforme al invento de agentes ignifugantes de 0 a 60% de un polifosfato de amonio.

Datos experimentales

Determinación de la distribución de tamaños de granos con el granulómetro Microtrac

El tamaño de partículas en una dispersión acuosa se determina con ayuda de un granulómetro Microtrac ASVR/FRA de la entidad Leeds and Northrup. Se mide la reflexión o respectivamente la difracción de un rayo láser al pasar a través de la dispersión.

Para esto se bombean 400 ml de etanol a través de la celda de medición con luz láser. La muestra del material sólido (p.ej. 70 mg) se añade dosificadamente de manera automática y, después de 10 min, se determina la distribución de tamaños de partículas. La unidad de evaluación del aparato calcula el valor de d50 y el de d90.

Determinación del contenido total de sulfato

Una muestra de la sal de un ácido diorganil-fosfínico conforme al invento se disuelve en un disolvente (de manera preferida agua, una solución de hidróxido de sodio o ácido clorhídrico) y el sulfato se cuantifica según los procedimientos usuales (se prefiere la cromatografía de iones).

Determinación del contenido de sulfato soluble

90 g de una solución al 2% de isopropanol se pesan inicialmente en un vaso de precipitados con una capacidad de 250 ml y se calientan a 90°C en un baño de atemperamiento, y se agitan con un disco disolvedor con 900 rpm (revoluciones por minuto). Luego se añaden 10 g de una sal de un ácido diorganil-fosfínico. La suspensión se agita durante 5 min con 900 rpm y a 90°C. El material sólido se filtra con succión con un filtro de succión (filtro: una cinta negra, con un diámetro de 9 cm) y la torta del filtro se lava a continuación con 20 g de agua VE (totalmente desmineralizada) calentada a aproximadamente 90°C. El material filtrado se completa hasta un peso de 100 g con agua VE. La solución se analiza mediante una cromatografía de iones en cuanto al contenido de sulfato. El contenido de sulfato soluble se calcula de la siguiente manera: contenido de sulfato (de la muestra) [mg/kg] = contenido de sulfato (en el material filtrado) [mg/kg] * volumen final [ml] / cantidad pesada inicialmente de la sal de un ácido diorganil-fosfínico [mg].

Determinación del índice de VE (viscosidad específica)

0,5 g de la muestra polimérica (p.ej. de un PBT) se pesan inicialmente con 50 ml de ácido dicloroacético (disolvente) en un matraz Erlenmeyer con una capacidad de 250 ml, provisto de un tapón esmerilado. La muestra se disuelve mediando agitación a 25°C durante un período de tiempo de 16 h. La solución se filtra a través de una frita (cuerpo sinterizado) de vidrio G1. 20 ml de la solución se rellenan en los capilares, se cuelgan en un viscosímetro capilar (de Ubbelohde) y se atemperan a 25°C. El valor de VE se calcula según la fórmula: valor de VE = 100 * [período de tiempo de paso (de la solución de muestra) / período de tiempo de paso (del disolvente)-1].

En lugar de ácido dicloroacético, para un poli(tereftalato de etileno) y un poli(tereftalato de butileno) se puede emplear también una mezcla de fenol y de 1,2-dicloro-benceno (1:1, p/p) o m-cresol. Para una poliamida se pueden utilizar ácido sulfúrico, ácido fórmico o m-cresol.

Producción, elaboración y ensayo de composiciones ignifugantes y cuerpos moldeados de materiales sintéticos

Los componentes ignifugantes se mezclan con el granulado polimérico y con los eventuales aditivos y se incorporan en una extrusora de dos husillos (del tipo Leistritz LSM 30/34) a unas temperaturas de 230 a 260°C (para un PBT reforzado con fibras de vidrio) o respectivamente de 260 a 280°C (para un PA 66 reforzado con fibras de vidrio). El cordón polimérico homogeneizado se retiró, se enfrió en un baño de agua y a continuación se granuló.

ES 2 334 032 T3

Después de una desecación suficiente, las masas de moldeo se elaboraron en una máquina de moldeo por inyección (del tipo Aarburg Allrounder) a unas temperaturas de las masas de 240 a 270°C (para un PBT reforzado con fibras de vidrio) o respectivamente de 260 a 290°C (para un PA 66 reforzado con fibras de vidrio) para formar unas probetas de ensayo.

Ejemplo 1 (de comparación, polímero no tratado)

En un amasador de laboratorio se mezclan 70 g de ®Celanex 2500 (un PBT) secado previamente, a 240°C, en el transcurso un período de tiempo de 6 min a 40 rpm. Después de haber enfriado, a partir de una muestra de la masa se determina el valor de VE como de 1.386.

Ejemplo 2, de comparación

En un amasador de laboratorio se mezclan 56 g de ®Celanex 2500 (un PBT) secado previamente y 14 g de una sal de un ácido diorganil-fosfínico de acuerdo con el documento DE 19851618 (1997DE128), Ejemplo 2 (con un contenido de acetato de 8.800 ppm) a 240°C, en el transcurso de un período de tiempo de 6 min, a 40 rpm. Después de haber enfriado, a partir de una muestra de la masa se determina el valor de VE como de 578. Este valor pone de manifiesto una insuficiente compatibilidad de la sal de un ácido diorganil-fosfínico con el polímero.

Ejemplo 3, de comparación

En un amasador de laboratorio se mezclan 56 g de ®Celanex 2500 (un PBT) secado previamente y 14 g de una sal de un ácido diorganil-fosfínico de acuerdo con el documento DE 19.851.618 (1997DE128), Ejemplo 4 (con un contenido de acetato de 4.500 ppm) a 240°C, en el transcurso de un período de tiempo de 6 min, a 40 rpm. Después de haber enfriado, a partir de una muestra de la masa se determina el valor de VE como de 589. Este valor pone de manifiesto una insuficiente compatibilidad de la sal de un ácido diorganil-fosfínico con el polímero.

Ejemplo 4, de comparación

En un amasador de laboratorio se mezclan 56 g de ®Celanex 2500 (un PBT) secado previamente y 14 g de una sal de un ácido diorganil-fosfínico (con un contenido total de acetato de 3.000 ppm, y un contenido de acetato soluble de 1.680 ppm) a 240°C, en el transcurso de un período de tiempo de 6 min, a 40 rpm. Después de haber enfriado, a partir de una muestra de la masa se determina el valor de VE como de 673.

Ejemplo 5

En un amasador de laboratorio se mezclan 56 g de ®Celanex 2500 (un PBT) secado previamente y 14 g de una sal de un ácido diorganil-fosfínico (con un contenido total de acetato de 2.740 ppm, y un contenido de acetato soluble de 1.090 ppm) a 240°C, en el transcurso de un período de tiempo de 6 min, a 40 rpm. Después de haber enfriado, a partir de una muestra de la masa se determina el valor de VE como de 864.

Ejemplo 6

En un amasador de laboratorio se mezclan 56 g de ®Celanex 2500 (un PBT) secado previamente y 14 g de una sal de un ácido diorganil-fosfínico (con un contenido total de acetato de 1.990 ppm, y un contenido de acetato soluble de 716 ppm) a 240°C, en el transcurso de un período de tiempo de 6 min, a 40 rpm. Después de haber enfriado, a partir de una muestra de la masa se determina el valor de VE como de 943.

Ejemplo 7

En un amasador de laboratorio se mezclan 56 g de ®Celanex 2500 (un PBT) secado previamente y 14 g de una sal de un ácido diorganil-fosfínico (con un contenido total de acetato de 330 ppm, y un contenido de acetato soluble de 49 ppm) a 240°C, en el transcurso de un período de tiempo de 6 min, a 40 rpm. Después de haber enfriado, a partir de una muestra de la masa se determina el valor de VE como de 1.099.

Ejemplo 8

En un amasador de laboratorio se mezclan 56 g de ®Celanex 2500 (un PBT) secado previamente y 14 g de una sal de un ácido diorganil-fosfínico (con un contenido total de acetato de 140 ppm, y un contenido de acetato soluble de 10 ppm) a 240°C, en el transcurso de un período de tiempo de 6 min, a 40 rpm. Después de haber enfriado, a partir de una muestra de la masa se determina el valor de VE como de 1.180.

Ejemplo 29, de comparación

De acuerdo con la prescripción general; una mezcla de 50% en peso de un poli(tereftalato de butileno), de 15% en peso de la sal de ácido fosfínico del Ejemplo 2, de 5% en peso de cianurato de melamina y de 30% en peso de fibras de vidrio se formula en una extrusora de dos husillos a 230 hasta 260°C para dar una masa de moldeo polimérica. Después de una desecación, las masas de moldeo se elaboran en una máquina de moldeo por inyección a unas temperaturas de las masas de 240 hasta 270°C para dar cuerpos moldeados poliméricos y se mide un módulo E de 9.150 N/mm².

ES 2 334 032 T3

Ejemplo 30, de comparación

De acuerdo con la prescripción general, una mezcla de 50% en peso de un poli(tereftalato de butileno), de 15% en peso de la sal de ácido fosfínico del Ejemplo 3, de 5% en peso de cianurato de melamina y de 30% en peso de fibras de vidrio se formula en una extrusora de dos husillos a 230 hasta 260°C para dar una masa de moldeo polimérica. Después de una desecación, las masas de moldeo se elaboran en una máquina de moldeo por inyección a unas temperaturas de las masas de 240 hasta 270°C para dar cuerpos moldeados poliméricos y se mide un módulo E de 9.573 N/mm².

Ejemplo 31

De acuerdo con la prescripción general, una mezcla de 50% en peso de un poli(tereftalato de butileno), de 2% en peso de la sal de ácido fosfínico del Ejemplo 7, de 18% en peso de cianurato de melamina y de 30% en peso de fibras de vidrio se formula en una extrusora de dos husillos a 230 hasta 260°C para dar una masa de moldeo polimérica. Después de una desecación, las masas de moldeo se elaboran en una máquina de moldeo por inyección a unas temperaturas de las masas de 240 hasta 270°C para dar cuerpos moldeados poliméricos y se mide un módulo E de 12.100 N/mm².

Ejemplo 44, de comparación

De acuerdo con la prescripción general, una mezcla de 50% en peso de una poliamida 6.6, de 15% en peso de la sal de ácido fosfínico del Ejemplo 2, de 4% en peso de un polifosfato de melamina, de 1% en peso de borato de zinc y de 30% en peso de fibras de vidrio se formula en una extrusora de dos husillos a 230 hasta 260°C para dar una masa de moldeo polimérica. Después de una desecación, las masas de moldeo se elaboran en una máquina de moldeo por inyección a unas temperaturas de las masas de 240 hasta 270°C para dar cuerpos moldeados poliméricos y se mide un módulo E de 9.100 N/mm².

Ejemplo 45, de comparación

De acuerdo con la prescripción general, una mezcla de 50% en peso de una poliamida 6.6, de 15% en peso de la sal de ácido fosfínico del Ejemplo 3, de 4% en peso de un polifosfato de melamina, de 1% en peso de borato de zinc y de 30% en peso de fibras de vidrio se formula en una extrusora de dos husillos a 230 hasta 260°C para dar una masa de moldeo polimérica. Después de una desecación, las masas de moldeo se elaboran en una máquina de moldeo por inyección a unas temperaturas de las masas de 240 hasta 270°C para dar cuerpos moldeados poliméricos y se mide un módulo E de 9.500 N/mm².

Agentes químicos utilizados

Poli(tereftalato de butileno): Celanex 2500, de la entidad Ticona

Poliamida 6.6: Ultramid A3, de la entidad BASF

Poliamida 6: Zytel 7301, de la entidad DuPont

Polifosfato de melamina: Melapur 200/70, de la entidad Ciba DSM-Melapur

Cianurato de melamina: Melapur MC, de la entidad Ciba DSM-Melapur

Borato de zinc: Firebrake 500, de la entidad Borax

Óxido de zinc: de la entidad Rheinchemie

Hidroxi-estannato de zinc: Flamtard H, de la entidad Blythe

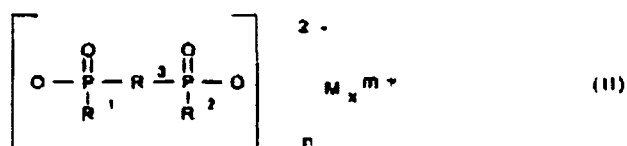
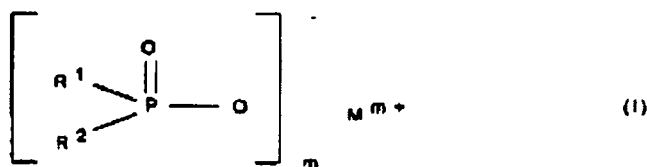
Estearato de zinc: Liga 101, de la entidad Greven Fett-Chemie

Fibras de vidrio 1: Vetrotex EC 10 983, 4,5 mm, de la entidad Saint Gobain

Fibras de vidrio 2: PPG 3540, de la entidad PPG Industries, Inc.

REIVINDICACIONES

1. Sales de ácidos diorganil-fosfínicos de la fórmula (I) y/o sales de ácidos diorganil-difosfínicos de la fórmula (II) y/o sus polímeros



en las que

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

R^3 significa alquilenos de $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ lineal o ramificado, arileno, alquil-arileno o aril-alquilenos de $\text{C}_6\text{-C}_{10}$;

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

m significa de 1 a 4;

n significa de 1 a 4;

x significa de 1 a 4,

caracterizadas porque el contenido total de compuestos ionizables, parcialmente solubles en agua, y el contenido soluble en agua de los compuestos ionizables, parcialmente solubles en agua, es de 8.200 a 100 ppm, de manera preferida de 7.000 a 200 ppm, y porque en el caso de los compuestos ionizables, parcialmente solubles en agua, se trata de los que se derivan de acetatos, cloruros, nitratos, sulfatos, fosfitos o fosfatos, y porque el contenido total de acetato (el compuesto ionizable, parcialmente soluble en agua) es de 2.800 a 100 ppm y el contenido de acetato soluble en agua (el contenido soluble en agua del compuesto ionizable, parcialmente soluble en agua) es de 1.100 a 10 ppm.

2. Sales de ácidos diorganil-fosfínicos de la fórmula (I) y/o sales de ácidos diorganil-difosfínicos de la fórmula (II) y/o sus polímeros de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizadas** porque el contenido total de acetato (el compuesto ionizable, parcialmente soluble en agua) es de 2.000 a 200 ppm, y el contenido de acetato soluble en agua (el contenido soluble en agua del compuesto ionizable, parcialmente soluble en agua) es de 800 a 40 ppm.

3. Sales de ácidos diorganil-fosfínicos de la fórmula (I) y/o sales de ácidos diorganil-difosfínicos de la fórmula (II) y/o sus polímeros de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizadas** porque M significa aluminio, calcio, titanio, zinc, estaño o zirconio.

4. Sales de ácidos diorganil-fosfínicos de la fórmula (I) y/o sales de ácidos diorganil-difosfínicos de la fórmula (II) y/o sus polímeros de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizadas** porque R^1, R^2 son iguales o diferentes y significan metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, terc.-butilo, n-pentilo y/o fenilo.

5. Sales de ácidos diorganil-fosfínicos de la fórmula (I) y/o sales de ácidos diorganil-difosfínicos de la fórmula (II) y/o sus polímeros de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizadas** porque R^3 significa metileno, etileno, n-propileno, iso-propileno, n-butileno, terc.-butileno, n-pentileno, n-octileno, n-dodecileno, fenileno, naftileno, metil-fenileno, etil-fenileno, terc.-butil-fenileno, metil-naftileno, etil-naftileno, terc.-butil-naftileno, fenil-metileno, fenil-etileno, fenil-propileno o fenil-butileno.

ES 2 334 032 T3

6. Sales de ácidos diorganil-fosfínicos de la fórmula (I) y/o sales de ácidos diorganil-difosfínicos de la fórmula (II) y/o sus polímeros de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizadas** porque en el caso de las sales de ácidos diorganil-fosfínicos de la fórmula (I) se trata de las escogidas entre el conjunto formado por tris(dietil-fosfinato) de aluminio, tris(metil-etil-fosfinato) de aluminio, tris(difenil-fosfinato) de aluminio, bis(dietil-fosfinato) de zinc, bis(metil-etil-fosfinato) de zinc, bis(difenil-fosfinato) de zinc, bis(dietil-fosfinato) de titanilo, tetrakis(dietil-fosfinato) de titanio, bis(metil-etil-fosfinato) de titanilo, tetrakis(metil-etil-fosfinato) de titanio, bis(difenil-fosfinato) de titanilo, tetrakis(difenil-fosfinato) de titanio y mezclas arbitrarias de éstos.
7. Procedimiento para la preparación de sales de ácidos diorganil-fosfínicos de la fórmula (I) y/o sales de ácidos diorganil-difosfínicos de la fórmula (II) y/o sus polímeros de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque el ácido diorganil-fosfínico se hace reaccionar
- a) con una base libre o
 - b) con el metal elemental del catión deseado o
 - c) en su forma de una sal de un metal alcalino con una sal del catión deseado o
 - d) en forma de un derivado reactivo con un derivado del catión deseado
- durante 0,01 a 1 hora(s) a 0 hasta 300°C.
8. Utilización de sales de ácidos diorganil-fosfínicos de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 6 como agentes ignifugantes, en particular en polímeros o en composiciones de agentes ignifugantes, en particular para polímeros.
9. Utilización de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizada** porque la composición de agente ignifugante contiene de 50 a 99,9% en peso de una sal de un ácido diorganil-fosfínico de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, y de 0,1 a 50% en peso de un aditivo.
10. Utilización de una composición de agente ignifugante de acuerdo con la reivindicación 8 ó 9, **caracterizada** porque los aditivos proceden
- del conjunto formado por fosfato de melamina, fosfato de dimelamina, trifosfato de pentamelamina, difosfato de trimelamina, trifosfato de tetrakismelamina, pentafofosfato de hexakismelamina, difosfato de melamina, tetrafosfato de melamina, pirofosfato de melamina, un polifosfato de melamina, un polifosfato de melam, un polifosfato de melem y/o un polifosfato de melon;
 - del conjunto formado por los ésteres oligoméricos del isocianurato de tris(hidroxietilo) con ácidos policarboxílicos aromáticos, benzoguanamina, isocianurato de tris-(hidroxietilo), alantoina, glicol-urilo, melamina, cianurato de melamina, cianurato de urea, diciandiamida y/o guanidina;
 - del conjunto formado por los compuestos de zinc tales como óxido de zinc, hidróxido de zinc, hidrato de óxido de zinc, carbonato de zinc, estannato de zinc, hidroxí-estannato de zinc, silicato de zinc, fosfato de zinc, borato de zinc y/o molibdato de zinc;
 - del conjunto formado por las carbodiimidias y/o los (poli-)isocianatos, tales como carbonil-bis(caprolactama) y/o polímeros de estireno y compuestos acrílicos.
11. Utilización de las sales de ácidos diorganil-fosfínicos de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 6 en, o para la producción de, masas de moldeo poliméricas ignifugadas.
12. Utilización de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizada** porque la masa de moldeo polimérica ignifugada contiene de 1 a 50% en peso de las sales de ácidos diorganil-fosfínicos de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 6 y de 1 a 99% en peso de un polímero o de mezclas de polímeros de este tipo.
13. Utilización de acuerdo con la reivindicación 11 o 12, **caracterizada** porque los polímeros proceden del conjunto formado por los polímeros termoplásticos tales como un poliéster, un poliestireno o una poliamida y/o por los polímeros termoestables.
14. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 10 a 12, **caracterizada** porque la masa de moldeo polimérica se había obtenido mezclando las sales de ácidos diorganil-fosfínicos y/o las composiciones de agentes ignifugantes con el granulado polimérico y eventualmente con unos aditivos en un mezclador, homogeneizando en un equipo de composición a unas temperaturas más altas en la masa fundida polimérica, y a continuación retirando el cordón polimérico homogeneizado, enfriando y distribuyendo en porciones.
15. Utilización de las sales de ácidos diorganil-fosfínicos de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 6 en cuerpos de moldeo, películas, hilos y fibras de polímeros ignifugados.

ES 2 334 032 T3

16. Utilización de acuerdo con la reivindicación 15, **caracterizada** porque los cuerpos de moldeo, las películas, los hilos y las fibras de polímeros ignifugados contienen de 1 a 50% en peso de las sales de ácidos diorganil-fosfínicos de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, de 1 a 99% en peso de un polímero o de mezclas de polímeros de este tipo, de 0 a 60% en peso de unos aditivos y de 0 a 60% en peso de un material de carga o respectivamente de unos materiales de refuerzo.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65