



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 361 910**

(51) Int. Cl.:

C07D 295/02 (2006.01)

C07D 251/54 (2006.01)

C07D 251/56 (2006.01)

C07C 277/00 (2006.01)

C09K 21/04 (2006.01)

C08K 5/49 (2006.01)

C08K 3/32 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **02772026 .7**

(96) Fecha de presentación : **22.08.2002**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1442031**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **04.08.2004**

(54)

Título: **Procedimiento para la preparación de polifosfatos de bases orgánicas.**

(30)

Prioridad: **13.09.2001 DE 101 45 093**

(45)

Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.06.2011

(45)

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.06.2011

(73)

Titular/es: **Chemische Fabrik Budenheim KG.**
Rheinstrasse 27
55253 Budenheim, DE

(72)

Inventor/es: **Götzmann, Karl;**
Nägerl, Hans-Dieter y
Futterer, Thomas

(74)

Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 361 910 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de polifosfatos de bases orgánicas

Los polifosfatos de bases nitrogenadas orgánicas, como de guanidina y melamina, tienen cada vez mayor significado como agentes ignífugos en materiales sintéticos y como equipamiento resistente a las llamas de materiales textiles. Las mezclas de polifosfatos utilizadas como agentes ignífugos para materiales sintéticos se deben descomponer lo más cerca posible del punto de descomposición del material sintético, puesto que puntos de descomposición demasiado bajos conducen ya en la preparación de la mezcla de material sintético y agente ignífugo a la descomposición y, con ello, a la formación de vapor de agua y a la formación no deseada de pequeñas burbujas en el producto de material sintético. Para evitar estos bajos puntos de descomposición, no deseados, del agente ignífugo las mezclas de polifosfatos no deben contener, a ser posible, ningún ortofosfato ni, eventualmente, tampoco pirofosfato alguno.

Hasta el momento, se conocen diferentes tipos de procedimiento para la preparación de polifosfatos de bases orgánicas, sin embargo estos conocidos procedimientos tienen todos determinados inconvenientes.

Un tipo de procedimiento para la preparación de polifosfatos de bases orgánicas consiste en preparar primero un ortofosfato de la base orgánica y, después, transformar éste en polifosfatos de la base orgánica por calentamiento a una temperatura superior a 300°C. Este procedimiento se describe, por ejemplo, en el documento WO 97/44 377. Las temperaturas relativamente elevadas necesarias para este tipo de procedimiento hacen que el procedimiento no sea rentable, especialmente si se considera que en el caso de agentes ignífugos se trata de productos de uso masivo. Conforme al documento US 6 114 421, determinadas bases nitrogenadas orgánicas se hacen reaccionar en determinadas concentraciones y en determinadas condiciones de reacción con anhídrido del ácido fosfórico.

Otro tipo de procedimiento consiste en neutralizar ácido polifosfórico habitual en el comercio con la base orgánica. Sin embargo, los ácidos polifosfóricos habituales en el comercio son mezclas que contienen ácido orto- y pirofosfórico, de manera que las mezclas de los productos contienen el no deseado orto- y piro-fosfato de la base orgánica. Además, los ácidos polifosfóricos habituales en el comercio son desde viscosos hasta sólidos y de difícil elaboración. Los orto- y piro-fosfatos obtenidos se transforman primeramente en polifosfatos a temperaturas superiores a 306°C, lo que tiene el mismo inconveniente que el primer tipo de procedimiento anteriormente descrito.

Un tercer tipo de procedimiento parte de polifosfato alcalino o de pirofosfato alcalino, los cuales se disuelven en agua y se acidifican con HCl. Para la separación de los iones cloruro los productos deben ser lavados y secados, lo que hace que el procedimiento resulte complicado e incómodo. En el caso de la utilización como agentes ignífugos, los iones cloruro no deben estar contenidos en el agente ignífugo, puesto que pueden conducir a productos secundarios nocivos.

El documento EP-A-0 849 260 da a conocer un procedimiento para la preparación de agentes ignífugos, en el cual se hace reaccionar una mezcla de pentóxido de fósforo, al menos una base nitrogenada orgánica y agua. La relación molar de agua a pentóxido de fósforo se sitúa en el intervalo de 1 a 3, y para el aporte del agua a la reacción se dan a conocer tres variantes, a saber como agua libre, como agua de hidratación de la base nitrogenada orgánica, por ejemplo de piperazina hidratada, o como agua de hidratación de sales hidratadas tales como, por ejemplo, fosfato trisódico o bórax.

La misión en que se basa la invención consistía en conseguir un procedimiento sencillo y económico para la preparación de polifosfatos de bases orgánicas, que evite los inconvenientes del estado actual de la técnica, debiendo estar los productos lo más exentos posible de ortofosfatos y eventualmente también de pirofosfatos.

Este objetivo se cumple por medio de un procedimiento para la preparación de polifosfatos de bases orgánicas, en el cual se hace reaccionar una mezcla de pentóxido de fósforo y al menos una base nitrogenada orgánica con al menos un compuesto, el cual en las condiciones de reacción libera agua, bajo descomposición y, además de agua, sólo forma productos de descomposición volátiles, en una relación molar tal que, en la descomposición del compuesto que libera agua, por cada mol de pentóxido de fósforo se forman esencialmente a lo sumo 2 mol de agua, seleccionándose el compuesto que libera agua entre ácido oxálico anhidro, ácido oxálico-dihidrato y ácido fórmico.

En el sentido de la invención, los polifosfatos son fosfatos condensados con una longitud de cadena de al menos 2.

Sorprendentemente, con ello se soluciona la dificultad del estado actual de la técnica de distribuir homogénea y uniformemente la cantidad de agua necesaria en la mezcla de pentóxido de fósforo y base. La cantidad de agua necesaria se distribuye de forma absolutamente homogénea y uniformemente en la mezcla de pentóxido de fósforo y base nitrogenada orgánica habitualmente dispuesta previamente, de modo que se evita un exceso local del agua que conduce a la formación de ácido orto- y piro-fosfórico.

Además, se soluciona el problema en el que radica la invención mediante una mezcla de polifosfatos de bases nitrogenadas orgánicas, preparados según el procedimiento conforme a la invención, los cuales tienen a) una pérdida de peso al calentar a 320°C inferior al 2% en peso, b) un valor del pH de una suspensión acuosa al 10% en peso a 25°C >5, preferentemente de 5,2 a 7,7, particularmente de 5,8 a 7,0, y c) una solubilidad en agua a 25°C inferior a 0,1, preferentemente inferior a 0,01 g/100 ml.

Preferentemente, como compuestos que liberan agua se utilizan aquellos que, además de agua, sólo producen productos de descomposición volátiles, a saber ácido oxálico en forma anhidra o como dihidrato, o ácido fórmico, los cuales en su descomposición, además de agua, solo producen dióxido de carbono y monóxido de carbono, los cuales en virtud de su volatilidad abandonan la mezcla de reacción.

Conforme a las explicaciones anteriores, las relaciones molares en la mezcla de reacción se han de ajustar de tal modo que, por cada mol de P_2O_5 en la mezcla de reacción, se formen a lo sumo aproximadamente 2 moles de agua.

En este caso, se debe tener en cuenta que 1 mol de ácido oxálico (anhidro) produce en su descomposición 1 mol de agua y, en el caso del ácido oxálico-dihidrato, produce 3 moles de agua. En la preparación de pirofosfato se utilizan las sustancias de partida en una relación molar tal que esencialmente se originan 2 moles de agua por cada mol de P_2O_5 en el compuesto que libera agua. En el caso de la preparación de polifosfatos de cadena larga este valor se sitúa en aproximadamente 1 mol de agua por cada mol de P_2O_5 . Cuando en esta descripción se habla de "aproximadamente" o "esencialmente", el valor se sitúa corrientemente en ± 10 , preferentemente $\pm 5\%$ del valor indicado.

Para este fin, como base nitrogenada orgánica se puede utilizar cualquier base nitrogenada conocida, como por ejemplo polivinilamina, polietilenimina, piperazina, metilendiamina, melamina, guanidina, metilolmelamina o sus condensados o sus mezclas. En este caso, son preferidas melamina y guanidina. Suponiendo que las bases nitrogenadas poseen un radical de base, la relación molar se ha de ajustar de tal modo que, en caso de desear la obtención de pirofosfato y la saturación completa del pirofosfato con radicales de base, por cada átomo de P en el producto se tienen que emplear esencialmente 2 moles de base. En caso de pretender obtener polifosfatos de cadena larga, la relación molar de base : P, utilizada, debe ser esencialmente 1 : 1 (base : P_2O_5 esencialmente 2 : 1). Mediante el ajuste de la relación molar se puede variar la saturación con radicales de base.

La reacción conforme a la invención puede tener lugar a la temperatura ambiente, sin embargo para fines prácticos es por lo regular demasiado lenta. Por lo tanto, se prefiere efectuar la reacción a temperatura más elevada, especialmente en el intervalo de 100 a 250°C, preferentemente 180 a 250°C, de modo particularmente preferido de 200 a 220°C. La temperatura mínima preferida de 200°C se encuentra por encima de la temperatura de fusión del ácido oxálico, lo que repercute positivamente sobre la reacción de los componentes. Por otra parte, las temperaturas a aplicar se encuentran considerablemente por debajo de las temperaturas requeridas en los procedimientos conocidos, superiores a 300°C. Esto hace que el procedimiento sea rentable, debiendo tenerse en cuenta que por la distribución homogénea del agua en la mezcla de reacción se evita la formación de ortofosfato y, eventualmente, de pirofosfato.

- 5
- 10 En el procedimiento conforme a la invención se opera preferentemente de modo que la cantidad requerida de pentóxido de fósforo se mezcla con la base nitrogenada orgánica, la mezcla se lleva a la temperatura deseada y, después, se añade la cantidad requerida del compuesto que libera agua y, por mezcladura, se distribuye homogéneamente en la mezcla de reacción.

- 15 Las mezclas de polifosfatos conformes a la invención se utilizan ventajosamente como agentes ignífugos para materiales sintéticos, preferentemente termoplásticos, especialmente poliamidas y poliésteres.

Los ejemplos siguientes sirven para la aclaración ulterior de la invención.

Ejemplo 1

Un amasador-Z-doble calentado por aceite, con un volumen útil de 5 L, se carga con 1250 g (10 mol) de melamina y 710 g (5 mol) de pentóxido de fósforo. La mezcla se homogeneiza y se calienta a una temperatura de 220°C.

- 20 En el espacio de 15 min se añaden después 450 g (5 mol) de ácido oxálico anhidro y se mezclan entre sí. Después de la adición aún tiene lugar una reacción posterior de 15 min, antes de que el polifosfato de melamina formado se retire del amasador.

Ejemplo 2

- 25 En el mismo amasador que se describe en el Ejemplo 1 se mezclan 1260 g (10 mol) de melamina y 710 g (5 mol) de pentóxido de fósforo y se calientan a 220°C. Como en el ejemplo 1 se añaden sin embargo en el espacio de 15 min 900 g (10 mol) de ácido oxálico anhidro. Después de 15 min más a 220°C se retira del amasador pirofosfato de dimelamina puro.

Ejemplo 3

- 30 En un mezclador de reja de arado, de laboratorio, con un contenido útil de 10 L y doble camisa calentada con aceite térmico se mezclan 3780 g de melamina (30 mol) con 2130 g (15 mol) de pentóxido de fósforo y se calientan a una temperatura de 200°C. En el espacio de 30 min se añaden después 630 g (5 mol) de ácido oxálico-dihidrato. Después de un tiempo de reacción posterior de otros 15 min se retira del mezclador el polifosfato de melamina formado.

Ejemplo 4

- 35 En el mismo mezclador que se describe en el Ejemplo 3 se mezclan 5400 g (30 mol) de carbonato de guanidina con 2130 g (15 mol) de pentóxido de fósforo y se calientan a una temperatura de 250°C. Durante un espacio de tiempo de 1 h se añaden dosificados 1350 g (15 mol) de ácido oxálico anhidro. Después de una hora más de reacción posterior se retira del amasador el polifosfato de guanidina formado.

Ejemplo 5

En un amasador conforme a los Ejemplos 1 y 2 se mezclan 861 g (10 mol) de piperazina con 710 g (5 mol) de pentóxido de fósforo y se calientan a 100°C. En el espacio de 15 min se añaden después 210 g (1,7 mol) de ácido oxálico dihidrato. La reacción posterior es de 1 h, antes de que se retire el polifosfato de piperazina.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la preparación de polifosfatos de bases orgánicas, en el cual se hace reaccionar una mezcla de pentóxido de fósforo y al menos una base nitrogenada orgánica con al menos un compuesto que, en las condiciones de reacción, libera agua bajo descomposición y que, además de agua, forma sólo productos de descomposición volátiles, en una relación molar tal que en la descomposición del compuesto que libera agua por cada mol de pentóxido de fósforo se forman esencialmente a lo sumo 2 mol de agua, seleccionándose el compuesto que libera agua entre ácido oxálico anhidro, ácido oxálico-dihidrato y ácido fórmico.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como base nitrogenada orgánica se utiliza melamina y/o guanidina y/o piperazina, preferentemente melamina.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 100 a 250°C, preferentemente 180 a 250°C, particularmente 200 a 220°C.
- 15 4. Mezcla de polifosfatos de bases nitrogenadas orgánicas, preparados según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizados por a) una pérdida de peso al calentar a 320°C inferior al 2% en peso, b) un valor del pH de una suspensión acuosa al 10% en peso a 25°C >5, preferentemente de 5,2 a 7,7, particularmente de 5,8 a 7,0, y c) una solubilidad en agua a 25°C inferior a 0,1, preferentemente inferior a 0,01 g/100 ml.
5. Utilización de una mezcla de polifosfatos según la reivindicación 4 como agente ignífugo para materiales sintéticos, preferentemente termoplásticos, especialmente poliamidas y poliésteres.