

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 424**

51 Int. Cl.:  
**C08K 5/5317** (2006.01)  
**C08K 5/3492** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08784803 .2**  
96 Fecha de presentación: **16.07.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2183314**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.05.2010**

54 Título: **Compuestos de triazina que contienen fosforo como agentes ignifugos**

30 Prioridad:  
**01.08.2007 DE 102007036465**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**27.03.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**27.03.2012**

73 Titular/es:  
**CATENA ADDITIVES GMBH & CO. KG**  
**NEUE BERGSTRASSE 13**  
**64665 ALSBACH-HAHNLEIN, DE**

72 Inventor/es:  
**WEHNER, Wolfgang y**  
**DAVE, Trupti**

74 Agente/Representante:  
**Carpintero López, Mario**

ES 2 377 424 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

Compuestos de triazina que contienen fósforo como agentes ignífugos.

La presente invención se refiere a compuestos de triazina que contienen fósforo, a su uso como agentes ignífugos y a polímeros que contienen los compuestos.

- 5 Los fosfonatos de metales son conocidos por sí mismos o en combinación con otros componentes para un gran número de polímeros termoplásticos.

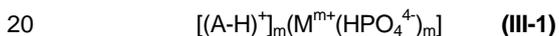
Los agentes ignífugos que contienen nitrógeno, en especial los basados en melamina, son conocidos desde hace largo tiempo y en parte pueden obtenerse también comercialmente. Algunos de estos compuestos de melamina contienen además fósforo.

- 10 En el documento US-A 5 684 071 están descritas en general sales de melamina de ácido nitrilo(amino)trimetanofosfónico (NTMPA) como agentes ignífugos. La sal de trimelamina y hexamelamina de NTMPA están descritas en el documento EP-A 1 116 773. En el documento EP-A 1 116 772 por el contrario se describen el nitrilo(amino)trimetanofosfonato de trimagnesio, tricalcio y tricinc como componentes de agentes ignífugos. En el documento EP-A 0 393 421 se describen espumas termorresistentes que se obtienen por calentamiento de fosfonatos metálicos o precursores de fosfonatos metálicos a temperaturas por encima de 200°C.

A pesar de los numerosos agentes ignífugos conocidos en el estado de la técnica existe además una necesidad de agentes ignífugos con propiedades optimizadas y mejor compatibilidad con el medio ambiente.

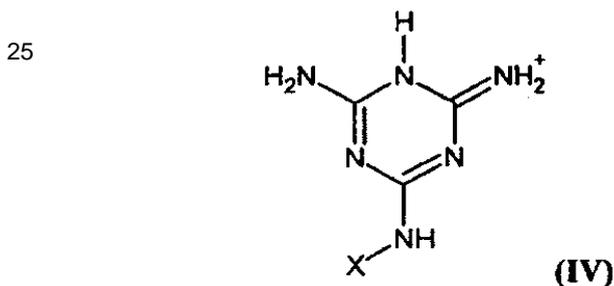
Un objetivo de la presente invención se encuentra por consiguiente en proporcionar tales agentes ignífugos.

El objetivo se consigue mediante un compuesto de fórmula (III-1) o de fórmula (III-2)



en las que

(A-H)<sup>+</sup> es un resto de fórmula (IV)



30

en la que X es H, CN, C(NH)NH<sub>2</sub>, C(O)NH<sub>2</sub>, C(NH)NHCN o su producto de condensación;

cada M independientemente entre sí es Ca, Mg, Zn o A1;

m es 2 ó 3.

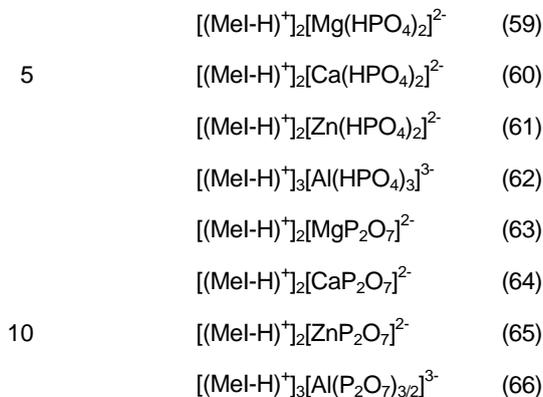
- 35 En los compuestos de fórmula (III) aparece un resto [(A-H)<sup>+</sup>] que corresponde a la fórmula (IV) y es de naturaleza iónica. La forma básica desprotonada corresponde para X = M a melamina. Los restos se introducen correspondientemente a su forma básica en compuestos de fórmula (III). Aquí pueden utilizarse estos mismos o productos de condensación de estos con disociación de amoniaco. En el caso de la melamina estos son por ejemplo melam, melem o melon. Preferiblemente X es H.

Los compuestos de fórmula (III) contienen iones metálicos que son preferiblemente Mg o A1.

- 40 En el caso de las fórmulas químicas representadas arriba se trata de fórmulas límite que representan los restos en estado iónico. Esto no debe corresponder sin embargo a la distribución de cargas real. Además de esto también pueden

presentarse formas tautómeras de las estructuras arriba representadas y están también comprendidas en el marco de la presente invención.

Son ejemplos de compuestos de fórmula (III) los siguientes compuestos:



Preferiblemente son: 59, 62, 63 y 66.

15 Los compuestos 59 a 66 (categoría b) representan hidrogenofosfato- o pirofosfato-metalatos con aniones complejos que presentan un átomo metálico tetra- o hexaligante (Mg, Ca, Zn, Al) como centro de coordinación con ligandos hidrogenofosfato o pirofosfato bidentados.

La síntesis de los compuestos conforme a la categoría b) se realiza según la Fig. 1 y 2.

Según el Ejemplo 1 se hace reaccionar con  $H_3PO_4$  para dar la solución acuosa de  $Mt(H_2PO_4)_n$  o  $_3$  y esta a continuación se homogeneiza con melamina sólida (IIIa). Como alternativa la solución acuosa puede pulverizarse sobre melamina, formándose el monómero (XIIa) –véase el Ejemplo 6–.

20 Mediante acondicionamiento térmico de varias horas a 240°C se obtienen pirofosfatodialuminatos (XIIIa y XIVa).

Se prefiere un procedimiento de pulverización.

Los agentes ignífugos conforme a la invención son óptimamente adecuados para conferir propiedades ignífugas a polímeros sintéticos, en especial termoplásticos.

25 Es un objeto de la presente invención el uso de un compuesto conforme a la invención como agente ignífugo en un polímero, preferiblemente en un termoplástico, en especial una poliamida, un poliuretano, un poliestireno, una poliolefina o un poliéster o un duroplástico, en especial una resina epoxídica.

Correspondientemente es otro objeto de la presente invención un polímero que contiene un compuesto conforme a la invención. Naturalmente también pueden utilizarse varios compuestos conforme a la invención .

30 Además de esto el polímero puede contener otros compuestos distintos de los compuestos conforme a la invención. Aquí son a modo de ejemplo la melamina, el fosfato de melaminio o el cianurato de melamina.

Una forma de realización preferida de la presente invención se refiere por consiguiente a polímeros que contienen adicionalmente al menos uno de los compuestos seleccionados del grupo constituido por melamina, fosfato de melaminio y cianurato de melamina.

Son ejemplos de tales polímeros sintéticos:

- 35
1. Polímeros de mono- y diolefinas, p.ej. polipropileno, poliisobutileno, polibuteno-1, poli-4-metilpenteno-1, polivinilciclohexano, poliisopreno o polibutadieno y polímeros de cicloolefinas, p.ej. de ciclopenteno o norborneno y polietileno (también mezclado), por ejemplo polietileno de alta densidad (HDPE, High Density Polyethylen) o de alto peso molecular, High Molecular Weight (HDPE-HMW), polietileno de alta densidad con peso molecular ultraalto (HDPE-UHMW, High Density Polyethylen con Ultra-High Molecular Weight), polietileno de media densidad (MDPE, Medium Density Polyethylen), polietileno de baja densidad (LDPE, Low Density Polyethylen) y polietileno de baja densidad lineal (LLDPE, Linear Low Density Polyethylen), (VLDPE) y (ULDPE).
  2. Poliestirenos, poli(p-metilestireno), poli(α-metilestireno).
- 40

3. Copolímeros así como copolímeros de injerto de polibutadieno-estireno o polibutadieno y (met)acrilonitrilo como p.ej. ABS y MBS.
4. Polímeros que contienen halógenos, p.ej. policloropreno, poli(cloruro de vinilo) (PVC), poli(cloruro de vinilideno) (PVDC), copolímeros de cloruro de vinilo/cloruro de vinilideno, cloruro de vinilo/acetato de vinilo o cloruro de vinilo/acetato de vinilo.
5. Poli(met)acrilatos, poli(metacrilatos de metilo) (PMMA), poli(acrilamida) y poli(acrilonitrilo) (PAN).
6. Polímeros de alcoholes y aminas insaturados o sus derivados acilados o acetales, como p.ej. poli(alcohol vinílico) (PVA), poli(acetatos, estearatos, benzoatos o maleatos de vinilo), polivinilbutiral, poli(ftalatos de alilo) y polialilmelaminas.
7. Homo- y copolímeros de éteres cíclicos, como polialquilenglicoles, poli(óxidos de etileno), poli(óxidos de propileno) y sus copolímeros con bisglicidiléteres.
8. Poliacetales, como polioximetilenos (POM) así como poliacetales modificados con poliuretano y acrilato.
9. Poli(óxidos y sulfuros de fenileno) y sus mezclas con polímeros de estireno o poliamidas.
10. Poliamidas y copoliamidas derivadas de diaminas y ácidos dicarboxílicos y/o de ácidos aminocarboxílicos o de las lactamas correspondientes, como p.ej. poliamida 4, poliamida 6, poliamida 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 12/12, poliamida 11, poliamida 12, poliamidas aromáticas derivadas de m-xililendiamina y ácido adípico y copoliamidas modificadas con EPDM o ABS. Son ejemplos de poliamidas y copoliamidas las derivadas de ε-caprolactama, ácido adípico, ácido sebácico, ácido dodecanoico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, hexametilendiamina, tetrametilendiamina, 2-metil-pentametilendiamina, 2,2,4-trimetilhexametilendiamina, 2,4,4-trimetilhexametilendiamina, m-xililendiamina o bis(3-metil-4-aminociclohexil)metano.
11. Poliureas, poliimididas, poliamidimididas, polieterimididas, poliesterimididas, polihidantoínas y polibencimidazoles.
12. Poliésteres derivados de ácidos dicarboxílicos y dialcoholes y/o ácidos hidroxicarboxílicos y/o las correspondientes lactonas, como p.ej. poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de propileno), poli(tereftalato de butileno), poli(tereftalato de 1,4-dimetilciclohexano). poli(naftalato de alquileno) (PAN) y polihidroxibenzoatos, poli(ésteres del ácido láctico) y poli(ésteres del ácido glicólico).
13. Policarbonatos y poliestercarbonatos.
14. Policetonas.
15. Mezclas o aleaciones de los polímeros anteriormente indicados, p.ej. PP/EPDM, PA/EPDM o ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PBC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, GAS, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/acrilato, POM/PUR termoplástico, PC/PUR termoplástico, POM/acrilato, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA6.6 y copolímeros, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO, PBT/PC/ABS o PBT/PET/PC.
16. Duroplásticos como PF, MF o UF o mezclas de los mismos.
17. Resinas epoxídicas – termoplásticos y duroplásticos.
18. Resinas fenoxi.
19. Materiales compuestos de madera-plástico (WPC).

La concentración del agente ignífugo reivindicado en el polímero asciende preferiblemente a 0,1 a 60% en peso referido al polímero a procesar.

El agente ignífugo puede prepararse p.ej. por premezclado en forma de polvo y/o granulado en un mezclador y entonces por homogeneización en una masa fundida de polímeros por combinación ("compounding") (entre otros en una extrusora de doble husillo). El agente ignífugo puede añadirse eventualmente también directamente en el procesamiento.

El material así ignifugado puede procesarse a fibras, láminas, artículos de fundición así como para el tratamiento de superficies.

El agente ignífugo puede utilizarse también para el tratamiento superficial (impregnación) de fibras, láminas, productos textiles u otros materiales técnicos.

Mediante revestimiento de superficies metálicas puede conseguirse también un efecto protector anticorrosivo.

5 Las preparaciones de polímeros conforme a la invención pueden dotarse también de otros sinergistas y co-componentes conocidos como ésteres fosfato de arilo o cloroalquilo, ésteres difosfato de arileno, ésteres difosfato de bisfenol A (F), ésteres fosfato de arilo poliméricos, sales difosfato de bis-azinpentaeritritol, hexa-ariloxi-trifosfaceno, poli-ariloxi-fosfacenos y siloxanos  $(R_2SiO)_r$  o  $(RSiO_{1,5})_r$ , en especial compuestos POSS (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes, Silsesquioxanos poliédricos poliméricos) así como fosfinatos metálicos o hipofosfitos metálicos (metal: Mg, Ca, Zn y Al) o los formadores de carbono como pentaeritritol, dipentaeritritol y tripentaeritritol o sus ésteres o promotores para ello.

Son además de mencionar los siguientes aditivos:

10 Hidróxidos metálicos, por ejemplo hidróxido de aluminio o magnesio,  
 Boratos metálicos, como por ejemplo boratos de calcio, magnesio, manganeso o cinc. Óxidos metálicos como óxido de magnesio, aluminio, manganeso, cinc, antimonio o dióxido de titanio, dióxido de silicio, fosfatos metálicos como por ejemplo fosfato de magnesio, calcio, cinc y aluminio; minerales arcillosos como caolinita, muscovita, pirofilita, bentonita y talco u otros minerales como wollastonita, cuarzo, mica, feldespato o  
 15 intercambiadores de aniones minerales como hidrotalcitas u otros hidroxocarbonatos de magnesio-aluminio o hidroxocarbonatos de calcio-aluminio.

Como espumante son de mencionar: melamina, resinas de melamina-formaldehído, cianurato de melamina, polifosfato de melamina, derivados de urea como urea, tiourea, guanaminas, benzoguanamina, azetoguanamina y succinilguanamina, diciandiamida, guanidina y sulfamato de guanidina así como otras sales de guanidina o  
 20 alantoínas, glicolurilos y tris-hidroxiéteres del ácido isocianúrico.

Las preparaciones de polímeros conforme a la invención pueden contener además agentes antigoteo, en especial basados en politetrafluoroetileno. La concentración de tales agentes antigoteo asciende a 0,01 a 15% en peso referido al polímero a procesar.

25 Además a las formulaciones se les pueden añadir otros componentes, p.ej. cargas y reforzantes, como fibras de vidrio, perlas de vidrio o aditivos minerales como creta. Como otros aditivos pueden mencionarse antioxidantes, fotoestabilizadores, deslizantes, pigmentos, agentes de nucleación y antiestáticos.

Ejemplos

Ejemplo 1 - Precursores

30 Preparación de tris-dihidrogenofosfato de aluminio (Ia): se disuelven 23,4 g (0,3 mol, húmedo) de hidróxido de aluminio en 88,2 g (0,9 mol, del 85%) de ácido fosfórico con agitación y calentamiento.

Ejemplo 6 - Conforme a la invención

Preparación de tris-hidrogenofosfato-aluminato de tris-melaminio (XIIa):

35 Se pulveriza una solución acuosa de 318,0 g (1,0 mol) de (Ia) sobre 378,4 g (3,0 mol) de (IIIa). Después del secado el rendimiento del producto es prácticamente cuantitativo. P.f.: > 300°C. Mediante acondicionamiento térmico de varias horas a 230 - 250°C se forma trispirofosfato-dialuminato de hexamelaminio (XIIIa), que por calentamiento adicional se transforma en poli-bispirofosfato-fosfato-dialuminato de hexamelaminio (XIVa).

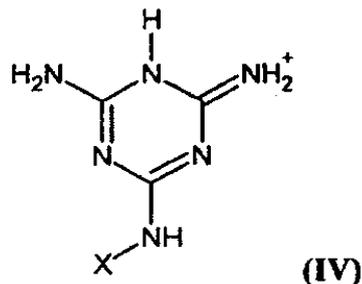
## REIVINDICACIONES

1. Compuesto de fórmula (III-1) o de fórmula (III-2)



5 en las que

(A-H)<sup>+</sup> es un resto de fórmula (IV)



en la que X es H, CN, C(NH)NH<sub>2</sub>, C(O)NH<sub>2</sub>, C(NH)NHCN o su producto de condensación;

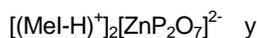
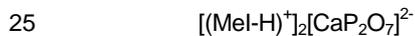
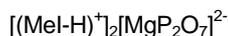
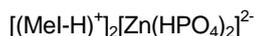
15 cada M independientemente entre sí es Ca, Mg, Zn o Al;

m es 2 ó 3.

2. Compuesto según la reivindicación 1, caracterizado porque m es Mg o Al.

3. Compuesto según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque X en la fórmula (IV) es H.

4. Compuesto de fórmula (III) según la reivindicación 1 seleccionado del grupo constituido por



5. Uso de un compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 4 como agente ignífugo en un polímero.

6. Uso según la reivindicación 5, caracterizado porque el polímero es un termoplástico o un duroplástico.

30 7. Uso según la reivindicación 6, caracterizado porque el termoplástico es una poliamida, un poliuretano, un poliestireno una poliolefina o un poliéster y el duroplástico es una resina epoxídica.

8. Polímero que contenga un compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 4.

9. Polímero según la reivindicación 8 que contenga además al menos uno de los compuestos seleccionados del grupo constituido por melamina, fosfato de melaminio y cianurato de melamina.

35

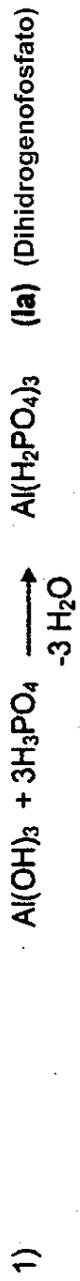


Fig. 1

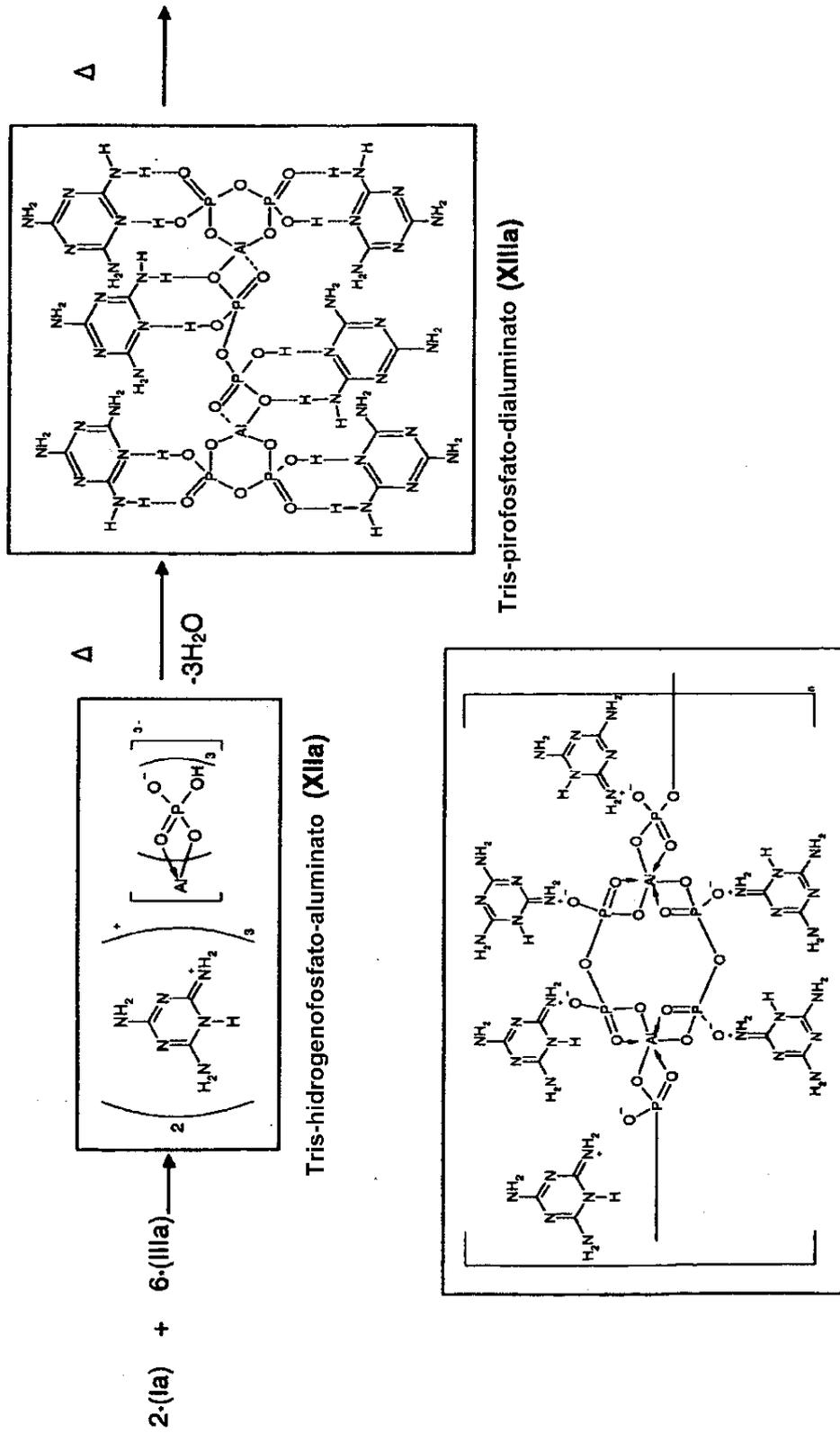


Fig. 2