



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 377 828**

51 Int. Cl.:
C07F 9/6561 (2006.01)
C08K 5/5399 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05787296 .2**
96 Fecha de presentación : **14.09.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1797105**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.06.2007**

54 Título: **Derivados de heptacina fosfóricos, procedimiento para su fabricación y su uso como agente ignífugo.**

30 Prioridad: **29.09.2004 DE 10 2004 047 257**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
02.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
02.04.2012

73 Titular/es: **ZYLUM Beteiligungsgesellschaft mbH & Co. Patente II KG.**
Berliner Strasse 1
12529 Schönefeld, Waltersdorf, DE

72 Inventor/es: **Gmeiner, Tobias;**
Kroke, Edwin y
Schwarz, Marcus

74 Agente/Representante:
Blanco Jiménez, Araceli

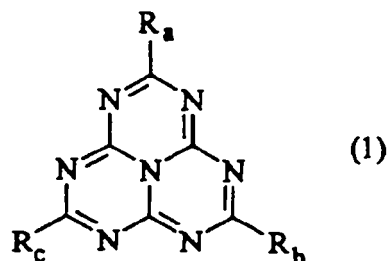
ES 2 377 828 T3

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

Derivados de heptacina fosfóricos, procedimiento para su fabricación y su uso como agente ignífugo.

La presente invención se refiere a derivados de heptacina fosfóricos asimétricos y simétricos, representados por la fórmula (1):



donde R_a , R_b y R_c independientemente uno del otro representan un grupo de ácido $-N_3$ o un grupo $-N=PR_1R_2R_3$, con la condición de que por lo menos un residuo de R_a , R_b y R_c sea un grupo $-N=PR_1R_2R_3$, un procedimiento para su fabricación, así como su uso.

Es sabido que numerosos compuestos de C/N/H, en particular los derivados de s-triacina (en particular la melamina y sus derivados) presentan propiedades ignífugas. Por lo tanto, son utilizados en diversos sectores como agentes ignífugos. Las aplicaciones típicas incluyen la industria electrónica, de los plásticos, de la madera y textil, que incluyen la estabilización de los materiales combustibles mediante los compuestos arriba mencionados como aditivos ignífugos. De este modo, la WO9824838 y la WO0066661 divulgan iminofosforanos como agentes ignífugos para los materiales orgánicos.

Además, también son útiles los derivados de heptacina o tri-s-triacina, tal y como el melem ($C_6H_6N_{10}$) y el melón ($C_6H_3N_9$), por ejemplo como aditivos de plástico en las aplicaciones de protección contraincendios (EP0994156 y US 4879327).

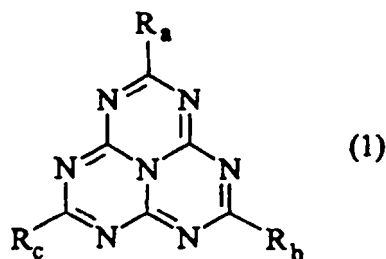
Sin embargo, hoy en día aún se utilizan a menudo las sustancias que contienen halógenos. Dichas sustancias son nocivas y tienen un gran impacto medioambiental. Por este motivo, se viene intentando ya desde hace algún tiempo sustituirlas por las sustancias ignífugas sin halógenos. Son particularmente prometedores los compuestos de fósforo, que ya se están utilizando en ocasiones.

Recientemente, también se informó que el fósforo y el nitrógeno - siempre y cuando estén presentes en una sola formulación de polímeros - se complementan sinérgicamente con respecto a la resistencia al fuego.

Por lo tanto, es el objeto de la presente invención proporcionar nuevos compuestos que sean ricos en nitrógeno y fósforo así como preferiblemente libres de halógeno y que sean adecuados también como agentes ignífugos, entre otras cosas.

Este objeto se soluciona mediante las formas de realización caracterizadas en las reivindicaciones.

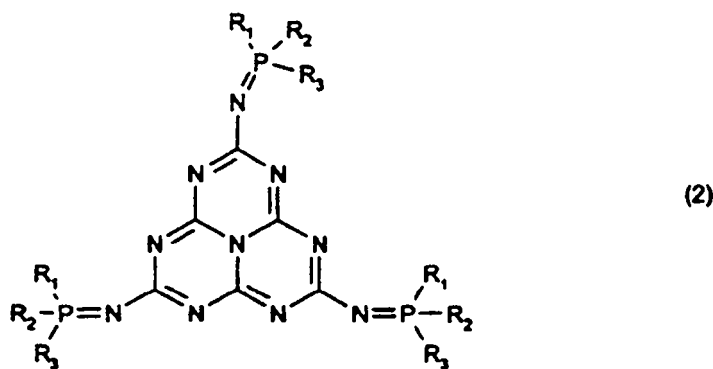
En particular, se facilitan unos derivados de heptacina fosfóricos asimétricos y simétricos, representados por la fórmula (1):



donde R_a , R_b y R_c independientemente uno del otro representan un grupo de ácido $-N_3$ o un grupo $-N=PR_1R_2R_3$, con la condición de que por lo menos un residuo de R_a , R_b y R_c sea un grupo $-N=PR_1R_2R_3$, donde R_1 , R_2 y R_3 independientemente uno del otro representan un residuo seleccionado del grupo α que consiste en un residuo alquílico (C_1-C_{12}) de cadena lineal o de cadena ramificada, un residuo cicloalquílico (C_3-C_7), un residuo alquenílico (C_1-C_{12})

de cadena lineal o de cadena ramificada, un residuo alquiloxi (C₁-C₁₂) de cadena lineal o de cadena ramificada, furilo, furanilo, benzofuranilo, tienilo, tiazolilo, benzotiazolilo, tiadiazolilo, imidazolilo, pirazolilo, triazolilo, tetrazolilo, piracino, benzotienilo, morfolinilo, tiomorfolinilo, piperidinilo, piperacino, pirrolidinilo, pirimidinilo, imidazolinilo, pirazolidinilo, fenilo, fenoxi, bencilo, benciloxi, naftilo, naftoxi, di(C₁-C₆)alquilamino, tri(C₁-C₆)alquilsililo o piridilo, pudiendo ser sustituidos respectivamente por de uno a cinco sustituyentes seleccionados independientemente uno del otro del grupo β que consiste en un residuo alquílico (C₁-C₆) de cadena lineal o de cadena ramificada, un residuo cicloalquílico (C₃-C₇), un residuo alquénico (C₁-C₆) de cadena lineal o de cadena ramificada, un residuo alquiloxi (C₁-C₆) de cadena lineal o de cadena ramificada, halógeno, hidroxilo, amino, di(C₁-C₆)alquilamino, nitro, ciano, bencilo, 4-metoxibencilo, 4-nitrobencilo, fenilo y 4-metoxifenilo, y los oligómeros y polímeros derivados de los mismos.

En una forma de realización preferida de la presente invención, se facilitan unos derivados de heptacina fosfóricos simétricos representados por la fórmula (2):



donde R₁, R₂ y R₃ independientemente uno del otro representan un residuo seleccionado del grupo α, que consiste en un residuo alquílico (C₁-C₁₂) de cadena lineal o de cadena ramificada, un residuo cicloalquílico (C₃-C₇), un residuo alquénico (C₁-C₁₂) de cadena lineal o de cadena ramificada, un residuo alquiloxi (C₁-C₁₂) de cadena lineal o de cadena ramificada, furilo, furanilo, benzofuranilo, tienilo, tiazolilo, benzotiazolilo, tiadiazolilo, imidazolilo, pirazolilo, triazolilo, tetrazolilo, piracino, benzotienilo, morfolinilo, tiomorfolinilo, piperidinilo, piperacino, pirrolidinilo, pirimidinilo, imidazolinilo, pirazolidinilo, fenilo, fenoxi, bencilo, benciloxi, naftilo, naftoxi, di(C₁-C₆)alquilamino, tri(C₁-C₆)alquilsililo o piridilo, pudiendo ser sustituidos respectivamente por de uno a cinco sustituyentes seleccionados independientemente uno del otro del grupo β que consiste en un residuo alquílico (C₁-C₆) de cadena lineal o de cadena ramificada, un residuo cicloalquílico (C₃-C₇), un residuo alquénico (C₁-C₆) de cadena lineal o de cadena ramificada, un residuo alquiloxi (C₁-C₆) de cadena lineal o de cadena ramificada, halógeno, hidroxilo, amino, di(C₁-C₆)alquilamino, nitro, ciano, bencilo, 4-metoxibencilo, 4-nitrobencilo, fenilo y 4-metoxifenilo, y los oligómeros y polímeros derivados de los mismos.

Preferiblemente, el grupo β comprende los sustituyentes arriba mencionados, con la excepción de los halógenos, es decir, no comprende sustituyentes de halógeno.

Por lo general, los derivados de heptacina fosfóricos según la invención son estables cuando se exponen al aire, y son incoloros.

En una forma de realización particularmente preferida de la presente invención, R₁, R₂ y R₃ del derivado de heptacina fosfórico según las fórmulas (1) o (2) descritas arriba representan, respectivamente, un residuo alquílico (C₁-C₁₂) de cadena lineal o de cadena ramificada, prefiriéndose particularmente metilo o n-butilo para R₁, R₂ y R₃.

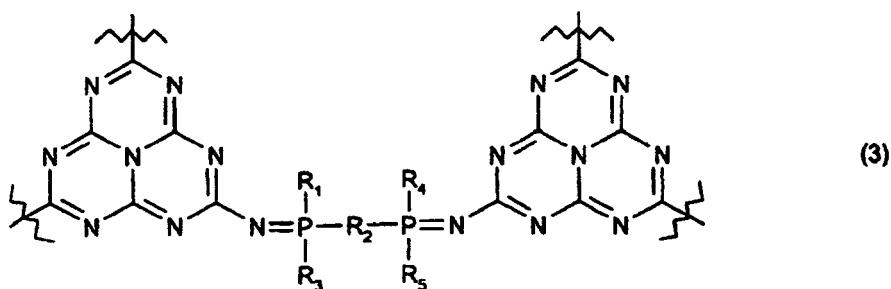
En otra forma de realización particularmente preferida de la presente invención, R₁, R₂ y R₃ del derivado de heptacina fosfórico según las fórmulas (1) o (2) descritas arriba representan fenilo o m-cresilo, respectivamente.

En comparación con los agentes ignífugos convencionales del estado de la técnica, los derivados de heptacina fosfóricos según la invención, que también pueden denominarse aniluros de fósforo de melem, pueden ser variados de forma ventajosa mediante la selección adecuada de los residuos en cuanto a las propiedades físicas y químicas de los compuestos resultantes de esta clase de sustancias, y de esta manera pueden orientarse y "hacerse a medida" para una aplicación determinada.

Con respecto al uso de los derivados de heptacina fosfóricos según la invención como agentes ignífugos, se pueden obtener de forma ventajosa, por ejemplo, una mayor solubilidad del derivado en una sustancia plástica que haya que proteger, así como una mejor adaptación a los requerimientos de aplicación. Gracias simplemente a su propia estructura química, la clase de sustancias de los derivados de heptacina fosfóricos según la invención ofrece una solubilidad mejorada en sustancias plásticas como el melón y el melem, que se utilizan como sustancias sólidas y que tienen que ser molidas aparte para una aplicación como agentes ignífugos.

Además, en lo que se refiere a su uso como agentes ignífugos, los derivados de heptacina fosfóricos según la invención ofrecen la ventaja de que pueden ser configurados libres de halógeno con respecto a los residuos R_1 , R_2 y R_3 , de modo que sean respetuosos con el medio ambiente en comparación con los agentes ignífugos que contienen halógeno.

Según otra forma de realización de la presente invención, los derivados de heptacina fosfóricos también pueden estar presentes como oligómeros o polímeros, presentando estos últimos unas unidades estructurales que llevan dos o más grupos de formación de puentes fosfínicos o puentes fosfacénicos, de modo que se unan dos o más unidades de heptacina, tal y como se muestra en la siguiente fórmula (3):



Otro objeto de la presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de los derivados de heptacina fosfóricos asimétricos o simétricos definidos arriba según la fórmula (1), que comprende el paso de hacer reaccionar triácido-tri-s-triacina (C_6N_{16}) con por lo menos un equivalente de una fosfina $PR_1R_2R_3$ en una reacción de Staudinger, siendo R_1 , R_2 y R_3 tal y como se han definido arriba. Los derivados de heptacina fosfóricos simétricos según la fórmula (2) pueden fabricarse de forma correspondiente al hacer reaccionar triácido-tri-s-triacina (C_6N_{16}) con por lo menos tres equivalentes de una fosfina $PR_1R_2R_3$ en una reacción de Staudinger. Naturalmente, dentro del contexto de la presente invención, también es posible realizar la reacción con una mezcla de fosfina correspondiente.

Se ha descubierto que los derivados de heptacina fosfóricos de las fórmulas (1) o (2) pueden sintetizarse de manera sencilla de triácido-tri-s-triacina (C_6N_{16}) mediante una reacción de Staudinger. Los productos tienen altos rendimientos y son fáciles de purificar.

El disolvente a utilizar durante el procedimiento según la invención no está restringido específicamente. Habitualmente, se utilizan disolventes polares apróticos o mezclas de disolventes. Preferiblemente, el disolvente es seleccionado del grupo que consiste en dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilformamido, (DMF), tetrahidrofurano (THF), dioxano, acetonitrilo y piridino. De forma particularmente preferida, en el procedimiento según la invención se utiliza DMSO como disolvente.

En el procedimiento según la invención, el nitrógeno gaseoso que se libera durante una policondensación mediante la reacción de triácido-tri-s-triacina con un compuesto que lleva dos o más grupos fosfínicos puede actuar al mismo tiempo de forma ventajosa como agente propulsor, de modo que de esta manera se puedan fabricar también las espumas de polímeros.

Como alternativa, los compuestos según la invención también se pueden obtener en un procedimiento de dos pasos, mediante la reacción de melem con pentacloruro de fósforo en oxitricloruro de fósforo bajo la obtención de $C_6N_7(N=PCl_3)_3$ como sustancia intermedia de uso múltiple, y la reacción subsiguiente de dicha sustancia intermedia con unos compuestos del tipo X-OH, representando entonces X un residuo alquílico, arílico o heterocíclico definido arriba, bajo la sustitución nucleófila de uno o varios átomos de cloruro, o mediante la reacción del grupo $-N=PCl_3$ con unos compuestos organometálicos correspondientes, como, por ejemplo, los reactivos de Grignard tal y como X-MgHal y Li-X.

Otro objeto de la presente invención se refiere al uso de los derivados de heptacina fosfóricos arriba definidos según las fórmulas (1) o (2) como agente ignífugo, en particular para plásticos, textiles, productos de madera, papel, cartones, yesos, materiales aislantes y materiales compuestos para la construcción.

Sin embargo, los derivados de heptacina fosfóricos según la presente invención también pueden utilizarse para la fabricación de materiales con los cuales se aprovechan las propiedades ópticas, acústicas, magnéticas u (opto) electrónicas de los derivados según la invención. En tal caso, también es posible que el derivado de heptacina fosfórico según la invención contenga átomos de halógeno.

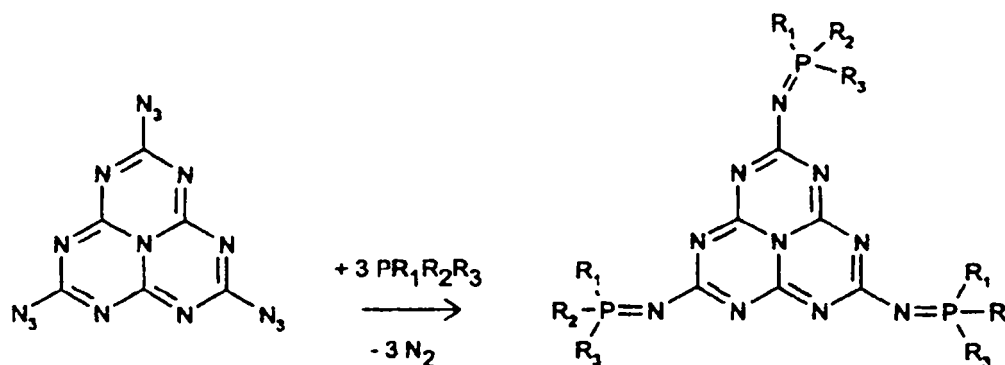
Además, los derivados de heptacina fosfóricos según la presente invención también pueden utilizarse para la fabricación de las espumas de polímeros, tal y como ya se ha mencionado.

A continuación, la presente invención se describe de forma más detallada mediante los siguientes ejemplos no restrictivos.

Ejemplos

Todas las reacciones se realizaron bajo gas protector con las técnicas de Schlenk y Glovebox. Se utilizaron sustancias básicas de uso comercial (Aldrich). La triácido-tri-s-triacina (C_6N_{16}) fue sintetizada según las prescripciones en la literatura.

La reacción general de los siguientes ejemplos 1 a 4 se produce de la siguiente manera:



Ejemplo 1

$R_1 = R_2 = R_3 = \text{Ph}$

En un recipiente de Schlenk (50 ml) con agitador magnético se disolvieron 65 mg (0,22 mmol) de triácida pura en DMSO seco. A la solución se le añadieron en total 190 mg (0,72 mmol) de $P(\text{Ph})_3$ pulverizado y previamente secado encima de P_4O_{10} en pequeñas raciones, removiéndola. Durante este proceso, el $P(\text{Ph})_3$ se disolvió completamente, observándose una ligera formación de gas así como una coloración amarilla más intensa de la masa de reacción. Después de aproximadamente 30 minutos se produjo un enturbiamiento de la masa de reacción. Después de remover 1 h más a temperatura ambiente, se obtuvo una precipitación blanca. La suspensión fue centrifugada y la solución sobrenadante fue eliminada mediante decantación. La sustancia sólida restante fue secada a 80°C al vacío, y la ausencia de disolvente fue comprobada mediante los espectros IR. Sustancia sólida, rendimiento: 145 mg (66% basado en el C_6N_{16} utilizado). FT-IR (KBr, cm^{-1}): 1620 (vs), 1393 (vs), 1273 (s), 1182 (m), 1109 (s), 1037 (m), 926 (m), 720 (m), 533 (m). MS (MALDI, m/z) 999,7 ($M + H^+$), 739,5 ($M^+ - PPh_3 + 3H$).

Observaciones durante el calentamiento: $210\text{-}215^\circ\text{C}$ coloración amarilla, a partir de 230°C producto marrón cuyo espectro IR es idéntico al del derivado de heptacina sintetizado.

Ejemplo 2

$R_1 = R_2 = R_3 = \text{Me}$

A un matraz de Schlenk de un cuello (50 ml) con agitador magnético se añadieron 0,5 ml $P(\text{Me})_3$. Se añadió por goteo lentamente y a temperatura ambiente una solución de 440 mg (1,5 mmol) de C_6N_{16} en 10 ml de DMSO seco. Durante este proceso, se produjo una fuerte formación de gas y calentamiento de la masa de reacción. A continuación, dicha masa de reacción fue enfriada en un baño de agua hasta casi el punto de congelación de DMSO. Después de añadir por goteo aproximadamente la mitad de la solución de C_6N_{16} , ya no se produjo ninguna decoloración de la misma. Después de añadir todo el C_6N_{16} , la solución fue concentrada al vacío, y los componentes volátiles fueron eliminados a $80\text{-}90^\circ\text{C}$.

Ejemplo 3

$R_1 = R_2 = R_3 = \text{n-butilo}$

A un recipiente de Schlenk (50 ml) con agitador magnético se añadieron 0,85 ml (3,4 mmol) de tri(n-butil)fosfina. Se añadió por goteo lentamente y a temperatura ambiente una solución de 300 mg (1 mmol) de C_6N_{16} en aproximadamente 10 ml de DMSO seco. Durante este proceso, la solución se coloreó de amarillo anaranjado bajo una ligera formación de gas y se volvió amarillo claro después de seguir removiéndola. La masa fue removida durante la noche. Se produjo una separación de fases en una suspensión blanquecina encima de una solución amarillenta. Mediante la filtración encima de una frita de gas protector se obtuvo una sustancia sólida blanca. Dicha sustancia sólida fue lavada con poca cantidad de DMSO y después fue secada al vacío. La sustancia restante (533 mg, 65%, basado en C_6N_{16}) fue recristalizada a THF. Se obtuvieron cristales claros incoloros que, a falta del disolvente alrededor, se volvieron turbios rápidamente. MS (MALDI, m/z) 619,6 ($M^+ - P(\text{n-Bu})_3 + 3H$); 419,2 ($M^+ - 2 P(\text{n-Bu})_3 + 5H$).

Ejemplo 4

$R_1 = R_2 R_3 = m$ -cresilo

5 A un recipiente de Schlenk (50 ml) con agitador magnético se añadieron 1,25 ml de tri(m-cresil)fosfina. Se añadió por goteo lentamente y a temperatura ambiente una solución de 300 mg (1 mmol) de C_6N_{16} en aproximadamente 10 ml de DMSO seco. Durante este proceso, se observaron un ligero calentamiento así como una débil formación de gas. La mezcla de reacción fue removida durante la noche y después el disolvente fue eliminado mediante condensación al vacío. El aceite restante de color marrón amarillento fue disuelto en THF y calentado hasta la ebullición. Durante
10 este proceso, se obtuvo una precipitación de color beige que fue eliminada mediante filtración y secada al aire, lo cual produjo un rendimiento de 142 mg.

Observaciones durante el calentamiento (“determinación del punto de fusión”): a partir de 178°C se observó una coloración marrón oscura, ningún otro cambio hasta 340°C. Mediante la espectroscopia IR se pudo demostrar que las
15 trazas del compuesto inicial de triácida son los responsables de la coloración. El hecho de no producirse ningún otro cambio hasta 380°C demuestra la alta estabilidad térmica del derivado de heptacina fosfórico obtenido.

Ejemplo 5

20 (No inventivo)

Fabricación de la sustancia intermedia $C_6N_7(N=PCl_3)_3$

Se suspende melem lavado con agua destilada caliente y secado al vacío (1,00 g, 4,58 mmol) bajo gas protector con
25 PCl_5 en $POCl_3$. Esta suspensión de color marrón amarillento es calentada hasta el reflujo, removiéndola, formándose una sustancia sólida voluminosa blanca. Mediante la eliminación por centrifugado y el repetido lavado con pentano seco, se retira al producto el PCl_5 y $POCl_3$ sobrenadante. El análisis elemental y los espectros de masas demuestran la formación de $C_6N_7(N=PCl_3)_3$.

30

Referencias citadas en la descripción

*Esta lista de referencias citadas por el solicitante se ha elaborado únicamente como ayuda para el lector. No forma parte del documento de Patente Europea. Aunque se ha prestado mucha atención en la compilación de las mismas no
35 se puede evitar incurrir en errores u omisiones, declinando la OEP toda responsabilidad a este respecto.*

Documentos de patente citados en la descripción

- WO 9824838 A [0002]
- EP 0994156 A [0003]
- WO 0066661 A [0002]
- US 4879327 A [0003]

45

50

55

60

65

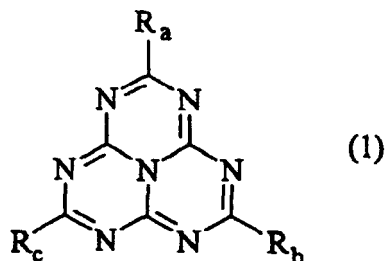
REIVINDICACIONES

1. Derivados de heptacina fosfóricos asimétricos y simétricos, representados por la fórmula (1):

5

10

15



20

25

30

donde R_a , R_b y R_c independientemente uno del otro representan un grupo de ácida $-N_3$ o un grupo $-N=PR_1R_2R_3$, con la condición de que por lo menos un residuo de R_a , R_b y R_c sea un grupo $-N=PR_1R_2R_3$, donde R_1 , R_2 y R_3 independientemente uno del otro representan un residuo seleccionado del grupo α que consiste en un residuo alquílico (C_1-C_{12}) de cadena lineal o de cadena ramificada, un residuo cicloalquílico (C_3-C_7), un residuo alquénflico (C_1-C_{12}) de cadena lineal o de cadena ramificada, un residuo alquiloxi (C_1-C_{12}) de cadena lineal o de cadena ramificada, furilo, furanilo, benzofuranilo, tienilo, tiazolilo, benzotiazolilo, tiadiazolilo, imidazolilo, pirazolilo, triazolilo, tetrazolilo, piracínilo, benzotienilo, morfolinilo, tiomorfolinilo, piperidinilo, piperacínilo, pirrolidinilo, pirimidinilo, imidazolinilo, pirazolidinilo, fenilo, fenoxi, bencilo, benciloxi, naftilo, naftoxi, di(C_1-C_6)alquilamino, tri(C_1-C_6)alquilsililo o piridilo, pudiendo ser sustituidos respectivamente por de uno a cinco sustituyentes seleccionados independientemente uno del otro del grupo β que consiste en un residuo alquílico (C_1-C_6) de cadena lineal o de cadena ramificada, un residuo cicloalquílico (C_3-C_7), un residuo alquénflico (C_1-C_6) de cadena lineal o de cadena ramificada, un residuo alquiloxi (C_1-C_6) de cadena lineal o de cadena ramificada, halógeno, hidroxilo, amino, di(C_1-C_6)alquilamino, nitro, ciano, bencilo, 4-metoxibencilo, 4-nitrobencilo, fenilo y 4-metoxifenilo,

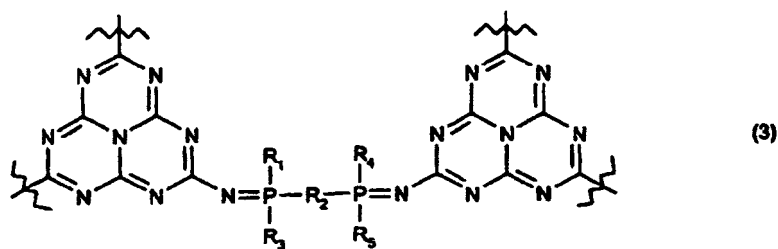
y los oligómeros y polímeros derivados de los mismos,

35

estando presentes en los últimos unas unidades estructurales que llevan dos o más grupos de formación de puentes fosfínicos o puentes fosfacénicos, de modo que se unan dos o más unidades de heptacina, tal y como se muestra en la siguiente fórmula (3):

40

45

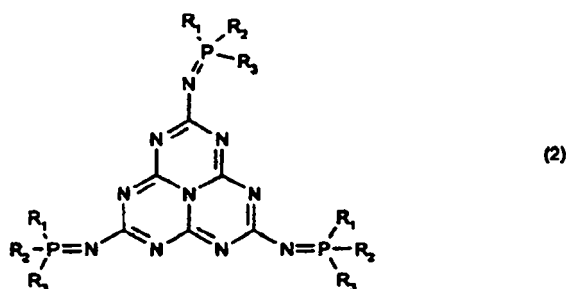


50

2. Derivado de heptacina fosfórico según la reivindicación 1, representado por la fórmula (2):

55

60



65

donde R_1 , R_2 y R_3 independientemente uno del otro representan un residuo seleccionado del grupo α , que consiste en un residuo alquílico (C_1-C_{12}) de cadena lineal o de cadena ramificada, un residuo cicloalquílico (C_3-C_7), un residuo alquénflico (C_1-C_{12}) de cadena lineal o de cadena ramificada, un residuo alquiloxi (C_1-C_{12}) de cadena lineal o de

ES 2 377 828 T3

cadena ramificada, furilo, furanilo, benzofuranilo, tienilo, tiazolilo, benzotiazolilo, tiadiazolilo, imidazolilo, pirazolilo, triazolilo, tetrazolilo, piracinilo, benzotienilo, morfolinilo, tiomorfolinilo, piperidinilo, piperacinilo, pirrolidinilo, pirimidinilo, imidazolinilo, pirazolidinilo, fenilo, fenoxi, bencilo, benciloxi, naftilo, naftoxi, di(C₁-C₆)alquilamino, tri (C₁-C₆)alquilsililo o piridilo, pudiendo ser sustituidos respectivamente por de uno a cinco sustituyentes seleccionados independientemente uno del otro del grupo β que consiste en un residuo alquílico (C₁-C₆) de cadena lineal o de cadena ramificada, un residuo cicloalquílico (C₃-C₇), un residuo alquenílico (C₁-C₆) de cadena lineal o de cadena ramificada, un residuo alquiloxi (C₁-C₆) de cadena lineal o de cadena ramificada, halógeno, hidroxilo, amino; di(C₁-C₆)alquilamino, nitro, ciano, bencilo, 4-metoxibencilo, 4-nitrobencilo, fenilo y 4-metoxifenilo, y los oligómeros y polímeros derivados de los mismos.

10 3. Derivado de heptacina fosfórico según las reivindicaciones 1 o 2, donde R₁, R₂ y R₃ representan, respectivamente, un resto alquílico (C₁-C₁₂) de cadena lineal o de cadena ramificada.

15 4. Derivado de heptacina fosfórico según las reivindicaciones 1 o 2, donde R₁, R₂ y R₃ representan, respectivamente, metilo o n-butilo.

5. Derivado de heptacina fosfórico según las reivindicaciones 1 o 2, donde R₁, R₂ y R₃ representan, respectivamente, fenilo o, respectivamente, m-cresilo.

20 6. Procedimiento para la fabricación de un derivado de heptacina fosfórico según la fórmula (1) según una de las reivindicaciones anteriores 1 a 5, comprendiendo el paso de hacer reaccionar triácido-tri-s-triacina (C₆N₁₆) con por lo menos un equivalente de una fosfina PR₁R₂R₃ en una reacción de Staudinger, siendo R₁, R₂ y R₃ tal y como se han definido arriba.

25 7. Procedimiento para la fabricación de un derivado de heptacina fosfórico según la fórmula (2) según una de las reivindicaciones anteriores 2 a 5, comprendiendo el paso de hacer reaccionar triácido-tri-s-triacina (C₆N₁₆) con por lo menos tres equivalentes de una fosfina PR₁R₂R₃ en una reacción de Staudinger, siendo R₁, R₂ y R₃ tal y como se han definido arriba.

30 8. Procedimiento para la fabricación de un derivado de heptacina fosfórico según las fórmulas (1) o (2) según una de las reivindicaciones anteriores 1 a 5, comprendiendo el paso de hacer reaccionar melem con pentacloruro de fósforo en oxitricloruro de fósforo bajo la obtención de C₆N₇(N=P₂Cl₃)₃ como sustancia intermedia, y después hacer reaccionar dicha sustancia intermedia con unos compuestos del tipo X-OH, representando entonces X un residuo alquílico, arílico o heterocíclico definido arriba, bajo la sustitución nucleófila de uno o varios átomos de cloruro, o la reacción con unos compuestos organometálicos correspondientes.

35 9. Uso de un derivado de heptacina fosfórico según las fórmulas (1) o (2) según una de las reivindicaciones anteriores 1 a 5 como agente ignífugo, en particular para plásticos, textiles, productos de madera, papel, cartones, yesos, materiales aislantes y materiales compuestos para la construcción, o para la fabricación de espumas de polímeros.

40

45

50

55

60

65