

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 401 894**

51 Int. Cl.:

**C08K 5/5317** (2006.01)

**C08K 5/3492** (2006.01)

**C08K 5/5353** (2006.01)

**C08G 79/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.07.2008 E 11151581 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2012 EP 2371890**

54 Título: **Compuestos de triazina que contienen fósforo como agentes ignífugos**

30 Prioridad:

**01.08.2007 DE 102007036465**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**25.04.2013**

73 Titular/es:

**CATENA ADDITIVES GMBH & CO. KG (100.0%)  
Neue Bergstrasse 13  
64665 Alsbach-Hähnlein, DE**

72 Inventor/es:

**WEHNER, WOLFGANG y  
DAVE, TRUPTI**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 401 894 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.

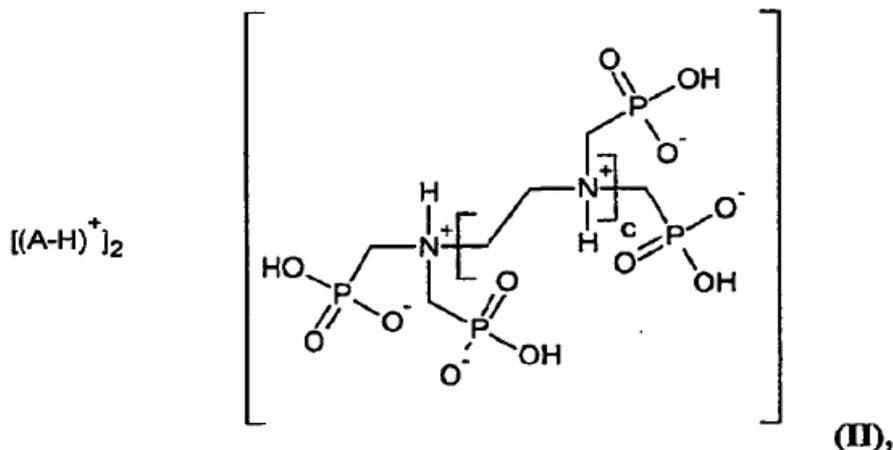
Los agentes ignífugos que contienen nitrógeno, en especial los basados en melamina, son conocidos desde hace largo tiempo y en parte pueden obtenerse también comercialmente. Algunos de estos compuestos de melamina contienen además fósforo.

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.

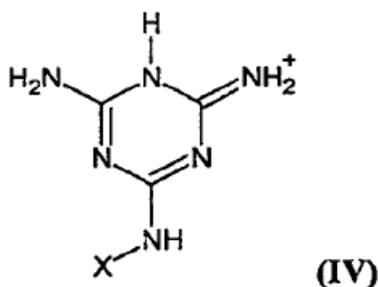
15 A pesar de los numerosos agentes ignífugos conocidos en el estado de la técnica existe además una necesidad de agentes ignífugos con propiedades optimizadas y mejor compatibilidad con el medio ambiente.

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

El objetivo se consigue mediante un polímero que puede obtenerse a partir de la policondensación con escisión de agua de un compuesto monomérico de fórmula (II)



20 en la que  
**(A-H)<sup>+</sup>** es un resto de fórmula (IV)



25 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;  
**c** es 0, 1, 2 ó 3;  
o su sal.

En los compuestos de fórmula (II) aparece un resto  $[(A-H)^+]$  que corresponde a la fórmula (IV) y es de naturaleza iónica. La forma fundamental desprotonada corresponde para  $X = M$  a melamina. Los restos se introducen correspondientemente a sus formas fundamentales 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.

5 Los compuestos de fórmula (II) se derivan además de ácidos aminometanofosfónicos y pueden contener unidades de etilenamónio ( $c$  es distinto de cero). Tales compuestos pueden prepararse de manera sencilla a partir de etilendiamina, formaldehído y ácido fosforoso o fosfitos. Una preparación de este tipo está descrita por ejemplo en J. Org. Chem. (1966), 1603-1607.

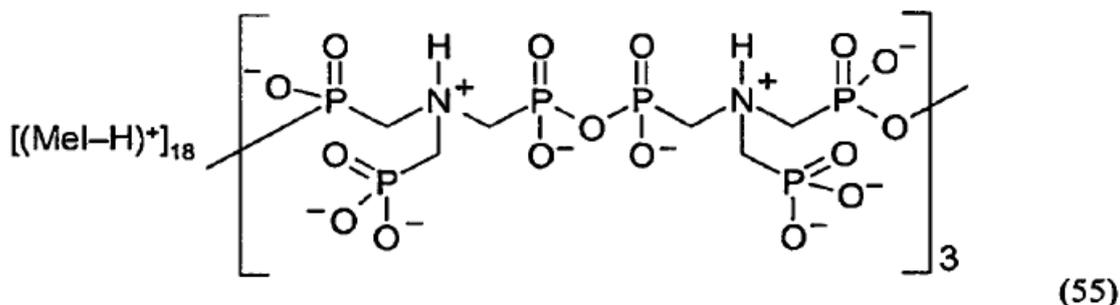
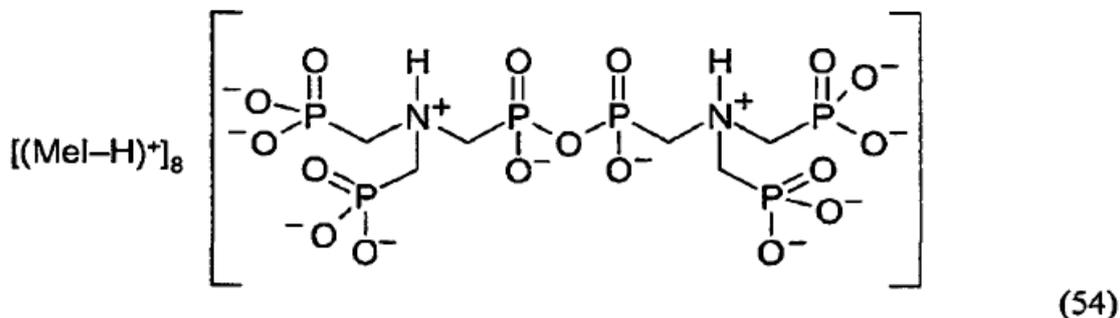
10 Preferiblemente  $c$  en las fórmulas anteriores es 0 ó 1.

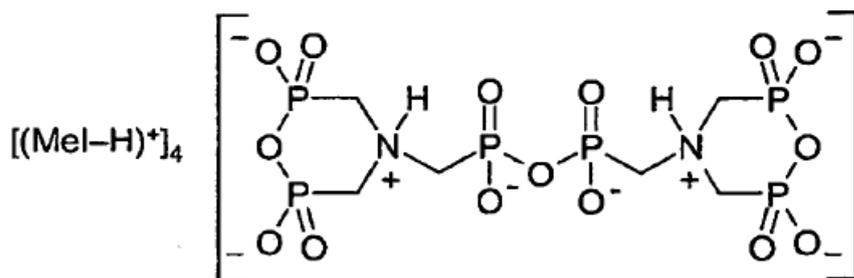
En el caso de los compuestos de fórmula (II) se trata de polímeros que pueden obtenerse mediante deshidratación térmica sencilla a partir de monómeros en sí conocidos o se trata de sus sales, en las que los grupos OH restantes forman sales con cationes bajo desprotonación. Preferiblemente en el caso de los cationes se trata de aquéllas de fórmula  $(A-H)^+$ , en particular de melaminio.

15 En el caso de las fórmulas químicas representadas anteriormente se trata de fórmulas límite que representan los restos en estado iónico. Esto no debe corresponder sin embargo a la distribución de carga real. Además pueden aparecer también formas tautoméricas de las estructuras representadas anteriormente y se abarcan en el contexto de la presente invención.

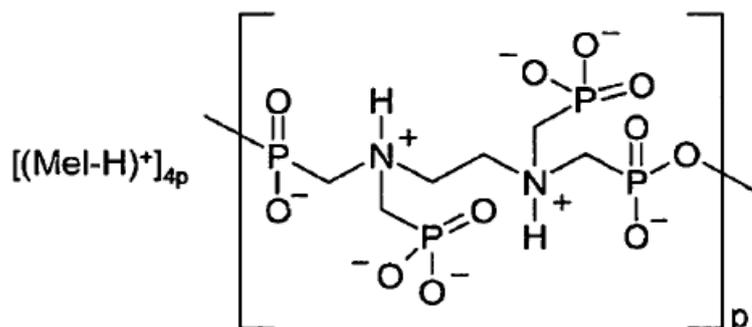
20 Compuestos de fórmula (II) son por ejemplo los siguientes derivados. A este respecto se prefiere que los polímeros se formen por 2, 3, 4, 5 ó 6 monómeros. En el caso de los compuestos (54) a (57) se trata de sales en las que los grupos OH forman un puente -O- sólo parcialmente con escisión de agua y el resto de grupos OH forman con melamina las sales de melaminio correspondientes.

Derivados de ácido piro-aminometanofosfónico:

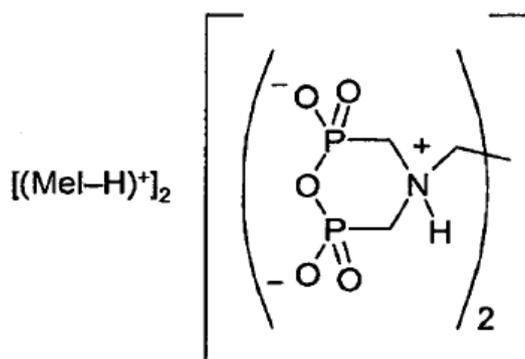




(56)



(57)



(58)

Otros polímeros a partir de compuestos de fórmula (II) y reacciones para preparar tales polímeros están representados en la figura 2 y la figura 3.

5 Se prefieren: 54, 55 y 56.

Los compuestos 54 a 58 (categoría c) contienen aniones piro-aminometanofosfonato con estructuras terciarias de amonio-fosfonato-betaína.

La síntesis de los compuestos de la categoría c) puede realizarse acorde con la figura 1.

10 Se realiza una conversión parcial en aminometanofosfonato de melamina (**Va**), que se filtra, se lava y se seca (véase el ejemplo 1).

La síntesis de los compuestos según la categoría c) se realiza además acorde con la figura 2, aminometanofosfonatos parciales (**Va**), véase el ejemplo 1, se convierten mediante calentamiento de varias horas a 220 °C en piro-aminometanofosfonatos monoméricos (**Xa**), a partir de los que, a continuación mediante templado a 250 - 260 °C se generan piro-aminometanofosfonatos poliméricos (X1a) (véase el ejemplo 2).

15

Los agentes ignífugos acorde con la invención son los más adecuados para conferir propiedades ignífugas a polímeros sintéticos, en particular termoplásticos.

5 Un objeto de la presente invención es el uso de un compuesto acorde con la invención como agente ignífugo en un polímero, preferiblemente un termoplástico, en particular una poliamida, un poliuretano, un poliestireno, una poliolefina o un poliéster o un duroplástico, en particular resina epoxídica.

De manera correspondiente, un objeto adicional de la presente invención es un polímero que contiene un compuesto acorde con la invención. Naturalmente pueden utilizarse también varios compuestos acorde con la invención.

Además, el polímero puede contener otros compuestos distintos de los compuestos acorde con la invención. A este respecto son por ejemplo melamina, fosfato de melaminio o cianurato de melamina.

10 Una forma de realización preferida de la presente invención se refiere por lo tanto 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:

15 1. Polímeros de mono- y diolefinas, por ejemplo polipropileno, poliisobutileno, polibuteno-1, poli-4-metilpenteno-1, polivinilciclohexano, poliisopreno o polibutadieno y polímeros de cicloolefinas, por ejemplo de ciclopenteno o norborneno y polietileno (también reticulado), 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( $\alpha$ -metilestireno).

3. Copolímeros así como copolímeros de injerto de polibutadieno-estireno o polibutadieno y (met)acrilonitrilo como por ejemplo ABS y MBS.

25 4. Polímeros que contienen halógenos, por ejemplo 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).

30 6. Polímeros de alcoholes y aminas insaturados o sus derivados acilados o acetales, como por ejemplo 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.

35 10. Poliamidas y copoliamidas derivadas de diaminas y ácidos dicarboxílicos y/o de ácidos aminocarboxílicos o de las lactamas correspondientes, como por ejemplo 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  $\epsilon$ -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.

45 12. Poliésteres derivados de ácidos dicarboxílicos y dialcoholes y/o ácidos hidroxicarboxílicos y/o las correspondientes lactonas, como por ejemplo poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de propileno), poli(tereftalato de butileno), poli(tereftalato de 1,4-dimetilciclohexano), poli(naftalato de alquilen) (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, por ejemplo PP/EPDM, PA/EPDM o ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PBC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/AS, 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).

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

15 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.

20 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-trifosfacenos, 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:

30 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 intercambiadores de aniones minerales como hidrotalcitas u otros hidroxocarbonatos de magnesio-aluminio o hidroxocarbonatos de calcio-aluminio.

35 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 alantoínas, glicolurilos y tris-hidroxietilésteres del ácido isocianúrico.

40 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.

Además a las formulaciones se les pueden añadir otros componentes, por ejemplo 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 - Precursor

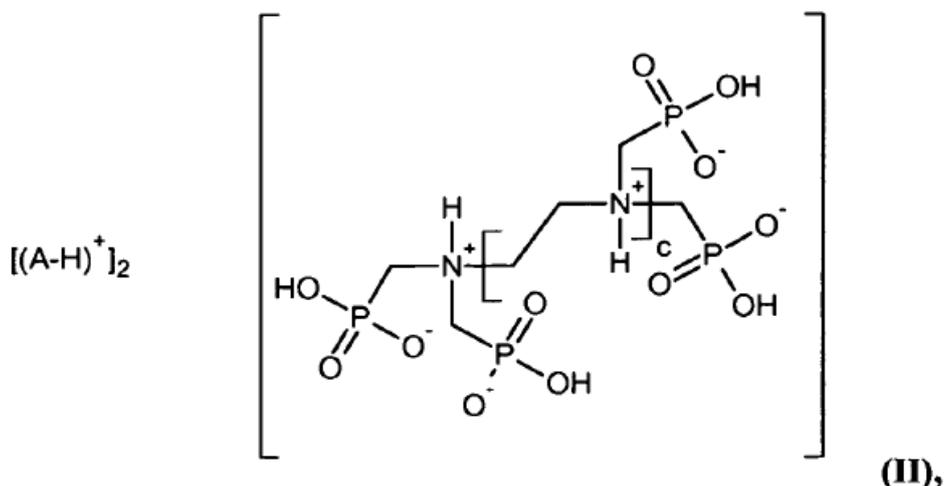
5 Preparación de bis-melaminio-trihidrógeno-aminotrimetanofosfonato-betaína (**Va**): a una disolución acuosa, que contiene 89,7 g (0,3 mol) de ácido aminotrimetanofosfónico (**Ila**) (Dequest 2000, disolución al 50% de la empresa SOLUTIA), se añaden en porciones 75,7 g (0,6 mol) de melamina (**Illa**) con agitación y calentamiento. Después de pocos minutos se forma un residuo blanco voluminoso, que se se separa por filtración con succión y se seca hasta peso constante. Rendimiento: 155 g (aproximadamente el 94% del teórico); P.f.: > 300 °C

### Ejemplo 2 - Conforme a la invención

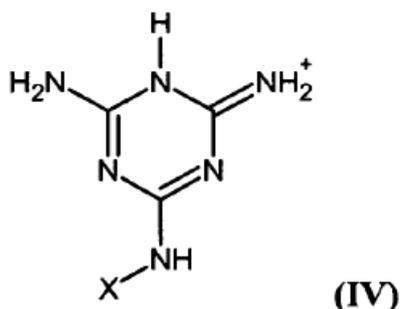
10 Mediante calentamiento de (**Va**) hasta 200 - 220 °C puede accederse a la piro-aminometanofosfonato-betaína (**Xa**), a partir de la que mediante templado de varias horas a 230 - 250 °C se genera piro-aminometanofosfonato-betaína polimérica (**Xla**).

REIVINDICACIONES

1. Polímero que puede obtenerse a partir de la policondensación con escisión de agua de un compuesto monomérico de fórmula (II)



5 en la que  
**(A-H)<sup>+</sup>** es un resto de fórmula (IV)



10 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;  
**c** es 0, 1, 2 ó 3  
 o su sal.

2. Compuesto según la reivindicación 1, **caracterizado porque** **c** es 0 ó 1.

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

4. Uso de un compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 3 como agente ignífugo en un polímero.

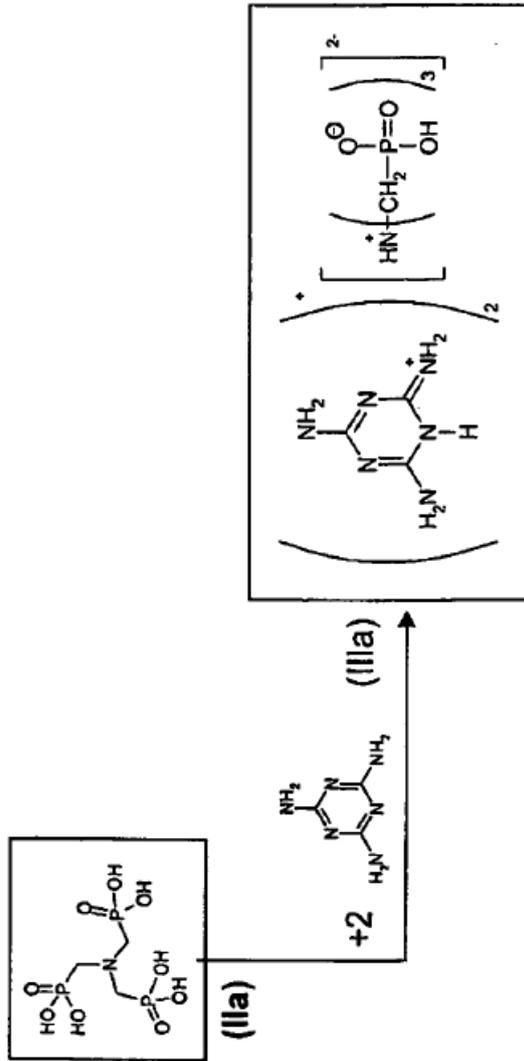
5. Uso según la reivindicación 4, caracterizado porque el polímero es un termoplástico o un duroplástico.

15 6. Uso según la reivindicación 5, caracterizado porque el termoplástico es una poliamida, un poliuretano, un poliestireno, una poliolefina o un poliéster y el duroplástico es una resina epoxídica.

7. Polímero que contiene un compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 3.

8. Polímero según la reivindicación 7 que contiene además al menos uno de los compuestos seleccionados del grupo constituido por melamina, fosfato de melaminio y cianurato de melamina.

20



Aminotrimetanofosfonato-betaína (Va)

Fig. 1

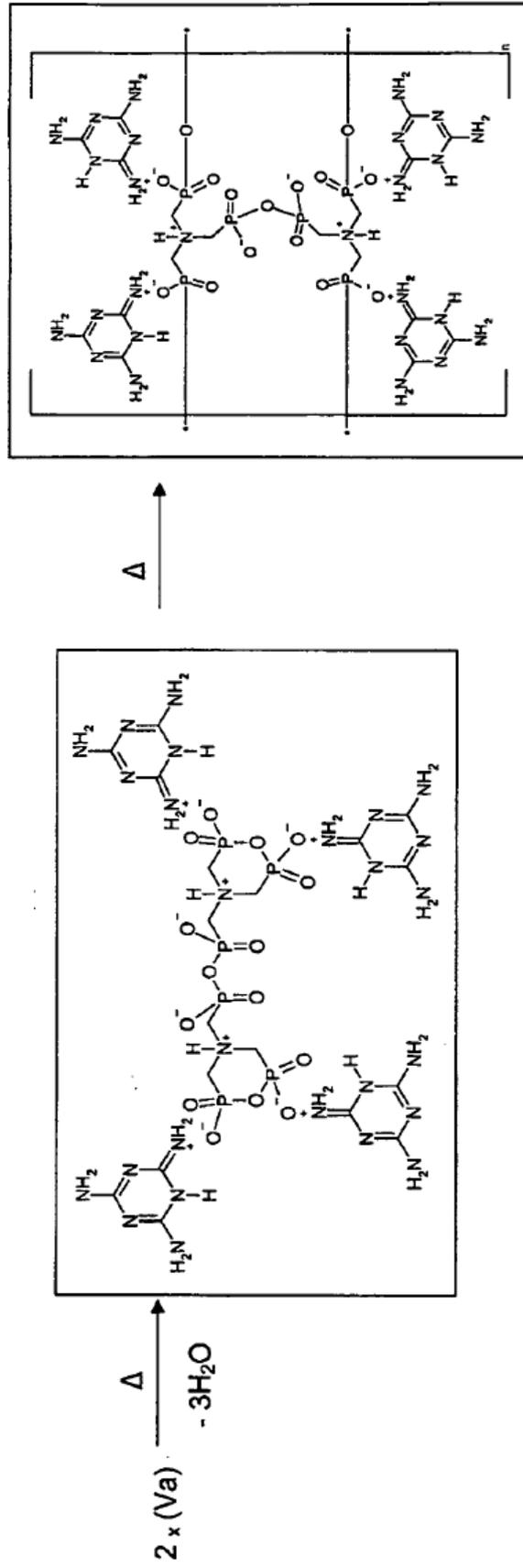


Fig. 2

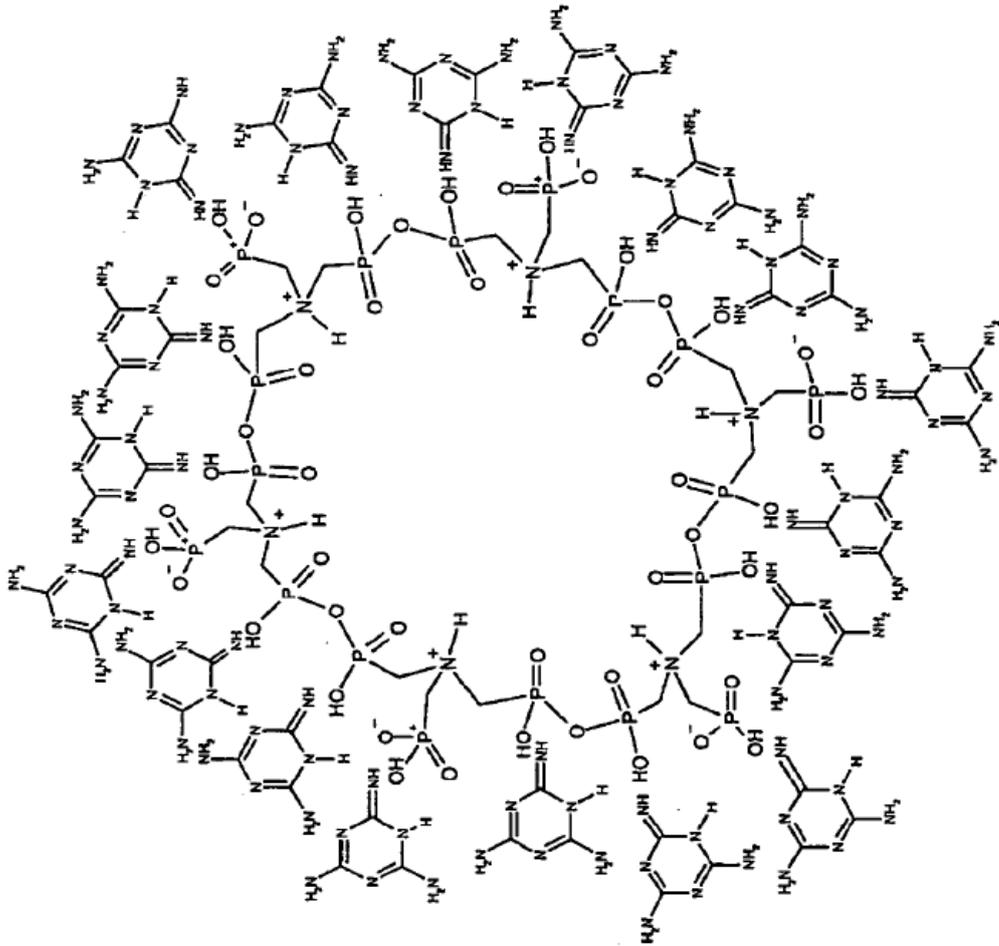


Fig. 3