

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 527 602**

51 Int. Cl.:

C07F 9/6571 (2006.01)

C09K 21/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.08.2011 E 11176861 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.10.2014 EP 2557085**

54 Título: **Fosfonamidatos nuevos - síntesis y aplicaciones de retardantes de llama**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.01.2015

73 Titular/es:

**EMPA EIDGENÖSSISCHE MATERIALPRÜFUNGS-
UND FORSCHUNGSANSTALT (50.0%)
Überlandstrasse 129
8600 Dübendorf, CH y
FRITZ NAUER AG (50.0%)**

72 Inventor/es:

**MISPREUVE, HENRI;
NÄSCHER, REINOLD;
GAAN, SABYASACHI;
NEISIUS, MATTHIAS;
MERCOLI, PRIMO y
LIANG, SHUYU**

74 Agente/Representante:

MARTÍN SANTOS, Victoria Sofia

ES 2 527 602 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

Fosfonamidatos nuevos - síntesis y aplicaciones de retardantes de llama.

5 **Campo técnico de la invención**

La presente invención se refiere a compuestos de fosfonamidato nuevos y su uso como sustancias retardantes de llama.

10 **Antecedentes de la invención**

Los polímeros actuales basados en diversos monómeros orgánicos están presentes casi en todo lo que nos rodea. Se usan igualmente para propósitos de exterior como de interior. Por esa razón es muy importante hacer la mayoría de estos polímeros retardantes de llama para minimizar el riesgo de incendios. En el pasado, los retardantes de llama más comunes fueron los compuestos orgánicos halogenados que mostraban una eficiencia muy alta en el retraso de la llama de los polímeros. Estos compuestos halogenados actúan mediante un mecanismo en fase gaseosa, lo que significa que, en caso de incendio, se descomponen y liberan fácilmente radicales halógeno. Estos radicales halógeno actúan como un eliminador para atrapar los radicales H^* y OH^* reactivos de manera que no haya ningún flujo de calor para mantener la llama. En la actualidad algunos de estos retardantes de llama basados en halógeno han sido prohibidos porque no son muy benignos para el medio ambiente. Por lo tanto, más que nunca existe la necesidad de retardantes de llama nuevos que sean capaces de reemplazar y actuar como los halogenados.¹ DOPO (10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-fosfafenantreno)² y algunos derivados del mismo han atraído mucha atención en la última década debido a sus propiedades retardantes de llama.³ Principalmente se acepta y se investiga en detalle que estos compuestos actúan predominantemente mediante un mecanismo en fase gaseosa.⁴

Esquema 1: DOPO y sus derivados



DOPO

Derivado de DOPO

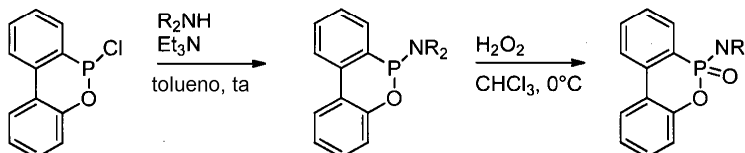
(10 óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-fosfafenantreno)

Durante la combustión se descomponen y liberan fragmentos que contienen fósforo de bajo peso molecular que son capaces de eliminar radicales H^* y OH^* .^{4a,5.}

30 En la bibliografía existen muchos informes relacionados con la síntesis y la aplicación de retardantes de llama de derivados de alquil DOPO.^{3,6}

Aparte de esto, se pueden encontrar también varios informes relacionados con la síntesis y aplicación como retardante de llama de los derivados de alcoxi DOPO. A diferencia de los derivados que se han mencionado anteriormente, se pueden encontrar algunas publicaciones relacionadas con los derivados de amino DOPO.^{7,8} Hasta donde sabemos, existen únicamente algunos informes que describen la síntesis y caracterización de derivados amino-DOPO.^{7h-k} De nuevo, la síntesis se produce a través de una secuencia de reacción en dos etapas como se ha mencionado antes.⁸

Esquema 2: Preparación de derivados de amino-DOPO a través de una secuencia de reacción en dos etapas⁸

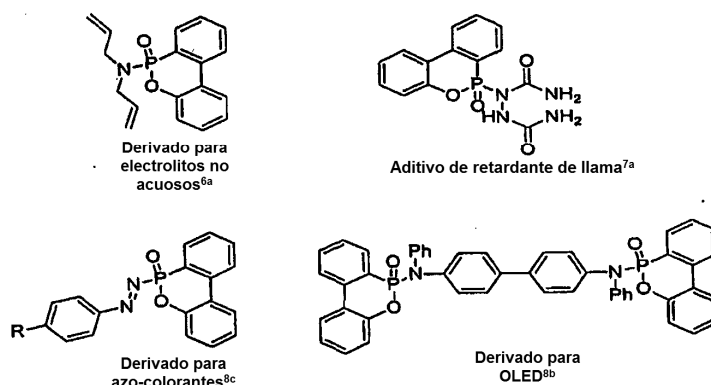


40 Además, también se pueden encontrar algunos derivados amino-tio-DOPO en la bibliografía.⁹ Aunque los derivados fosfinato de DOPO se conocen comúnmente como retardantes de llama para diversos sistemas poliméricos, los derivados amino de DOPO no se han estudiado bien como retardantes de llama. Se sabe que los compuestos organofósforo que contienen un enlace P-N, es decir fosforamidatos, muestran propiedades retardantes de llama superiores, por ejemplo sobre celulosa.¹⁰ Por lo tanto, sería interesante desarrollar derivados amino de DOPO y evaluarlos, para comprobar su eficacia FR. Hay pocos documentos de patente que mencionen la aplicación retardante de llama de los derivados amino-DOPO sobre diversas composiciones de resina polimérica.⁷ Pero los derivados indicados en estos documentos de patente no se han caracterizado mediante procedimientos analíticos apropiados.

También se han mencionado algunos derivados alquilamino-DOPO en el documento EP 1889878 A1 como posibles estructuras retardantes de llama. Sin embargo, en dicho documento de patente no hay ningún informe sobre dichas estructuras que haya sido preparado ni hay ningún procedimiento de su preparación elaborada.¹¹ Además, hay derivados amino de DOPO que se han indicado como componente en diodos emisores de luz orgánicos (OLED), baterías y azo-colorantes.⁸

Saito, Toranosuke y col. desvelan "Organic phosphorus compounds, fireproofing agents therefrom, and flame-retardant polymer compositions therewith" [Chemical abstracts service, Columbus, Ohio, Estados Unidos; STN Acceso a la base de datos N° 2007: 401571].

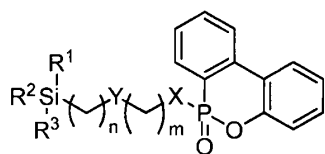
Esquema 3: Derivados de amino-DOPO que se han descrito previamente en la Bibliografía



Resumen de la invención

De acuerdo con un aspecto de la invención, se proporciona un compuesto de fosfonamidato de acuerdo con la reivindicación 1. Estos compuestos de fosfonamidato se contemplan particularmente por sus propiedades retardantes de llama junto con una estabilidad térmica aprobada y la procesabilidad concomitante a temperaturas elevadas, tal como en un proceso termoplástico. Los compuestos fosfonamidato preferidos se seleccionan entre el grupo que consiste en:

- PB-DOPO;
- un compuesto de acuerdo con la Fórmula (1)

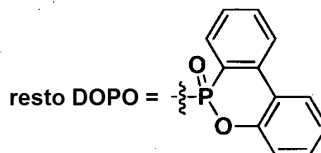


(I)

R¹ = H, alquilo (C1-8), alcoxi (C1-8), amina (C1-8), OH, SR (R = H, alquilo), O-metal
 R² = H, alquilo (C1-8), alcoxi (C1-8), amina (C1-8), OH, SR (R = H, alquilo), O-metal
 R³ = H, alquilo (C1-8), alcoxi (C1-8), amina (C1-8), OH, SR (R = H, alquilo), O-metal

Y = NH, resto N-DOPO, O, S
 X = NH, NR (R = alquilo)

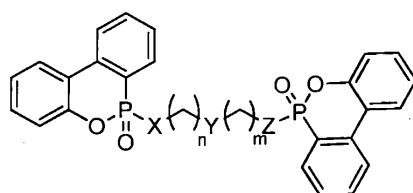
n = 1-8
 m = 1-8



particularmente:

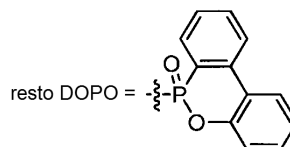
- TESPA-DOPO, o
- TMSPA-DOPO;

- un compuesto de acuerdo con la Fórmula (II)



(II)

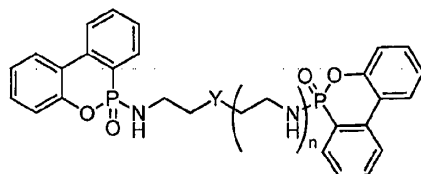
X = O, NR (R = H, alquilo), S
 Y = Resto N-DOPO, CH₂
 Z = O, NR (R = H, alquilo), S
 m = 0-8
 n = 0-8



particularmente:

- 5
- EAB-DOPO,
 - DEA-DDOPO, o
 - DEA-TDOPO;

un compuesto de acuerdo con la fórmula (III)



Y = NR [R = H, alquilo, resto DOPO, SiR₃ (R = alquilo, alcoxi)]
 n = 0-100

COR (R = O-alquilo, NH₂, NH-alquilo, N-(alquilo)₂)

(III)

10 y mezclas de los mismos, particularmente:

- 15
- EDAB-DOPO, o
 - TDETA-DOPO.

Los acrónimos que se han mencionado anteriormente tendrán el significado que se define sin ambigüedades en los Ejemplos que se proporcionan adicionalmente a continuación.

20 Los compuestos de Fórmula (I) representan una gran diversidad de derivados silano o siloxano funcionalizados.

Los compuestos de Fórmula (II) representan una gran diversidad de "derivados multi-DOPO", es decir de compuestos que contienen al menos dos entidades DOPO.

25 Los compuestos de Fórmula (III) representan una diversidad adicional de "derivados multi-DOPO" que se basan en una estructura de polietilenoamina a la que se unen al menos dos entidades DOPO. La estructura puede comprender hasta 100 unidades amina. Los compuestos de Fórmula III pueden obtenerse haciendo reaccionar una plantilla de polietilenoamina con un exceso de DOPO, que dan como resultado una mezcla de derivados poli-DOPO amino. Tal mezcla puede considerarse generalmente como una mezcla oligomérica que puede no estar sometida al reglamento REACH.

30

De acuerdo con otro aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento de mejora de la resistencia a la llama de un material polimérico, que comprende la etapa de añadir una primera cantidad de un fosfonamidato de acuerdo con la presente invención, o de una mezcla del mismo, como una sustancia retardante de llama a una segunda cantidad del material polimérico. De acuerdo con un aspecto adicional de la invención, se proporciona un material polimérico con una mejor resistencia a la llama, que comprende una espuma de poliuretano flexible que contiene una cantidad de aproximadamente el 1% a aproximadamente el 30%, preferiblemente de aproximadamente el 3% a aproximadamente el 25%, particularmente aproximadamente el 5%, en peso de un aditivo retardante de llama por 100 partes de polioli seleccionado entre el grupo que consiste en

35

40

- PA-DOPO,
- PB-DOPO

- EDAB-DOPO,
- DEA-DDOPO.

De acuerdo con más aspectos adicionales de la invención, se proporciona el uso de un compuesto de fosfonamidato para proporcionar resistencia a la llama.

Se definen realizaciones ventajosas en las reivindicaciones dependientes.

Breves descripción de los dibujos

- Las que se han mencionado anteriormente y otras características y objetos de esta invención y la manera de conseguirlos será más evidente y esta propia invención se entenderá mejor por referencia a la siguiente descripción de diversas realizaciones de esta invención tomadas junto con los dibujos adjuntos, en los que se muestran:
- Figuras 1 a 10 cromatogramas iónicos totales para una selección de derivados amino-DOPO que muestran, en función del tiempo en minutos: cromatograma iónico total (trazo superior), señal iónica del radical PO en $m/z = 47$ (trazo central) y señal iónica del radical PO_2 en $m/z = 63$ (trazo inferior); y
- figura 11 datos termogravimétricos para una selección de derivados amino-DOPO que muestra el porcentaje de residuo en función de la temperatura en °C.

Descripción detallada de la invención

Materiales

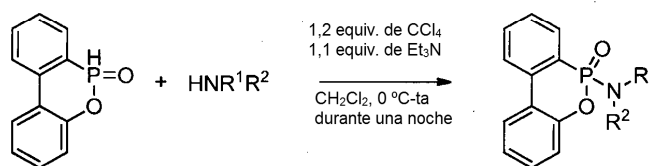
Todos los reactivos y disolventes eran de calidad reactivo o se purificaron mediante procedimiento convencionales antes del uso. Se adquirió 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno (DOPO) en Conier Chem&Pharma Co., Ltd y se usó como se recibió. Las aminas usadas se adquirieron en Aldrich y se usaron como se recibieron. Se usaron CCl_4 y ácido tricloroisocianúrico (TCCA) de Aldrich como agentes clorantes como se recibieron.

Síntesis

Los amino-DOPO (fosfonamidatos) se sintetizaron mediante dos procedimientos sintéticos como se describe a continuación en el presente documento.

Procedimiento General A para la preparación de derivados amino-DOPO (fosfonamidatos)

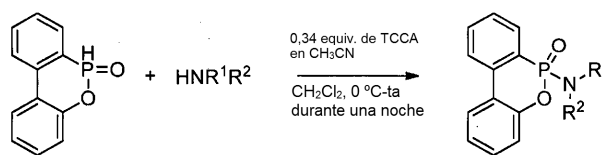
Esquema 4: Esquema de reacción general para la preparación de derivados amino-DOPO través de una reacción de Atherton-Todd



Se disuelven 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno (DOPO) (108 g, 500 mmol), trietil amina (79 ml, 566 mmol) y la amina apropiada (240-750 mmol) en 400 ml de un disolvente apropiado, por ejemplo diclorometano, cloroformo, dicloroetano, acetonitrilo, THF, 1,4-dioxano o tolueno, se agitan y se enfrían a 0 °C. Después de que la solución se haya enfriado, se añade gota a gota tetracloro metano (59 ml, 600 mmol) a tal velocidad que la temperatura de reacción no exceda de 10 °C. Después de añadir todo el tetracloro metano, la solución se deja calentar hasta la temperatura ambiente y la agitación continúa hasta que todo el material de partida se ha consumido (observado con TLC). Después de la conversión completa, el clorhidrato de trietilamina se retira por filtración y se lava con exceso de diclorometano. La solución transparente resultante se lava con agua (100 ml), se seca sobre Na_2SO_4 y el disolvente se evapora al vacío. Si el producto resultante no muestra suficiente pureza analítica, se recristaliza en un disolvente apropiado.

Procedimiento General B para la preparación de derivados amino-DOPO (fosfonamidatos):

Esquema 5: Esquema de reacción general para la preparación de derivados amino-DOP usando TCCA como agente de cloración

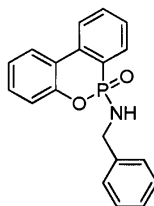


TCCA-ácido tricloroisocianúrico

5 Se disuelven 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno (DOPO) (108 g, 500 mmol), trietil amina (79 ml, 566 mmol) y la amina apropiada (240-750 mmol) en 400 ml de un disolvente apropiado, por ejemplo diclorometano, cloroformo, dicloroetano acetonitrilo, THF, 1,4-dioxano o tolueno, se agitan y se enfrían a 0 °C. Después de que la solución se haya enfriado, se añade gota a gota una solución de TCCA (38,7 g, 166,7 mmol) en 200 ml de acetonitrilo a tal velocidad que la temperatura de reacción no exceda de 10 °C. Después de que esta solución se haya añadido por completo, la solución se deja calentar hasta la temperatura ambiente y la agitación continúa hasta que todo el material de partida se ha consumido (TLC). Después de la conversión completa, la mezcla de reacción se filtra para retirar el clorhidrato de trietilamina y el ácido cianúrico. La solución transparente resultante se lava con agua (100 ml).
10 La fase acuosa se extrae dos veces con 100 ml de diclorometano. Las fases orgánicas combinadas se secan sobre Na₂SO₄ y el disolvente se evapora al vacío. Si el producto resultante no muestra suficiente pureza analítica, se recristaliza en un disolvente apropiado.

15 Datos Analíticos

Ejemplo 1



6-óxido de 6-(bencilamino)-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosfinina (BA-DOPO)

20

Síntesis realizada con una proporción de DOPO con respecto a amina: 1:1

Disolvente: CH₂Cl₂

Rendimiento: 142,8 g (445 mmol, 89%)

p.f. 155-157 °C

25 **¹H RMN** (CDCl₃) δ (ppm): 7,96 (dd, *J* = 5,7, 8,2 Hz, 1H), 7,92 (dd, *J* = 1,7, 7,9 Hz, 1 H), 7,89 (ddd, *J* = 1,3, 7,6, 14,1 Hz, 1 H), 7,65 (tt, 1,2, 7,5 Hz, 1 H), 7,44 (ddt, *J* = 0,8, 3,0, 7,4 Hz, 1H), 7,34 (tt, *J* = 1,3, 7,8 Hz, 1H), 7,18-7,30 (m, 7H), 3,88-4,14 (m, 3H).

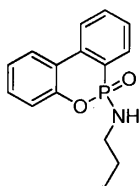
¹³C RMN (CDCl₃) δ (ppm): 149,8, 137,0, 135,4, 132,8130,2, 130,0, 128,2, 124,9, 124,8, 124,2, 123,6, 123,5, 122,0, 120,5, 115,8, 43,5.

30 **³¹P RMN** (CDCl₃) δ (ppm): 15,5.

IR (Película) ν (cm⁻¹) = 3156 (m), 2888 (w), 2605 (w), 2497 (w), 1640 (w), 1475 (m), 1460 (m), 1442 (m), 1428 (m), 1225 (s), 1199 (s), 1149 (m), 1119 (s), 925 (m), 900 (m), 780 (w), 755 (s), 734 (s).

MS (ESI) *m/z* (%) 321 (1), 216 (9), 199 (7), 168 (20), 139 (10), 106 (100), 91 (7).

35 Ejemplo 2



6-óxido de 6-(propilamino)-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosfinina (PA-DOPO)

Síntesis realizada con una proporción de DOPO con respecto a amina: 1:1

Disolvente: CH₂Cl₂

5 **Rendimiento:** 121,5 g, (445 mmol, 89%)

p.f. 127-128 °C

¹H RMN (CDCl₃) δ (ppm): 7,87-7,99 (m, 3H), 7,65 (tt, *J* = 1,3, 8,7, 1H), 7,47 (ddt, *J* = 1,0, 3,0, 7,5 Hz, 1H), 7,34 (m_c, 1H), 7,19-7,26 (m, 2H), 3,63 (m_c, 1H), 2,70-2,88 (m, 2H), 1,48 (m_c, 2H), 0,83 (t, *J* = 7,3 Hz, 3H).

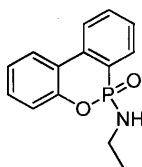
10 **¹³C RMN** (CDCl₃) δ (ppm): 149,8, 137,0, 132,6, 130,1, 130,0, 128,0, 125,3, 124,8, 124,1, 123,6, 123,5, 122,0, 120,5, 42,9, 24,7, 11,0.

³¹P RMN (CDCl₃) δ (ppm): 16,1.

IR (Película) ν (cm⁻¹) = 3250 (m), 2914 (w), 2857 (w), 1474 (m), 1428 (m), 1278 (w), 1228 (s), 1202 (m), 1153 (m), 1115 (s), 1031 (m), 927 (s), 893 (s), 745 (s), 715 (s). **MS** (ESI) *m/z* (%) 244 (15), 216 (21), 215 (83), 168 (100), 139 (38), 122 (17), 58 (18).

15

Ejemplo 3



6-óxido de 6-(etilamino)-6H-dibenzo[c,e][1,2] oxafosfinina (EA-DOPO)

20 **Síntesis realizada con una proporción de DOPO con respecto a amina: 1:1**

Disolvente: CH₂Cl₂

Rendimiento: 5,1 g (19,6 mmol, 85%)

p.f. 125 °C

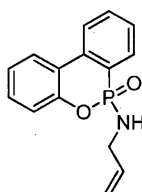
25 **¹H RMN** (CDCl₃) δ (ppm): 7,88-8,00 (m, 3H), 7,67 (tt, *J* = 1,3, 8,7, 1H), 7,49 (dt, *J* = 3,0, 7,5 Hz, 1H), 7,36 (m_c, 1H), 7,21-7,26 (m, 2H), 3,36 (s a, 1H), 2,81-2,96 (m, 2H), 1,12(t, *J* = 7,1 Hz, 3H). **¹³C RMN** (CDCl₃) δ (ppm): 149,8, 137,1, 132,6, 130,1, 130,0, 128,0, 125,3, 124,8, 124,1, 123,6, 123,5, 122,0, 120,5, 42,9, 24,7, 11,0.

³¹P RMN (CDCl₃) δ (ppm): 16,1.

IR (Película) ν (cm⁻¹) = 3170 (w), 2879 (w), 1474 (m), 1430 (m), 1276 (w), 1225 (s), 1198 (s), 1147 (m), 1116 (s), 972 (s), 899 (s), 778 (m), 751 (s), 715 (m).

30 **MS** (ESI) *m/z* (%) 244 (5), 216 (15), 215 (53), 168 (100), 139 (57), 122 (18), 44 (95).

Ejemplo 4



6-óxido de 6-(alilamino)-6H-dibenzo[c,e][1,2] oxafosfinina (AA-DOPO)

35

Síntesis realizada con una proporción de DOPO con respecto a amina: 1:1

Disolvente: CH₂Cl₂

Rendimiento: 119,2 g (440 mmol, 88%)

p.f. 95 °C

¹H RMN (CDCl₃) δ (ppm): 7,88-7,99 (m, 3H), 7,92 (dd, *J* = 1,7, 7,9 Hz, 1H), 7,66 (tt, *J* = 1,3, 8,7, 1H), 7,48 (ddt, *J* = 1,0, 3,0, 7,5 Hz, 1H), 7,35 (m_c, 1H), 7,20-7,26 (m, 2H), 5,75-5,86 (m, 1H), 5,19 (dc, *J* = 1,4, 17,1 Hz, 1H), 5,06 (dc, *J* = 1,4, 10,3 Hz, 1H), 3,39-3,60 (m, 3H).

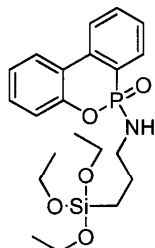
¹³C RMN (CDCl₃) δ (ppm): 149,8, 138,9, 137,0, 132,7, 130,1, 130,0, 128,4, 128,1, 127,2, 124,8, 124,2, 123,5, 123,3, 121,9, 44,9.

³¹P RMN (CDCl₃) δ (ppm): 15,9.

IR (Película) ν (cm⁻¹) = 3179 (w), 2855 (w), 1648 (w), 1592 (w), 1475 (m), 1428 (m), 1222 (s), 1198 (m), 1152 (m), 1142 (s), 1054 (w), 923 (m), 899 (w), 752 (s), 715 (s).

MS (ESI) *m/z* (%) 271 (14), 216 (55), 199 (18), 168 (54), 139 (27), 56 (100).

Ejemplo 5



6-óxido de 6-((3-(trietoxisilil)propil)amino)-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosfinina (TESPA-DOPO)

Se podría imaginar preparar derivados de DOPO-amino silano escogiendo diferentes tipos de silanos o siloxanos funcionales. Además, los derivados de DOPO amino silano o siloxano pueden hidrolizarse y polimerizarse adicionalmente para formar polímeros reticulados o lineales como se describe para los DOPO-fosfinatos en la bibliografía.¹²

Síntesis realizada con una proporción de DOPO con respecto a amina: 1:1

Disolvente: CH₂Cl₂

Rendimiento: 7,57 g (17,4 mmol, 75%)

p.f.: 85 °C

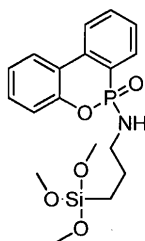
¹H RMN (CDCl₃) δ (ppm): 7,86-7,99 (m, 3H), 7,66 (tt, *J* = 1,2, 8,8, 1H), 7,48 (ddt, *J* = 0,8, 3,1, 7,5 Hz, 1H), 7,35 (m_c, 1H), 7,19-7,25 (m, 2H), 3,76 (c, *J* = 6,9 Hz, 6H), 3,41 (m_c, 1H), 2,87 (m_c, 2H), 1,59 (m_c, 2H), 1,17 (t, *J* = 6,9 Hz, 9H), 0,59 (m_c, 2H).

¹³C RMN (CDCl₃) δ (ppm): 150,1, 137,2, 132,8, 130,3, 130,2, 128,2, 125,5, 125,0, 124,3, 123,8, 123,7, 122,2, 120,7, 58,5, 43,6, 25,1, 18,4, 7,5.

³¹P RMN (CDCl₃) δ (ppm): 15,8.

IR (Película) ν (cm⁻¹) = 3148 (w), 2939 (w), 2895 (w), 2838 (w), 1597 (w), 1474 (m), 1430 (m), 1274 (w), 1225 (m), 1195 (s), 1149 (m), 1074 (s), 926 (m), 816 (m), 752 (s).

Ejemplo 6



6-óxido de 6-((3-(trimetoxisilil)propil)amino)-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosfinina (TMSPA-DOPO)

Síntesis realizada con una proporción de DOPO con respecto a amina: 1:1

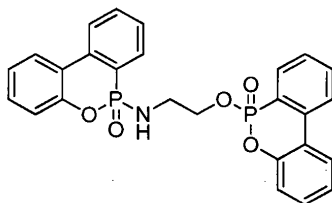
Disolvente: CH₂Cl₂

Rendimiento: 161 g (370 mmol, 74%)

p.f.: 85 °C

¹H RMN (CDCl₃) δ (ppm): 7,86-7,99 (m, 3H), 7,66 (tt, *J* = 1,2, 8,8, 1H), 7,48 (ddt, *J* = 0,8, 3,1, 7,5 Hz, 1H), 7,35 (m_c, 1H), 7,19-7,25 (m, 2H), 3,55 (m_c, 1H), 3,49 (s, 9H), 2,87 (m_c, 2H), 1,58 (m_c, 2H), 0,59 (m_c, 2H).

³¹P RMN (CDCl₃) δ (ppm): 15,8.

Ejemplo 7

6-óxico de 6-(2-(((6-óxico-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosfinin-6-il)amino)etoxi)-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosfinina (EAB-DOPO)

5 **Síntesis realizada con una proporción de DOPO con respecto a amina: 2:1**

Disolvente: CH₂Cl₂

Rendimiento: 98,2 g (203 mmol, 81%)

p.f. 121 °C

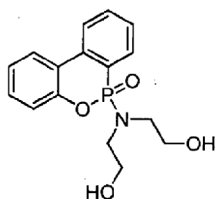
10 **¹H RMN** (CDCl₃) δ (ppm): 7,85-7,99 (m, 5H), 7,71-7,85 (m, 2H), 7,65 (m, 1H), 7,48-7,56 (m, 1H), 7,32-7,45 (m, 3H), 7,10-7,28 (m, 4H), 4,16 (m, 2H), 3,51 (m, 1H), 3,17 (m, 2H).

¹³C RMN (CDCl₃) δ (ppm): 149,8, 149,7, 137,2, 137,1, 133,9, 133,1, 130,8, 130,5, 130,5, 130,4, 130,1, 128,6, 128,4, 125,5, 125,5, 125,1, 124,5, 124,3, 123,8, 122,6, 122,1, 120,7, 120,3, 120,2, 66,9, 41,4

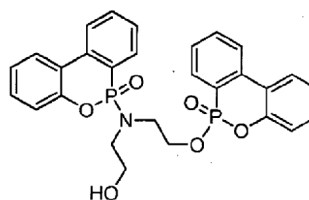
³¹P RMN (CDCl₃) δ (ppm): 15,5 (d, *J* = 3,5 Hz, 1 P), 11,4.

15 **IR** (Película) ν (cm⁻¹) = 3215 (w), 2879 (w), 1597 (w), 1476 (m), 1430 (m), 1267 (m), 1230 (m), 1204 (s), 1151 (m), 1118 (s), 1029 (m), 989 (m), 911 (s), 749 (s).

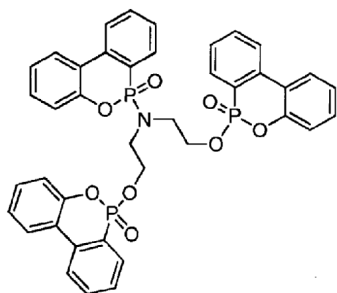
MS (ESI) *m/z* (%) 489 (100).

Ejemplos 8, 9, 10

6-óxico de 6-(bis(2-hidroxi)etil)amino-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosfinina (BHEA-DOPO)



6-óxico de 6-((2-hidroxi)etil)(2-(((6-óxico-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosfinin-6-il)oxi)etil)amino)-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosfinina (DEA-DDOPO)



6,6'-((((6-óxico-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosfinin-6-il)azanodil)bis(etano-2,1-dil)bis(oxi)bis(6-óxico de 6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosfinina) (DEA-TDOPO)

20

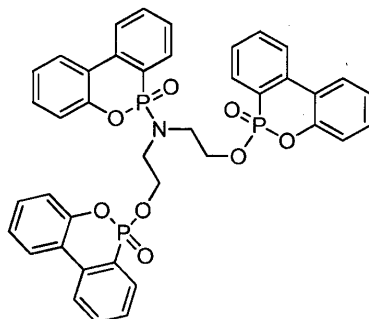
Síntesis realizada con una proporción de DOPO con respecto a amina: 1:1 ó 1:1,5

Disolvente: CH₂Cl₂

Rendimiento: 113,2 g (355 mmol, 71%)

25 **HPLC-MS (ESI-MS):** tiempo de retención para BHEA-DOPO 15,2 min (319,9 *m/z*), DEA-DOPO 15,7 min (533,9 *m/z*); Flujo 0,25 ml/min, mezcla de disolvente 90:10 de H₂O + ácido fórmico al 0,1%:acetonitrilo + ácido fórmico al 0,1% durante 1 minuto, después gradiente a 0:100 en 10 minutos, después dos minutos más 0:100, después gradiente a 90:10 en dos minutos, 5 minutos isocráticos a 90:10. Columna: Phenomenex® Gemini C18, 110 A, 250 mm x 2 mm x 5 μm.

- 5 La reacción de DOPO con dietanolamina (DEA) puede dar como resultado tres tipos de moléculas, es decir, BHEA-DOPO, DEA-DDOPO, DEA-TDOPO. La síntesis descrita en nuestro experimento conduce a compuestos BHEA-DOPO y DEA-DDOPO en la relación 1:3 respectivamente. Se puede imaginar preparar DEA-TDOPO variando las condiciones de reacción. También es posible preparar uno de los compuestos que se ha mencionado anteriormente exclusivamente optimizando las condiciones de reacción.



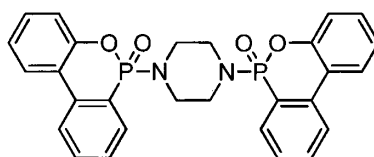
6,6'-(((6-óxido-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosfinin-6-il)azanodiiil)bis(etano-2,1-diil)bis(oxi))bis(6-óxido de 6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosfinina)
(DEA-TDOPO)

Datos analíticos para DEA-TDOPO

- 10 $^1\text{H RMN}$ (CDCl_3) δ (ppm): 7,80-8,05 (m, 9H), 7,65-7,80 (m, 3H), 6,95-7,45 (m, 11H), 4,01-4,18 (m, 4H), 3,0-3,21 (m, 4H).
 $^{31}\text{P RMN}$ (Trifluoroetanol- d^3) δ (ppm): 16,9, 10,7.
MS (ESI) m/z (%) 745 (100).

Ejemplo 11

15



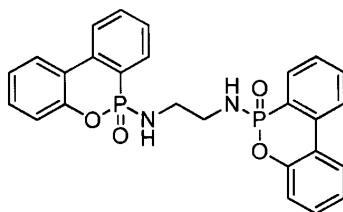
6,6'-(piperazina-1,4-diil)bis(6-óxido de 6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosfinina)
(PB-DOPO)

Síntesis realizada con una proporción de DOPO con respecto a amina: 2,5:1

- 20 **Disolvente:** CHCl_3
Rendimiento: 110,5 g (212 mmol, 85%)
p.f. 320 °C
 $^1\text{H RMN}$ (Trifluoroetanol- d^3) δ (ppm): 7,91 (m_c, 2H), 7,84 (m_c, 2H), 7,56-7,66 (m, 4H), 7,38 (m_c, 2H), 7,24 (m_c, 2H), 7,12 (m_c, 2H), 7,06 (m_c, 7,06), 2,99 (m_c, 8H).
 $^{13}\text{C RMN}$ (Trifluoroetanol- d^3) δ (ppm): 151,2, 139,8, 136,0, 132,6, 131,2, 130,6, 127,0, 126,1, 123,5, 123,4, 121,9, 121,8, 45,7.
 $^{31}\text{P RMN}$ (Trifluoroetanol- d^3) δ (ppm): 19,5.
IR (Película) ν (cm^{-1}) = 2856 (w), 1596 (w), 1476 (w), 1428 (w), 1369 (w), 1230 (s), 1205 (m), 1147 (m), 1114 (m), 969 (m), 901 (s), 747 (s), 707 (s).
MS (ESI) m/z (%) 514 (100).

Ejemplo 12

30



6,6'-(etano-1,2-diilbis(azanodiiil))bis(6-óxido de 6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosfinina)
(EDAB-DOPO)

Síntesis realizada con una proporción de DOPO con respecto a amina: 2,5:1

Disolvente: CHCl₃

Rendimiento: 102,5 g (210 mmol, 84%)

p.f. 267-270 °C ¹H RMN (Trifluoroetanol-d³) δ (ppm): 7,65-7,75 (m, 3H), 7,54-7,63 (m, 2H), 7,40-7,52 (m, 3H), 7,26-7,33 (m, 1H), 6,97-7,19 (m, 5H), 6,81 (dd, *J* = 1,1, 7,9 Hz, 1H), 7,59 (dd, *J* = 1,1, 8,0 Hz, 1H), 2,73-2,91 (m, 2H), 2,58-2,72 (m, 2H).

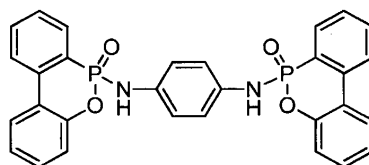
¹³C RMN (Trifluoroetanol-d³) δ (ppm): 150,8, 150,5, 139,3, 139,1, 135,8, 135,7, 132,5, 132,4, 131,4, 131,3, 130,3, 130,2, 126,8, 126,7, 126,1, 125,8, 123,3, 123,2, 121,8, 121,5, 43,6, 43,4.

³¹P RMN (Trifluoroetanol-d³) δ (ppm): 21,4, 20,7.

IR (Película) ν (cm⁻¹) = 3159 (m), 2877 (w), 1598 (w), 1476 (m), 1446 (m), 1196 (s), 1146 (m), 1116 (s), 922 (s), 747 (s), 711 (m).

MS (ESI) *m/z* (%) 488 (100).

Ejemplo 13



6,6'-(1,4-fenilenobis(azanodiil))bis(6-óxido de 6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosfinina)
(PDAB-DOPO)

Síntesis realizada con una proporción de DOPO con respecto a amina: 2,5:1

Disolvente: CHCl₃

Rendimiento: 5,2 g (9,7 mmol, 81%)

p.f. 295 °C (descomp.)

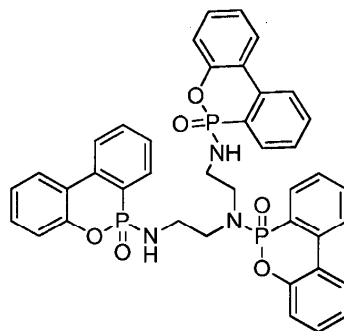
¹H RMN (trifluoroetanol-d³) δ (ppm): 7,75-7,90 (m, 4H), 7,51-7,65 (m, 4H), 7,27 (m, 2H), 7,21 (m, 2H), 7,11 (m, 2H), 7,01 (d, *J* = 8,1 Hz, 2H) 6,54 (s, 4H).

³¹P RMN (CDCl₃) δ (ppm): 14,9.

IR (Película) ν (cm⁻¹) = 3153 (w), 3093 (w), 2944 (w), 1506 (m), 1477 (m), 1392 (w), 1286 (m), 1196 (s), 1116 (w), 974 (s), 911 (w), 747 (s).

MS (ESI) *m/z* (%) 536 (100).

Ejemplo 14



6-óxido de 6-((3-((6-óxido-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosfin-6-il)(2-((6-óxido-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosfin-6-il)amino)etil)amino)propil)amino)-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosfinina
TDETA-DOPO

Síntesis realizada con una proporción de DOPO con respecto a amina: 2,5:1

Disolvente: CHCl₃

Rendimiento: 102,5 g (210 mmol, 84%)

p.f. 267-270 °C

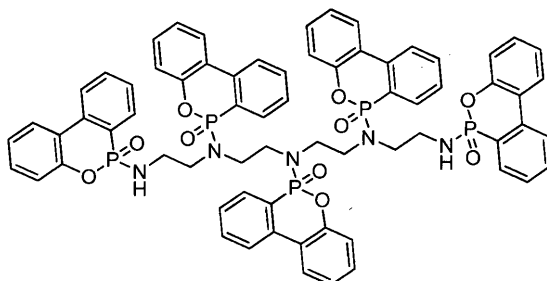
¹H RMN (CDCl₃) δ (ppm): 7,65-7,95 (m, 9H), 7,40-7,63 (m, 3H), 6,82-7,35 (m, 12H), 3,99 (s a, 3H), 3,1-3,25 (m, 4H), 2,98-3,10 (m, 4H).

³¹P RMN (Trifluoroetanol-d³) δ (ppm): 15,9, 17,8

MS (ESI) *m/z* (%) 745 (100).

Ejemplo 15

Como un ejemplo para la preparación de derivados multi-DOPO de tetraetilenopentaamina, una cantidad de tetraetilenopentaamina se hizo reaccionar con un exceso de DO-PO. Esta reacción dio como resultado una mezcla de derivados poli-DOPO amino que se identificaron por HPLC-MS. Los datos HPLC-MS de estas mezclas indican que la tetraetilenopentaamina tenía 3-5 DOPO unidos a diversos grupos amino. Esta mezcla puede considerarse como una mezcla oligomérica que no tiene que aprobar el reglamento REACH. El esquema mostrado a continuación muestra un derivado tetraetilenopentaamina DOPO (TEPA-PDOPO) donde todos los grupos amino se han hecho reaccionar con DOPO.



6,6'-(((6-óxido-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosfinin-6-il)azanodil)bis(etano-2,1-dil))bis((2-((6-óxido-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosfinin-6-il)amino)etil)azanedil))bis(6-óxido de 6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosfinina)-(TEPA-PDOPO)

HPLC-MS: $m/z = 1260$

10 Prueba de acción en fase gaseosa de derivados amino-DOPO

Se sabe que DOPO y sus derivados fosfinato muestran acción en fase gaseosa. Existen datos analíticos que indican claramente la formación del radical PO^* que puede inactivar los radicales H^* y OH^* formados durante la descomposición térmica de los polímeros y evitar su oxidación.^{4a,5} No existen datos analíticos para la acción en fase gaseosa de los derivados amino-DOPO. Por lo tanto, en este trabajo, la elucidación de la acción en fase gaseosa de los derivados amino de DOPO se realizó usando MS con sonda de inserción directa. Los derivados amino DOPO se calentaron de 50 °C a 450 °C a una velocidad rápida de 100 °C/min en un capilar de cuarzo en la fuente iónica de MS y se mantuvieron durante 2 min más y diversos fragmentos de masa medidos. Después, el cromatograma iónico total (TIC) se exploró para PO^* (m/z 47) y PO_2 (m/z 63). Las figuras 1 a 10 muestran el cromatograma TIC para cada derivado amino-DOPO.

Las figuras anteriores indican claramente la acción en fase gaseosa de los derivados amino-DOPO ya que todos muestran PO^* (m/z 47) y PO_2 (m/z 63) liberados a temperatura elevada. Además, es evidente que la formación de estas especies activas sucede a diferentes temperaturas (indicado por tiempo de formación) para diferentes derivados y, por lo tanto, puede implicar diferentes áreas de aplicación (es decir, diferentes sistemas poliméricos).

Estabilidades térmicas de los derivados de DOPO

Uno de los objetivos importantes de desarrollar diversos amino derivados de DOPO era mejorar la estabilidad térmica del propio DOPO. Esto garantiza su adecuabilidad para usarse en polímeros termoplásticos que requieren normalmente altas temperaturas de procesamiento (200 °C-350 °C). Los estudios de descomposición térmica de DOPO y derivados de DOPO se muestran en la figura 11.

En la Tabla 1 se expresan adicionalmente en forma de tabla diversas temperaturas de transición y el contenido de residuo carbonoso de los amino derivados de DOPO.

Tabla 1: Datos de TGA de Derivados de Amino DOPO

Compuestos	T_{d1} (°C)	$T_{dMáx}$ (°C)	% de residuo carbonoso a 800 °C
DOPO	201	267	2
BHEA-DOPO:DEA-DDOPO (1:3)	284	361	8
EDAB-DOPO	355	415	7
PA-DOPO	235	292	2
AA-DOPO	247	295	3
PB-DOPO	387	433	5
BA-DOPO*	289	315/400/462	2
TESPA- DOPO*	234	135/287/437	28
EAB-DOPO	311	387	2
EA-DOPO*	241	293/375	2

T_{d1} : Temperatura durante pérdida de peso del 10%, $T_{dMáx}$: Temperatura para velocidad de descomposición máxima, * Múltiples fases de descomposición; Los datos en negrita indican la fase principal de descomposición.

5 Puede observarse a partir de la figura 11 y la tabla 1 que DOPO empieza a descomponerse antes de 200 °C y, por lo tanto, no es muy adecuada para el procesamiento por fundición de la mayoría de los polímeros orgánicos. La mayor parte de los derivados de amino DOPO son bastante estables a esta temperatura y, por lo tanto, más adecuados para el procesamiento por fundición a temperaturas >200 °C. Además, algunos derivados, tales como PB-DOPO y EDAB-DOPO, tienen estabilidades por encima de 300 °C.

10 Ningún estudio previo sobre los derivados de amino DOPO indica su estabilidad térmica. También puede observarse a partir de los datos TGA que TESP-DOPO tiene un comportamiento térmico muy interesante. Tiene relativamente un contenido de residuo carbono muy alto de (28%) a 800 °C e indica una posible acción híbrida, es decir, una acción combinada en fase gaseosa combinada y en fase condensada. Este tipo de retardante de llama híbrido puede encontrar aplicaciones útiles en revestimientos intumescentes especiales.

15 Aplicación y procedimientos de ensayo

Los compuestos sintetizados se evaluaron para comprobar sus propiedades retardantes de llama incorporándolos en espumas de PU flexibles. Las espumas de poliuretano flexibles se fabricaron de acuerdo con la fórmula mencionada en la Tabla 2 a continuación.

20 **Tabla 2: Formulación de Espuma de Poliuretano (PU) Flexible**

Espuma de PU Flexible	
Ingredientes	pphp
Todo PO polioliol	97
Compatibilizantes	3,4
Octanoato de estaño (II)	0,25
Catalizadores	0,5
Estabilizador de Silicona	0,5
H ₂ O (total)	1,85
Diisocianato de Tolueno (TDI)	29,8
Retardante de Llama (FR)	X
X = 1-30%	

25 Para comparar la eficiencia de los derivados sintetizados de amino- DOPO, se tomó Tris(2-clorisopropil)fosfato (TCPP), que es un retardante de llama usado comúnmente para espumas, como FR convencional. Es común en la industria de espumas de PU usar derivados haloalquilo como aditivos de retardantes de llama. Recientemente, el uso de algunos de estos derivados como retardantes de llama [TCEP (tris (2-cloroetil fosfato)), TDCPP (tri (2,3-dicloropropil) fosfato) y TCPP] se ha prohibido o se está investigando por su toxicidad por las agencias ambientales.¹³

30 Después, las espumas se secaron y maduraron durante 3 h a 80 °C. Después, las espumas se evaluaron para comprobar su inflamabilidad de acuerdo con el estándar de inflamabilidad Suizo (BKZ). Es una prueba de combustión vertical para materiales de espuma con un tamaño de muestra específico (longitud: 160 mm, anchura: 60 mm, grosor: 6 mm ± tolerancia al 10%). Para cada espécimen, la prueba de llama (BKZ) se realizó por triplicado. Si los resultados no eran consistentes, cada espécimen se ensayó 6 veces. Para la prueba según BKZ, un espécimen secado al aire se puso en una posición vertical y se sometió a una llama desde el borde delantero inferior por una llama estandarizada. La altura de la llama de 20 mm se mantuvo y debía arder constantemente con contornos nítidos. La posición del quemador se ajustó 45° de manera que la llama golpeará el espécimen en vertical en el centro del borde frontal inferior. La llama se pone en contacto con la espuma durante 15 s y debe colocarse de tal forma que la parte inferior de la espuma esté aproximadamente 4 ± 1 mm dentro de la llama desde la punta. Después, el análisis de la prueba de combustión se hace de acuerdo con los detalles dados en la Tabla 3.

40 **Tabla 3: Prueba de inflamabilidad según BKZ**

Clasificación	Requisitos
Grado de Inflamabilidad (Clase 3)	tiempo 5 - 20 s
Grado de Inflamabilidad (Clase 4)	tiempo, duración de la combustión >20 s
Grado de Inflamabilidad (Clase 5)*	la llama no alcanza el nivel superior del soporte de muestras (150 mm). Duración ≤20 s

El ensayo de combustión BKZ se realizó de acuerdo con el procedimiento que se ha proporcionado anteriormente y los resultados se dan en la Tabla 4.

45 **Tabla 4: Ensayo de incendio sobre espumas de PU flexibles-Ensayo BKZ**

FR	Cantidad	Clasificación ^b
DOPO	5%	Clase 5

BHEA-DOPO:DEA-DDOPO (1:3)	5%	Clase 5
EDAB-DOPO	5%	Clase 5
PA-DOPO	5%	Clase 5
AA-DOPO	5%	Clase 5
PB-DOPO	5%	Clase 5
BA-DOPO	5%	Clase 5
TCCP	5%	Clase 5
a) Clasificación de acuerdo con la tabla 1, a) la espuma virgen no se autoextingue		

También se evaluó la piroresistencia (ensayo UL-94 HB) de estas espumas usando la Norma ASTM D4986 o ISO/DIS 9772,3. Los datos de dicho ensayo de incendio se muestran en la Tabla 5 a continuación:

5

Tabla 5: Ensayo UL-94 HB:

Muestras	Velocidad de combustión (mm/min)	Valoración^a
Blanco	58	X
DOPO al 5%	48	HBF
AA-DOPO al 5%	47	HF-2
PA-DOPO al 5%	49	HBF
BA-DOPO al 5%	58	X
PB-DOPO al 5%	57	HBF
EDAB-DOPO al 5%	25	HF-1
DEA-DOPO al 5%:BHEA-DOPO (3:1)	52	HF-2
TCCP al 5%	23	HBF

a) x = la espuma no se autoextingue; HBF = No tiene ningún espécimen con una velocidad de combustión superior a 40 mm por minuto durante un lapso de 100 mm, o cada espécimen tiene que dejar de quemarse antes de que la llama o incandescencia alcance la marca de medida 125 mm; HF-2 = la espuma se extingue en dos segundos después de haber extraído el quemador, la espuma está dañada <60 mm, después de que el tiempo de incandescencia sea menos de 30 s, el indicador de algodón se deja prender por goteo, HF-1 = la espuma se extingue en dos segundos después de haber extraído el quemador, la espuma está dañada <60 mm, después de que el tiempo de incandescencia sea menos de 30 s, no se deja que el indicador de algodón se prenda por goteo

Todos los derivados amino-DOPO tienen un comportamiento del fuego similar o incluso mejor en comparación con TCCP y, por lo tanto, pueden usarse para reemplazar TCCP como un sistema FR libre de halógeno para espumas de PU flexibles. Puede observarse adicionalmente a partir de la Tabla 5 que los derivados amino de DOPO [AA-DOPO, EDAB-DOPO, DEA-DOPO:BHEA-DOPO (3:1)] tienen un mejor efecto de piroresistencia en comparación con DOPO sin modificar. Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se contempla que el efecto de piroresistencia mejorado de los derivados amino DOPO puede ser debido a un efecto de sinergia de P-N.

10

Referencias

15

¹ Lu, S.-H., Hamerton, I. Progress in Polymer Science 2002 27(8), 1661-1712.

² a) Lu, L. et al U.S. Pat. Appl. Publ. 2011, 20110034717; b) Doering, M. et al. Ger. Offen.2010 102009035301; c) Buysch, H.-J. et al Ger. Offen. 1996, 19505352; d) Saito T. US Patent 1972 3702878

20

³ a) Shieh, J.-Y.; Wang, C.-S. Polymer 2001, 42, 7617; b) Dittrich, U.; Just, B.; Doering, M.; Ciesielski, M. US Patent Application Publication 2005, US 2005/0020739 A1; c) Wang, X.-j.; Wang, R.-m.; Yang, J.-H. Reguxing Shuzhi 2009, 24, 27; d) Just, B.; Imeri, S.; Keller, H.; Storzer, U. Eur. Pat. Appl. 2009, EP 2090618 A2 20090819; e) Tobisawa, A. Jpn. Kokai Tokkyo Koho 2002, JP 2002161197 A 20020604; f) Just, B.; Dittrich, U.; Keller, H.; Döring, M.; Storzer, U.; Ciesielski, M. 2010, US 2010280215 A1.

25

⁴ a) Koenig, A.; Kroke, E. From Polymers for Advanced Technologies 2011, 22, 5; b) Zhao, X. Huaxue Yanjiu Yu Yingyong 2000, 12, 648.

⁵ Schaefer, A., Seibold, S., Lohstroh, W., Walter, O., Döring, M. Journal of Applied Polymer Science 2007, 105(2), 685-696.

⁶ a) Beletskaya, I.P.; Neganova, E.G.; Veits, Y.A. Russian Journal of Organic Chemistry, 2004, 40,1782; b) Sponton, M.; Lligadas, G.; Ronda, J.C.; Galia, M.; Cadiz, M. Polymer Degradation and Stability 2009, 94, 1693.

30

⁷ a) Lindner, B.; Kammerer, F.; Kohl, C. PCT Int. Appl. 2011, WO 2011000457A120110106 b) Saito, T.; Kim, S.H.; Kim, J.S.; Park, J.H. Jpn. Kokai Tokkyo Koho 2007, JP2007091606A20070412; c) Yun, K.K.; Kim, Y.C.; Choi, T.K.; Park, I.S. Repub. Korea 1999, KR 199102 B1 1999061; d) Wang, C.S.; Hsieh, C.Y.; Lin, C.Y. Jpn. Kokai Tokkyo Koho 2003, JP 2003105058 A 2003040; e) Feng, L.; Tang, A.; Xu, Z.; Li, S. Faming Zhuanli Shenqing Gongkai Shuomingshu 2007 CN 100999145 A 20070718; f) Saito, T.; Kim, S.H.; Kim, J.S.; Park, J.H. Jpn. Kokai Tokkyo Koho 2006, JP 2006328100 A 20061207. g) Kanno, T., Sugata, Y., Yanase, H., Shigehara, K., PCT Int.

35

Appl. 2006 WO 2006126393 A1 20061130. h) Kerenyi, A.; Balassa, A.; Kortvelyesi, T.; Ludanyi, K.; Keglevich, G. Transition Metal Chemistry 2008, 33, 459; i) Keglevich, G., Szelke, H., Kerenyi, A., Kudar, V., Hanusz, M., Simon,

K., Imre, T., Ludanyi, K. *Tetrahedron Asymmetry* 2005 16(24), 4015-4021; j) Ábrányi-Balogh, P.; Keglevich, G. *Synth. Comm.* 2011, 41, 1421-1426; k) Ujj, V.; Czugler, M.; Schindler, J.; Fogassy, E.; Keglevich, G. *Magyar Kémiai Folyóirat, Kémiai Közlemények* 2010, 116, 31.

5 ⁸ a) Jung, G. C.; Hyeon, N.; Park, I. G.; Yoo, J. H.; Hyun, A. R.; Jung, Y. H. *Repub. Korean Kongkae Taeho Kongbo* **2008**, KR 2008091036 A 20081009; b) Hinohara, A.; Hayashi, T.; Nogi, S.; Ikemoto, K.; Saito, T. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* **2009**, JP 2009266663 A 20091112; c) Uchida, O., Sato, K. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* **1998** JP 10203028 A 19980804.

⁹ a) Zich, T.; Artner, J.; Mehofer B.; Döring, M.; Ciesielski, M.; Zwick, G.; Rakotomalala, M. **2011**, AT 508468 A1; b) Rakotomalala, M; Wagner, S.; Zevaco, T.; Döring, M. *Heterocycles* 2011, 83, 743-753

10 ¹⁰ a) Gaan, S., Rupper, P., Salimova, V. *POLYMER DEGRADATION AND STABILITY* 2009 94(7), 1125-1134; b) Deo, H. T.; Patel, N. K.; Patel, B. K. *J. of Engineered Fibers and Fabrics* 2008, 3(4), 23-38. c) Leu, T.-S.; Wang, C.-S. *J. of Applied Polymer Science* 2004, 92(1), 410-417. d) Nguyen, C.; Kim, J. *Polymer Degradation and Stability* 2008, 93, 1037-1043. e) Lewin, M. *J. of Fire Sciences* 1999, 17(1), 3-19.

¹¹ Toshiyuki, K.; Yoshinobu, S.; Hironori, Y.; Kiyotaka, S **2008**, EP 1889878 A1

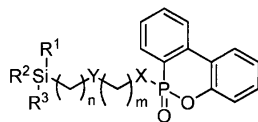
15 ¹² Wang, L., Wu, X., Wu, C., Yu, J., Wang, G., Jiang, P. *Journal of Applied Polymer Science* 2011, 121(1), 68-77.

¹³ a) Risk Assessment Report on Tris(2-Chlor-propyl) Phosphate (TCPP), Scientific Committee on Health and Environmental Risks, Environmental Part 2007, EINECS No. 237-158-7. b) Gupta, R. *Toxicology of Organophosphate and Carbamate compounds* 2006, ISBN: 978-0-12-088523-7, Elsevier Inc. Burlington, Mass

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de fosfonamidato seleccionado entre el grupo que consiste en:

- 5 - TEPA-PDOPO
 - PB-DOPO;
 - un compuesto de acuerdo con la Fórmula (I)



(I)

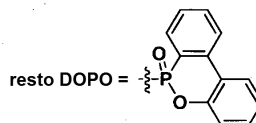
R¹ = H, alquilo (C1-8), alcoxi (C1-8), amina (C1-8), OH, SR (R = H, alquilo), O-metal
 R² = H, alquilo (C1-8), alcoxi (C1-8), amina (C1-8), OH, SR (R = H, alquilo), O-metal
 R³ = H, alquilo (C1-8), alcoxi (C1-8), amina (C1-8), OH, SR (R = H, alquilo), O-metal

Y = NH, resto N-DOPO, O, S

X = NH, NR (R = alquilo)

n = 1-8

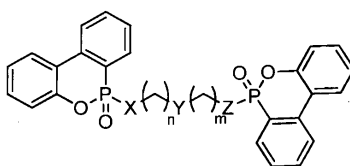
m = 1-8



10 particularmente:

- TESPA-DOPO, o
 - TMSPA-DOPO;

- 15 - un compuesto de acuerdo con la Fórmula (II)



(II)

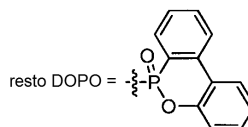
X = O, NR (R = H, alquilo), S

Y = Resto N-DOPO, CH₂

Z = O, NR (R = H, alquilo), S

m = 0-8

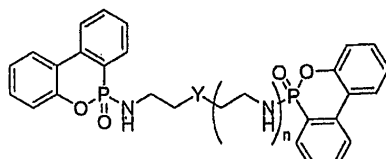
n = 0-8



20 particularmente:

- EAB-DOPO,
 - DEA-DDOPO, o
 - DEA-TDOPO;

- 25 - un compuesto de acuerdo con la fórmula (III)



Y = NR [R = H, alquilo, resto DOPO,

COR (R = O-alquilo, NH₂, NH-alquilo, N-(alquilo)₂, alquilo o arilo),

SiR₃ (R = alquilo,

alcoxi)]
 n = 0-100

(III)

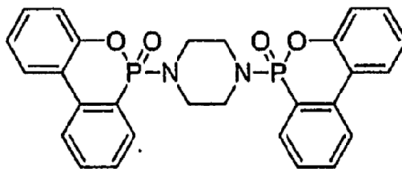
30

particularmente:

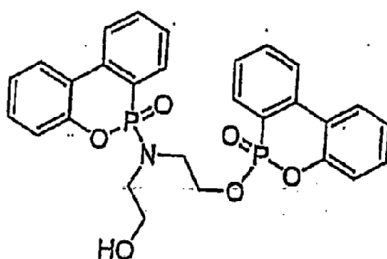
- EDAB-DOPO, o
- TDETA-DOPO;

5

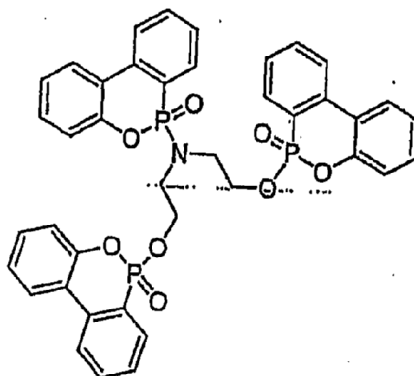
en las que PB-DOPO, TESPA-DOPO, TMSPA-DOPO, EAB-DOPO, DEA-DDOPO, DEA-TDOPO, EDAB-DOPO y TDETA-DOPO se definen como se indica a continuación:



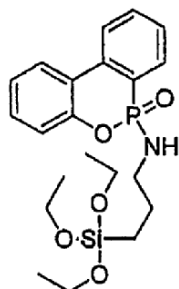
6,6'-(Piperazin-1,4-diil)bis(6-óxido de 6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosfinina)
(PB-DOPO)



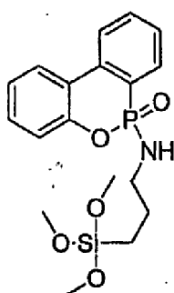
6-óxido de 6-((2-hidroxietil)(2-((6-óxido-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosfinin-6-il)oxi)etil)amino)-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosfinina
(DEA-DDOPO)



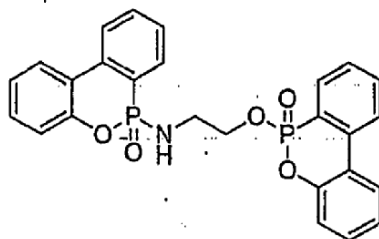
6,6'-((((6-óxido-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosfinin-6-il)azanodiil)bis(etano-2,1-diil))bis(oxi))bis(6-óxido de 6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosfinina)
(DEA-TDOPO)



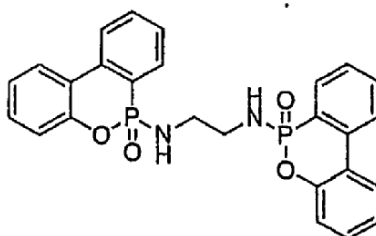
6-óxido de 6-((3-(triethoxisilil)propil)amino)-6*H*-dibenzo[*c,e*][1,2]oxafosfinina
(TESPA-DOPO)



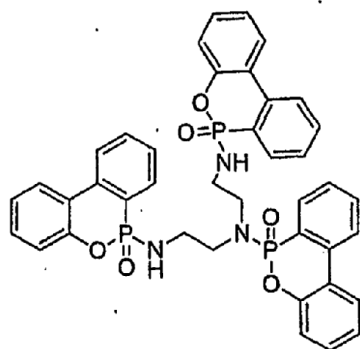
6-óxido de 6-((3-(trimetoxisilil)propil)amino)-6*H*-dibenzo[*c,e*][1,2]oxafosfinina
(TMSPA-DOPO)



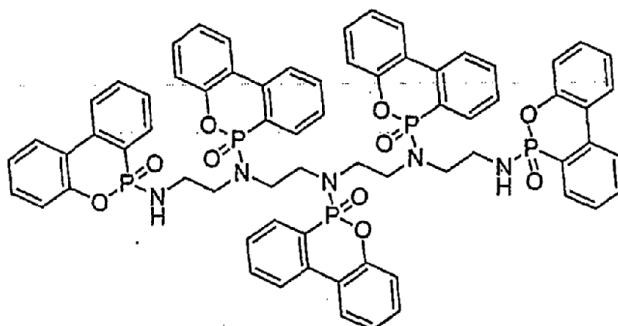
6-óxido de 6-(2-((6-óxido-6*H*-dibenzo[*c,e*][1,2]oxafosfinin-6-il)amino)etoxi)-6*H*-dibenzo[*c,e*][1,2]oxafosfinina
(EAB-DOPO)



6-óxido de 6,6-(etano-1,2-diilbis(azanodiil))bis(6*H*-dibenzo[*c,e*][1,2]oxafosfinina
(EDAB-DOPO)



6-óxido de 6-((3-((6-oxido-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosfinin-6-il)(2-((6-oxido-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosfinin-6-il)amino)etil)amino)propil)amino)-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosfinina
(TDETA-DOPO)



1,6'-(((6-óxido-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosfinin-6-il)azanodiil)bis(etan-2,1-diil))bis((2-((6-óxido-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosfinin-6-il)amino)etil)azandiil))bis(6-óxido de 6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosfinina)
(TEPA-PDOPO)

2. Un compuesto de fosfonamidato de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto es EDAB-DOPO.
- 5 3. Un procedimiento de mejora de la resistencia a la llama de un material polimérico, que comprende la etapa de añadir una primera cantidad de un fosfonamidato como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, o de una mezcla del mismo, como una sustancia retardante de llama a una segunda cantidad de dicho material polimérico.
- 10 4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el que dicha sustancia retardante de llama se selecciona entre el grupo que consiste en:
- PB-DOPO,
 - EDAB-DOPO,
 - DEA-DDOPO,
- 15 y mezclas de los mismos.
5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el que dicha sustancia retardante de llama se selecciona entre el grupo que consiste en:
- 20 - EDAB-DOPO, y
- una mezcla de DEA-TDOPO, BHEA-DOPO y DEA-DDOPO.
- 25 6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el que dicha sustancia retardante de llama es BHEA-DOPO mezclado con DEA-DDOPO en una relación molar de aproximadamente 1:3.
7. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 3 a 6, en el que dicha sustancia retardante de llama se mezcla con una formulación de espuma de poliuretano flexible.
- 30 8. Un material polimérico con una mejor resistencia a la llama, que comprende una espuma de poliuretano flexible que contiene una cantidad de aproximadamente el 1% a aproximadamente el 30% en peso, preferiblemente de aproximadamente el 3% a aproximadamente el 25%, particularmente aproximadamente el 5%, en peso por 100 partes

de poliol seleccionado entre el grupo que consiste en

- 5
- PA-DOPO
 - PB-DOPO
 - EDAB-DOPO
 - DEA-DDOPO.

9. Uso de un compuesto de fosfonamidato de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-3 para proporcionar resistencia a la llama.

10

10. El uso de acuerdo con la reivindicación 9 para proporcionar resistencia a la llama en espumas de poliuretano flexibles.

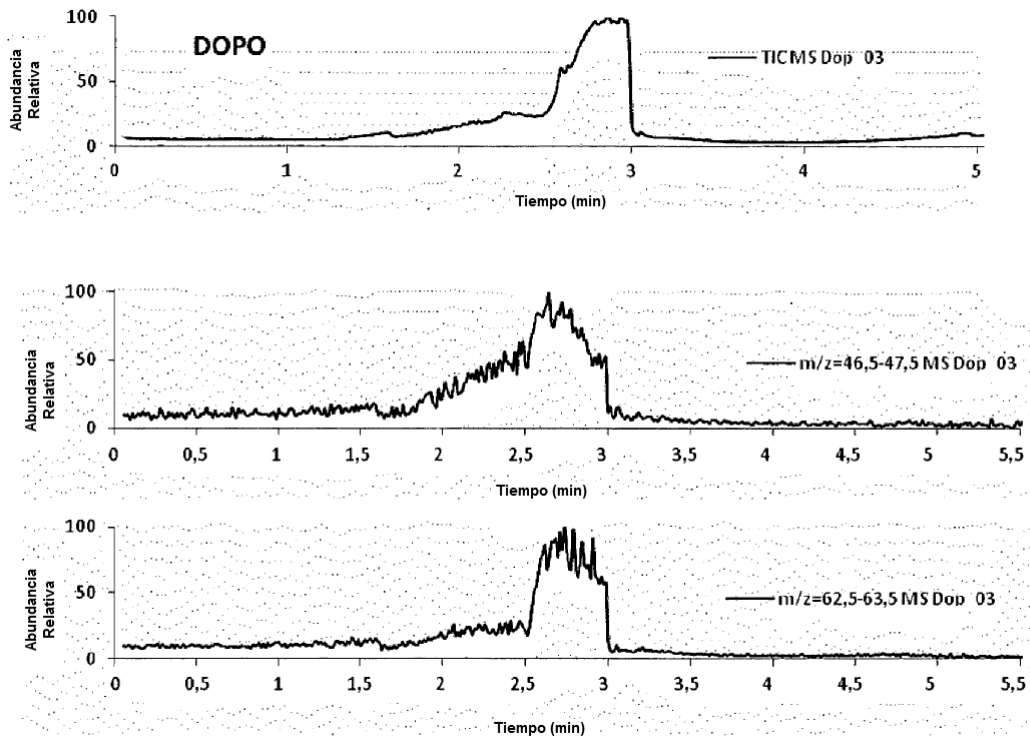


Fig. 1

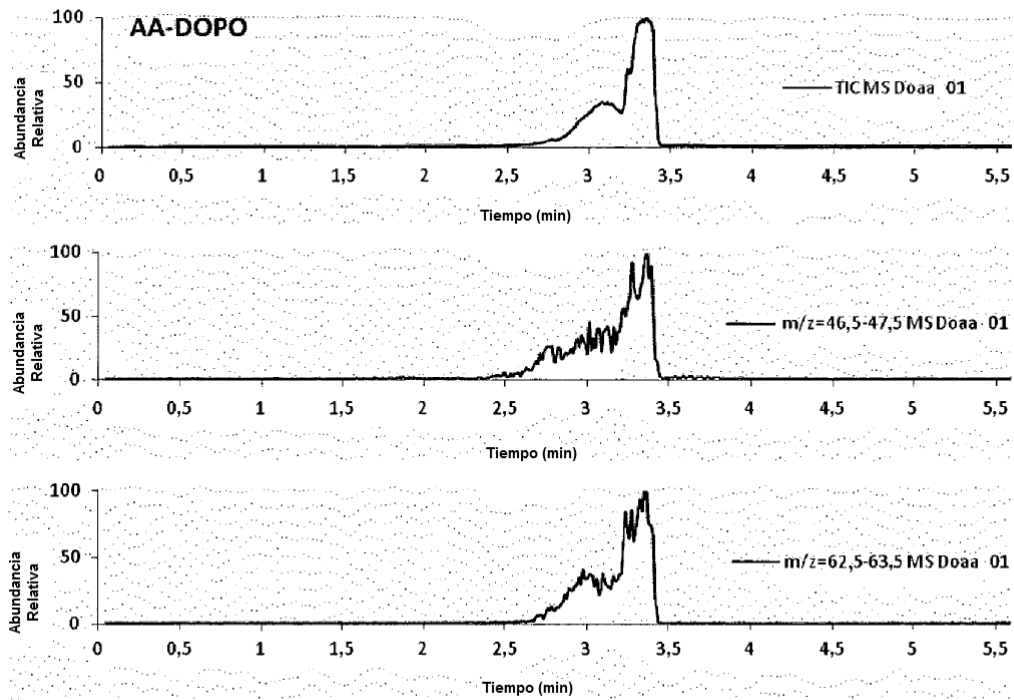


Fig. 2

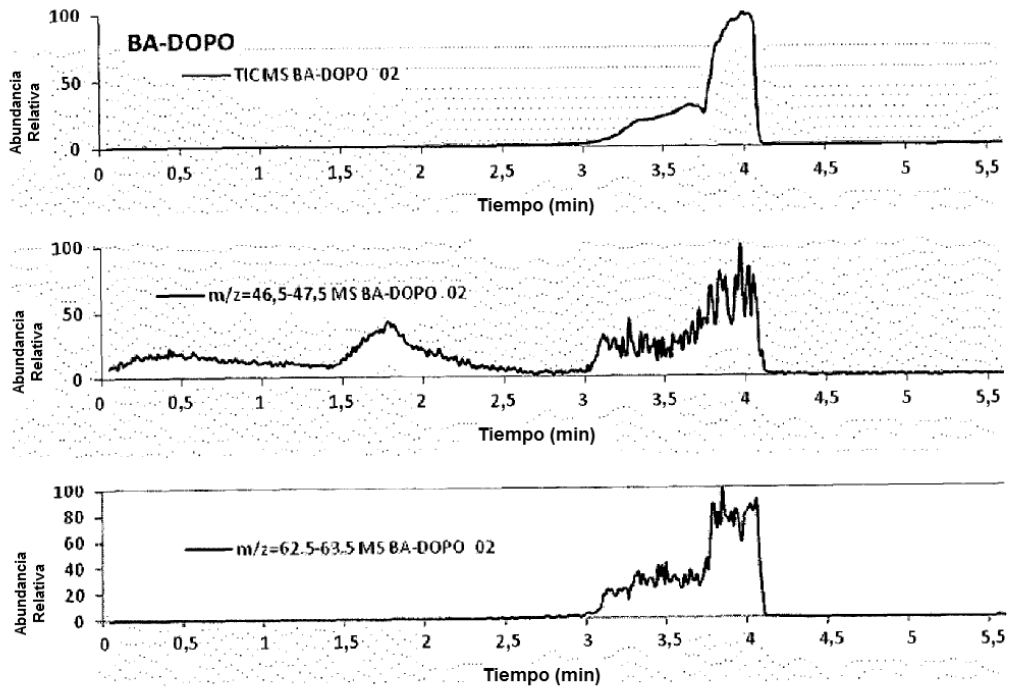


Fig. 3

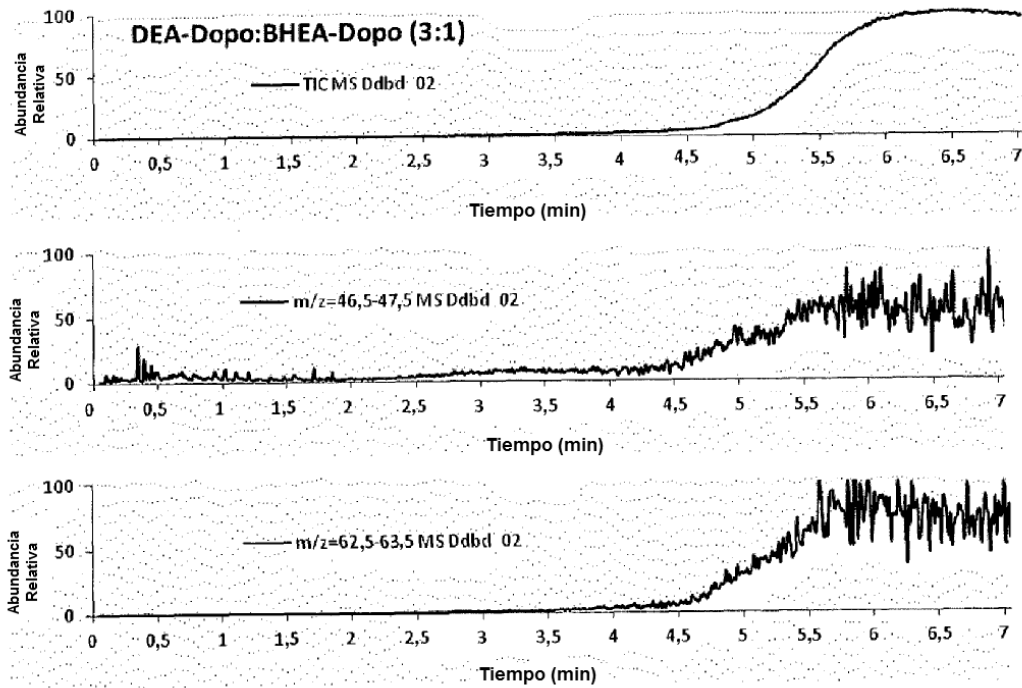


Fig. 4

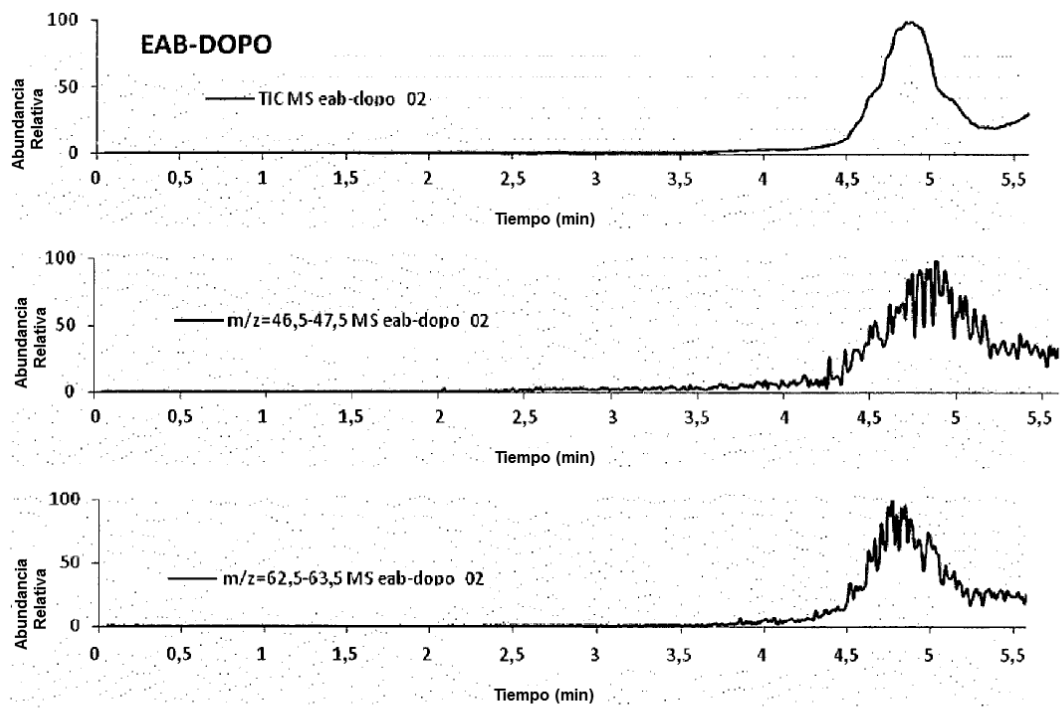


Fig. 5

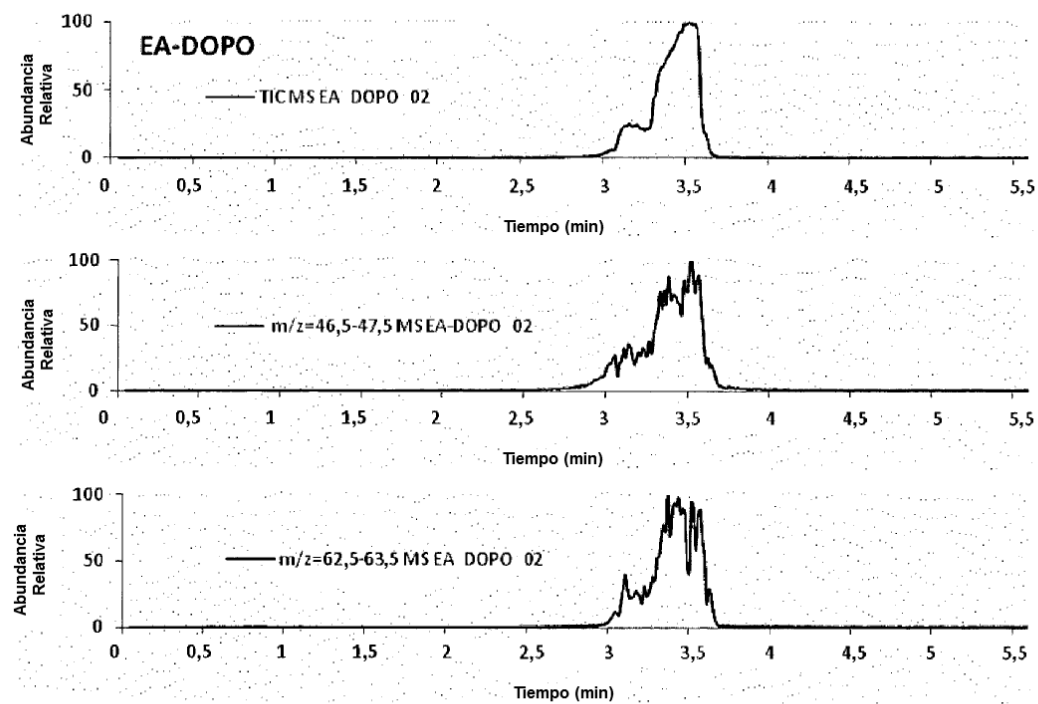


Fig. 6

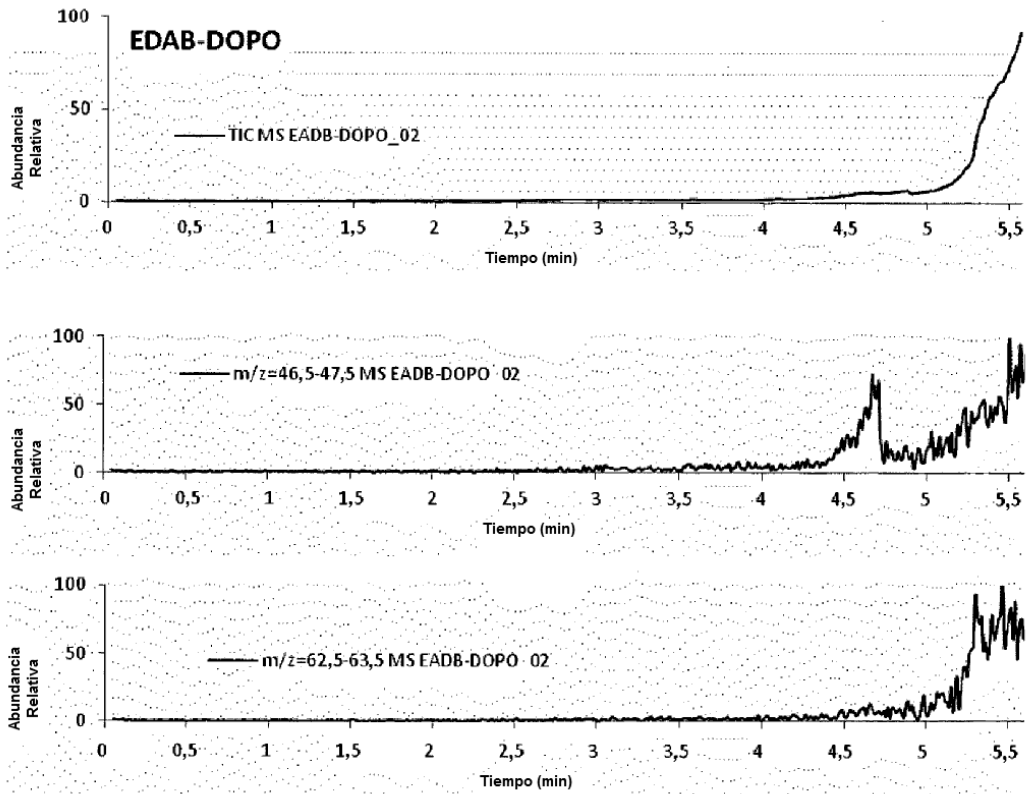


Fig. 7

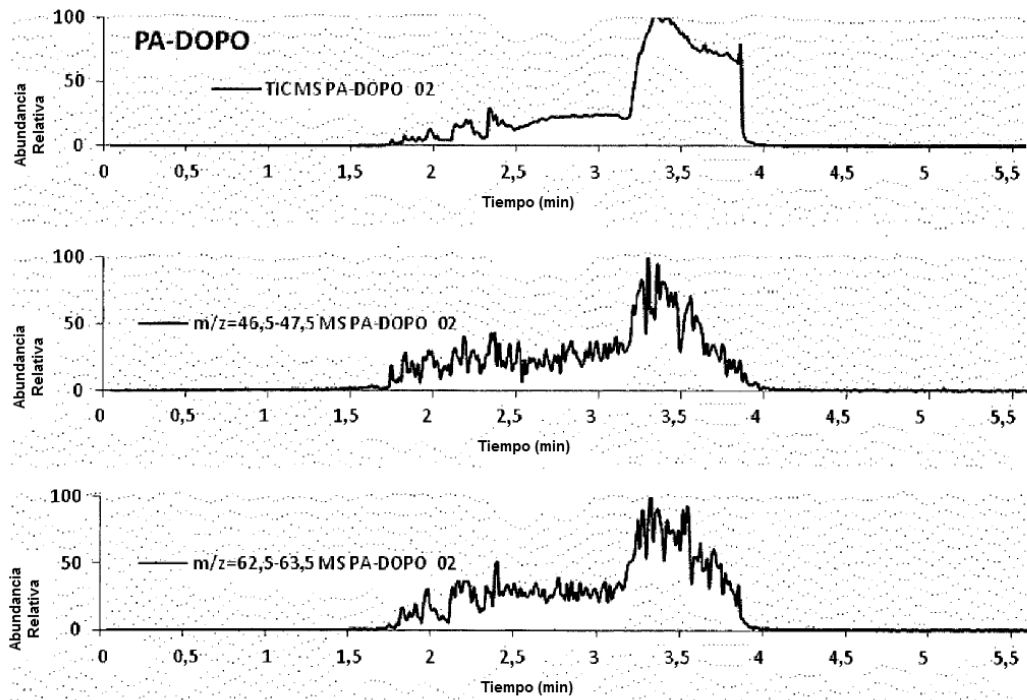


Fig. 8

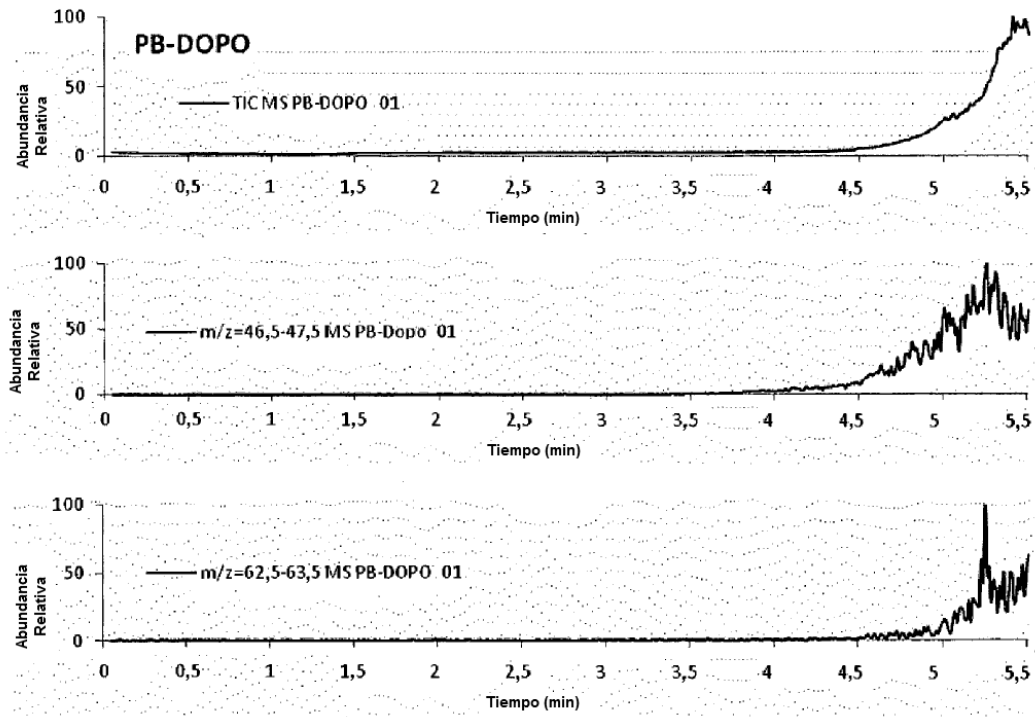


Fig. 9

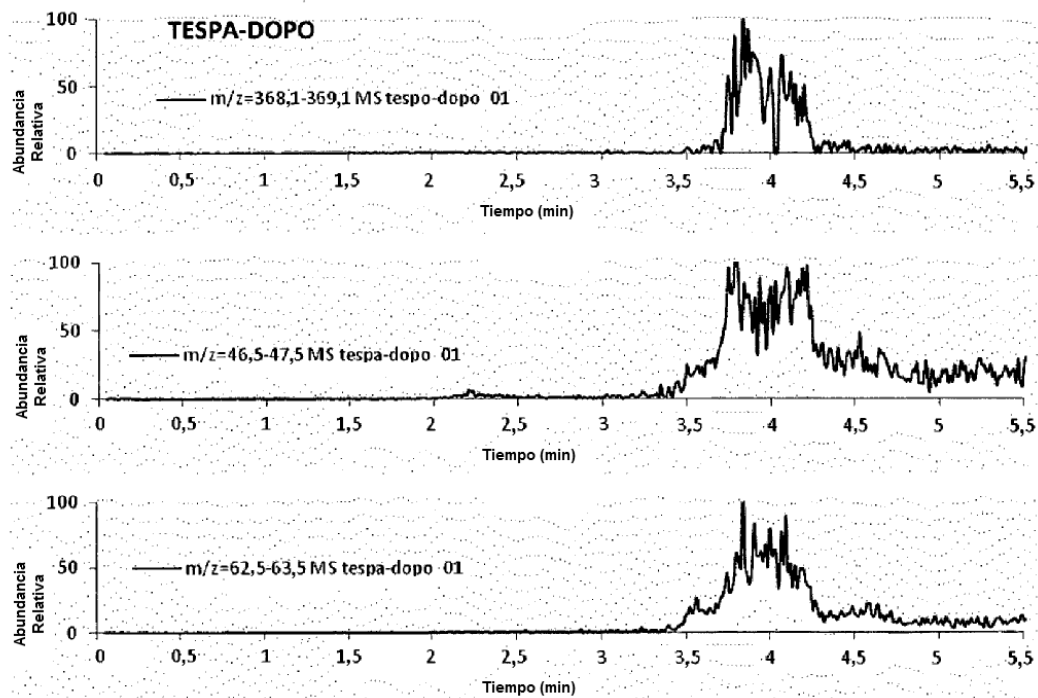


Fig. 10

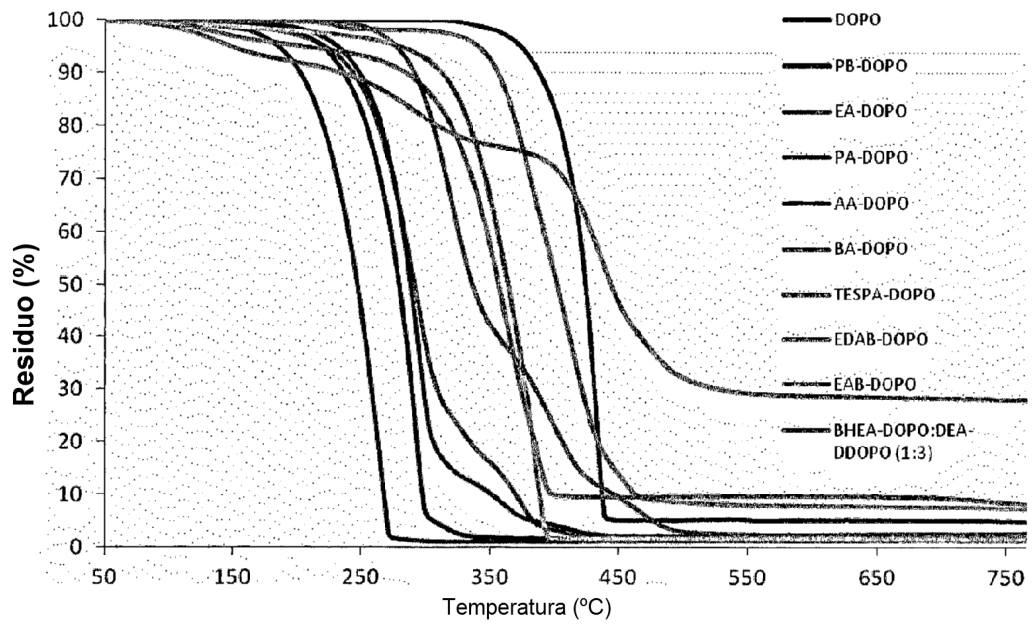


Fig.11