

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 623 944**

51 Int. Cl.:

**C07F 3/00** (2006.01)  
**C07F 3/02** (2006.01)  
**C07F 3/06** (2006.01)  
**C09K 21/10** (2006.01)  
**C09K 21/12** (2006.01)  
**C07F 9/6521** (2006.01)  
**C08K 5/52** (2006.01)  
**C08K 5/5313** (2006.01)  
**C07F 9/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.10.2012 PCT/EP2012/004329**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **24.04.2014 WO14060003**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.10.2012 E 12775443 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.03.2017 EP 2909215**

54 Título: **Fosfatos azino-metálicos como agentes antiinflamables**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**12.07.2017**

73 Titular/es:

**J.M. HUBER CORPORATION (100.0%)  
3100 Cumberland Boulevard, Suite 600  
Atlanta, GA 30339, US**

72 Inventor/es:

**WEHNER, WOLFGANG**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 623 944 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

Fosfatos azino-metálicos como agentes antiinflamables

5 La presente invención se refiere a fosfatos azino-metálicos, a composiciones que los contienen, a un procedimiento para su preparación, a su uso como ignífugos intumescentes con contenido en metales. Representantes típicos son (A-H)<sup>(+)</sup> [MtPO<sub>4</sub>]<sup>(-)</sup>·2H<sub>2</sub>O y (Mel-H)<sup>(+)</sup>[AlP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>(-)</sup> (con A = melamina o guanidina, Mel = melamina y Mt = Mg o Zn).

## Antecedentes y misión técnica de la invención

Es conocido que los agentes intumescentes actúan de forma antiinflamable al formar espuma bajo fuerte calentamiento, p. ej., bajo la acción de un fuego, para formar una capa aislante difícilmente combustible y, con ello, suprimen, entre otros, el goteo de material fundido, posiblemente en llamas.

10 Fosfatos de melamina intumescentes con contenido en metales son ya conocidos del documento EP 2 183 314 B1. Sin embargo, éstos tienen el inconveniente de la deficiente termoestabilidad. Así, por ejemplo, la sal de aluminio [(Mel-H)<sub>3</sub>]<sup>(+)</sup> [Al(HPO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>(3-)</sup> allí descrita entrega, en el caso del tratamiento térmico a 280 hasta 300°C, un mol de melamina y dos moles de agua, formándose [(Mel-H)<sub>2</sub>]<sup>(+)</sup> [AlP<sub>3</sub>O<sub>10</sub>]<sup>(2-)</sup>. Algo similar es válido también para [(Mel-H)<sub>2</sub>]<sup>(+)</sup>[MgP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>(2-)</sup>. Además, los productos allí descritos sólo se pueden obtener en un proceso multietapa. Estos  
15 compuestos poseen todos sin excepción también un módulo desventajoso (relación melamina/metal) de 3 ó 2.

Fosfatos metálicos de aminas son asimismo conocidos tal como se describe, por ejemplo, en *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 658-665 y *Cristal Growth and Design*, **2002**, 2(6), 665-673, pero debido a su contenido en alquilamina no tienen una termoestabilidad suficiente y, por lo tanto, no son adecuados como ignífugos.

20 Fosfito de cianoguanidina (diciandiamida)-zinc se describe en *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 895-899, siendo el módulo (relación cianoguanidina/zinc) de 1. Fosfatos de guanidina-zinc no están contenidos en esta publicación. Aminoguanidina-fosfito de zinc se describe en *Intern. J. of Inorg. Mater.*, **2001**, 3, 1033-1038, siendo el módulo (relación aminoguanidina/zinc) de 2:3. La síntesis se lleva a cabo asimismo de forma hidrotérmica. Aminoguanidina-fosfatos de zinc no están contenidos en este documento. Un fosfito de guanidina-zinc se da a conocer en *JCS Dalton Trans.* **2001**, 2459-2461, siendo el módulo (relación guanidina/zinc) de 2. No se describen fosfatos de  
25 guanidina-zinc con un módulo de 1.

Fosfatos de guanidina-zinc se publican, además, en *Chem. Mater.*, **1997**, 9, 1837-1846. Sin embargo, éstos se preparan de forma hidrotérmica, siendo necesarios adicionalmente largos tiempos de reacción. Además, estos fosfatos poseen un módulo (relación guanidina/zinc) de 0,5, 2 y 3 y se delimitan, por lo tanto, nítidamente de los fosfatos azino-metálicos conformes a la invención que en conjunto presentan un módulo de 1.

30 Fosfatos de melamina intumescentes exentos de metales son asimismo conocidos. Así, se describen varios procedimientos para la preparación de polifosfatos de melamina, por ejemplo en los documentos WO 00/02869, EP 1 789 475, WO 97/44377 y EP 0 974 588. Sin embargo, estos procedimientos consumen mucho tiempo en la preparación y, debido a las elevadas temperaturas de reacción (340 a 400°C) están ligados con un muy elevado consumo de energía. Adicionalmente, se utiliza urea como aditivo adicional.

35 Una formulación que ya se encuentra en el mercado a base de polifosfato de melamina se describe en el documento EP 1 537 173 B1.

Además, existen ya sistemas ignífugos intumescentes que se basan en melamina tal como, p. ej., en sales de melamina de 3,9-dihidroxi-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-difosfaespiro[5,5]-undecan-3,9-dióxido (MAP) y en sales de melamina de bis(1-oxo-2,6,7-trioxa-1-fosfabciclo[2.2.2]octan-4-ilmetanol)fosfato (Melabis).

40 Otros sistemas de acción intumescente se describen en el Capítulo 6, páginas 129-162 de "Fire Retardancy of Polymeric Material", 2ª edición (2010), compiladores: C. Wilkie, A.B. Morgan, CRS Press, FL. EE.UU.

Ignífugos para poliamidas (PA) y poliésteres termoplásticos (PET/PBT) se recogen de forma detallada en los Capítulos 5 y 6, páginas 85-119, de "Flame Retardants for Plastics and Textiles", (2009), Autores: E. Weil y S. Levchik, editorial Hanser, Munich.

45 Sin embargo, los ignífugos descritos en el estado de la técnica poseen a menudo el inconveniente de que con frecuencia no presentan un efecto ignífugo suficiente y no son pueden emplear o sólo lo pueden hacer bajo determinadas condiciones para su empleo en materiales sintéticos, en particular materiales sintéticos termoplásticos y elastómeros en el sector eléctrico y electrónico. Además, algunos ignífugos con contenido en fósforo influyen sobre la conductividad eléctrica y, por consiguiente, pueden modificar negativamente, por ejemplo, las propiedades de un  
50 material sintético termoplástico dotado de ignífugos en piezas componentes eléctricas.

A pesar de las numerosas publicaciones conocidas del estado de la técnica, sigue existiendo una demanda de procedimientos para la preparación de ignífugos con propiedades optimizadas y una compatibilidad medioambiental mejorada.

Por lo tanto, la misión de la presente invención consistía en proporcionar un procedimiento para la producción de ignífugos, en particular con propiedades secundarias mejoradas tales como una menor acidez (mayores valores del pH) y, con ello, una corrosividad menor así como una conductividad más baja, comparado con los ignífugos conocidos del estado de la técnica.

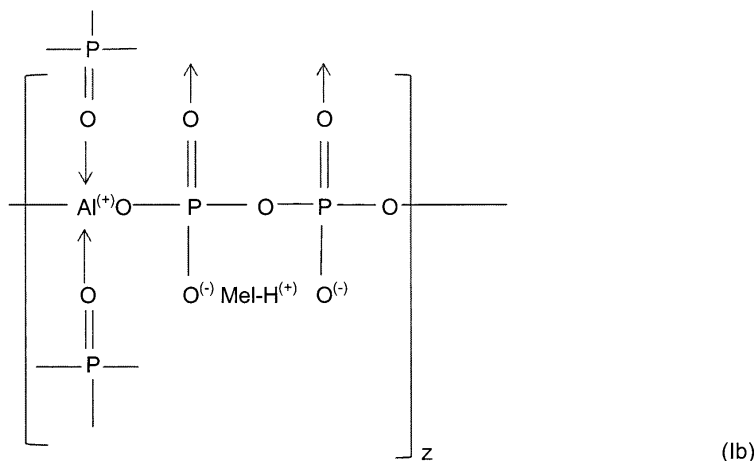
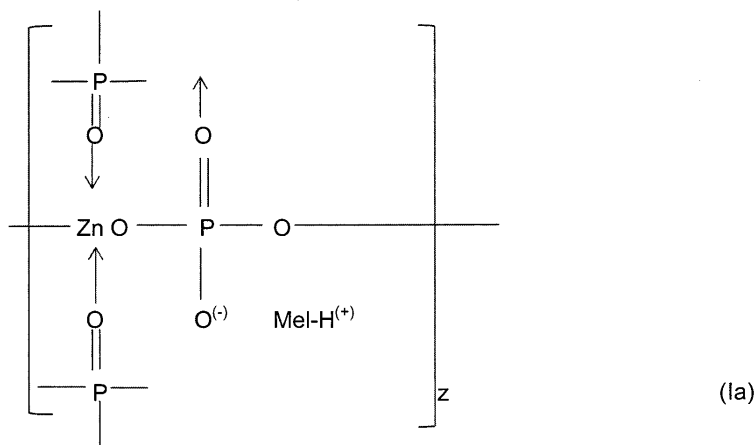
- 5 En particular, una misión de la presente invención consistía en proporcionar un procedimiento para la preparación de un ignífugo que presente una elevada magnitud de (termo)-autoestabilidad y confiera al polímero, después de la incorporación del ignífugo, extraordinarias propiedades mecánicas.

**Descripción de la invención**

Fosfatos azino-metálicos

- 10 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de fosfatos azino-metálicos tal como se recoge con mayor detalle en la reivindicación 1.

Los fosfatos azino-metálicos obtenidos conforme a la invención son típicamente polímeros (de coordinación) y, tal como se muestra en el ejemplo del fosfato de melamina-zinc y del fosfato de melamina-aluminio, se formulan con tetraedros de (fosfato)- $PO_4$  y  $Zn(OP)_4$  alternantes o tetraedros (difosfato)- $P_2O_7$  y  $Al(OP)_4$  (estructuras Ia y Ib):



Compuestos preferidos son, por ejemplo:

- (A-H)<sup>(+)</sup> [MtPO<sub>4</sub>]<sup>(-)</sup>·pH<sub>2</sub>O, en donde A es melamina, guanidina o aminoguanidina, Mt es Mg o Zn y p es 0 a 4;
- (A-H)<sup>(+)</sup> [AlP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>(-)</sup>, en donde A es melamina, guanidina o aminoguanidina;
- 20 (A-H)<sup>(+)</sup> [MtPO<sub>4</sub>]<sup>(-)</sup>·pH<sub>2</sub>O, en donde A es melam, acetoguanamina o benzoguanamina, Mt es Mg o Zn y p es 0 a 4;
- (A-H)<sup>(+)</sup> [AlP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>(-)</sup>·pH<sub>2</sub>O, en donde A es melam, acetoguanamina o benzoguanamina y p es 0 a 4;
- (A-H)<sup>(+)</sup> [MtPO<sub>4</sub>]<sup>(-)</sup>·pH<sub>2</sub>O, en donde A es melamina, guanidina o aminoguanidina, Mt es Sn, TiO y ZrO y p es 0 a 4;
- (A-H)<sup>(+)</sup> [AlP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>(-)</sup>·pH<sub>2</sub>O, en donde A es melamina, guanidina o aminoguanidina, Mt es Ce, Sb o Bi y p es 0 a 4.

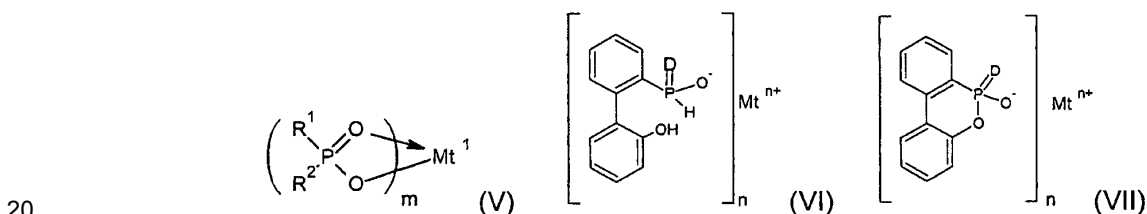
Se pudo demostrar, sorprendentemente, que los fosfatos azino-metálicos de la presente invención son térmicamente más estables que los compuestos utilizados habitualmente en ignífugos. Además de ello, se pueden preparar fácilmente en un proceso monoetapa. El procedimiento para su preparación ahorra en este caso energía y es económico, dado que se suprime la preparación separada de dihidrógeno-fosfatos de metales. Esto es particularmente ventajoso, dado que los dihidrógeno-fosfatos de metales son, en la mayoría de los casos, sólo estables al almacenamiento con calor, y a la temperatura ambiente tienden, después de un determinado tiempo, a una formación de precipitados. Sin embargo, estos precipitados sólo se pueden solubilizar de nuevo con dificultad.

#### Composiciones con contenido en fosfatos azino-metálicos

Además, se encontró, de manera inesperada, que mediante la provisión de composiciones mediante la adición de sinérgidas o co-componentes se puede continuar optimizando el perfil de acción de los fosfatos azino-metálicos en relación con el efecto ignífugo y el comportamiento de intumescencia. Estos otros componentes pueden ser con contenido en metales o exentos de metales.

Por consiguiente, la presente invención se refiere, además, al uso de una composición que comprende los fosfatos azino-metálicos precedentemente descritos (componente (i)), otro componente (ii) con contenido en metales distinto del componente (i), y eventualmente un componente (iii) exento de metales, tal como se indica en la reivindicación 8.

El componente (ii) con contenido en metales adicional puede comprender, en particular, hidróxido de metales, fosfato de metales, pirofosfato de metales, hidrotalcita, hidrocalumita, organo-arcilla modificada catiónica o aniónicamente, sal estannato o sal molibdato, borato de metales o fosfinato de metales de las fórmulas (V) o (VI) o fosfonato de metales de la fórmula (VII),



en donde  $R^1$  y  $R^2$ , independientemente uno de otro, son hidrógeno, alquilo  $C_1$ - $C_6$  lineal o ramificado o fenilo;  $Mt^1$  es Ca, Mg, Zn o Al,  $m = 2$  ó  $3$  y  $Mt$  es Ca, Mg, Zn, Al, Sn, Zr, TiO, ZrO, Ce, MoO,  $WO_2$ , VO, Mn, Bi o Sb, D = O o S y  $n$  es 2 ó 3.

Hidrotalcita e hidrocalumita poseen, por ejemplo, la composición  $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3$  y  $Ca_4Al_2(OH)_{12}CO_3$ . Por organo-arcillas el experto en la materia entiende minerales arcillosos modificados de forma organófila (principalmente montmorillonita) a base de intercambio de cationes tal como trietanol-sebo-amonio-montmorillonita y trietanol-sebo-amonio-hectorita tal como se describe en Dr. G. Beyer; *Konf. Fire Resistance in Plastics*, 2007. Organo-arcillas aniónicas significan hidrotalcitas modificadas de modo organófilo a base de intercambio de aniones con rosínatos de metales alcalinos, sales de ácidos grasos saturados e insaturados así como sulfonatos y sulfatos sustituidos con alquilo de cadena larga.

Los óxidos de metales son preferiblemente trióxido de diantimonio, tetróxido de diantimonio, pentóxido de diantimonio u óxido de zinc.

Como fosfato de metales se prefieren pirofosfatos de metales. Particularmente preferidos son pirofosfato de aluminio y zinc, así como trifosfato de zinc y aluminio, al igual que metafosfato de aluminio y zinc, así como ortofosfato de aluminio y zinc.

Entre las organo-arcillas modificadas de forma catiónica o aniónica se prefieren las hidrotalcitas modificadas con sulfato de alquilo o carboxilato de ácido graso o minerales arcillosos modificados con amonio cuaternario de cadena larga.

En el caso de los hidróxidos de metales se prefieren hidróxido de magnesio (brucita), trihidróxido de aluminio (ATH, gibbsita) o monohidróxido de aluminio (boehmita), así como hidromagnesita e hidrozinquita. Junto a la gibbsita y boehmita, se han de indicar también las otras modificaciones de hidróxidos de aluminio, a saber, bayerita, nordstrandita y diaspor.

Adicionalmente preferidos son, en relación con las sales molibdato o sales estannato, heptamolibdato de amonio, octamolibdato de amonio, estannato de zinc o hidroxi-estannato de zinc o mezclas de los mismos. Estos actúan, además, como reductores del humo y, por consiguiente, presentan propiedades particularmente ventajosas en los ignífugos de la presente invención.

De la clase de los boratos de metales se prefieren borato de metal alcalino, alcalinotérreo o de zinc. Se han de indicar, además, borato de aluminio, borato de bario, borato de calcio, borato de magnesio, borato de manganeso, borato de melamina, borato de potasio, borofosfato de zinc o mezclas de los mismos.

- 5 Fosfinatos de metales son preferiblemente sales, en las que  $Mt^1$  se elige de Ca, Mg, Zn o Al. Fosfinatos de metales preferidos son fenilfosfinato, dietil(metil, etil)fosfinato, en particular en unión con los metales precedentemente mencionados.

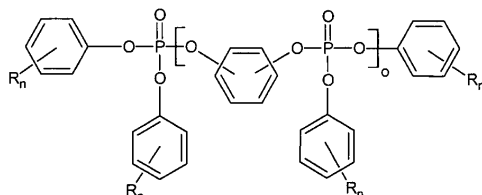
Entre los hipofosfitos se prefieren la sal de Mg, Ca, Zn y Al.

- 10 Fosfinatos de metales (VI) y fosfonatos de metales (VII) preferidos son sales con Mt elegido de Ca, Mg, Zn o Al. Particularmente preferido es el uso de fosfinatos de metales (VI) que se preparan a partir de 6H-dibenz[c,e][1,2]oxafosforin-6-óxido [CAS-Nº: 35948-25-5] en agua sin el uso de lejía alcalina. Particularmente preferido es también el uso de fosfonatos de metales (VII) que son accesibles, por ejemplo, mediante ciclación térmica de precursores (VI). Muy particularmente preferidos son fosfonatos de zinc o aluminio y tiofosfonatos (VII). Los (tio)fosfonatos se preparan preferiblemente a partir de los ácidos (tio)fosfónicos (CAS-Nº: 36240-31-0 y CAS-Nº: 62839-09-2). Todos los precursores del fósforo se pueden adquirir como productos comerciales.

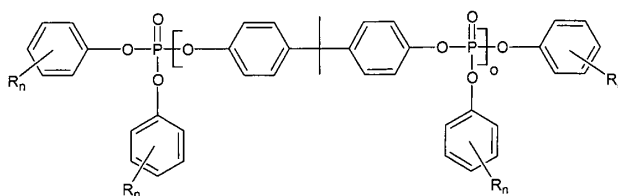
- 15 El (co)-componente exento de metales (componente (iii) de la composición de acuerdo con la invención) comprende, en particular, fósforo rojo, ésteres fosfato oligoméricos, ésteres fosfonato oligoméricos, ésteres fosfonato cíclicos, ésteres del ácido tiopirofosfórico, ortofosfato de melamina o pirofosfato de melamina, fosfato de di-melamina, (polifosfato) de melam, melem, polifosfato de amonio, fosfonato de melamina-fenilo, así como su sal semiéster tal como se describe en el documento WO 2010/063623, bencenofosfinato de melamina tal como se describe en el documento WO 2010/057851, óxidos de hidroxialquil-fosfina tal como se describe en el documento WO 2009/034023, sales de tetraquis-hidroxi-metilfosfonio y derivados de (óxido de) fosfolano o bien fosfol, así como bisfosforoamidatos con piperazina como miembro de puente o un éster fosfinato, la clase de sustancias de los compuestos NOR-HALS (siglas de non-basic aminoether hindered amine light stabilizer) así como mezclas de los mismos.

- 25 Como componentes adicionales se prefieren polifosfonato de melamina, difosfato de bis-melamina-zinc, difosfato de bis-melamina-magnesio o trifosfato de bis-melamina-aluminio.

En relación con ésteres fosfato oligoméricos se prefieren ésteres fosfato de la fórmula (VIII) o de la fórmula (IX),



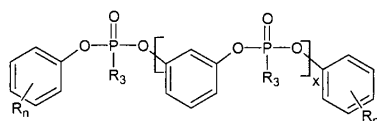
(VIII)



(IX)

- 30 en donde cada uno de los R, independientemente uno de otro, es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o hidroxilo, n = 1 a 3 y o = 1 a 10. Particularmente preferidos son oligómeros con R<sub>n</sub> = H y resorcina o bien hidroquinona como componente del miembro de puente, así como R<sub>n</sub> = H y bisfenol-A o bisfenol-F como componente del miembro de puente.

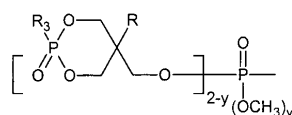
Se prefieren ésteres fosfonato oligoméricos de la fórmula (X),



(X)

- 35 en donde R<sub>3</sub> es metilo o fenilo, x = 1 a 20, R, en cada caso independientemente uno de otro es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o hidroxilo, n = 1 a 3 y o = 1 a 10. Se prefieren particularmente oligómeros con R<sub>n</sub> = H y resorcina o bien hidroquinona como componente del miembro de puente.

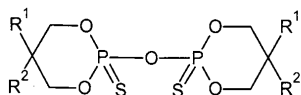
Adicionalmente se prefieren ésteres fosfonato cíclicos de la fórmula (XI):



(XI)

en donde R<sub>3</sub> es metilo o fenilo, R es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> e y es 0 ó 2. Se prefiere particularmente bis[5-etil-2-metil-1,3,2-dioxafosforinan-5-il]metil]metilfosfonato-P,P'-dióxido.

Se prefieren, además, ésteres del ácido tiopirofosfórico de la fórmula (XII)



(XII)

5 en donde cada uno de R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>, independientemente uno de otro, es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. Se prefiere particularmente 2,2'-oxibis[5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinan]2,2'-disulfuro.

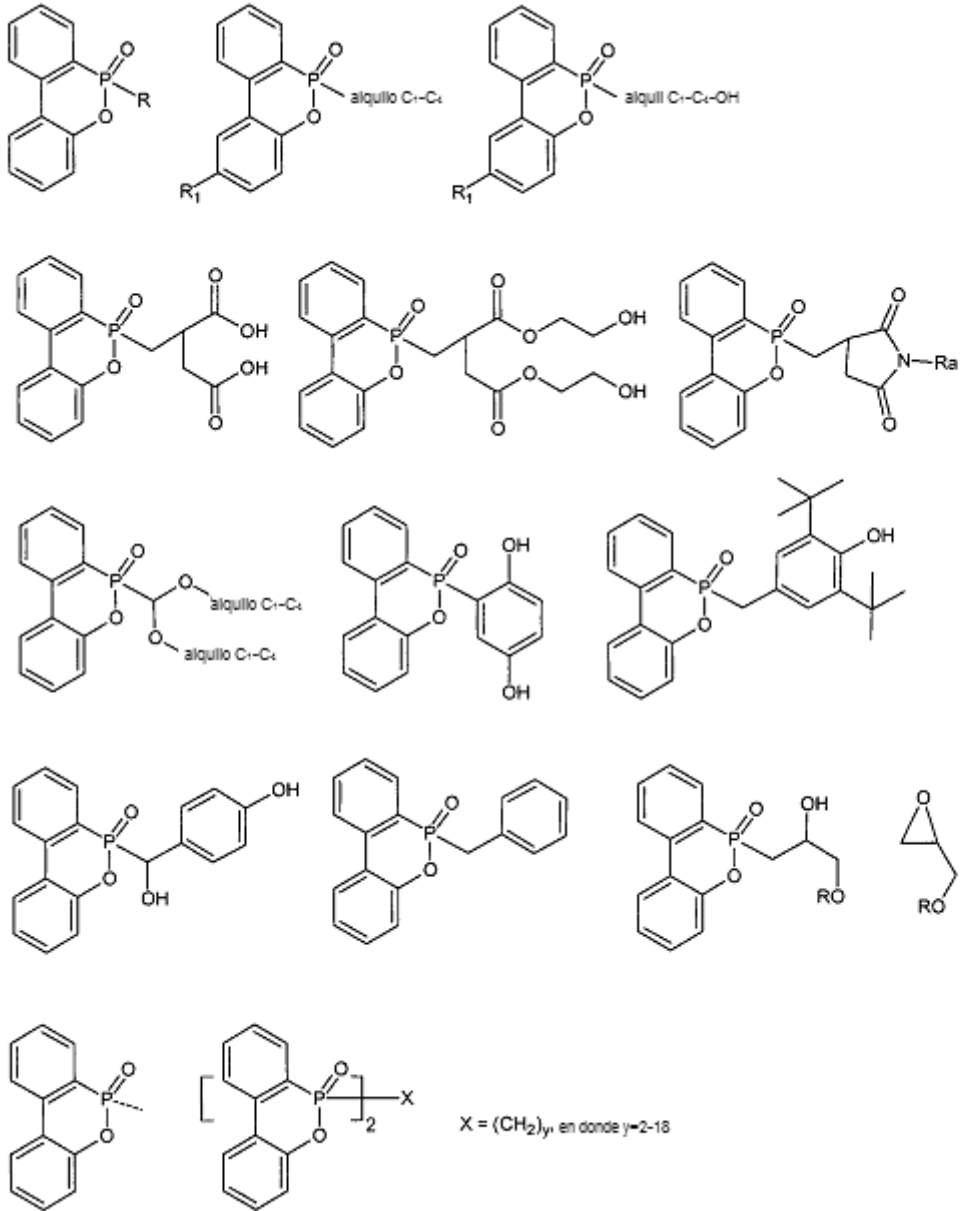
De los óxidos de hidroxialquil-fosfina se prefieren óxido de isobutil-bis-hidroximetil-fosfina, así como su combinación con resinas epoxídicas tal como se describe en el documento WO-A 2009/034023.

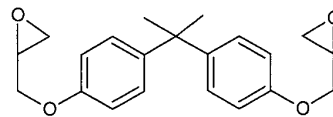
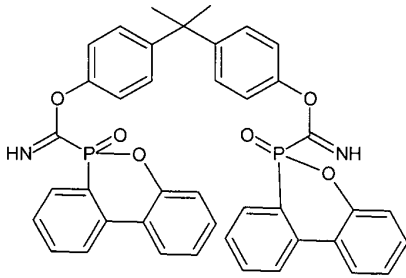
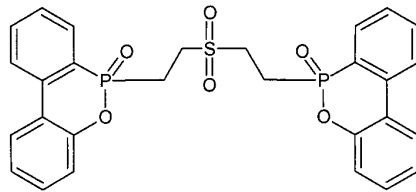
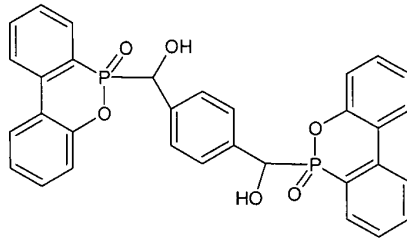
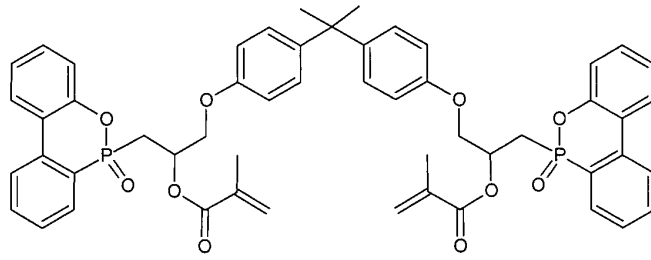
10 De las sales de tetraquis-hidroxialquil-fosfonio se prefieren particularmente las sales de tetraquis-hidroximetil-fosfonio.

De los derivados de fosfolano o bien fosfol se prefieren particularmente derivados de (óxido) dihidrofosfol y derivados de (óxido) fosfolano, así como sus sales tal como se describe en el documento EP 1 024 166.

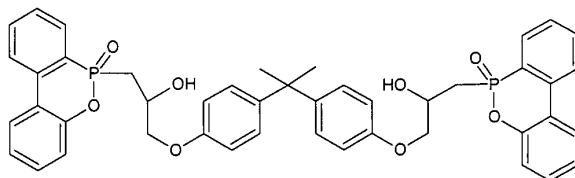
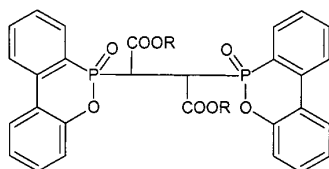
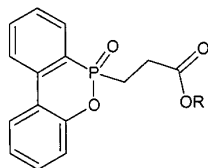
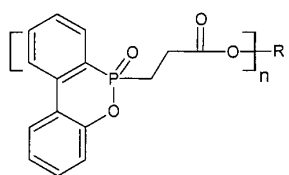
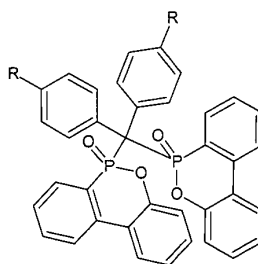
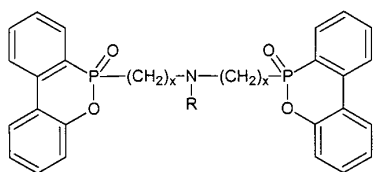
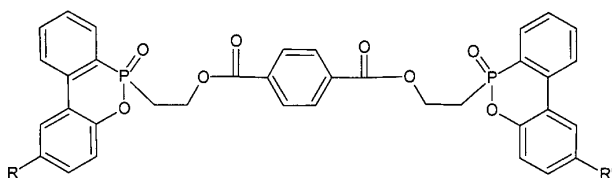
15 De los bisfosforoamidatos se prefieren particularmente los ésteres bis-di-orto-xilílicos con piperazina como miembro de puente.

Asimismo particularmente preferidos son ésteres fosfinato tales como, por ejemplo, derivados de ésteres bencenomonofenlicos o derivados de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantren-10-óxido (6H-dibenzo(c,e)(1,2)-oxafosforin-6-ona) tal como se representa en las siguientes fórmulas

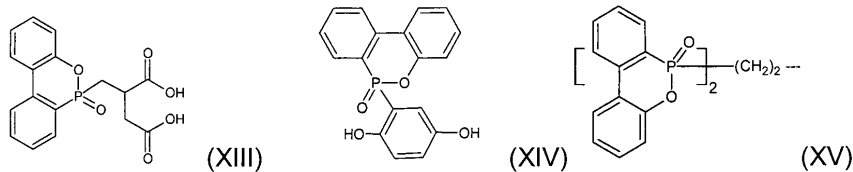








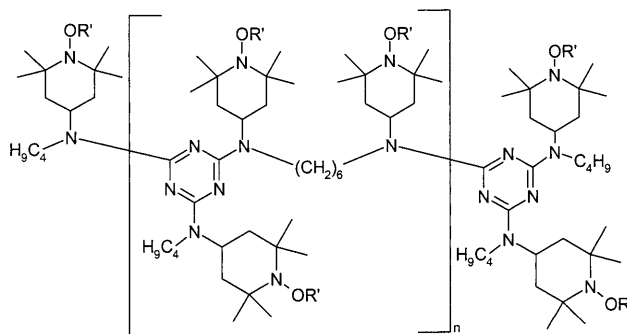
en donde R es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, n es 1 a 6 y x es 1 a 3. Particularmente preferidos son compuestos de la fórmula (XIII), (XIV) o (XV) tal como se representa en lo que sigue.



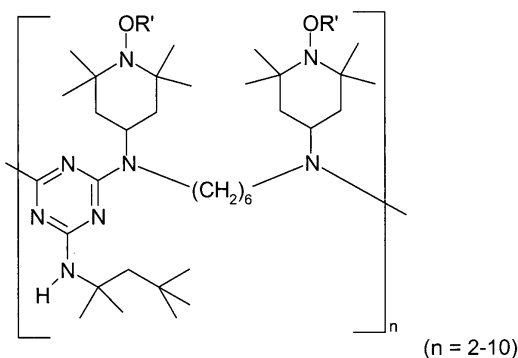
5 Compuestos de bis-9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantren-10-óxido (6H-dibenz[c,e][1,2]oxafosforin-6-óxido) (fórmula XV), así como 10-bencil-9-oxa-10-fosfafenantren-10-óxido CAS-Nº: 113504-81-7. La preparación de estos compuestos se describe en Russ. J. Org. Chem. 2004, 40(12), 1831-35. Otros derivados de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantren-10-óxido (6H-dibenz[c,e][1,2]oxa-fosforin-6-óxido) adecuados en la presente invención se describen en los documentos US 8101678 B2 y US 8236881 B2.

En lugar 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantren-10-óxido (6H-dibenz[c,e][1,2]oxa-fosforin-6-óxido) puede utilizarse también dihidro-oxa-fosfantraceno(d)id(ona). Una perspectiva al respecto se puede deducir del documento WO-A 2008/119693.

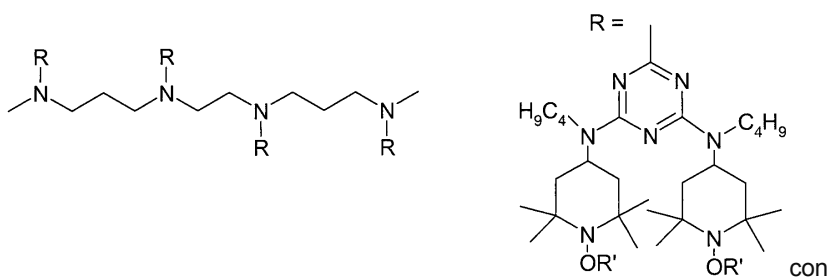
10 De los compuestos NOR-HALS se prefieren los siguientes compuestos:



con R' = CH<sub>3</sub>, n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> o c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>

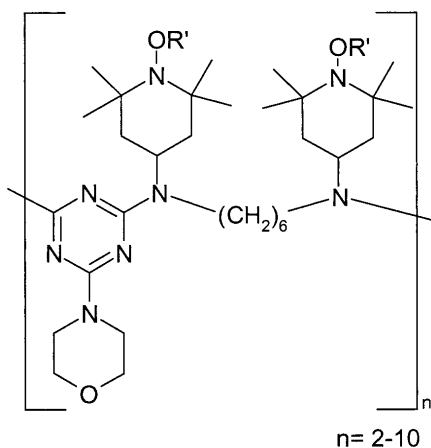


con R' = CH<sub>3</sub>, n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> o c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>

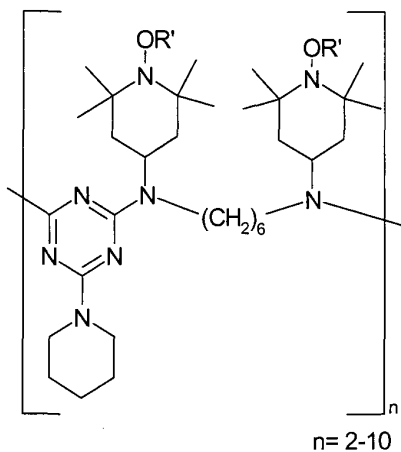


15

R' = CH<sub>3</sub>, n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> o c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>



con R' = CH<sub>3</sub>, n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> o c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>



con R' = CH<sub>3</sub>, n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> o c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>

- 5 Asimismo se prefieren adicionalmente polioles, aminouracilos, compuestos POSS, isocianurato de trishidroxietilo, cianurato de melamina, grafito soplado o mezclas de los mismos. Compuestos POSS (silsesquioxanos oligoméricos poliédricos) y sus derivados se describen con mayor detalle en POLYMER, Vol. 46, págs. 7855-7866. Particularmente preferidos son en este caso derivados de POSS a base de metilsiloxano.

- 10 Además, pueden estar contenidos en los ignífugos de la presente invención también isocianurato-politereftalatos de tris-hidroxietilo, así como polímeros de triazina con miembros de puente de piperazin-1,4-diilo y grupos extremos morfolin-1-ilo.

Además, en los ignífugos de la presente invención pueden estar contenidos los siguientes aditivos: sales de bis-azinpentaeritridifosfato, hexa-ariloxi-trifosfacenos, poli-ariloxi-fosfacenos y siloxanos, por ejemplo de la fórmula general (R<sub>2</sub>SiO)<sub>r</sub> o (RSiO<sub>1,5</sub>)<sub>r</sub>.

- 15 Básicamente, en las composiciones de la presente invención pueden estar contenidas también mezclas de dos o más de los compuestos precedentemente descritos.

Particularmente preferidas son combinaciones dobles tales como, por ejemplo:

- MZP o MAP<sub>2</sub> (fosfato de melamina-zinc/difosfato de melamina-aluminio) y (2'-hidroxi[1,1'-bifenil-2-il-2-fosfinato)<sub>2</sub> de Mg CAS-Nº: [165597-56-8],
- 20 (2'-hidroxi[1,1'-bifenil-2-il-2-fosfinato)<sub>2</sub> de Zn CAS-Nº: [139005-99-5],
- (2'-hidroxi[1,1'-bifenil-2-il-2-fosfinato)<sub>3</sub> de Al CAS-Nº: [145826-41-1] conforme a la fórmula (VI);
- (10-oxi-9,10-dihidro-9-oxa-fosfafenantren-10-oxid-ato)<sub>2</sub> de Mg CAS-Nº: [147025-23-8],
- (10-oxi-9,10-dihidro-9-oxa-fosfafenantren-10-oxid-ato)<sub>2</sub> de Zn CAS-Nº: [69151-14-0],

- (10-oxi-9,10-dihidro-9-oxa-fosfafenantren-10-oxid-ato)<sub>3</sub> de Al CAS-Nº: [121166-84-5].
- Ca(10-oxi-9,10-dihidro-9-oxa-fosfafenantren-10-oxid-ato)<sub>2</sub> de Ca CAS-Nº: [144722-45-2], conforme a la fórmula (VII);
- M<sub>2</sub>ZP<sub>2</sub> o M<sub>2</sub>AP<sub>3</sub> (difosfato de dimelamina-zinc/trifosfato de dimelamina-aluminio) y
- (2'-hidroxif[1,1'-bifenil-2-il-2-fosfinato)<sub>2</sub> de Mg,
- 5 (2'-hidroxif[1,1'-bifenil-2-il-2-fosfinato)<sub>2</sub> de Zn,
- (2'-hidroxif[1,1'-bifenil-2-il-2-fosfinato)<sub>3</sub> de Al,
- (10-oxi-9,10-dihidro-9-oxa-fosfafenantren-10-oxid-ato)<sub>2</sub> de Mg,
- (10-oxi-9,10-dihidro-9-oxa-fosfafenantren-10-oxid-ato)<sub>2</sub> de Zn o
- (10-oxi-9,10-dihidro-9-oxa-fosfafenantren-10-oxid-ato)<sub>3</sub> de Al;
- 10 Muy particularmente preferidas son combinaciones triples, tales como, por ejemplo:
- MZP o MAP<sub>2</sub> (fosfato de melamina-zinc/difosfato de melamina-aluminio) y
- (2'-hidroxif[1,1'-bifenil-2-il-2-fosfinato)<sub>2</sub> de Mg,
- (2'-hidroxif[1,1'-bifenil-2-il-2-fosfinato)<sub>2</sub> de Zn,
- (2'-hidroxif[1,1'-bifenil-2-il-2-fosfinato)<sub>3</sub> de Al,
- 15 (10-oxi-9,10-dihidro-9-oxa-fosfafenantren-10-oxid-ato)<sub>2</sub> de Mg,
- (10-oxi-9,10-dihidro-9-oxa-fosfafenantren-10-oxid-ato)<sub>2</sub> de Zn o
- (10-oxi-9,10-dihidro-9-oxa-fosfafenantren-10-oxid-ato)<sub>3</sub> de Al; y borato de zinc.
- M<sub>2</sub>ZP<sub>2</sub> o M<sub>2</sub>AP<sub>3</sub> (difosfato de dimelamina-zinc/trifosfato de dimelamina-aluminio) y
- (2'-hidroxif[1,1'-bifenil-2-il-2-fosfinato)<sub>2</sub> de Mg,
- 20 (2'-hidroxif[1,1'-bifenil-2-il-2-fosfinato)<sub>2</sub> de Zn,
- (2'-hidroxif[1,1'-bifenil-2-il-2-fosfinato)<sub>3</sub> de Al,
- (10-oxi-9,10-dihidro-9-oxa-fosfafenantren-10-oxid-ato)<sub>2</sub> de Mg,
- (10-oxi-9,10-Dihidro-9-oxa-fosfafenantren-10-oxid-ato)<sub>2</sub> de Zn o
- (10-oxi-9,10-dihidro-9-oxa-fosfafenantren-10-oxid-ato)<sub>3</sub> de Al; y borato de zinc.
- 25 - MZP o MAP<sub>2</sub> (fosfato de melamina-zinc/difosfato de melamina-aluminio) y
- (2'-hidroxif[1,1'-bifenil-2-il-2-fosfinato)<sub>2</sub> de Mg,
- (2'-hidroxif[1,1'-bifenil-2-il-2-fosfinato)<sub>2</sub> de Zn
- (2'-hidroxif[1,1'-bifenil-2-il-2-fosfinato)<sub>3</sub> de Al,
- (10-oxi-9,10-dihidro-9-oxa-fosfafenantren-10-oxid-ato)<sub>2</sub> de Mg,
- 30 Zn(10-oxi-9,10-dihidro-9-oxa-fosfafenantren-10-oxid-ato)<sub>2</sub> o
- (10-oxi-9,10-dihidro-9-oxa-fosfafenantren-10-oxid-ato)<sub>3</sub> de Al;
- y estannato de zinc.
- M<sub>2</sub>ZP<sub>2</sub> o M<sub>2</sub>AP<sub>3</sub> (difosfato de dimelamina-zinc/trifosfato de dimelamina-aluminio) y
- (2'-hidroxif[1,1'-bifenil-2-il-2-fosfinato)<sub>2</sub> de Mg,
- 35 (2'-hidroxif[1,1'-bifenil-2-il-2-fosfinato)<sub>2</sub> de Zn,
- (2'-hidroxif[1,1'-bifenil-2-il-2-fosfinato)<sub>3</sub> de Al,

- (10-oxi-9,10-dihidro-9-oxa-fosfafenantren-10-oxid-ato)<sub>2</sub> de Mg,  
 (10-oxi-9,10-dihidro-9-oxa-fosfafenantren-10-oxid-ato)<sub>2</sub> de Zn o  
 (10-oxi-9,10-dihidro-9-oxa-fosfafenantren-10-oxid-ato)<sub>3</sub> de Al; y estannato de zinc.  
 - MZP o MAP<sub>2</sub> (fofato de melamina-zinc/difosfato de melamina-aluminio) y
- 5 (2'-hidroxil[1,1'-bifenil-2-il-2-fosfinato)<sub>2</sub> de Mg,  
 (2'-hidroxil[1,1'-bifenil-2-il-2-fosfinato)<sub>2</sub> de Zn,  
 (2'-hidroxil[1,1'-bifenil-2-il-2-fosfinato)<sub>3</sub> de Al,  
 (10-oxi-9,10-dihidro-9-oxa-fosfafenantren-10-oxid-ato)<sub>2</sub> de Mg,  
 (10-oxi-9,10-dihidro-9-oxa-fosfafenantren-10-oxid-ato)<sub>2</sub> de Zn o
- 10 (10-oxi-9,10-dihidro-9-oxa-fosfafenantren-10-oxid-ato)<sub>3</sub> de Al;  
 y boehmita.  
 - M<sub>2</sub>ZP<sub>2</sub> o M<sub>2</sub>AP<sub>3</sub> (difosfato de dimelamina-zinc/trifosfato de dimelamina-aluminio) y  
 (2'-hidroxil[1,1'-bifenil-2-il-2-fosfinato)<sub>2</sub> de Mg,  
 (2'-hidroxil[1,1'-bifenil-2-il-2-fosfinato)<sub>2</sub> de Zn,
- 15 (2'-hidroxil[1,1'-bifenil-2-il-2-fosfinato)<sub>3</sub> de Al,  
 (10-oxi-9,10-dihidro-9-oxa-fosfafenantren-10-oxid-ato)<sub>2</sub> de Mg,  
 (10-oxi-9,10-dihidro-9-oxa-fosfafenantren-10-oxid-ato)<sub>3</sub> de Zn o  
 (10-oxi-9,10-dihidro-9-oxa-fosfafenantren-10-oxid-ato)<sub>3</sub> de Al; y boehmita.  
 - MZP + MPP y
- 20 (2'-hidroxil[1,1'-bifenil-2-il-2-fosfinato)<sub>2</sub> de Mg,  
 (2'-hidroxil[1,1'-bifenil-2-il-2-fosfinato)<sub>2</sub> de Zn,  
 (2'-hidroxil[1,1'-bifenil-2-il-2-fosfinato)<sub>3</sub> de Al,  
 (10-oxi-9,10-dihidro-9-oxa-fosfafenantren-10-oxid-ato)<sub>2</sub> de Mg,  
 (10-oxi-9,10-dihidro-9-oxa-fosfafenantren-10-oxid-ato)<sub>2</sub> de Zn o
- 25 (10-oxi-9,10-dihidro-9-oxa-fosfafenantren-10-oxid-ato)<sub>3</sub> de Al.  
 - MAP<sub>2</sub> + MPP y  
 (2'-hidroxil[1,1'-bifenil-2-il-2-fosfinato)<sub>2</sub> de Mg,  
 (2'-hidroxil[1,1'-bifenil-2-il-2-fosfinato)<sub>2</sub> de Zn,  
 (2'-hidroxil[1,1'-bifenil-2-il-2-fosfinato)<sub>3</sub> de Al,
- 30 (10-oxi-9,10-dihidro-9-oxa-fosfafenantren-10-oxid-ato)<sub>2</sub> de Mg,  
 (10-oxi-9,10-dihidro-9-oxa-fosfafenantren-10-oxid-ato)<sub>2</sub> de Zn o  
 (10-oxi-9,10-dihidro-9-oxa-fosfafenantren-10-oxid-ato)<sub>3</sub>.

Uso del fosfato azino-metálico de acuerdo con la invención

- 35 Una forma de realización particular de la invención se refiere al uso del fosfato azino-metálico de acuerdo con la invención en un polímero o una mezcla de polímeros como ignífugos.

Los ignífugos obtenidos conforme a la invención pueden someterse a otro procedimiento para la producción de masas de moldeo poliméricas protegidas frente a la llama, en el que los ignífugos se homogeneizan con el granulado polimérico y eventualmente aditivos en un grupo de mezcladura a temperaturas elevadas en la masa

fundida del polímero y, a continuación, el cordón polimérico homogeneizado se retira, enfría y divide en porciones. El granulado obtenido se seca, p. ej., a 90°C en la estufa de aire circulante.

Preferiblemente, el equipo de mezclado procede del grupo de las extrusoras de un solo husillo, husillos multizona o extrusoras de doble husillo. Grupos de mezclado adecuados son extrusoras de un solo árbol o bien extrusoras de un solo husillo, p. ej., de la razón social Berstorff GmbH, Hannover y de la razón social Leistritz, Nürnberg, extrusoras de husillos multizona con husillos de tres zonas y/o husillos de compresión corta, co-amasadoras, p. ej., de la razón social Coperion Buss Compounding Systems CH-Pratteln, p. ej., MDK/E46-11 D y/o amasadoras de laboratorio (MDK 46 de la razón social Buss, Suiza con L = 11D); extrusoras de doble husillo, p. ej., de la razón social Coperion Werner Pfeleiderer GmbH & Co. KG, Stuttgart (ZSK 25, ZSK 30, ZSK 40, ZSK 58, ZSK MEGACompounder 40, 50, 58, 70, 92, 119, 177, 250, 320, 350, 380) y/o de la razón social Berstorff GmbH, Hannover, Leistritz Extrusionstechnik GmbH, Nürnberg; extrusoras de anillo, p. ej., de la razón social 3+Extruder GmbH, Laufen con un anillo de tres a doce pequeños husillos que rotan en torno a un núcleo estático y/o extrusoras de rodillos planetarios, p. ej., de la razón social Entex, Bochum y/o extrusoras de desgasificación y/o extrusoras de cascada y/o husillos Mailefer; dispositivos de mezclado con doble husillo de sentidos opuestos, p. ej., tipos Complex 37 o bien -70 de la razón social Krauss-Maffei Berstorff.

El polímero es típicamente un termoplasto que se elige preferiblemente del grupo consistente en poliamida, policarbonato, poliolefina, poliestireno, poliéster, poli(cloruro de vinilo), poli(alcohol vinílico), ABS y poliuretano, o un duroplasto que se elige preferiblemente del grupo consistente en resina epoxídica (con endurecedor), resina fenólica y resina de melamina.

También se pueden utilizar mezclas de dos o más polímeros, en particular termoplastos y/o duroplastos, en los que el fosfato azino-metálico conforme a la invención se emplea como ignífugo.

Ejemplos de polímeros de este tipo son.

- Polímeros de mono- y di-olefinas, p. ej., polipropileno, poliisobutileno, polibuteno-1, poli-4-metilpenteno-1, polivinilciclohexano, poliisopreno o polibutadieno y productos de polimerización de cicloolefinas, p. ej., de ciclopenteno o norborneno y polietileno (también reticulado), p. ej., polietileno de alta densidad (HDPE), o de alto peso molecular (HDPE-HMW), polietileno de alta densidad con peso molecular ultra-alto (HDPE-UHMW), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de densidad baja (LDPE) y polietileno de densidad baja lineal (LLDPE), (VLDPE) y (ULDPE), así como copolímeros de etileno y acetato de vinilo (EVA);
- poliestirenos, poli(p-metilestireno), poli(α-metilestireno);
- copolímeros, así como copolímeros de injerto de polibutadieno-estireno o polibutadieno y (met)acrilonitrilo tales como, p. ej., ABS y MBS;
- polímeros halogenados tales como, p. ej., policloropreno, poli(cloruro de vinilo) (PVC); poli(cloruro de vinilideno) (PVDC), copolímeros de cloruro de vinilo/cloruro de vinilideno, cloruro de vinilo/acetato de vinilo o cloruro de vinilo/acetato de vinilo;
- poli(met)acrilatos, poli(metacrilatos de metilo) (PMMA), poli(acrilamida) y poli(acrilonitrilo) (PAN);
- polímeros de alcoholes insaturados y aminas o sus derivados de acilo o bien acetales tales como, p. ej., poli(alcohol vinílico) (PVA), poli(acetatos, estearatos, benzoatos o maleatos de vinilo), polivinilbutiral, poli(ftalato de alilo) y polialilmelamina;
- homo- y co-polímeros de éteres cíclicos tales como polialquilenglicoles, poli(óxidos de etileno), poli(óxidos de propileno) y sus copolímeros con bisglicidiléteres;
- poliacetales tales como, por ejemplo, polioximetileno (POM), así como poliuretano y poliacetales modificados con acrilato;
- poli(óxidos y sulfuros de fenileno) y sus mezclas con polímeros de estireno o poliamidas;
- poliamidas y copoliamidas derivadas de diaminas y ácidos dicarboxílicos y/o de ácidos aminocarboxílicos o de las correspondientes lactamas tales como, p. ej., poliamida 4, poliamida 6, poliamida 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 12/12, poliamida 11, poliamida 12, poliamidas aromáticas, derivadas de m-xililendiamina y ácido adípico y copoliamidas modificadas con EPDM o ABS. Ejemplos de poliamidas y copoliamidas se derivan de ε-caprolactama, ácido adípico, ácido sebácico, ácido dodecanoico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, hexametilén-diamina, tetrametilén-diamina, 2-metil-pentametilendiamina, 2,2,4-trimetilhexametilendiamina, 2,4,4-trimetilhexametilendiamina, m-xililendiamina o bis(3-metil-4-aminociclohexil)metano;
- poliureas, poliiimidias, poliamidoimidias, polieterimidias, poliésterimidias, polihidantoínas y polibencimidazoles;

- poliésteres, derivados de ácidos dicarboxílicos y dialcoholes y/o ácidos hidroxicarboxílicos o las correspondientes lactonas tales como, p. ej., poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de propileno), poli(tereftalato de butileno), poli-tereftalato de 1,4-dimetilciclohexano, poli(naftalato de alquileo) (PAN) y polihidroxibenzoatos, ésteres del ácido poliláctico y ésteres del ácido poliglicólico;
- 5 - policarbonatos y poliéstercarbonatos;
- policetonas;
- mezclas o bien aleaciones de los polímeros arriba mencionados, p. ej., 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, así como TPE-O, TPE-S y TPE-E;
- 10 - duroplastos tales como PF, MF o UF o mezclas de los mismos;
- resinas epoxídicas-termoplastos y duroplastos;
- resinas fenólicas;
- materiales compuestos de madera-plástico (WPC), así como polímeros a base de PLA, PHB y almidón.

15 La concentración de los preparados de ignífugos utilizados conforme a la invención consistentes en el fosfato de azino-metálico (componente (i)) y el componente (ii) con contenido en metales adicional y eventualmente el componente (iii) exento de metales ascienden en un polímero o en una mezcla de polímeros preferiblemente a 0,1 hasta 60% en peso, referido al polímero o a la mezcla de polímeros. La relación de componentes en la composición, consistente en fosfato de azino-metálico (i) a los co-componentes (ii) y eventualmente (iii), se encuentra preferiblemente en el intervalo de 1:1 a 1:4.

20 El material polimérico obtenido puede contener otras cargas que preferiblemente se eligen del grupo consistente en hidróxidos de metales y/u óxidos de metales, preferiblemente hidróxidos de metales alcalinotérreos, por ejemplo hidróxido de magnesio e hidróxido de aluminio, silicatos, preferiblemente silicatos estratificados tales como bentonita, caolinita, muscovita, pirofilita, marcasita y talco, u otros minerales tales como wollastonita, dióxido de silicio tal como cuarzo, mica, feldespato, así como dióxido de titanio, silicatos de metales alcalinotérreos y silicatos de metales alcalinos, carbonatos, preferiblemente carbonato de calcio, así como talco, arcilla, mica, tierra de diatomeas, sulfato de calcio, sulfato de bario, pirita, fibras de vidrio, partículas de vidrio, perlas de vidrio y esferas de vidrio, harina de madera, polvo de celulosa, negro de carbono, grafito, greda y pigmentos.

25 Estas cargas pueden conferir al material polimérico otras propiedades deseadas. En particular, mediante un refuerzo con fibras de vidrio se puede aumentar la estabilidad mecánica o mediante la adición de colorantes se puede colorear el material sintético.

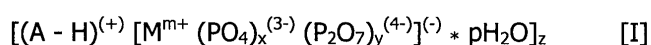
30 Los materiales poliméricos pueden contener otros aditivos tales como antioxidantes, estabilizadores de la luz, coadyuvantes del proceso, agentes nucleantes, antiestáticos, agentes deslizantes tales como estearato de calcio y zinc, mejoradores de la viscosidad, modificadores del impacto y, en particular, compatibilizadores y agentes dispersantes.

35 Además, al polímero se le pueden añadir formadores de espuma adicionalmente al fosfato azino-metálico obtenido conforme a la invención. Los formadores de espuma son preferiblemente melamina, resinas de melamina-formaldehído, derivados de urea tales como urea, tiourea, guanaminas, benzoguanamina, acetoguanamina y succinilguanamina, dicianidamida, guanidina y sulfamato de guanidina, así como otras sales de guanidina o bien alantoínas y glucurilos.

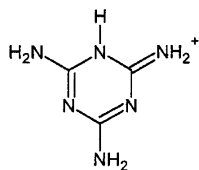
40 Además de ello, un polímero, que contiene el fosfato azino-metálico conforme a la invención, puede contener también agentes anti-goteo, en particular a base de politetrafluoroetileno. La concentración de estos agentes anti-goteo asciende preferiblemente a 0,01 hasta 15% en peso, referido al polímero a elaborar.

**Procedimiento para la preparación de fosfatos azino-metálicos conformes a la invención**

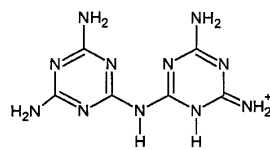
45 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de fosfatos azino-metálicos de la fórmula general [I],



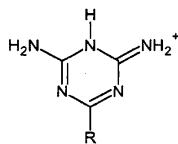
en donde (A - H)<sup>(+)</sup> se elige de (melamina-H)<sup>+</sup> de la fórmula (I-H), (melam-H)<sup>+</sup> de la fórmula (II-H), [(aceto)benzoguanamina-H]<sup>+</sup> de la fórmula (III-H), siendo R metilo o fenilo, o [(amino)guanidina-H)<sup>+</sup> de la fórmula (IV H), y R' es hidrógeno o amino,



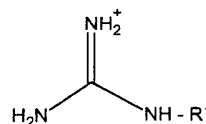
(I-H)



(II-H)



(III-H)



(IV-H)

M = Cu, Mg, Ca, Zn, Mn, Fe, Co, Ni, Tio, ZrO, VO, B, Si, Al, Sb, La, Ti, Zr, Ce, Bi o Sn,

m = 2 ó 3,

x e y, independientemente uno de otro, son 0 ó 1,

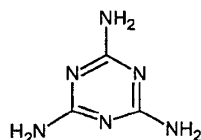
5 p es un número entero de 0 a 4 y

z es un número entero > 5,

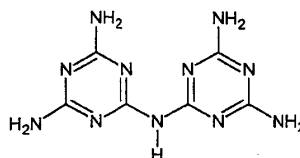
en donde se cumple que  $1 + m = 3x + 4y$ ,

mediante reacción de un educto de azina (A) con un educto de óxido de metal (B) y ácido ortofosfórico (C),

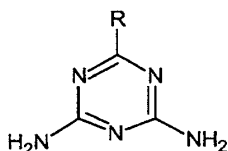
10 en donde el educto de azina (A) se elige de melamina de la fórmula (I-H), melam de la fórmula (II-H), guanamina de la fórmula (III-H) y (bi)carbonato de guanidina de la fórmula (IV-H), y el educto de óxido de metal (B) se elige de óxidos de metales, hidróxidos de metales y/o carbonatos de metales.



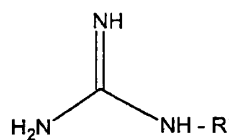
(I)



(II)



(III)



(IV)

15 Eductos de azina preferidos son melamina, guanamina y melam. Óxidos de metales preferidos se eligen de MgO, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SnO, ZrO<sub>2</sub>, hidróxidos de metales preferidos se eligen de Mg(OH)<sub>2</sub>, Zn(OH)<sub>2</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>, Ce(OH)<sub>3</sub> y Bi(OH)<sub>3</sub> y carbonatos de metales (de carácter básico) se eligen preferiblemente de CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>, carbonato de magnesio de carácter básico (hidromagnesita), carbonato de zinc de carácter básico y carbonato de zirconio de carácter básico. Particularmente preferidos son Mg(OH)<sub>2</sub>, ZnO, Al(OH)<sub>3</sub> y carbonato de zinc de carácter básico.



Básicamente, como educto de azina (A) y/o como educto de óxido de metal (B) se pueden utilizar también mezclas a base de dos o más de los compuestos precedentemente mencionados.

El procedimiento comprende habitualmente las siguientes etapas:

- 5 (a) disposición de una suspensión acuosa a base de componente de azina (A) y educto de óxido de metal (B) (es decir, (hidr)óxido de metal o carbonato de metal (de carácter básico)),
- (b) aportación dosificada de ácido ortofosfórico,
- (c) calentamiento hasta preferiblemente 60-80°C,
- (d) separación del producto, así como
- (e) eventualmente, secado hasta constancia de peso y/o atemperado a típicamente 250 – 300°C.
- 10 Preferiblemente, el procedimiento comprende la reacción de los componentes (A-1 a A-4):(B):(C) en la relación molar (1 a 3):(1):(1 a 3), garantizándose particularmente con ello que adicionalmente se formen in situ fosfatos de melamina o (amino)guanidina.

15 De manera particularmente preferida, a la etapa (a) se le puede agregar un proceso de granulación. Éste puede tener lugar, preferiblemente, como aglomeración por pulverización en el secador por pulverización, granulador por pulverización (pulverización superior o pulverización inferior, proceso en contracorriente), granulador en lecho fluido o en un mezclador de paletas o bien secador horizontal, separándose el agua incorporada hasta que se obtenga la humedad residual deseada. La granulación puede tener lugar mediante secado por pulverización de una suspensión acuosa de un fosfato azino-metálico de la fórmula (I) a habitualmente 70 – 80°C o, alternativamente, como granulación por pulverización partiendo de una mezcla de eductos a base de componentes (A) y (B) como lecho fluido y pulverización del componente (C) sobre el lecho fluido y subsiguiente secado. La temperatura del lecho fluido se mantiene en este caso constante entre 70 – 80°C, secándose al mismo tiempo los granulados y formándose un granulado capaz de fluir y que no desprende polvo. El contenido en agua residual se encuentra en aprox. 0,5 – 1%.

20 El atemperamiento del producto de reacción tiene lugar típicamente a 220 hasta 350°C, preferiblemente a 250 hasta 300°C.

### **EJEMPLOS**

Los siguientes ejemplos sirven para la explicación ulterior de la invención, describiendo los compuestos de los Ejemplos 1 a 6 el procedimiento de acuerdo con la invención y describiendo los Ejemplos 1 a 4 además nuevos compuestos. El Ejemplo 7 es un ejemplo comparativo. El Ejemplo 8 describe el uso de los compuestos de acuerdo con la invención como ignífugos.

#### **Ejemplo 1:** Síntesis de fosfato de melamina-magnesio-dihidrato (MMP)

$C_3H_7N_6O_4PMg \cdot 2H_2O$  (PM: 282,5)

127,4 g (1,01 mol) de melamina y 58,3 g (1,0 mol) de hidróxido de magnesio se suspenden con agitación en 1,5 l de agua. A esta suspensión se añaden gota a gota, con agitación, 115,3 g (1,0 mol) de ácido ortofosfórico (al 85%) en forma de una disolución acuosa diluida. Después de agitar durante 1 hora a 60°C, se forma un precipitado voluminoso. A continuación, se continúa agitando todavía durante 60 min, se enfría hasta la temperatura ambiente, el precipitado blanco resultante se filtra con succión, se continúa lavando con agua y se seca hasta constancia de peso a 120°C.

Rendimiento: 253,0 g correspondientes al 90% del teórico.

#### 40 Análisis elemental

encontrado: C: 12,70%; H: 3,67%; N: 29,69%; Mg: 8,47%; P: 10,87%

calculado: C: (12,80%); H: (3,90%); N: (29,80%); Mg: (8,60%); P: (11,0%)

#### **Ejemplo 2:** Síntesis de fosfato de melamina-zinc-dihidrato (MZP)

$C_3H_7N_6O_4PZn \cdot 2H_2O$  (PM = 323,5)

45 2547 g (20,2 mol) de melamina y 1628 g (20,0 mol) de óxido de zinc se suspenden con agitación en 20 l de agua. A esta suspensión se añaden gota a gota, con agitación, 2306 g (20,0 mol) de ácido ortofosfórico (al 85%) en forma de una disolución acuosa diluida. Después de agitar durante 1 hora a 60°C, se forma un precipitado voluminoso.

A continuación, se continúa agitando todavía durante 60 min, se enfría hasta la temperatura ambiente, el precipitado blanco resultante se filtra con succión, se continúa lavando con agua y se seca hasta constancia de peso a 120°C (producto 2-I).

Rendimiento: 6042,0 g correspondientes al 93,4% del teórico.

5 Análisis elemental:

encontrado: C: 11,6%; H: 2,83%; N: 27,20%; Zn: 19,83%; P: 9,45%

calculado: C: (11,1%); H: (3,4%); N: (26,0%); Zn: (20,2%); P: (9,6%)

El producto 2-I, así obtenido, se atemperó durante 4 h a 290°C (producto 2-II), pérdida de peso: 10,4%.  $C_3H_7N_6O_4PZn$  (peso mol.: 287,5)

10 Análisis elemental:

encontrado: C: 12,37%; H: 2,05% ; N: 27,48%; Zn: 21,35%; P: 10,28%

calculado: C: (12,53%); H:(2,45%); N: (29,23%); Zn: (22,74%); P: (10,77%)

**Ejemplo 3:** Síntesis de fosfato de guanidina-magnesio-hemihidrato (GMP)

$CH_6N_3O_4PMg \cdot 0,5H_2O$  (PM = 188,4)

15 91,0 g (0,505 mol) de carbonato de bisguanidinio y 58,3 g (1,0 mol) de hidróxido de magnesio se suspenden con agitación en 1,5 l de agua. A esta suspensión se añaden gota a gota, con agitación, 115,3 g (1,0 mol) de ácido ortofosfórico (al 85%) en forma de una disolución acuosa diluida. Después de agitar durante 1 hora a 35°C, se forma un precipitado blanco. A continuación, se continúa agitando todavía durante 60 min, se enfría hasta la temperatura ambiente, el precipitado blanco resultante se filtra con succión, se continúa lavando con agua y se seca hasta constancia de peso a 120°C.

Rendimiento: 109,1 g correspondientes al 58% del teórico.

**Ejemplo 4:** Síntesis de fosfato de guanidina-zinc (GZP)

$CH_6N_3O_4PZn$  (PM = 220,4)

25 91,0 g (0,505 mol) de carbonato de bisguanidinio y 81,4 g (1,0 mol) de óxido de zinc se suspenden con agitación en 1,5 l de agua. A esta suspensión se añaden gota a gota, con agitación, 115,3 g (1,0 mol) de ácido ortofosfórico (al 85%) en forma de una disolución acuosa diluida. Después de agitar durante 1 hora a 60°C, se forma un precipitado voluminoso.

A continuación, se continúa agitando todavía durante 60 min, se enfría hasta la temperatura ambiente, el precipitado blanco resultante se filtra con succión, se continúa lavando con agua y se seca hasta constancia de peso a 120°C.

30 Rendimiento: 185,0 g correspondientes al 84% del teórico.

**Ejemplo 5:** Síntesis de bisfosfato de dimelamina-zinc-monohidrato ( $M_2ZP_2$ )

$C_6H_{16}N_{12}O_8P_{2Zn} \cdot H_2O$  (PM = 529,6)

35 2547 g (20,2 mol) de melamina y 814 g (10,0 mol) de óxido de zinc se suspenden con agitación en 15 l de agua. A esta suspensión se añaden gota a gota, con agitación, 2306 g (20,0 mol) de ácido ortofosfórico (al 85%) en forma de una disolución acuosa diluida. Después de agitar durante 1 hora a 60°C, se forma un precipitado voluminoso. A continuación, se continúa agitando todavía durante 60 min, se enfría hasta la temperatura ambiente, el precipitado blanco resultante se filtra con succión, se continúa lavando con agua y se seca hasta constancia de peso a 120°C (producto 5-I).

Rendimiento: 5118 g correspondientes al 96,6% del teórico.

40 El producto 5-I, así obtenido se atemperó durante 4 h a 290 °C (producto 5-II). Pérdida de peso: 7,3%, resultando difosfato de dimelamina-zinc.

Análisis elemental:

encontrado: C: 14,67%; H: 2,40% ; N: 33,58%; Zn: 12,67%; P: 12,34%

calculado: C: (14,6%); H:(2,85%); N: (34,05%); Zn: (13,25%); P: (12,55%)

**Ejemplo 6:** Síntesis de bisfosfato de dimelamina-zinc-monohidrato ( $M_2ZP_2$ )

$C_6H_{16}N_{12}O_8P_2Zn \cdot H_2O$  (PM = 529,6) según el proceso de pulverización

5 En un granulador de lecho fluido GPCG 3.1 de la razón social GLATT GmbH se disponen 2547 g de melamina (20,2 mol) y 814 g (10,0 mol) de ZnO. El lecho sólido se arremolina continuamente con una corriente de aire y sobre el mismo se pulveriza una disolución preparada a partir de 2306 g (20,0 mol) de ácido ortofosfórico en 1000 ml de agua. La temperatura del lecho fluido se mantiene en este caso constante entre 70 – 80°C, secándose al mismo tiempo los granulados y formándose un granulado capaz de fluir y que no desprende polvo. La fracción principal (> 80%) presenta una granulometría de 200 – 400 µm. El contenido en agua residual se encuentra en 0,5 – 1%. Rendimiento: cuantitativo

10 El producto 6-I obtenido de esta manera se atemperó durante 4 h a 290°C (producto 6-II). Pérdida de peso: 8,0%, resultando difosfato de dimelamina-zinc.

Análisis elemental

encontrado: C: 14,06%; H: 2,48%; N: 33,64%; Zn: 12,79%; P: 11,98%

calculado: C: (14,6%); H: (2,85%); N: (34,05%); Zn: (13,25%); P: (12,55%)

15 **Ejemplo Comparativo 7:** Síntesis de dimelamina-pirofosfato-zincato

$[Mel-H]^+_2[ZnP_2O_7]^{2-}$  (conforme al documento EP 2 183 314 B1)

**Etapas I:** Preparación de bis-dihidrógeno-fosfato de zinc:

81,37 g (1 mol) de ZnO se hacen reaccionar, con agitación, con 230,6 g (2 mol) de ácido ortofosfórico (al 85%) en aprox. 500 ml de agua. Después de agitar durante 2 horas hasta 90°C, el ZnO había reaccionado.

20 **Etapas II:** Reacción de bisdihidrógeno-fosfato de zinc con melamina:

252,2 g de melamina se suspenden en aprox. 500 ml de agua. El bisdihidrógeno-fosfato de zinc (Etapas I) se aporta dosificadamente con agitación y el producto se seca a 120°C después de filtración.

Rendimiento: 503,0 g correspondientes a 95% del teórico.

**Etapas III:** 200 g de producto de la Etapa II se atemperan durante 3 h a 300°C. Pérdida de peso: 6,5%.

25 En los productos de ensayo (Ejemplos 1 a 7) se realizaron mediciones del pH y se midió la conductividad de suspensiones acuosas al 10%, después de filtración, a temperatura ambiente. Además, se llevaron a cabo mediciones de TGA/DSC (tasa de calentamiento: 10 K/min;  $N_2/50$ ) con un aparato Netzsch STA 409 (véase la Tabla 1).

Tabla 1: Datos característicos de los productos de ensayo

30

Ejemplo	Valores del pH	
	Producto-I	Producto-II
1 (MMP)	6,97	-
2 (MZP)	5,2	5,6
3 (GMP)	10,1	8,48
4 (GZP)	7,48	6,57
5 ( $M_2ZP_2$ )	4,89	5,5
7 (Producto comparativo*)	4,54	5,5

\*Preparado conforme al documento EP 2 183 314B1

Como ignífugos se continuaron examinando los siguientes compuestos de zinc: (véase la Tab. 2).

Tab. 2: Propiedades físicas de compuestos de zinc

Ejemplo	Conductividad [ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ]		Pérdida en peso a 300 °C en %
	Producto- I	Producto-II	Producto-II
2 (MZP)	136	138	0,5
4(GZP)	180	82	0,3
5 ( $\text{M}_2\text{ZP}_2$ )	255	209	0,3
7 (Producto comparativo*)	490	560	0,6

Los productos 2, 4 y 5 conformes a la invención muestran valores de conductividad mejorados en comparación con el valor de conductividad del producto 7. Las pérdidas en peso a 300°C son asimismo menores que en el caso del Producto comparativo 7.

5 **Ejemplo 8:** (Aplicación como ignífugo en PA)

Materiales: PA 6.6 (Durethan A30S; razón social LANXESS); fibras de vidrio (ThermoFlow<sup>®</sup> 671; 10  $\mu\text{m}$  x 4 mm; razón social John Manville); polifosfato de melamina MPP (Melapur 200; razón social BASF),  $\text{Zn}(2'\text{-hidroxil}[1,1'\text{-bifenil-2-il-2-fosfinato}]_2$  (producto propio), difosfato de dimelamina-zinc (Ejemplo 5).

10 Los componentes se mezclaron en una extrusora de doble husillo Lestriz ZSE 27HP-44D ( $\varnothing = 27$  mm, 44 D), y se granularon. A partir de estos granulados se produjeron probetas ( $d = 1,6$  mm) de acuerdo con la norma a través de una técnica de colada por inyección. El examen de ensayo al fuego se llevó a cabo conforme al test UL-94. Los resultados están recopilados en la Tab. 2.

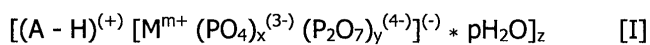
Tab. 2: Examen de ignifugación

15

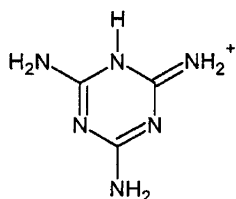
Componentes	A	B
PA 6.6	47,5%	48,0%
Fibras de vidrio	30,0%	30,0%
Componentes ignifugos:		
$(2'\text{-hidroxil}[1,1'\text{-bifenil-2-il-2-fosfinato}]_2\text{Zn}$	12,5%	12,0%
MPP	--	10,0%
$\text{M}_2\text{ZP}_2$	10,0%	--
Test-UL-94	V-0	V-0

REIVINDICACIONES

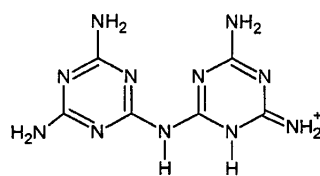
1. Procedimiento para la preparación de fosfatos azino-metálicos de la fórmula general [I],



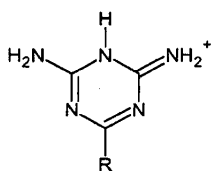
5 en donde (A - H)<sup>(+)</sup> se elige de (melamina-H)<sup>+</sup> de la fórmula (I-H), (melam-H)<sup>+</sup> de la fórmula (II-H), [(aceto)benzoguanamina-H]<sup>+</sup> de la fórmula (III-H), siendo R metilo o fenilo, o [(amino)guanidina-H]<sup>+</sup> de la fórmula (IV H), y R' es hidrógeno o amino,



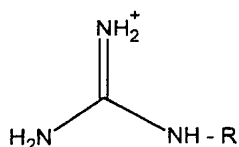
(I-H)



(II-H)



(III-H)



(IV-H)

M = Cu, Mg, Ca, Zn, Mn, Fe, Co, Ni, Tio, ZrO, VO, B, Si, Al, Sb, La, Ti, Zr, Ce, Bi o Sn,

m = 2 ó 3,

10 x e y, independientemente uno de otro, son 0 ó 1,

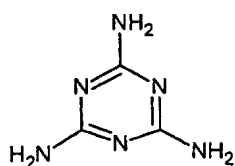
p es un número entero de 0 a 4 y

z es un número entero > 5,

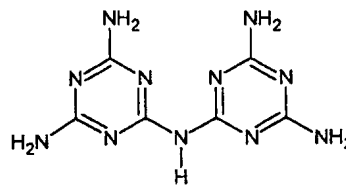
en donde se cumple que 1 + m = 3x + 4y,

mediante reacción de un educto de azina (A) con un educto de óxido de metal (B) y ácido ortofosfórico (C),

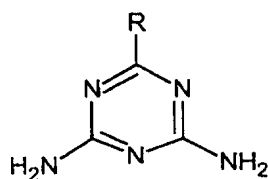
15 en donde el educto de azina (A) se elige de melamina de la fórmula (I-H), melam de la fórmula (II-H), guanamina de la fórmula (III-H) y (bi)carbonato de guanidina de la fórmula (IV-H), y el educto de óxido de metal (B) se elige de óxidos de metales, hidróxidos de metales y/o carbonatos de metales.



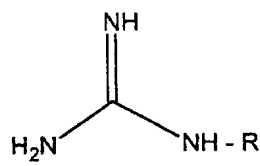
(I)



(II)



(III)



(IV)

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que en el componente (B) el metal de los óxidos de metales o hidróxidos de metales es Cu, Mg, Ca, Zn, Mn, Fe, Co, Ni, Ti, Zr, VO, B, Si, Al, Sb, La, Ce, Bi o Sn, y el metal de los carbonatos de metales de carácter básico o de los carbonatos de metales es Zn, Mg, Zr o Cu.
- 5 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por que los componentes (A) y (B) se disponen en forma de mezcla, preferiblemente en forma de suspensión en agua, y se aporta dosificadamente ácido ortofosfórico (C).
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la reacción se lleva a cabo a 20 hasta 90°C, preferiblemente a 30 hasta 70°C.
- 10 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que los componentes (A):(B):(C): se presentan en la relación molar (1 a 3):(1):(1 a 3), presentándose fuera de la estequiometría de 1:1:1 adicionalmente fosfatos de azina.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que éste se lleva a cabo en un mezclador horizontal o vertical, preferiblemente un mezclador de paletas, granulador o secador por pulverización.
- 15 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el producto de reacción se atempera a 220 hasta 350°C, preferiblemente a 250 hasta 300°C.
8. Uso de una composición que comprende
- (i) un fosfato azino-metálico de la fórmula [I] tal como se define en la reivindicación 1, en donde (A-H)<sup>(+)</sup> es (guanamina-H)<sup>(+)</sup> de la fórmula (III-H), siendo R metilo o fenilo,
- 20 (ii) un componente con contenido en metales distinto del componente (i) y
- (iii) eventualmente un componente exento de metales,

como ignífugo en un polímero o en una mezcla de polímeros, papel, materiales textiles o materiales compuestos de madera y plástico (WPC).

9. Uso según la reivindicación 8, caracterizado por que el polímero es un termoplasto elegido del grupo que consiste en poliamida, policarbonato, poliolefina, poliestireno, poliéster, poli(cloruro de vinilo), poli(alcohol vinílico), ABS y poliuretano y biopolímeros basados en ácido poliláctico y/o almidón, o es un duroplasto, preferiblemente elegido del grupo que consiste en resinas epoxídicas, resina fenólica y resina de melamina.
- 25