

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. April 2006 (06.04.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/034784 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07F 9/6561 (2006.01) C08K 5/5399 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/009903

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. September 2005 (14.09.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 047 257.2
29. September 2004 (29.09.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): UNIVERSITÄT KONSTANZ [DE/DE]; Universitätsstrasse 10, 78464 Konstanz (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GMEINER, Tobias [DE/DE]; Jakob-Burckhardt-Strasse 35, 78464 Konstanz (DE). KROKE, Edwin [DE/DE]; Magdeburger Strasse 6, 78467 Konstanz (DE). SCHWARZ, Marcus [DE/DE]; Rheingasse 15, 78462 Konstanz (DE).

(74) Anwalt: HOCK, Joachim; Müller-Borè & Partner, Grafinger Strasse 2, 81671 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

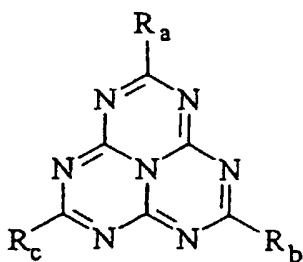
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: HEPTAZINE DERIVATIVES CONTAINING PHOSPHORUS, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF AND USE THEREOF AS FLAME RETARDANTS

(54) Bezeichnung: PHOSPHOR-HALTIGE HEPTAZINDERIVATE, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND DEREN VERWENDUNG ALS FLAMMSCHUTZMITTEL



(1)

(57) Abstract: The invention relates to unsymmetrical and symmetrical heptazine derivatives containing phosphorus, of formula (1), wherein R_a , R_b , and R_c independently represent an acid group $-N_3$ or an $-N=PR_1R_2R_3$ group, with the proviso that at least one radical of R_a , R_b , and R_c is an $-N=PR_1R_2R_3$ group. The invention also relates to a method for the production thereof and to the use thereof as flame retardants, particularly for plastics, textiles, wood products, paper, cardboard, plaster, insulating materials and building material composites, or in the production of polymer foams.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft unsymmetrische und symmetrische Phosphorhaltige Heptazinderivate, dargestellt durch die Formel

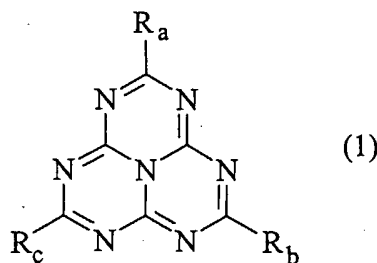
(1): (1) wobei R_a , R_b , und R_c unabhängig voneinander eine Azidgruppe $-N_3$ oder eine $-N=PR_1R_2R_3$ Gruppe bedeuten, mit der Massgabe, dass mindestens ein Rest von R_a , R_b , und R_c eine $-N=PR_1R_2R_3$ Gruppe ist, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung als Flammschutzmittel, insbesondere für Kunststoffe, Textilien, Holzprodukte, Papier, Kartonagen, Verputze, Dämmstoffe und Baustoffverbände, oder zur Herstellung polymerer Schäume.

WO 2006/034784 A1

PHOSPHOR-HALTIGE HEPTAZINDERIVATE, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND DEREN VERWENDUNG ALS FLAMMSCHUTZMITTEL

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft unsymmetrische und symmetrische Phosphorhaltige Heptazinderivate, dargestellt durch die Formel (1):



5

wobei R_a , R_b und R_c unabhängig voneinander eine Azidgruppe $-N_3$ oder eine $-N=PR_1R_2R_3$ Gruppe bedeuten, mit der Maßgabe, daß mindestens ein Rest von R_a , R_b und R_c eine $-N=PR_1R_2R_3$ Gruppe ist, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung.

10

Es ist bekannt, dass zahlreiche C/N/H-Verbindungen, speziell s-Triazinderivate (insbesondere Melamin und seine Derivate), flammhemmende Eigenschaften besitzen. Sie werden dementsprechend in unterschiedlichen Bereichen als Flamm-
schutzmittel eingesetzt. Typische Anwendungen liegen in der Elektronik-, Kunststoff-,
15 Holz- und Textilindustrie, indem brennbare Werkstoffe durch vorstehende Verbindungen als flammhemmende Zusätze stabilisiert werden.

15

Des weiteren eignen sich auch entsprechende Heptazin- bzw. Tri-s-triazinderivate wie Melem ($C_6H_6N_{10}$) und Melon ($C_6H_3N_9$) als beispielsweise Kunststoffzusätze in
20 Feuerschutzanwendungen.

20

Als flammhemmende Zusätze werden heute vielfach jedoch noch halogenhaltige Substanzen eingesetzt. Diese sind gesundheitsschädlich und belasten die Umwelt. Daher wird schon seit längerem versucht, sie durch halogenfreie Flammhemmstoffe zu ersetzen. Besonders vielversprechend und stellenweise auch im Einsatz sind Phosphorverbindungen.

Kürzlich wurde auch darüber berichtet, dass Phosphor und Stickstoff - sofern sie gemeinsam in einer Polymerformulierung vorkommen - sich synergetisch bezüglich der Feuerbeständigkeit ergänzen.

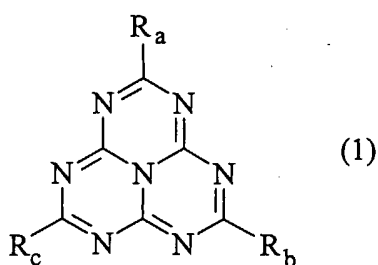
Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, neue Verbindungen bereitzustellen, welche reich an Stickstoff und Phosphor sowie vorzugsweise halogenfrei sein sollen und sich unter anderem auch als Flammenschutzmittel eignen sollen.

15

Diese Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen gekennzeichneten Ausführungsformen gelöst.

Insbesondere werden unsymmetrische und symmetrische Phosphor-haltige Heptazinderivate, dargestellt durch die Formel (1):

20



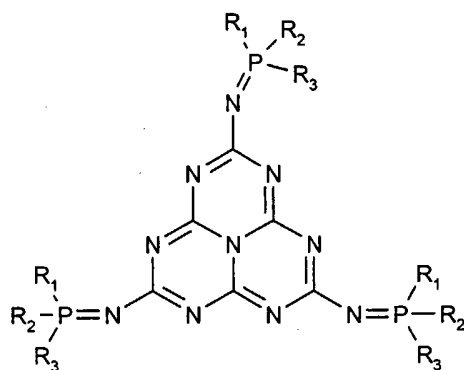
bereitgestellt, wobei R_a , R_b und R_c unabhängig voneinander eine Azidgruppe $-N_3$ oder eine $-N=PR_1R_2R_3$ Gruppe bedeuten, mit der Maßgabe, daß mindestens ein Rest von R_a , R_b und R_c eine $-N=PR_1R_2R_3$ Gruppe ist, wobei R_1 , R_2 und R_3 unabhängig voneinander einen Rest darstellen, ausgewählt aus der Gruppe α , bestehend aus einem geradkettigen oder verzweigt-kettigen (C_1 - C_{12})-Alkylrest, einem (C_3 - C_7)-

25

Cycloalkylrest, einem geradkettigen oder verzweigt-kettigen (C₁-C₁₂)-Alkenylrest, einem geradkettigen oder verzweigt-kettigen (C₁-C₁₂)-Alkoxyrest, Furyl, Furanyl, Benzofuranyl, Thienyl, Thiazolyl, Benzothiazolyl, Thiadiazolyl, Imidazolyl, Pyrazolyl, Triazolyl, Tetrazolyl, Pyrazinyl, Benzothienyl, Morpholinyl, Thiomorpholinyl, Piperidinyl, Piperazinyl, Pyrrolidinyl, Pyrimidinyl, Imidazolinyll, Pyrazolidinyl, Phenyl, Phenoxy, Benzyl, Benzyloxy, Naphthyl, Naphthoxy, Di(C₁-C₆)alkylamino, Tri(C₁-C₆)alkylsilyl oder Pyridyl, die jeweils mit ein bis fünf Substituenten, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe β, bestehend aus einem geradkettigen oder verzweigt-kettigen (C₁-C₆)-Alkylrest, einem (C₃-C₇)-Cycloalkylrest, einem geradkettigen oder verzweigt-kettigen (C₁-C₆)-Alkenylrest, einem geradkettigen oder verzweigt-kettigen (C₁-C₆)-Alkoxyrest, Halogen, Hydroxy, Amino, Di(C₁-C₆)alkylamino, Nitro, Cyan, Benzyl, 4-Methoxybenzyl, 4-Nitrobenzyl, Phenyl, und 4-Methoxyphenyl, substituiert sein können, und davon abgeleitete Oligomere und Polymere.

15

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden symmetrische Phosphor-haltige Heptazinderivate, dargestellt durch die Formel (2), bereitgestellt:



(2)

20

worin R₁, R₂ und R₃ unabhängig voneinander einen Rest darstellen, ausgewählt aus der Gruppe α, bestehend aus einem geradkettigen oder verzweigt-kettigen (C₁-C₁₂)-Alkylrest, einem (C₃-C₇)-Cycloalkylrest, einem geradkettigen oder verzweigt-kettigen (C₁-C₁₂)-Alkenylrest, einem geradkettigen oder verzweigt-kettigen (C₁-C₁₂)-Alkoxyrest, Furyl, Furanyl, Benzofuranyl, Thienyl, Thiazolyl, Benzothiazolyl, Thiadiazolyl, Imida-

25

zoyl, Pyrazoyl, Triazolyl, Tetrazoyl, Pyrazinyl, Benzothienyl, Morpholinyl, Thiomorpholinyl, Piperidinyl, Piperazinyl, Pyrrolidinyl, Pyrimidinyl, Imidazoliny, Pyrazolidinyl, Phenyl, Phenoxy, Benzyl, Benzyloxy, Naphthyl, Naphthoxy, Di(C₁-C₆)alkylamino, Tri(C₁-C₆)alkylsilyl oder Pyridyl, die jeweils mit ein bis fünf Substituenten, unabhängig
5 voneinander ausgewählt aus der Gruppe β , bestehend aus einem geradkettigen oder verzweigt-kettigen (C₁-C₆)-Alkylrest, einem (C₃-C₇)-Cycloalkylrest, einem geradkettigen oder verzweigt-kettigen (C₁-C₆)-Alkenylrest, einem geradkettigen oder verzweigt-kettigen (C₁-C₆)-Alkoxyrest, Halogen, Hydroxy, Amino, Di(C₁-C₆)alkylamino, Nitro, Cyan, Benzyl, 4-Methoxybenzyl, 4-Nitrobenzyl, Phenyl, und 4-Methoxyphenyl, substituier
10 t sein können,
und davon abgeleitete Oligomere und Polymere.

Vorzugsweise umfasst die Gruppe β die vorstehenden Substituenten ausschließlich den Halogenen, d.h. keine Halogensubstituenten.

15

Die erfindungsgemäßen Phosphor-haltigen Heptazinderivate sind üblicherweise luftstabil und farblos.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung stellen
20 R₁, R₂ und R₃ des Phosphor-haltigen Heptazinderivats gemäß den vorstehenden Formeln (1) bzw. (2) jeweils einen geradkettigen oder verzweigt-kettigen (C₁-C₁₂)-Alkylrest dar, wobei Methyl oder n-Butyl für R₁, R₂ und R₃ besonders bevorzugt sind.

In einer anderen besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung
25 stellen R₁, R₂ und R₃ des Phosphor-haltigen Heptazinderivats gemäß den vorstehenden Formeln (1) bzw. (2) jeweils Phenyl oder jeweils m-Kresyl dar.

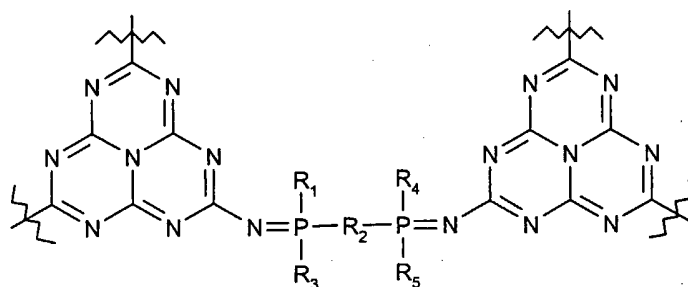
Im Vergleich zu den herkömmlichen Flammenschutzmitteln des Standes der Technik können die erfindungsgemäßen Phosphor-haltigen Heptazinderivate, die auch als
30 Melemphosphoranylide bezeichnet werden können, durch entsprechende Auswahl der Reste hinsichtlich der physikalischen und chemischen Eigenschaften der resultierenden Verbindungen dieser Stoffklasse vorteilhaft variiert werden und so in einfa-

cher Art und Weise gezielt für eine bestimmte Anwendung „maßgeschneidert“ werden.

Im Hinblick auf eine Verwendung der erfindungsgemäßen Phosphor-haltigen Heptazinderivate als Flammenschutzmittel können so beispielsweise vorteilhaft eine erhöhte Löslichkeit des Derivats in einem zu schützenden Kunststoff sowie eine bessere Anpassung an die Anwendungserfordernisse erzielt werden. Die Stoffklasse der erfindungsgemäßen Phosphor-haltigen Heptazinderivate bietet schon allein aufgrund ihrer chemischen Struktur eine bessere Löslichkeit in Kunststoffen als Melon und Melem, die als Feststoffe eingesetzt und für eine Anwendung als Flammenschutzmittel extra zerkleinert werden müssen.

Des weiteren bieten die erfindungsgemäßen Phosphor-haltigen Heptazinderivate den Vorteil, dass sie im Hinblick auf eine Flammschutzverwendung hinsichtlich der Reste R_1 , R_2 und R_3 halogenfrei gestaltet werden können und somit im Vergleich zu den halogenhaltigen Flammenschutzmitteln des Standes der Technik umweltfreundlich sind.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können die Phosphor-haltigen Heptazinderivate auch als Oligomer oder Polymer vorliegen, wobei bei letzteren beispielsweise Baueinheiten vorliegen, die zwei oder mehr verbrückende Phosphingruppen bzw. Phosphazenenverbrückungen tragen, so daß zwei oder mehr Heptazineinheiten miteinander verknüpft werden, wie in nachfolgender Formel (3) beispielhaft gezeigt:



(3)

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung der vorstehend definierten unsymmetrischen bzw. symmetrischen Phosphorhaltigen Heptazinderivate gemäß der Formel (1), welches den Schritt des Umsetzens von Triazido-tri-s-triazin (C_6N_{16}) mit mindestens einem Äquivalent eines Phosphins $PR_1R_2R_3$ in einer Staudinger-Reaktion umfaßt, worin R_1 , R_2 und R_3 wie vorstehend definiert sind. Symmetrische Phosphorhaltige Heptazinderivate gemäß der Formel (2) können dementsprechend durch die Umsetzung von Triazido-tri-s-triazin (C_6N_{16}) mit mindestens drei Äquivalenten eines Phosphins $PR_1R_2R_3$ in einer Staudinger-Reaktion hergestellt werden. Selbstverständlich kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung die Umsetzung auch mit einem entsprechenden Phosphin-Gemisch durchgeführt werden.

Es wurde festgestellt, dass sich gemäß der vorliegenden Erfindung Phosphorhaltige Heptazinderivate der Formel (1) bzw. (2) in einfacher Art und Weise über eine Staudinger-Reaktion aus Triazido-tri-s-triazin (C_6N_{16}) synthetisieren lassen. Die Produkte fallen in hohen Ausbeuten an und lassen sich gut reinigen.

Das in dem erfindungsgemäßen Verfahren zu verwendende Lösungsmittel unterliegt keiner spezifischen Beschränkung. Üblicherweise werden hierfür polar aprotische Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemische eingesetzt. Vorzugsweise ist das Lösungsmittel aus der Gruppe, bestehend aus Dimethylsulfoxid (DMSO), Dimethylformamid, (DMF), Tetrahydrofuran (THF), Dioxan, Acetonitril und Pyridin, ausgewählt. Besonders bevorzugt wird im erfindungsgemäßen Verfahren DMSO als Lösungsmittel verwendet.

Im erfindungsgemäßen Verfahren kann der bei einer Polykondensation durch Reaktion von Triazido-tri-s-triazin mit einer Verbindung, die zwei oder mehr Phosphingruppen trägt, freiwerdende gasförmige Stickstoff zugleich vorteilhaft als Treibmittel wirken, so dass auf diese Weise auch polymere Schäume herstellbar sind.

Alternativ können die erfindungsgemäßen Verbindung auch in einem zweistufigen Verfahren durch Umsetzung von Melem mit Phosphorpentachlorid in Phos-

phoroxytrichlorid unter Erhalten von $C_6N_7(N=PCl_3)_3$ als vielseitig verwendbarer Zwischenstufe und anschließender Umsetzung dieser Zwischenstufe mit Verbindungen des Typs X-OH, wobei dann X für einen vorstehend definierten Alkyl-, Aryl oder Heterocyclenrest steht, unter nucleophiler Substitution von einem oder mehreren Chloratomen oder durch Umsetzung der $-N=PCl_3$ Gruppe mit entsprechenden metallorganischen Verbindungen wie z.B. Grignardreagenzien wie X-MgHal und Li-X erhalten werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung der vorstehend definierten Phosphor-haltigen Heptazinderivate gemäß der Formel (1) bzw. (2) als Flammenschutzmittel, insbesondere für Kunststoffe, Textilien, Holzprodukte, Papier, Kartonagen, Verputze, Dämmstoffe und Baustoffverbünde.

Darüber hinaus können die Phosphor-haltigen Heptazinderivate gemäß der vorliegenden Erfindung aber auch zur Herstellung von Werkstoffen verwendet werden, bei denen optische, akustische, magnetische oder (opto)elektronische Eigenschaften der erfindungsgemäßen Derivate genutzt werden. In einem solchen Fall kann es dann auch möglich sein, dass das erfindungsgemäße Phosphor-haltige Heptazinderivat Halogenatome enthält.

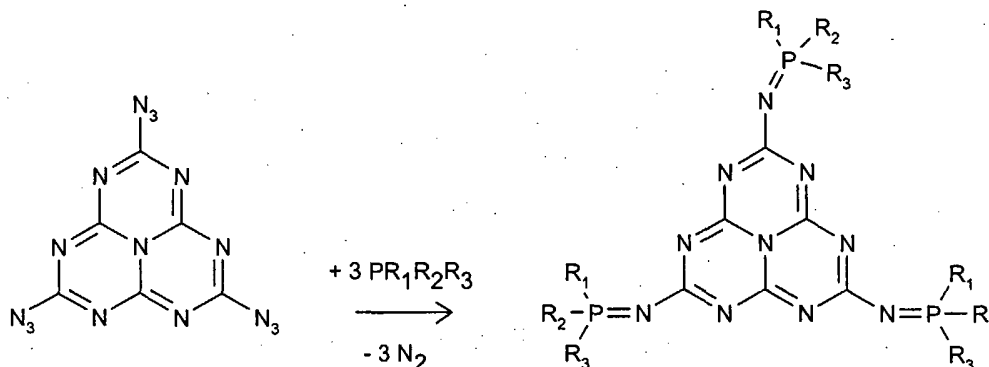
Ferner können die Phosphor-haltigen Heptazinderivate gemäß der vorliegenden Erfindung auch zur Herstellung polymerer Schäume eingesetzt werden, wie bereits angeführt.

Die vorliegende Erfindung wird durch die nachstehenden, nicht-beschränkenden Beispiele weiter erläutert.

Beispiele

Alle Reaktionen wurden unter Schutzgas mit Schlenk- und Glovebox-Technik durchgeführt. Es wurden im Handel erhältliche (Aldrich) Ausgangsstoffe verwendet. Triazido-tri-s-triazin (C_6N_{16}) wurde entsprechend einer Literaturvorschrift synthetisiert.

Die allgemeine Reaktion der nachstehenden Beispiele 1 bis 4 läuft wie folgt ab:



5

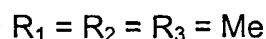
Beispiel 1

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

- 10 In einem Schlenkgefäß (50 ml) mit Magnetrührstab wurden 65 mg (0,22 mmol) reines Triazid in trockenem DMSO gelöst. Zu der Lösung wurden insgesamt 190 mg (0,72 mmol) pulverisiertes und zuvor über P_4O_{10} getrocknetes $\text{P}(\text{Ph})_3$ in kleinen Portionen unter Rühren zugegeben. Das $\text{P}(\text{Ph})_3$ ging dabei vollständig in Lösung, wobei eine leichte Gasentwicklung sowie eine intensivere Gelbfärbung des Reaktionsansatzes zu beobachten war. Nach ca. 30 min trat eine Trübung des Reaktionsansatzes zu beobachten war. Nach 1 h weiterem Rühren bei Raumtemperatur wurde ein weißer Niederschlag erhalten. Die Suspension wurde zentrifugiert und die überstehende Lösung abdekantiert. Der zurückbleibende Feststoff wurde bei 80°C im Vakuum getrocknet, die Abwesenheit von Lösungsmittel wurde mittels IR-Spektren überprüft. Weißer
- 15 Feststoff, Ausbeute: 145 mg (66% bezogen auf das eingesetzte C_6N_{16}). FT-IR (KBr, cm^{-1}): 1620 (vs), 1393 (vs), 1273 (s), 1182 (m), 1109 (s), 1037 (m), 926 (m), 720 (m), 533 (m). MS (MALDI, m/z) 999,7 ($\text{M} + \text{H}^+$), 739,5 ($\text{M}^+ - \text{PPh}_3 + 3\text{H}$) Beobachtungen beim Erwärmen: $210\text{-}215^\circ\text{C}$ Gelbfärbung, ab 230°C braunes Produkt, dessen IR-Spektrum mit dem synthetisierten Heptazinderivat identisch ist.

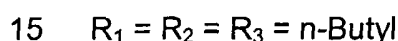
25

Beispiel 2



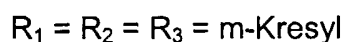
In einem Einhals-Schlenkkolben (50 ml) mit Magnetrührstab wurden 0,5 ml $\text{P}(\text{Me})_3$ vorgelegt. Hierzu wurde bei Raumtemperatur eine Lösung von 440 mg (1,5 mmol) C_6N_{16} in 10 ml trockenem DMSO langsam zugetropft. Dabei trat eine starke Gasentwicklung und Erwärmung des Reaktionsansatzes auf. Dieser wurde daraufhin in einem Wasserbad bis knapp an den Gefrierpunkt von DMSO gekühlt. Nach Zutropfen von ca. der Hälfte der C_6N_{16} -Lösung trat keine Entfärbung derselben mehr ein. Nach Zugabe der gesamten Menge C_6N_{16} wurde die Lösung im Vakuum eingeeengt und bei 80-90°C von flüchtigen Bestandteilen befreit.

Beispiel 3



In einem Schlenkgefäß (50 ml) mit Magnetrührstab wurden 0,85 ml (3,4 mmol) Tri(n-butyl)phosphin vorgelegt. Hierzu wurde bei Raumtemperatur eine Lösung von 300 mg (1 mmol) C_6N_{16} in ca. 10 ml trockenem DMSO langsam zugetropft. Dabei färbte sich die Lösung unter leichter Gasentwicklung orangegelb und wurde nach weiterem Rühren hellgelb. Der Ansatz wurde über Nacht gerührt. Hierbei trat eine Phasentrennung in eine weißliche Suspension über einer gelblichen Lösung auf. Durch Filtration über eine Schutzgasfritte wurde ein weißer Feststoff erhalten. Dieser wurde mit wenig DMSO ausgewaschen und anschließend unter Vakuum getrocknet. Die zurückbleibende Substanz (533 mg, 65% bezogen auf C_6N_{16}) wurde in THF umkristallisiert. Es ergaben sich farblose, klare Kristalle, die ohne umgebendes Lösungsmittel schnell trüb wurden. MS (MALDI, m/z) 619,6 ($\text{M}^+ - \text{P}(\text{n-Bu})_3 + 3\text{H}$); 419,2 ($\text{M}^+ - 2 \text{P}(\text{n-Bu})_3 + 5\text{H}$).

Beispiel 4



In einem Schlenkgefäß (50 ml) mit Magnetrührstab wurden 1,25 ml Tri(m-Kresyl)phosphin vorgelegt. Hierzu wurde bei Raumtemperatur eine Lösung von 300 mg (1 mmol) C_6N_{16} in ca. 10 ml trockenem DMSO langsam zugetropft. Dabei wurde
5 eine leichte Erwärmung sowie eine schwache Gasentwicklung beobachtet. Der Reaktionsansatz wurde über Nacht gerührt und dann das Lösungsmittel unter Vakuum abkondensiert. Das zurückbleibende gelbbraune Öl wurde in THF gelöst und zum Sieden erhitzt. Dabei wurde ein beigefarbener Niederschlag erhalten, der abfiltriert und an Luft getrocknet wurde, was eine Ausbeute von 142 mg ergab.

10

Beobachtungen beim Erwärmen („Schmelzpunktbestimmung“): ab 178°C dunkelbraune Verfärbung, weiter keine Veränderung bis 340°C. Mittels IR-Spektroskopie konnte nachgewiesen werden, dass für die Verfärbung Spuren der Ausgangsverbindung Triazid verantwortlich sind. Das Eintreten keiner weiteren Veränderung bis
15 380°C ist ein Beleg für die hohe thermische Stabilität des erhaltenen Phosphorhaltigen Heptazinderivats.

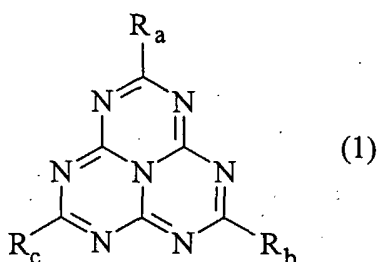
Beispiel 5

20 Herstellung der Zwischenstufe $C_6N_7(N=PCl_3)_3$

Mit heißem dest. Wasser gewaschenes und am Vakuum getrocknetes Melem (1,00 g, 4,58 mmol) wird unter Schutzgas mit PCl_5 in $POCl_3$ suspendiert. Diese gelbbraune Suspension wird für 20 h unter Rühren zum Rückfluß erhitzt., wobei sich ein weißer,
25 voluminöser Feststoff bildet. Durch Abzentrifugation und mehrmaliges Waschen mit trockenem Pentan wird das Produkt von überschüssigem PCl_5 und $POCl_3$ befreit. Elementaranalyse und Massenspektren belegen die Bildung von $C_6N_7(N=PCl_3)_3$.

Ansprüche

1. Unsymmetrische und symmetrische Phosphor-haltige Heptazinderivate, dargestellt durch die Formel (1):



5

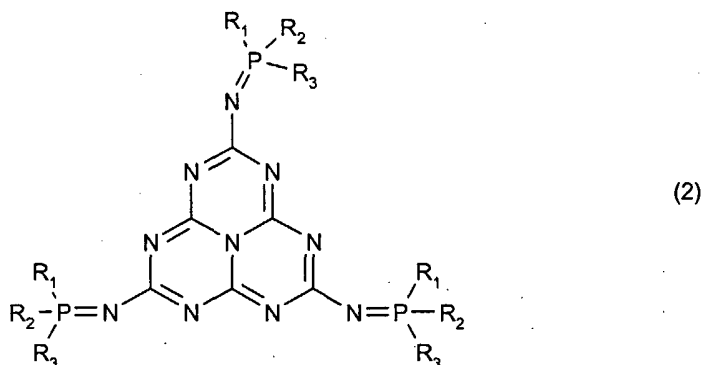
wobei R_a , R_b und R_c unabhängig voneinander eine Azidgruppe $-N_3$ oder eine $-N=PR_1R_2R_3$ Gruppe bedeuten, mit der Maßgabe, daß mindestens ein Rest von R_a , R_b und R_c eine $-N=PR_1R_2R_3$ Gruppe ist,

wobei R_1 , R_2 und R_3 unabhängig voneinander einen Rest darstellen, ausgewählt aus der Gruppe α , bestehend aus einem geradkettigen oder verzweigt-kettigen (C_1 - C_{12})-Alkylrest, einem (C_3 - C_7)-Cycloalkylrest, einem geradkettigen oder verzweigt-kettigen (C_1 - C_{12})-Alkenylrest, einem geradkettigen oder verzweigt-kettigen (C_1 - C_{12})-Alkoxyrest, Furyl, Furanyl, Benzofuranyl, Thienyl, Thiazolyl, Benzothiazolyl, Thiadiazolyl, Imidazolyl, Pyrazolyl, Triazolyl, Tetrazolyl, Pyrazinyl, Benzothienyl, Morpholiny, Thiomorpholiny, Piperidiny, Piperazinyl, Pyrrolidiny, Pyrimidiny, Imidazoliny, Pyrazolidiny, Phenyl, Phenoxy, Benzyl, Benzyloxy, Naphthyl, Naphthoxy, Di(C_1 - C_6)alkylamino, Tri(C_1 - C_6)alkylsilyl oder Pyridyl, die jeweils mit ein bis fünf Substituenten, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe β , bestehend aus einem geradkettigen oder verzweigt-kettigen (C_1 - C_6)-Alkylrest, einem (C_3 - C_7)-Cycloalkylrest, einem geradkettigen oder verzweigt-kettigen (C_1 - C_6)-Alkenylrest, einem geradkettigen oder verzweigt-kettigen (C_1 - C_6)-Alkoxyrest, Halogen, Hydroxy, Amino, Di(C_1 - C_6)alkylamino, Nitro, Cyan,

20

Benzyl, 4-Methoxybenzyl, 4-Nitrobenzyl, Phenyl, und 4-Methoxyphenyl, substituiert sein können,
und davon abgeleitete Oligomere und Polymere.

- 5 2. Phosphor-haltiges Heptazinderivat gemäß Anspruch 1, dargestellt durch die Formel (2):



- 10 worin R_1 , R_2 und R_3 unabhängig voneinander einen Rest darstellen, ausgewählt aus der Gruppe α , bestehend aus einem geradkettigen oder verzweigt-kettigen (C_1 - C_{12})-Alkylrest, einem (C_3 - C_7)-Cycloalkylrest, einem geradkettigen oder verzweigt-kettigen (C_1 - C_{12})-Alkenylrest, einem geradkettigen oder verzweigt-kettigen (C_1 - C_{12})-Alkoxyrest, Furyl, Furanyl, Benzofuranyl,
- 15 Thienyl, Thiazolyl, Benzothiazolyl, Thiadiazolyl, Imidazolyl, Pyrazolyl, Triazolyl, Tetrazolyl, Pyrazinyl, Benzothieryl, Morpholiny, Thiomorpholiny, Piperidiny, Piperazinyl, Pyrrolidiny, Pyrimidiny, Imidazoliny, Pyrazolidiny, Phenyl, Phenoxy, Benzyl, Benzyl oxy, Naphthyl, Naphthoxy, Di(C_1 - C_6)alkylamino, Tri(C_1 - C_6)alkylsilyl oder Pyridyl, die jeweils mit ein bis fünf
- 20 Substituenten, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe β , bestehend aus einem geradkettigen oder verzweigt-kettigen (C_1 - C_6)-Alkylrest, einem (C_3 - C_7)-Cycloalkylrest, einem geradkettigen oder verzweigt-kettigen (C_1 - C_6)-Alkenylrest, einem geradkettigen oder verzweigt-kettigen (C_1 - C_6)-Alkoxyrest, Halogen, Hydroxy, Amino, Di(C_1 - C_6)alkylamino, Nitro, Cyan,
- 25 Benzyl, 4-Methoxybenzyl, 4-Nitrobenzyl, Phenyl, und 4-Methoxyphenyl, substituiert sein können,
und davon abgeleitete Oligomere und Polymere.

3. Phosphor-haltiges Heptazinderivat nach Anspruch 1 oder 2, wobei R_1 , R_2 und R_3 jeweils einen geradkettigen oder verzweigt-kettigen (C_1 - C_{12})-Alkylrest darstellen.
- 5 4. Phosphor-haltiges Heptazinderivat nach Anspruch 1 oder 2, wobei R_1 , R_2 und R_3 jeweils Methyl oder jeweils n-Butyl darstellen.
5. Phosphor-haltiges Heptazinderivat nach Anspruch 1 oder 2, wobei R_1 , R_2 und R_3 jeweils Phenyl oder jeweils m-Kresyl darstellen.
- 10 6. Verfahren zur Herstellung eines Phosphor-haltigen Heptazinderivats gemäß der Formel (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 5, welches den Schritt des Umsetzens von Triazido-tri-s-triazin (C_6N_{16}) mit mindestens einem Äquivalent eines Phosphins $PR_1R_2R_3$ in einer Staudinger-Reaktion umfaßt, worin R_1 , R_2 und R_3 wie vorstehend definiert sind.
- 15 7. Verfahren zur Herstellung eines Phosphor-haltigen Heptazinderivats gemäß der Formel (2) nach einem der vorhergehenden Ansprüche 2 bis 5, welches den Schritt des Umsetzens von Triazido-tri-s-triazin (C_6N_{16}) mit mindestens drei Äquivalenten eines Phosphins $PR_1R_2R_3$ in einer Staudinger-Reaktion umfaßt, worin R_1 , R_2 und R_3 wie vorstehend definiert sind.
- 20 8. Verfahren zur Herstellung eines Phosphor-haltigen Heptazinderivats gemäß der Formel (1) oder (2) nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 5, welches das Umsetzen von Melem mit Phosphor-pentachlorid in Phosphor-oxytrichlorid unter Erhalten von $C_6N_7(N=PCl_3)_3$ als Zwischenstufe und anschließend das Umsetzen dieser Zwischenstufe mit Verbindungen des Typs X-OH, wobei dann X für einen vorstehend definierten Alkyl-, Aryl oder Heterocyclenrest steht, unter nucleophiler Substitution von einem oder mehreren Chloratomen oder das Umsetzen mit entsprechenden metallorganischen Verbindungen umfasst.
- 25 9. Verwendung eines Phosphor-haltigen Heptazinderivats gemäß den Formel (1) oder (2) nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 5 als Flamm-
- 30

schutzmittel, insbesondere für Kunststoffe, Textilien, Holzprodukte, Papier, Kartonagen, Verputze, Dämmstoffe und Baustoffverbände, oder zur Herstellung polymerer Schäume.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/009903

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C07F9/6561 C08K5/5399

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07F C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 00/66661 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; HAREMZA, SYLKE; KLATT, MARTIN; KOCH, ANDREAS;) 9 November 2000 (2000-11-09) page 1 page 9, line 41 - page 10, line 29 examples 1-8 claim 1	1-9
Y	WO 98/24838 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; GOTTSCHALK, AXEL; WEBER, MARTIN; KOCH, ANDREA) 11 June 1998 (1998-06-11) page 5 - page 6 examples 1-10 claims 1,7	1-9

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 17 November 2005	Date of mailing of the international search report 16/12/2005
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Seitner, I

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2005/009903

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 879 327 A (POISSON ET AL) 7 November 1989 (1989-11-07) column 2 - column 3 claim 3 -----	1-9
Y	EP 0 994 156 A (MITSUBISHI ENGINEERING-PLASTICS CORPORATION) 19 April 2000 (2000-04-19) page 4 claims 5-8 -----	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/009903

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0066661	A	09-11-2000	AU 4558200	A 17-11-2000
			BR 0010312	A 13-02-2002
			CA 2373013	A1 09-11-2000
			DE 19920590	A1 09-11-2000
			EP 1181330	A1 27-02-2002
			JP 2002543262	T 17-12-2002

WO 9824838	A	11-06-1998	DE 19650370	A1 10-06-1998
			EP 0942947	A1 22-09-1999
			ES 2155705	T3 16-05-2001

US 4879327	A	07-11-1989	CA 1334093	C 24-01-1995
			DE 3878960	D1 15-04-1993
			DE 3878960	T2 30-06-1994
			DK 176188	A 01-12-1988
			EP 0286478	A1 12-10-1988
			ES 2054839	T3 16-08-1994
			FR 2620119	A1 10-03-1989
			IE 63370	B1 19-04-1995
			JP 2804917	B2 30-09-1998
			JP 8245598	A 24-09-1996
			JP 2544315	B2 16-10-1996
			JP 63277651	A 15-11-1988
			PT 87132	A 01-04-1988

EP 0994156	A	19-04-2000	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/009903

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C07F9/6561 C08K5/5399		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C07F C08K		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 00/66661 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; HAREMZA, SYLKE; KLATT, MARTIN; KOCH, ANDREAS;) 9. November 2000 (2000-11-09) Seite 1 Seite 9, Zeile 41 - Seite 10, Zeile 29 Beispiele 1-8 Anspruch 1	1-9
Y	WO 98/24838 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; GOTTSCHALK, AXEL; WEBER, MARTIN; KOCH, ANDREA) 11. Juni 1998 (1998-06-11) Seite 5 - Seite 6 Beispiele 1-10 Ansprüche 1,7	1-9
----- -/--		
<input checked="" type="checkbox"/>	Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
17. November 2005		16/12/2005
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Seitner, I

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/009903

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 4 879 327 A (POISSON ET AL) 7. November 1989 (1989-11-07) Spalte 2 - Spalte 3 Anspruch 3	1-9
Y	----- EP 0 994 156 A (MITSUBISHI ENGINEERING-PLASTICS CORPORATION) 19. April 2000 (2000-04-19) Seite 4 Ansprüche 5-8 -----	1-9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/009903

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0066661	A	09-11-2000	AU 4558200	A 17-11-2000
			BR 0010312	A 13-02-2002
			CA 2373013	A1 09-11-2000
			DE 19920590	A1 09-11-2000
			EP 1181330	A1 27-02-2002
			JP 2002543262	T 17-12-2002
WO 9824838	A	11-06-1998	DE 19650370	A1 10-06-1998
			EP 0942947	A1 22-09-1999
			ES 2155705	T3 16-05-2001
US 4879327	A	07-11-1989	CA 1334093	C 24-01-1995
			DE 3878960	D1 15-04-1993
			DE 3878960	T2 30-06-1994
			DK 176188	A 01-12-1988
			EP 0286478	A1 12-10-1988
			ES 2054839	T3 16-08-1994
			FR 2620119	A1 10-03-1989
			IE 63370	B1 19-04-1995
			JP 2804917	B2 30-09-1998
			JP 8245598	A 24-09-1996
			JP 2544315	B2 16-10-1996
			JP 63277651	A 15-11-1988
PT 87132	A 01-04-1988			
EP 0994156	A	19-04-2000	KEINE	