

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: A 548/2011
(22) Anmeldetag: 18.04.2011
(43) Veröffentlicht am: 15.11.2012

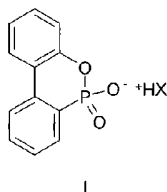
(51) Int. Cl. : **C07F 9/6571** (2006.01)
C09K 21/12 (2006.01)

(56) Entgegenhaltungen:
WO2011035357 A1
WO2006027241 A1

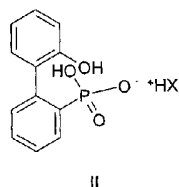
(73) Patentanmelder:
KREMS CHEMIE CHEMICAL SERVICES AG
3500 KREMS (AT)

(54) **NEUE SALZE VON DOPO-OH**

(57) Die Erfindung betrifft Ammoniumsalze von
9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren
-10-on bzw. -10-oxid (DOPO-OH) der Formel I:



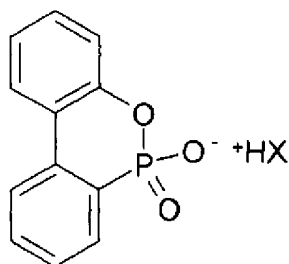
worin X aus Ammoniak, Melamin und Guanidin
ausgewählt ist, sowie ringgeöffnete Hydrolysate davon
gemäß nachstehender Formel II:



worin X wie oben definiert ist.

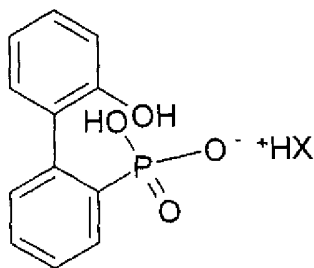
ZUSAMMENFASSUNG

Die Erfindung betrifft Ammoniumsalze von 9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-on bzw. -10-oxid (DOPO-OH) der Formel I:



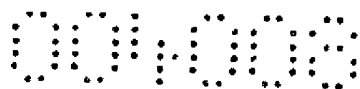
I

worin X aus Ammoniak, Melamin und Guanidin ausgewählt ist, sowie ringgeöffnete Hydrolysate davon gemäß nachstehender Formel II:



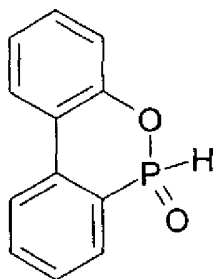
II

worin X wie oben definiert ist.



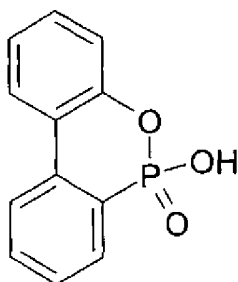
Die vorliegende Erfindung betrifft neue Ammoniumsalze von 9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-on bzw. -10-oxid (DOPO-OH), Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung als Flammschutzmittel.

Aus der Literatur ist bekannt, dass 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-on oder -oxid (DOPO), das erstmals von Sanko Chemical Co. Ltd. in DE 20 34 887 beschrieben wurde, und verschiedene Derivate davon gute Flammschutzeigenschaften aufweisen, wobei diese Wirkung darauf zu beruhen scheint, dass diese Verbindungen beim Erhitzen phosphorhaltige Radikale freisetzen (siehe z.B. Schäfer et al., J. Appl. Polym. Sci. 105(2), 685-696 (2007)).



DOPO

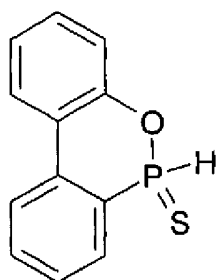
Auch das Oxidationsprodukt DOPO-OH ist bekannt. Seine Herstellung wird unter anderem von J. Cardogan (J. Cadogan, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 23, 1685 (1986)) und von A. Schäfer (A. Schäfer, Diss., Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, 2008) beschrieben.



DOPO-OH

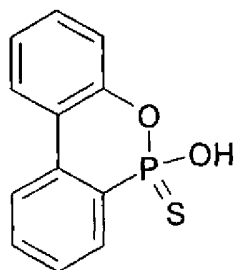


Die Erfinder des vorliegenden Anmeldungsgegenstands haben in den österreichischen Patentanmeldungen AT 508.468 A1 und AT A 570/2010 und in der darauf basierenden WO 2011/000019 einige schwefelhaltige Derivate offenbart, die ebenfalls gut Flammsechutzeigenschaften aufweisen. Konkret wurden Derivate von 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-thion bzw. -10-sulfid (DOPS) hergestellt.

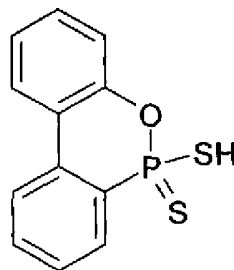


DOPS

Darunter waren auch DOPS-OH, DOPS-SH sowie verschiedene Ammoniumsalze der beiden.



DOPS-OH

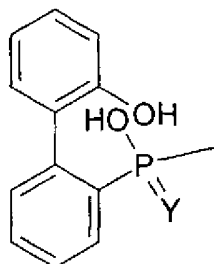


DOPS-SH

Die Erfinder haben zudem herausgefunden, dass derartige Schwefelderivate synergistische Wirkung mit elementarem Schwefel und anderen schwefelhaltigen Verbindungen aufweisen. Dieser Synergismus hat sich darüber hinaus als äußerst substanzspezifisch erwiesen, d.h. nicht jede schwefelhaltige, als flammsechutzfördernd bekannte Verbindung wirkt in gleichem Ausmaß synergistisch, wenn überhaupt.



Literaturbekannt ist ebenfalls, dass auch ringgeöffnete Hydrolysate solcher Substanzen, also Verbindungen, die die Struktur



enthalten, worin Y Sauerstoff oder Schwefel darstellt, flammhemmende Wirkung haben können.

Vor diesem Hintergrund war es nichtsdestotrotz wünschenswert, weitere, neue Substanzen mit guter Flammschutzwirkung zur Verfügung zu haben, insbesondere solche, die die Gasphasenaktivität verbessern und mit denen natürliche oder synthetische Polymere flammhemmend ausgerüstet werden können.

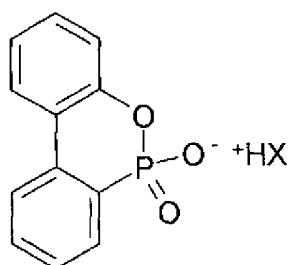
Ein Ziel der vorliegenden Erfindung war daher die Bereitstellung neuer Verbindungen mit verbesserten Flammschutzeigenschaften. Insbesondere war es interessant herauszufinden, ob andere Derivate von DOPO und DOPO-OH ebenfalls synergistische Wirkung mit Schwefel oder Schwefelverbindungen aufweisen, zumal die Erfinder selbst festgestellt hatten, dass diesbezüglich keine Voraussagen getroffen werden können, sondern diese Eigenschaft für jede neue Verbindung eigens überprüft werden muss.

In der WO 2011/035357 A1 beschreibt die Sunpor Kunststoff Ges.m.b.H., insbesondere auf Seite 17, Derivate von DOPO als Flammschutzmittel, unter die auch Alkali- und Erdalkalimetall-, Ammonium- und Phosphoniumsalze von DOPO-OH und DOPO-SH fallen. Es wird jedoch kein einziges derartiges Salz hergestellt, noch wird eine Anleitung zu deren Herstellung angegeben. Das einzige getestete Flammschutzmittel ist DOPO selbst.

004008

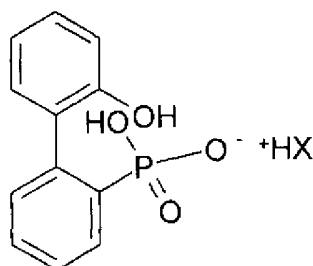
OFFENBARUNG DER ERFINDUNG

Das obige Ziel wird durch Bereitstellung von drei neuen Ammoniumsalzen von DOPO-OH erreicht, d.h. von Ammoniumsalzen von 9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-on bzw. -10-oxid (DOPO-OH) der Formel I:



I

worin X aus Ammoniak, Melamin und Guanidin ausgewählt ist, sowie ringgeöffneter Hydrolysate davon gemäß nachstehender Formel II:



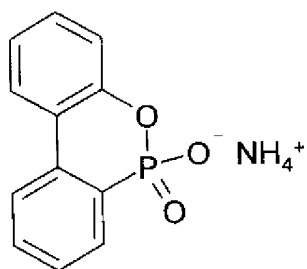
II

worin X wie oben definiert ist.

Insbesondere sind damit die folgenden drei Verbindungen gemeint:

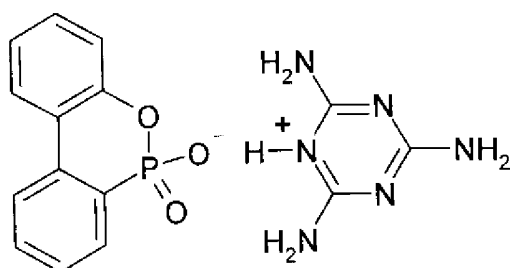
9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-on- bzw. -10-oxid-ammoniumsalz (DOPO-ONH₄):

004:000



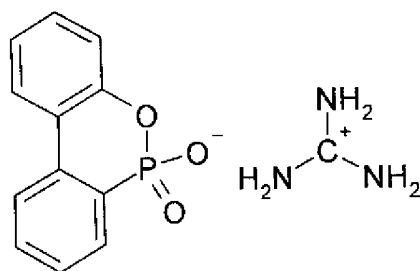
DOPO-OH₄ ;

9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-on- bzw. -10-oxid-melaminiumsalz (DOPO-OMel):

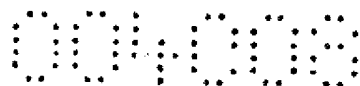


DOPO-OMel ;

und 9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-on- bzw. -10-oxid-guanidiniumsalz (DOPO-OGua):



DOPO-OGua

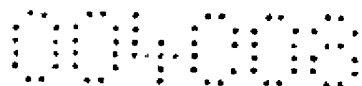


Alle drei dieser neuen Verbindungen haben sich als wirksame Flammschutzmittel erwiesen, die insbesondere geruchsneutral in flammhemmend auszurüstende Polymermassen einarbeitbar sind, was beispielsweise bei den von den Erfindern in früheren Arbeiten hergestellten Substanzen nicht immer der Fall war. Weiters wurde für alle vier Verbindungen ein Synergismus mit Schwefel oder schwefelhaltigen Substanzen festgestellt.

In einem zweiten Aspekt betrifft die Erfindung daher die Verwendung der neuen Verbindungen als Flammschutzmittel, alleine oder in Kombination mehrerer davon, vorzugsweise in einem Anteil von 0,1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aus flammhemmend auszurüstendem Substrat und Flammschutzmittel(n).

Ein neues Ammoniumsalz der Erfindung oder ein Gemisch mehrerer davon wird vorzugsweise in Kombination mit elementarem Schwefel und/oder zumindest einer schwefelhaltigen Verbindung als synergistisches Flammschutzmittel eingesetzt, wobei die zumindest eine schwefelhaltige Verbindung vorzugsweise zumindest eine S-S-Bindung aufweist und noch bevorzugter aus Ammoniumthiosulfat, Melaminthiosulfat und Alkylphenolpolysulfiden, wie z.B. polymerem p-t-Butylphenoldisulfid, ausgewählt ist, da diese besonders gute synergistische Wirkung mit den erfindungsgemäßen DOPO-Derivaten gezeigt haben.

Die erfindungsgemäßen neuen Substanzen können dabei in einem dritten Aspekt der Erfindung als Flammschutzmittel in einer Flammschutzzusammensetzung eingesetzt werden, die zusätzlich zu einer oder mehreren der neuen Verbindungen einen oder mehrere Synergisten und/oder weitere, auf dem Gebiet übliche Additive, Hilfsstoffe oder Co-Komponenten enthalten kann. Insbesondere ist/sind in der Flammschutzzusammensetzung zusätzlich elementarer Schwefel und/oder zumindest eine schwefelhaltige Verbindung enthalten, die vorzugsweise erneut aus Ammoniumthiosulfat, Melaminthiosulfat und Alkylphenolpolysulfiden, wie z.B. polymerem p-t-Butylphenoldisulfid, ausgewählt ist/sind.

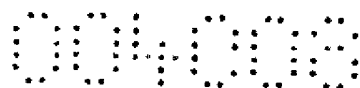


Zu den optionalen Additiven zählen beispielsweise Hitzestabilisatoren, Lichtstabilisatoren, UV-Licht Absorber, Antioxidantien, Antistatika, Konservierungsstoffe, Säurefänger, Fungizide, Füllstoffe, Pigmente, Farbstoffe, Weichmacher, Schmiermittel, Netzmittel, Antidrippingmittel, Nanopartikel, Verstärkungsstoffe wie Glas-, Kohle-, Metall- oder Naturfasern, und andere Flammenschutzmitteladditive, Rauchunterdrücker und Mischungen davon, wie sie üblicherweise eingesetzt werden. Vorzugsweise sind sie ausgewählt aus organischen Peroxiden, Metallen und Metallverbindungen, Stickstoffverbindungen, Nanopartikeln und Gemischen davon.

Zu den stickstoffhaltigen Verbindungen zählen beispielsweise Ammoniumpolyphosphat, Ammoniumhydrogenphosphat, Ammoniumdihydrogenphosphat, Biuret, Guanidin und Derivate davon, Melamin und Derivate davon, z.B. Kondensationsprodukte des Melamins (wie Melam, Melem), Melaminphosphat und dessen zwei- und dreiwertige anorganische Salze sowie Mischsalze, Melaminpolyphosphat, Melaminpyrophosphat, Melamincyanurat, Metallaminophosphonate sowie deren Kondensationsprodukte. Weitere mögliche Zusätze sind unter anderem Aryl- und Alkylphosphat-ester, Metallphosphinate oder Metallhypophosphite, Metallphosphate, Metallborate, Metalloxide, Metallhydroxide wie etwa Aluminium- oder Magnesiumhydroxid, Böhmit, Kohlenstoffbildner wie Pentaerythrit, Dipentaerythrit und Tripentaerythrit sowie Derivate davon.

In einem vierten Aspekt stellt die Erfindung Verfahren zur Herstellung der neuen Verbindungen bereit, indem 9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-on bzw. -10-oxid (DOPO-OH) mit dem entsprechenden Amin oder einem Salz davon umgesetzt wird.

Vorzugsweise wird dabei DOPO-OH mit Ammoniak zu 9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-on- bzw. -10-oxid-ammoniumsalz (DOPO-ONH₄) umgesetzt, mit Melamin zu 9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-on- bzw. -10-oxid-melaminiumsalz (DOPO-OMel) umgesetzt bzw. mit Guanidiniumcarbonat zu 9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-on- bzw. -10-oxid-guanidiniumsalz (DOPO-OGua) umgesetzt.



Die erfindungsgemäßen neuen Verbindungen können natürlich auch auf anderen Wegen erhalten werden, wobei ein Fachmann – unter Berücksichtigung der speziellen Phosphorinchemie – eine Reihe von alternativen Synthesewegen ermitteln können sollte, und zwar sowohl solche, die bereits von einem DOPO-Derivat ausgehen, als auch solche, bei denen der Dihydrooxaphosphaphenanthren-Grundkörper erst noch auszubilden ist, z.B. ähnlich jener in DE 20 34 887 offenbarten Synthese ausgehend von o-Phenylphenol.

In den nachstehenden Beispielen wird die bevorzugte Herstellung der erfindungsgemäßen neuen Substanzen sowie des bevorzugten Vorläufers DOPO-OH ausführlich beschrieben, und die so erhaltenen Verbindungen wurden auf ihre FlammSchutzwirkung getestet. Die Schmelzpunkte bzw. Zersetzungspunkte wurden auf einem Kofler-Heiztischmikroskop gemessen und sind unkorrigiert. Sämtliche Werte sind Mittelwerte von Mehrfachbestimmungen.

BEISPIELE

Bezugsbeispiele 1 bis 3: Herstellung von 9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-on bzw. -10-oxid (DOPO-OH)

Bezugsbeispiel 1 – Herstellung von DOPO-OH in wässrigem Milieu

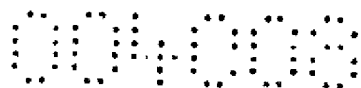
In einem Mehrhalskolben, ausgestattet mit einem Rührwerk, Rückflusskühler und Thermometer, wurden 302,6 g pulverförmiges 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (DOPO) in 327,6 g Wasser suspendiert, auf 90 °C erhitzt und innerhalb von 6 h bei einer Temperatur von 90-99 °C mit 190,5 g 30%igem Wasserstoffperoxid versetzt. Anschließend wurde die Suspension auf Raumtemperatur abgekühlt, der Niederschlag abfiltriert und mit Wasser nachgewaschen. Die Trocknung des Filtrerrückstandes erfolgte bei 150°C. Die Rohausbeute betrug 312,2 g [96,1 % d. Th.]. Nach Umkristallisation aus Essigsäure wurden folgende Daten ermittelt:

Fp.: 203 °C (Lit.: 203-204 °C; J. Cadogan, s.o.)

Elementaranalyse $C_{12}H_9O_3P$ (M: 232,17 g/mol):

ber. C: 62,08 %; H: 3,91 %; P: 13,34 %

gef. C: 61,5 %; H: 4,2 %; P: 13,2 %



Bezugsbeispiel 2 – Herstellung von DOPO-OH in alkoholisch-wässrigem Milieu

In einem Mehrhalskolben, ausgestattet mit einem Rührwerk, Rückflusskühler und Thermometer, wurden 302,6 g DOPO in 200,0 g Methanol bei 25 °C vorgelöst und innerhalb von 6 h bei kontinuierlich auf 80 °C ansteigender Temperatur mit 317,5 g 30%igem Wasserstoffperoxid versetzt. Die entstandene Suspension wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, der Niederschlag abfiltriert und mit Methanol nachgewaschen. Die Trocknung des Filtrerrückstandes erfolgte bei 150°C. Die Rohausbeute betrug 277,1 g [85,3 % d. Th.]. Nach Umkristallisation aus Essigsäure wurden folgende Daten ermittelt:

Fp.: 203 °C (Lit.: 203 - 204 °C); Phosphorgehalt: gef. 13,3 %, ber. 13,34 %.

Bezugsbeispiel 3 – Herstellung von DOPO-OH in aromatisch-wässrigem Milieu

In einem Mehrhalskolben, ausgestattet mit einem Rührwerk, Rückflusskühler und Thermometer, wurden 302,6 g DOPO in 150,0 g Toluol bei 70 °C gelöst und bei kontinuierlich auf 85 °C ansteigender Temperatur innerhalb von 7 h mit 204,1 g 30%igem Wasserstoffperoxid versetzt. Anschließend wurden 183,7 g Toluol-Wasser-Gemisch abdestilliert. Der Rückstand wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und filtriert. Trocknung des Filtrerrückstands erfolgte bei 150 °C. Die Rohausbeute betrug 314,9 g [96,9 % d. Th.]. Nach Umkristallisation aus Essigsäure wurden folgende Daten ermittelt:

Fp.: 202-203 °C (Lit.: 203 - 204 °C); Phosphorgehalt: gef. 13,2 %, ber. 13,34 %.

Beispiele 1 bis 4: Herstellung der neuen Verbindungen der Erfindung

Beispiel 1 – Herstellung von 9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-on- bzw. -10-oxid-ammoniumsalz (DOPO-ONH₄): Flüssigverfahren

In einem Mehrhalskolben, ausgestattet mit einem Rührwerk, Rückflusskühler und Thermometer, wurden 232,1 g 9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (DOPO-OH) in 216,0 g Wasser suspendiert und bei 25 °C mit 71,5 g 25%igem Ammoniak versetzt. Anschließend wurde die Suspension auf 98 °C erhitzt und danach auf Raumtemperatur abgekühlt. Der gesamte Kolbeninhalt wurde auf eine Trocknungstasse entleert und bei 120 °C getrocknet. Die Ausbeute betrug 248,4 g [99,7 % d. Th.] eines weißen, kristallinen Feststoffs.



Fp.: 234-240 °C (Zers.)

Elementaranalyse $C_{12}H_{12}NO_3P$ (M: 249,20 g/mol):

ber. C: 57,83 %; H: 4,85 %; N: 5,62 %; P: 12,43 %

gef. C: 57,5 %; H: 5,1 %; N: 5,5 %; P: 12,4 %

Beispiel 2 – Herstellung von 9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-on- bzw. -10-oxid-ammoniumsalz (DOPO-ONH₄): Feststoffverfahren

232,0 g trockenes und vermahlenes DOPO-OH mit einer Kornfeinheit < 45 µm wurden in einer geschlossenen Mahlkammer vorgelegt und bei laufendem Scherwerk langsam mit 78,3 g Ammoniak, 25%ig in Wasser, versetzt. Am Ende der Ammoniakzugabe hatte sich das Mahlgut auf 77 °C erhitzt, ohne den pulverförmigen Aggregatzustand zu verlieren. Nach einer 5-minütigen Nachmischdauer wurde das Scherwerk abgestellt und das Mahlgut 1 h lang ruhen gelassen. Danach wurde das Mischgut nochmals für 5 min nachgemahlen und anschließend auf eine Trocknungstasse entleert, verteilt und bei 140 °C getrocknet. Die Ausbeute betrug 242 g [97,2 % d. Th.] eines weißen, kristallinen Feststoffs, dessen Daten mit jenen aus Beispiel 1 im Wesentlichen übereinstimmten.

Beispiel 3 – Herstellung von 9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-on- bzw. -10-oxid-melaminiumsalz (DOPO-OMel)

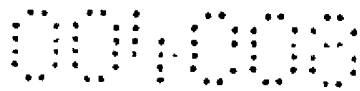
In einem Mehrhalskolben, ausgestattet mit einem Rührwerk, Rückflusskühler und Thermometer, wurden 92,8 g DOPO-OH in 400 g Wasser suspendiert und bei 25 °C mit 50,4 g Melamin versetzt. Anschließend wurde die Suspension auf 90 °C erhitzt und 4 h lang bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser nachgewaschen. Die Trocknung erfolgte bei 160 °C, und die Ausbeute betrug 141,4 g [98,7 % d. Th.] eines weißen, kristallinen Feststoffs.

Fp.: 246-250 °C (Zers.)

Elementaranalyse $C_{15}H_{15}N_6O_3P$ (M: 358,29 g/mol):

ber. C: 50,28 %; H: 4,22 %; N: 23,46 %; P: 8,64 %

gef. C: 49,8 %; H: 4,5 %; N: 23,3 %; P: 8,5 %



Beispiel 4 – Herstellung von 9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-on-bzw. -10-oxid-guanidiniumsalz (DOPO-OGua)

In einem Mehrhalskolben, ausgestattet mit einem Rührwerk, Rückflusskühler und Thermometer, wurde ein Gemisch aus 100,0 g Wasser, 100 g Ethanol und 36,0 g Guanidiniumcarbonat zubereitet und auf 75 °C erhitzt. Anschließend wurden portionsweise 92,8 g DOPO-OH über einen Zeitraum von 5,5 h zugesetzt. Nachdem keine CO₂-Entwicklung mehr feststellbar war, wurde die Reaktionsmasse destillativ eingedickt. Der verbliebene Rohkristallbrei (135,6 g) wurde auf eine Trocknungstasse aufgebracht und bei 110 °C getrocknet. Die Ausbeute betrug 100,5 g [86,0 % d. Th.] eines weißen, kristallinen Feststoffs.

Fp.: 278-280 °C (Zers.)

Elementaranalyse C₁₃H₁₄N₃O₃P (M: 291,24 g/mol):

ber. C: 53,61 %; H: 4,84 %; N: 14,42 %; P: 10,63 %

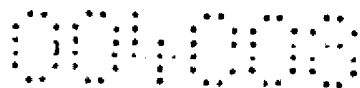
gef. C: 53,3 %; H: 5,1 %; N: 14,3 %; P: 10,5 %

Vergleichsbeispiele 1 bis 16 und Beispiele 5 bis 22 – Anwendungsbeispiele für die FlammSchutzausrüstung von Kunststoffen

Zur Untersuchung der Nachbrenndauer (in s) bei Beflammung wurden für Polystyrol und Epoxidharze gemäß UL94 Probenkörper mit 70 x 13 x 4 mm hergestellt. Kürzere Brenndauer-Werte stehen folglich für eine bessere Brandschutzwirkung. Für Polyurethanharzproben wurde gemäß DIN 75200 bzw. FMVSS 302 verfahren.

Vergleichsbeispiele 1 bis 12 und Beispiele 5 bis 15 – Herstellung und Testung flammSchutzmittelhaltiger Polystyrolproben

Aus Polystyrol-Granulat (M_w: ca. 192.000 g/mol, T_g: ca. 94 °C) wurden wie folgt Probenkörper geformt. Das Granulat wurde zu einem Pulver vermahlen und in einem Mörser mit den jeweiligen Zusätzen vermischt (in Vergleichsbeispiel 1 ohne jeden Zusatz). Je 12 g dieser Feststoff-Mischungen wurden in Aluminiumtiegel eingewogen, die anschließend in einen vorgeheizten Trockenschrank gestellt und so lange bei der jeweils erforderlichen Temperatur darin belassen wurden, bis das Pulver zu kompakten Platten verschmolzen war. Die dafür erforderliche Temperatur ist von der Zusammensetzung der jeweiligen Mischung abhängig und lag bei den untersuchten



Probekörpern zwischen 180 und 190 °C, und der Schmelzvorgang war nach 12 bis 15 min beendet, wie dies in der nachfolgenden Tabelle angegeben ist. Nach dem Abkühlen wurden die Platten aus den Aluminiumtiegeln entnommen und zu Prüfkörpern für die Flammstichtests zersägt.

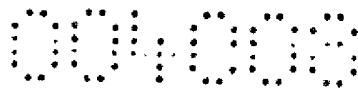
Als Synergisten wurden elementarer Schwefel, Vultac TB7, ein p-t-Butylphenoldisulfid-Polymer der Fa. Arkema, Melaminthiosulfat (Bis[(2,4,6-triamino-1,3,5-triazinium)-thiosulfat; MeITS; hergestellt von der Krems Chemie Chemical Services AG wie in der parallelen österreichischen Patentanmeldung AT A .../2011 beschrieben) und Ammoniumthiosulfat ((NH₄)₂S₂O₃; ATS) eingesetzt.

Die für die Probekörper erhaltenen Ergebnisse sind in umseitiger Tabelle 1 angeführt und stellen Mittelwerte von je vier Messungen dar.

Tabelle 1 - Polystyrolproben

Beispiel	Flammschutzmittel	Gew.-%	Synergist	Gew.-%	Polystyrol Gew.-%	Verarbeitungsbedingungen	Brenndauer, s
Vergl. 1	-	-	-	-	100,0	190 °C, 15 min	k.S.
Vergl. 2	DOPO	5,0	-	-	95,0	180 °C, 12 min	k.S.
Vergl. 3	DOPO	10,0	-	-	90,0	180 °C, 12 min	24
Vergl. 4	DOPO	5,0	ATS	5,0	90,0	190 °C, 15 min	19
Vergl. 5	DOPO-OH	5,0	-	-	95,0	180 °C, 12 min	k.S.
Vergl. 6	DOPO-OH	3,0	Schwefel	2,5	94,5	190 °C, 15 min	3
Vergl. 7	DOPO-OH	2,5	Vultac TB7	4,0	93,5	190 °C, 15 min	5
Vergl. 8	DOPO-OH	5,0	ATS	5,0	90,0	190 °C, 15 min	15
Vergl. 9	-	-	Schwefel	5,0	95,0	190 °C, 15 min	40
Vergl. 10	-	-	Vultac TB7	5,0	95,0	180 °C, 15 min	k.S.
Vergl. 11	-	-	MeITS	8,0	92,0	180 °C, 15 min	k.S.
Vergl. 12	-	-	ATS	4,0	96,0	180 °C, 15 min	k.S.
Beispiel 5	DOPO-ONH ₄	8,0	-	-	92,0	190 °C, 15 min	12
Beispiel 6	DOPO-ONH ₄	2,5	Schwefel	3,0	94,5	190 °C, 15 min	4
Beispiel 7	DOPO-ONH ₄	2,5	Vultac TB7	4,0	93,5	190 °C, 15 min	5
Beispiel 8	DOPO-ONH ₄	8,0	MeITS	7,7	84,3	190 °C, 15 min	5
Beispiel 9	DOPO-ONH ₄	4,0	ATS	6,0	90,0	190 °C, 15 min	10
Beispiel 10	DOPO-OMel	8,0	-	-	92,0	190 °C, 15 min	19
Beispiel 11	DOPO-OMel	3,0	Vultac TB7	4,0	93,0	190 °C, 15 min	5
Beispiel 12	DOPO-OMel	5,0	MeITS	7,0	88,0	190 °C, 15 min	7
Beispiel 13	DOPO-OMel	5,0	ATS	5,0	90,0	190 °C, 15 min	10
Beispiel 14	DOPO-OGua	8,0	-	-	92,0	190 °C, 15 min	15
Beispiel 15	DOPO-OGua	3,0	Vultac TB7	4,0	93,0	190 °C, 15 min	5

k.S.: keine Selbstverflöschung



Vergleichsbeispiele 13 bis 16 und Beispiele 16 und 17 – Herstellung und Testung flammenschutzmittelhaltiger Epoxidharzproben

Beispiele 16 und 17 – Einarbeitungsmethode

Die zu einem feinkörnigen Pulver zermörserte, neue Verbindung der Erfindung, DOPO-OMel, und das Epoxidharz DOW DEN 438 (epoxidiertes Novolak) wurden in einem Labordissolver (Typ DISPERMAT; VMA-Getzmann GmbH) 20 min lang im Vakuum bei 80 °C und 6000 U/min gerührt. Dann wurden 6 % Dicyandiamid (Dyhard 100S) sowie 2 % des Härtungsbeschleunigers Fenuron (Dynhard UR 300) hinzugefügt und das Rühren noch weitere 5 min fortgesetzt.

Dann wurde die Mischung in einen Aluminiumtiegel gegossen und zunächst 1 h lang bei 110 °C gehärtet und eine weitere Stunde bei 130 °C und anschließend 2 h bei 200 °C nachgehärtet. Danach wurden die ca. 3 mm dicken Platten langsam abgekühlt und dann entsprechend der Norm DIN IEC 60695-11-10 zu Probekörpern gesägt.

Vergleichsbeispiele 13 bis 16: Präformulierung mit DOPO

Ein Epoxynovolak, D.E.N. 438 von Dow Chemicals mit einem EEW (Epoxyäquivalentgewicht) von 179 g/mol, wurde mit 0,1 Gew.-% Triethanolamin und DOPO – in der zur Einstellung des erforderlichen Phosphorgehalts im Prüfkörper jeweils notwendigen Menge – vermischt (Vergleichsbeispiel 13 enthielt kein DOPO). Das Gemisch wurde anschließend 2 h lang bei 140 °C gehalten, im Vakuum entgast und auf 90 °C abgekühlt. Die so hergestellte Präformulierung wurde bei 90 °C mit 6 Gewichtsteilen Dicyandiamid und 2 Gewichtsteilen Fenuron, bezogen auf 100 Gewichtsteile Epoxynovolak, vermischt. Die Aushärtung erfolgte in einem Aluminiumschälchen durch vorsichtiges Erhitzen auf 120 °C innerhalb von 30 min, Halten dieser Temperatur für 1 h, Erhöhung der Temperatur auf 130 °C für 1 h und anschließendes Halten einer Temperatur von 200 °C für 2 h. Daraus wurden Probekörper mit 70 x 13 x 4 mm geformt und zur Charakterisierung der Brandeigenschaften gemäß UL94 klassifiziert.

Die für die Probekörper erhaltenen Ergebnisse sind in umseitiger Tabelle 2 angeführt und stellen Mittelwerte von je vier Messungen dar.

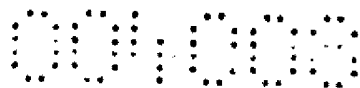


Tabelle 2 – Epoxyharzproben

Beispiel	Flammschutzmittel	Gew.-%	Epoxy Gew.-%	Brenndauer, s	Geruch
Vergl. 13	-	-	100,0	k.S.	-
Vergl. 14	DOPO	5,0	95,0	k.S.	-
Vergl. 15	DOPO	10,0	90,0	10	-
Vergl. 16	DOPO	15,0	85,0	5	-
Beispiel 16	DOPO-OMel	5,0	95,0	4	-
Beispiel 17	DOPO-OMel	10,0	90,0	3	-

k.S.: keine Selbstverlöschung

Beispiel 18 – Herstellung und Testung flammschutzmittelhaltiger Polyurethanharzproben

In einem Rührgefäß mit einem DissolVERRührwerk wurden 195,75 g eines standardmäßigen Propylenoxid-Ethylenoxid-Polyethertriols mit einer OH-Zahl von 48 ± 2 und einer Viskosität von 600-700 mPa.s vorgelegt und 23,49 g DOPO-OMel eindispersiert, bis eine Kornfeinheit $< 30 \mu\text{m}$ vorlag. Anschließend wurden zur Suspension in dieser Reihenfolge 5,88 g destilliertes Wasser, 0,257 g 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan, 0,312 g N,N-Dimethylbenzylamin, 0,99 g Polyethersiloxan (Tegostab BF 2370; Goldschmidt) und 0,585 g Zinn(II)-2-ethylhexanoat bei laufendem Mischwerk zugesetzt. Zu diesem Stoffgemisch wurden nun 71,25 g Desmodur T 80 (Bayer Material Science) zugesetzt und intensiv verrührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch zur Blockschaumbildung in einen Karton entleert. Der Massenanteil an DOPO-OMel in der Formulierung betrug 7,8 %.

Nach 24 h wurden aus dem Blockschaum (Dichte ca. 32 g/l) 6 Probenkörper gemäß DIN 75200 bzw. FMVSS 302 (16 bis 20 mm) zugeschnitten, und die Entflammbarkeit wurde nach derselben Norm in einem Norm-Brennkasten bestimmt.

Probe	1	2	3	4	5	6
	16 mm	19 mm	17 mm	16 mm	20 mm	18 mm

Das Prüfergebnis gemäß dem Bewertungsschema FMVSS 302 lautete in jedem Fall: SE, also "self extinguishing", d.h. selbstverlöschend.



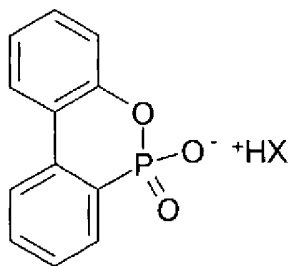
Diskussion der Ergebnisse

Aus den Ergebnissen mit Polystyrol als Kunststoffmasse geht hervor, dass alle drei neuen Salze der vorliegenden Erfindung sehr gute Flammschutzmittel sind, die klar bessere Wirkung zeigen als die Vergleichssubstanzen DOPO und DOPO-OH, das Synthese-Ausgangsprodukt. Ihre Wirksamkeit ist durch Zusatz geringer Mengen eines Synergisten sogar noch deutlich steigerbar. Das Melaminiumsalz DOPO-OMel schnitt zwar in diesem Test – auch aufgrund des vergleichsweise höheren Molekulargewichts – am wenigsten gut ab, bewies jedoch daraufhin im Test mit Epoxyharz seine Überlegenheit gegenüber DOPO. Dieser und der anschließende Test mit Polyurethanharz belegen zudem die vielseitige Einsetzbarkeit dieser Substanz.

Die neuen Verbindungen der vorliegenden Erfindung sind somit als Flammschutzmittel – alleine, aber speziell auch in Kombination mit Schwefel oder schwefelhaltigen Substanzen als Synergisten – bestens geeignet.

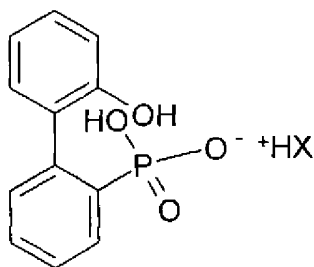
PATENTANSPRÜCHE

1. Ammoniumsalze von 9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-on bzw. -10-oxid (DOPO-OH) der Formel I:



I

worin X aus Ammoniak, Melamin und Guanidin ausgewählt ist,
sowie ringgeöffnete Hydrolysate davon gemäß nachstehender Formel II:

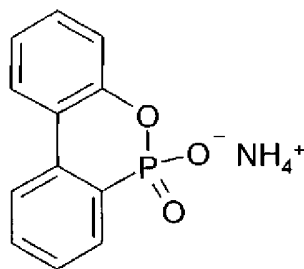


II

worin X wie oben definiert ist.

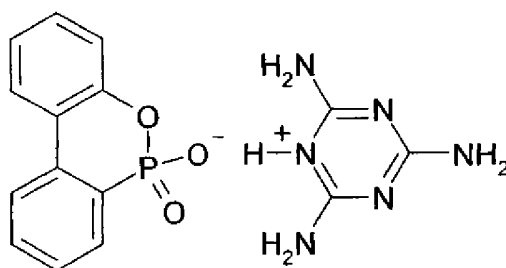
2. Ammoniumsalz nach Anspruch 1, nämlich 9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-on- bzw. -10-oxid-ammoniumsalz (DOPO-ONH₄):

004:009



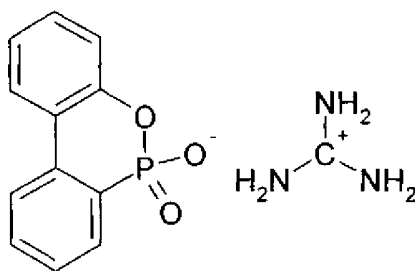
DOPO-OH₄

3. Ammoniumsalz nach Anspruch 1, nämlich 9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-on- bzw. -10-oxid-melaminiumsalz (DOPO-OMel):

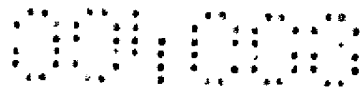


DOPO-OMel

4. Ammoniumsalz nach Anspruch 1, nämlich 9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-on- bzw. -10-oxid-guanidiniumsalz (DOPO-OGua):



DOPO-OGua



5. Verwendung eines Ammoniumsalzes nach einem der Ansprüche 1 bis 4 als Flammschutzmittel.
6. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Ammoniumsalz oder ein Gemisch mehrerer davon in einem Anteil von 0,1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 10 Gew.-%, eingesetzt wird.
7. Verwendung nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Ammoniumsalz oder das Gemisch mehrerer davon in Kombination mit elementarem Schwefel und/oder zumindest einer schwefelhaltigen Verbindung eingesetzt wird.
8. Verwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die zumindest eine schwefelhaltige Verbindung zumindest eine S-S-Bindung aufweist.
9. Verwendung nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass die zumindest eine schwefelhaltige Verbindung aus Ammoniumthiosulfat, Melaminthiosulfat und Alkylphenolpolysulfiden, wie z.B. polymerem p-t-Butylphenoldisulfid, ausgewählt ist.
10. Verwendung nach einem der Ansprüche 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Ammoniumsalz oder das Gemisch mehrerer davon in einer Flammenschutzzusammensetzung eingesetzt wird.
11. Flammenschutzzusammensetzung, die ein oder mehrere Ammoniumsalze nach einem der Ansprüche 1 bis 4 als Flammschutzmittel umfasst.
12. Flammenschutzzusammensetzung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich elementarer Schwefel und/oder zumindest eine schwefelhaltige Verbindung enthalten ist/sind.
13. Flammenschutzzusammensetzung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die zumindest eine schwefelhaltige Verbindung aus Ammoniumthiosulfat, Mel-



aminthiosulfat und Alkylphenolpolysulfiden, wie z.B. polymerem p-t-Butylphenoldisulfid, ausgewählt ist.

14. Flammgeschutzzusammensetzung nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich ein oder mehrere Additive, ausgewählt aus organischen Peroxiden, Metallen und Metallverbindungen, Stickstoffverbindungen, Nanopartikeln und Gemischen davon, enthalten sind.

15. Verfahren zur Herstellung eines Ammoniumsalzes nach einem der Ansprüche 1 bis 4 durch Umsetzen von 9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-on bzw. -10-oxid (DOPO-OH) mit dem entsprechenden Amin oder einem Salz davon.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass DOPO-OH mit Ammoniak zu 9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-on- bzw. -10-oxid-ammoniumsalz (DOPO-ONH₄) umgesetzt wird.

17. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass DOPO-OH mit Melamin zu 9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-on- bzw. -10-oxid-melaminiumsalz (DOPO-OMel) umgesetzt wird.

18. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass DOPO-OH mit Guanidiniumcarbonat zu 9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-on- bzw. -10-oxid-guanidiniumsalz (DOPO-OGua) umgesetzt wird.

Wien, am 18. April 2015

Krems Chemie Chemical Services AG

durch:

Dipl. Ing. Dr. techn. A. Kolar
Ausweis Nr. 467

Häupl & Ellmeyer KG



Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß IPC:
C07F 9/6571 (2006.01); C09K 21/12 (2006.01)

Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß ECLA:
C07F 9/6571L2; C09K 21/12

Recherchierter Prüfstoff (Klassifikation):
C07F, C09K

Konsultierte Online-Datenbank:
CAS-Datenbanken

Dieser Recherchenbericht wurde zu den am 18. April 2011 eingereichten Ansprüchen erstellt.

Kategorie ¹	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch
X	WO2011035357 A1 (SUNPOR KUNSTSTOFF GES M B H) 31. März 2011 (31.03.2011) Seite 17-23	1-18
A	WO2006027241 A1 (BASF AG) 16. März 2006 (16.03.2006) Ansprüche	1-18

Datum der Beendigung der Recherche:
16. April 2012

☐ Fortsetzung siehe Folgeblatt

Prüfer(in):
SLABY S.

¹Kategorien der angeführten Dokumente:

- X** Veröffentlichung **von besonderer Bedeutung**: der Anmeldungsgegenstand kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden.
- Y** Veröffentlichung **von Bedeutung**: der Anmeldungsgegenstand kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren weiteren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese **Verbindung für einen Fachmann naheliegend** ist.

- A** Veröffentlichung, die den **allgemeinen Stand der Technik** definiert.
- P** Dokument, das **von Bedeutung** ist (Kategorien X oder Y), jedoch **nach dem Prioritätstag** der Anmeldung veröffentlicht wurde.
- E** Dokument, das **von besonderer Bedeutung** ist (Kategorie X), aus dem ein **älteres Recht** hervorgehen könnte (früheres Anmeldedatum, jedoch nachveröffentlicht, Schutz ist in Österreich möglich, würde Neuheit in Frage stellen).
- &** Veröffentlichung, die Mitglied der selben **Patentfamilie** ist.