



Österreichische Patentanmeldung

(21) Anmeldenummer: **A 1044/2009**

(22) Anmeldetag: **03.07.2009**

(43) Veröffentlicht am: **15.01.2011**

(51) Int. Cl.⁸: **C07F 9/6571** (2006.01),
C08K 5/5357 (2006.01)

(72) Erfinder:

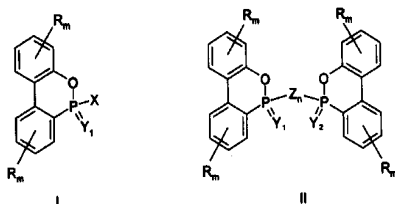
ZICH THOMA DIPL.ING.
LINZ (AT)
ARTNER JOHANNES MAG. DR.
WIEN (AT)
MEHOFER BERNADETTE DIPL.ING. (FH)
KREMS (AT)
DÖRING MANFRED DR.
WÖRTH AM RHEIN (DE)
CIESIELSKI MICHAEL DR.
MERSEBURG (DE)
ZWICK GILBERT
BERG (DE)
RAKOTOMALALA MURIEL
ST. LEON-ROT (DE)

(73) Patentinhaber:

KREMS CHEMIE CHEMICAL SERVICES
AG
A-3500 KREMS (AT)

(54) **DERIVATE VON 9,10-DIHYDRO-9-OXA-10-PHOSPHAPHENANTHREN-10-ON BZW. -10-OXID**

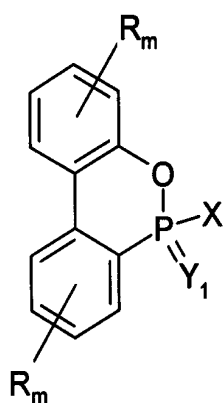
(57) Die Erfindung betrifft neue Verbindungen der folgenden Formel I oder II:



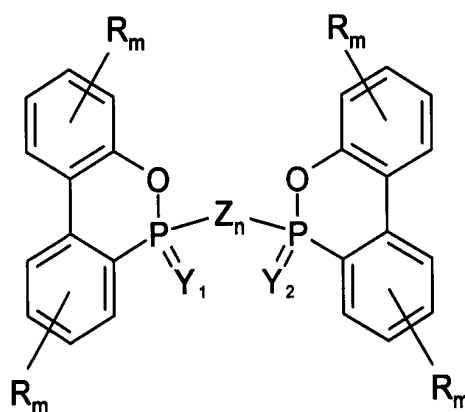
in Formel I
worin X aus Wasserstoff, OH und SH sowie Alkali-
metall-, Erdalkalimetall-, Ammonium- und Phospho-
nium-Salzen davon ausgewählt ist; Y₁, Y₂ und Z
jeweils unabhängig voneinander ein Sauerstoffatom
oder ein Schwefelatom darstellen; mit der Maßgabe,
dass in Formel I zumindest eines von X und Y₁ und
in Formel II zumindest eines von Y₁, Y₂ und Z ein
Schwefelatom darstellt; n eine ganze Zahl von zu-
mindest 1 ist, wobei, wenn Z ein Sauerstoffatom ist,
n = 1 ist, und wenn Z ein Schwefelatom ist, n = 1 bis
8 ist; die Reste R jeweils unabhängig voneinander
eine Alkyl-, Alkoxy- oder Alkylthiogruppe mit 1 bis 8
Kohlenstoffatomen oder eine Arylgruppe darstellen;
und die m jeweils unabhängig voneinander für eine
ganze Zahl von 0 bis 4 stehen; sowie ringgeöffnete
Hydrolysate dieser Verbindungen.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Erfindung betrifft neue Verbindungen der folgenden Formel I oder II:



I



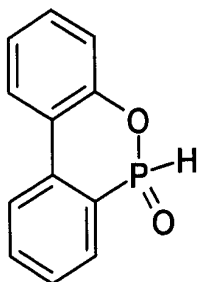
II

worin X aus Wasserstoff, OH und SH sowie Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium- und Phosphonium-Salzen davon ausgewählt ist; Y₁, Y₂ und Z jeweils unabhängig voneinander ein Sauerstoffatom oder ein Schwefelatom darstellen; mit der Maßgabe, dass in Formel I zumindest eines von X und Y₁ und in Formel II zumindest eines von Y₁, Y₂ und Z ein Schwefelatom darstellt; n eine ganze Zahl von zumindest 1 ist, wobei, wenn Z ein Sauerstoffatom ist, n = 1 ist, und wenn Z ein Schwefelatom ist, n = 1 bis 8 ist; die Reste R jeweils unabhängig voneinander eine Alkyl-, Alkoxy- oder Alkylthiogruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eine Arylgruppe darstellen; und die m jeweils unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 4 stehen; sowie ringgeöffnete Hydrolysate dieser Verbindungen.

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Derivate von 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-on bzw. -10-oxid, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung als Flammschutzmittel.

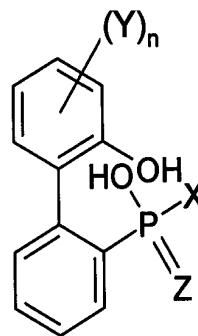
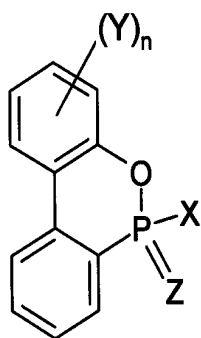
STAND DER TECHNIK

9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-on bzw. -10-oxid (DOPO)



DOPO

ist ein seit den frühen 1970er-Jahren bekanntes und gebräuchliches Flammschutzmittel und wurde erstmals von Sanko Chemical Co. Ltd. in der DE 20 34 887 beschrieben. In diesem Dokument wird allgemein eine Gruppe von 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-Derivaten der folgenden Formeln offenbart:



wobei die Verbindungen der letzteren Formel die Produkte ringöffnender Hydrolyse sind und worin die Symbole folgende Bedeutung haben:

Z ist Sauerstoff, Schwefel oder nicht vorhanden;

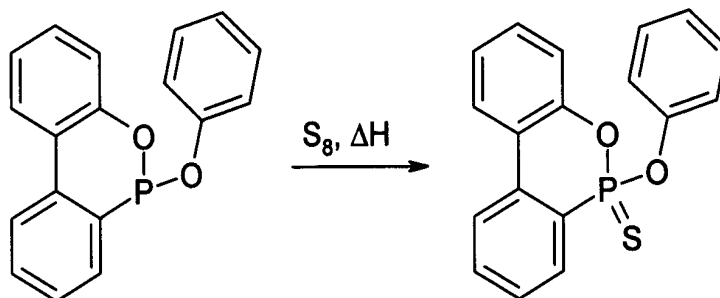
X ist Wasserstoff, Chlor, Methyl oder Phenoxy;

Y ist Wasserstoff, Chlor oder C₁₋₄-Alkyl; und

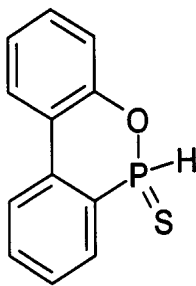
n = 0, 1 oder 2.

Weiters wird in diesem Dokument die Darstellung der Verbindungen durch Umsetzung von o-Phenylphenol-Derivaten mit Phosphortrichlorid, Triphenylphosphit, Phen-

oxydichlorphosphin oder Diphenoxychlorphosphin sowie ihre Verwendung (unter anderem) als Flammenschutzmittel offenbart. Als einziges schwefelhaltiges Derivat wird in den Beispielen "DOPS-OPh" gemäß folgender Reaktion hergestellt und analysiert:

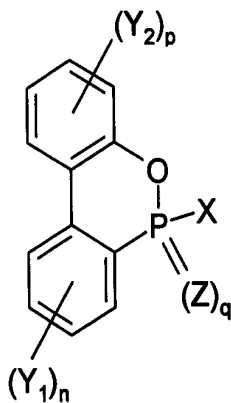


Dabei steht die Abkürzung "DOPS" für das Schwefelanalogue von DOPO, d.h. für 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-sulfid bzw. -10-thion:



DOPS

Seitdem wurde eine Vielzahl von Derivaten auf Basis des Oxaphosphaphenanthren-Ringsystems zur Verwendung als Brandschutzmittel in der Patentliteratur beschrieben. So offenbaren Shinichi et al. in US 4.198.492 (an Asahi Dow) die Verwendung von DOPO-Derivaten der nachstehenden Formel als Brandschutzmittel in Polyphenylenether-Harzen:



worin die Symbole die folgende Bedeutung haben:

Z ist Sauerstoff oder Schwefel;

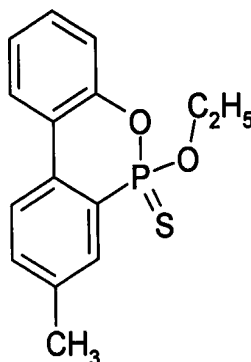
q = 0 oder 1;

X ist Wasserstoff, eine Hydroxylgruppe, eine Aminogruppe, ein Halogenatom, C₁₋₁₀-Alkyl, C₁₋₁₀-Alkoxy, C₁₋₁₀-Alkylthio oder gegebenenfalls hydroxysubstituiertes C₆₋₁₀-Aryloxy;

Y₁ und Y₂ stehen für C₁₋₈-Alkyl, C₁₋₈-Alkoxy oder eine Arylgruppe; und

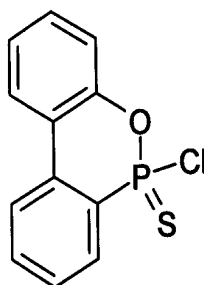
n und p sind ganze Zahlen von 0 bis 4.

Als konkrete Beispiele für Verbindungen mit Z = Schwefel werden Derivate mit X = H, Alkoxy und Aryloxy genannt, darunter explizit auch DOPS. Als einziges schwefelhaltiges Derivat wird jedoch die folgende Verbindung erwähnt:



Diese Substanz wird jedoch nicht näher charakterisiert, sondern lediglich in eine Harzmischung eingearbeitet, deren Eigenschaften untersucht wurden, wobei unter anderem ein durchschnittliches Ergebnis bei der Flammzeitmessung erzielt wurde.

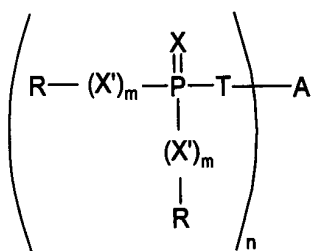
Das Derivat "DOPS-Cl"



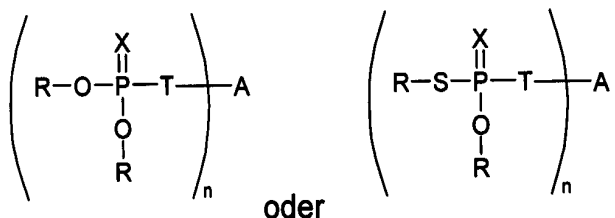
DOPS-Cl

wird ebenfalls in mehreren Dokumenten offenbart. So beschreiben Chernyshev et al., Zhurnal Obshchei Khimii 42(1), 93-6 (1972), die Umsetzung von DOP-Cl mit Schwefel zu DOPS-Cl, und Bhatia et al., Chemistry & Industry 24, 1058 (1975), beschreiben die Darstellung von DOPS-Cl ausgehend von PSCl_3 und o-Phenylphenol.

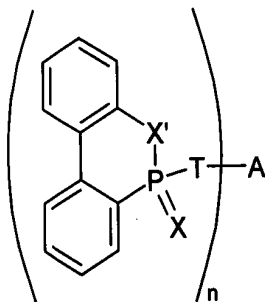
US 2008/153950 (The Dow Chemical Company) offenbart allgemein die Verwendung von Phosphor-Schwefel-Verbindungen der nachstehenden Formel als Flammenschutzmittel in Polymeren:



worin X und X' Sauerstoff oder Schwefel sind; $m = 0, 1$ oder 2 ist; T eine kovalente Bindung, Sauerstoff, Schwefel oder $-\text{NR}^4-$ ist; wobei zumindest einer von X und T Schwefel ist; die R gegebenenfalls miteinander verbundene Kohlenwasserstoffgruppen sind; A eine organische Linkergruppe ist; und n eine ganze Zahl von zumindest 1, vorzugsweise zumindest 2, ist. Vorzugsweise entsprechen die Verbindungen den folgenden Formeln:



wobei in manchen Ausführungsformen auch die folgende Struktur möglich ist:



Die organische Linkergruppe A kann dabei ein n-wertiger, unverzweigter oder verzweigter, gegebenenfalls substituierter Alkylenrest sein, der mitunter auch Phosphor enthalten kann. Als kurzkettiges Beispiel für einen zweiwertigen Linker wird mehrmals die Gruppe $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ (2-Butenylen) angeführt. Die Synthese solcher zuletzt gezeigter Phosphaphenanthrenderivate mit X und $\text{X}' = \text{O}$ und $\text{T} = \text{S}$ erfolgt durch Umsetzung von DOPO mit elementarem Schwefel und Halogenderivaten des jeweiligen Linkers. Phosphaphenanthrenderivate mit X oder $\text{X}' = \text{S}$ werden nicht konkret beschrieben oder gar hergestellt.

Aus der Literatur ist somit bekannt, dass DOPO und verschiedene Derivate davon gute Flammsechutzeigenschaften aufweisen, wobei diese Wirkung darauf zu beruhen scheint, dass diese Verbindungen beim Erhitzen phosphorhaltige Radikale freisetzen (siehe z.B. Seibold et al., J. Appl. Polym. Sci. 105(2), 685-696 (2007)). Dennoch wäre es wünschenswert, neue Substanzen mit weiter gesteigerter Flammsechutzwirkung zur Verfügung zu haben, insbesondere solche, die die Gasphasenaktivität verbessern.

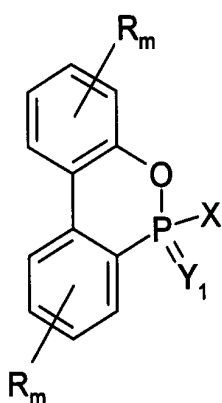
Die Herstellung weiterer Derivate kann beispielsweise ausgehend von DOP-Cl erfolgen. Hierzu beschreiben Ciesielski et al., Polymers for Advanced Technologies 19, 507 (2008), die Darstellung von DOP-NHPr ausgehend von DOP-Cl. Weitere, allgemeinere Reaktionen von Phosphiten, Alkyl- und Chlorphosphiten werden beispielsweise in den folgenden Literaturstellen erwähnt: US 2.805.241 (Ciba) beschreibt die Umsetzung von Dialkyl- und Diarylchlorphosphiten mittels Schwefelwasserstoff und stöchiometrischer Mengen an Base. US 4.220.472 (Sandoz) beschreibt die Hydrolyse der Gruppierung $\text{Cl}-\text{P}=\text{S}$. Auf diesem Weg wird unter anderem das im Handel von Clariant erhältliche Flammsechutzmittel Sandoflam[®] hergestellt. Kabatschnik et al., Chem. Zentralbl. 127, 11232 (1956), und Borecki et al., J. Chem. Soc. 1958, 4081-4084, beschreiben wiederum die Umsetzung der Gruppierung $\text{H}-\text{P}=\text{O}$ mit Schwefel. Und Seeberger et al., Tetrahedron 55(18), 5759-5772 (1999), zeigen exemplarisch sowohl die Umsetzung der Gruppierung $\text{H}-\text{P}=\text{S}$ mit Schwefel als auch deren Oxidation mit Iod in Kombination mit Wasser.

In WO 99/10429 (Albemarle) wird allgemein offenbart, dass die kombinierte Verwendung von – mitunter auch schwefelhaltigen – Organophosphorverbindungen und elementarem Schwefel als Flammenschutzmittel in styrenischen Polymeren verbesserte Brandschutzeigenschaften bewirkt. DOPO und seine Derivate werden hier allerdings nicht erwähnt.

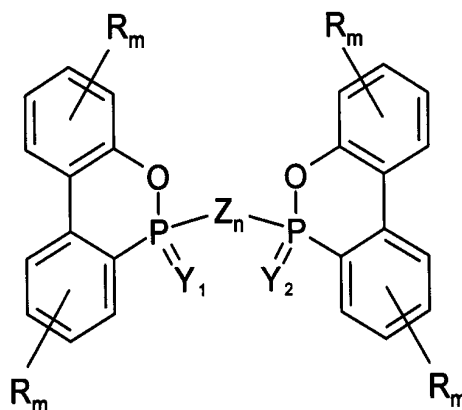
Ein Ziel der vorliegenden Erfindung war daher die Bereitstellung neuer DOPO-Derivate mit verbesserten Flammuschutzeigenschaften.

OFFENBARUNG DER ERFINDUNG

Die Erfindung betrifft daher in einem ersten Aspekt neue Verbindungen der folgenden Formeln I und II:



I



II

worin: X aus Wasserstoff, OH und SH sowie Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium- und Phosphonium-Salzen davon ausgewählt ist;

Y_1 , Y_2 und Z jeweils unabhängig voneinander ein Sauerstoffatom oder ein Schwefelatom darstellen;

mit der Maßgabe, dass in Formel I zumindest eines von X und Y_1 und in Formel II zumindest eines von Y_1 , Y_2 und Z ein Schwefelatom darstellt;

n eine ganze Zahl von zumindest 1 ist, wobei, wenn Z ein Sauerstoffatom ist, $n = 1$ ist, und wenn Z ein Schwefelatom ist, $n = 1$ bis 8 ist;

die Reste R jeweils unabhängig voneinander eine Alkyl-, Alkoxy- oder Alkylthiogruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eine Arylgruppe darstellen; und

die m jeweils unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 4 stehen; sowie ringgeöffnete Hydrolysate dieser Verbindungen.

Mit diesen neuen Verbindungen konnten die Erfinder, insbesondere in Kombination mit Kunststoffen, verbesserte FlammSchutzwirkung erzielen, die unter anderem – ohne sich auch eine Theorie festlegen zu wollen – auf erhöhter Gasphasenaktivität beruht. Darüber hinaus zeigen die neuen Verbindungen synergistische Wirkung als FlammSchutzmittel in Kombination mit elementarem Schwefel und anderen schwefelhaltigen Verbindungen. Dies wird durch die später folgenden Ausführungsbeispiele eindeutig belegt.

Unter dem "Alkyl"-Anteil der optionalen Substituenten R der erfindungsgemäßen Verbindungen sind hierin sowohl gesättigte als auch ungesättigte Aliphaten zu verstehen, die unverzweigt oder verzweigt sein können, wobei ungesättigte Gruppen bevorzugt sind. Die Substituenten R umfassen vorzugsweise kurzkettige Alkylgruppen mit nicht mehr als 6, noch bevorzugter nicht mehr als 4 oder 3, noch bevorzugter nicht mehr als 2, Kohlenstoffatomen bzw. Phenyl als Arylgruppe, und m ist vorzugsweise 0 bis 2, da länger-kettige Reste, ein hoher Sättigungsgrad sowie eine größere Anzahl an Substituenten die FlammSchutzwirkung nachteilig beeinflussen können. Besonders bevorzugt ist $m = 0$, d.h. die erfindungsgemäßen Verbindungen sind besonders bevorzugt unsubstituiert.

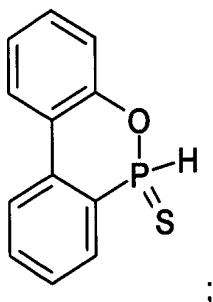
Falls Substituenten R vorhanden sind, weisen diese vorzugsweise einen schwefelhaltigen Substituenten, wie z.B. $-SH$, $-SO_3NH_4$, $-SO-$ oder $-SO_2-$, oder einen phosphorhaltigen Substituenten, wie z.B. $-PO(OH)_2$ oder dergleichen, auf, um so die FlammSchutzwirkung weiter zu verbessern.

Von den optionalen Salzen etwaiger $SH-$ oder $OH-$ Gruppen der erfindungsgemäßen Verbindungen sind Ammonium- und Phosphoniumsalze bevorzugt, da diese ebenfalls zur FlammSchutzwirkung beitragen können. Die Ammonium- und Phosphonium-

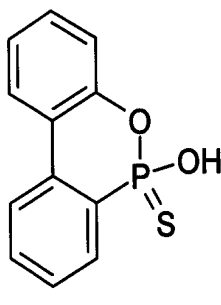
Ionen können anstelle von Wasserstoffatomen jeweils bis zu vier organische Reste, z.B. oben definierte Substituenten R, aufweisen (d.h. NR_4^+ bzw. PR_4^+), wobei jedoch im Falle von Ammonium Wasserstoff als Substituent bevorzugt wird.

Besonders bevorzugte Vertreter dieser Gruppe neuer Substanzen sind die folgenden Verbindungen sowie ringgeöffnete Hydrolysate davon:

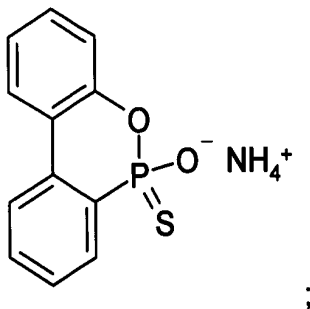
9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-thion bzw. -10-sulfid ("DOPS")



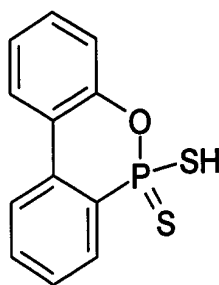
9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-thion bzw. -10-sulfid ("DOPS-OH")



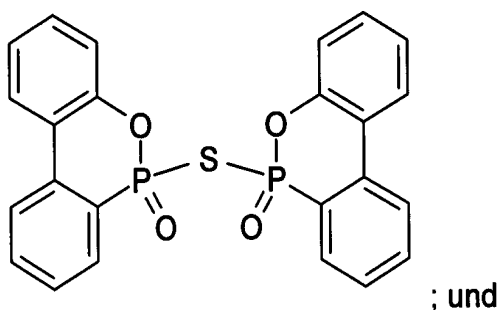
9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-thion- bzw. -10-sulfid-ammoniumsalz ("DOPS- ONH_4^+ ")



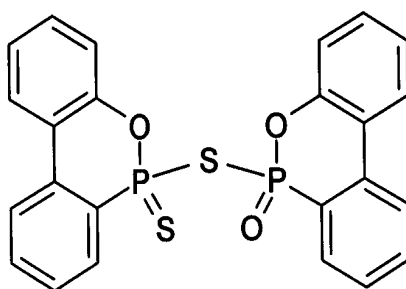
9,10-Dihydro-10-mercapto-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-thion bzw. -10-sulfid
("DOPS-SH")



Bis(9,10-dihydro-9-oxa-10-oxo-10-phosphaphenanthren-10-yl)sulfid ("DOPO-S-DOPO")

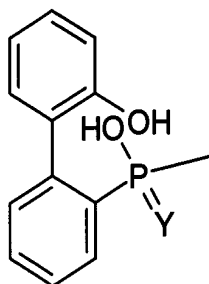


9,10-Dihydro-10-(9,10-dihydro-9-oxa-10-phospha-10-thioxophenanthren-10-ylthio)-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-on bzw. -oxid ("DOPS-S-DOPO")



Da der zyklische Phosphon- bzw. Phosphinsäureester der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I oder II vom Fachmann unter geeigneten Bedingungen leicht hydrolysierbar ist, liegen auch "ringgeöffnete Hydrolysate" im Schutzzumfang der Erfindung. Darunter sind demzufolge Verbindungen zu verstehen, in denen die folgende Struktur enthalten ist:

005700



wobei diese Struktur auch in einer oder in beiden der Monomereinheiten von Dimeren gemäß obiger Formel II vorkommen kann, so dass solche Dimere ebenfalls unter die Definition "ringgeöffnete Hydrolysate" fallen, da derartige Hydrolysate ebenfalls als Flammschutzmittel wirksam sein können.

Die Struktur mancher der obigen Verbindungen ist zwar von in der Literatur erwähnten Formeln umfasst, allerdings wurde bisher keine einzige davon explizit beschrieben, tatsächlich synthetisiert oder näher charakterisiert. So ist etwa DOPS von den Formeln in DE 20 34 887 und in US 4.198.492 umfasst, wobei jene im letzteren Dokument auch DOPS-OH umfasst. Dass diese speziellen Verbindungen gegenüber anderen, verwandten Vertretern der offenbarten Verbindungsgruppen verbesserte Flammschutzeigenschaften und dabei eine synergistische Wirkung mit elementarem Schwefel und anderen schwefelhaltigen Verbindungen aufweisen, haben erst die Erfinder des vorliegenden Anmeldungsgegenstands herausgefunden.

In einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung die Verwendung der obigen neuen Verbindungen, alleine oder als Gemisch mehrerer davon, als Flammschutzmittel, vorzugsweise in Kombination mit elementarem Schwefel und/oder einer weiteren schwefelhaltigen Verbindung, vorzugsweise einer Verbindung mit zumindest einer S-S-Bindung, wobei zumindest eines der Schwefelatome in zweiwertiger Form vorliegt, um sich so die festgestellte synergistische Wirkung zunutze zu machen. Die Verbindungen können entweder alleine als Flammschutzadditiv, z.B. in Kunststoffmassen, eingesetzt werden, wobei sie vorzugsweise in einem Anteil von 0,1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 10 Gew.-%, vorliegen, oder aber als Bestandteil einer Flammschutzzusammensetzung, die darüber hinaus beliebige weitere, üblicherweise in solchen Zusammensetzungen enthaltene Komponenten umfassen kann. Dazu

zählen beispielsweise organische Peroxide (z.B. Dicumylperoxid), Metallhydroxide, Stickstoffverbindungen (z.B. Melamine), Nanopartikel usw.

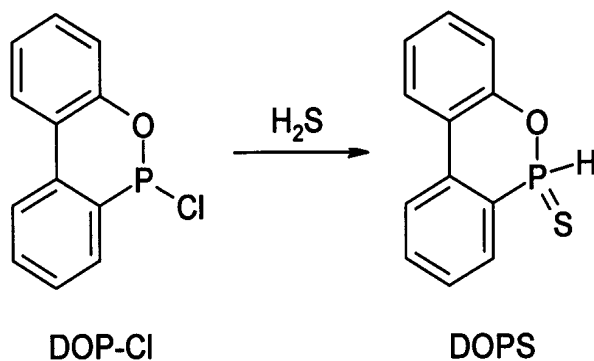
In bevorzugten Ausführungsformen wird die zumindest eine erfindungsgemäße Verbindung als Flammenschutzmittel für natürliche und künstliche Polymere eingesetzt, da auf diesem Gebiet besonders gute Ergebnisse erzielt wurden, wie die späteren Beispiele belegen.

In einem dritten Aspekt betrifft die Erfindung eine Flammschutzzusammensetzung, die zumindest eine erfindungsgemäße Verbindung als Flammenschutzmittel umfasst, vorzugsweise eine Zusammensetzung, in der zusätzlich elementarer Schwefel und/oder eine weitere schwefelhaltige Verbindung enthalten ist/sind, um sich erneut den Synergismus zunutze zu machen.

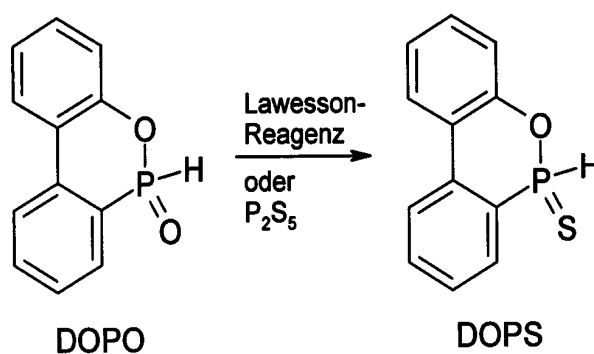
In einem vierten Aspekt betrifft die Erfindung ein Herstellungsverfahren für die neuen Verbindungen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass ein 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren- (DOP-) Derivat, ausgewählt aus DOPO, DOP-Cl, DOPS, DOPS-Cl und DOP-NHPr, mit elementarem Schwefel oder einer schwefelhaltigen Verbindung zur gewünschten erfindungsgemäßen Verbindung der Formel I oder II umgesetzt wird.

Mittels derartiger Synthesen können die neuen Verbindungen in sehr guten Ausbeuten und ohne nennenswerte Bildung von Nebenprodukten wie Hydrolysaten oder Zersetzungsprodukten erhalten werden. Darüber hinaus sind weniger aufwändige Reinigungsschritte vonnöten, da Reste der bei der Herstellung eingesetzten Reaktionspartner, d.h. Reste von elementarem Schwefel oder Schwefelverbindungen, die Flammgeschutzwirkung nicht beeinträchtigen, sondern im Gegenteil sogar synergistisch verstärken. Besonders bevorzugte Reaktionen zum Erhalt der erfindungsgemäßen Verbindungen sind nachstehend angegeben.

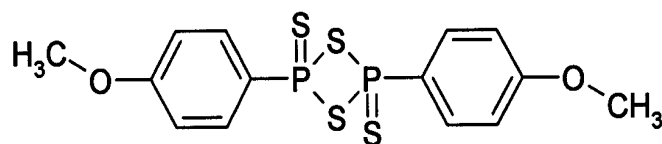
Die Umsetzung von DOP-Cl mit Schwefelwasserstoff zu DOPS:



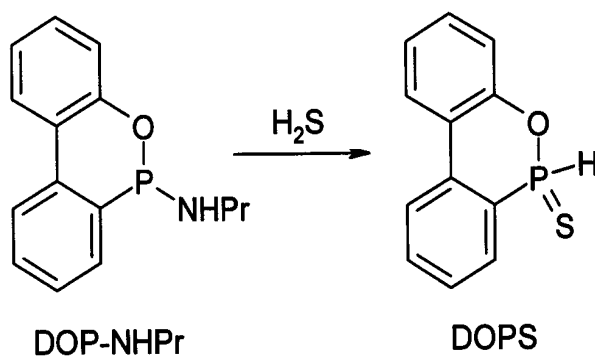
Die Umsetzung von DOPO mit Lawesson-Reagenz oder P_2S_5 zu DOPS:



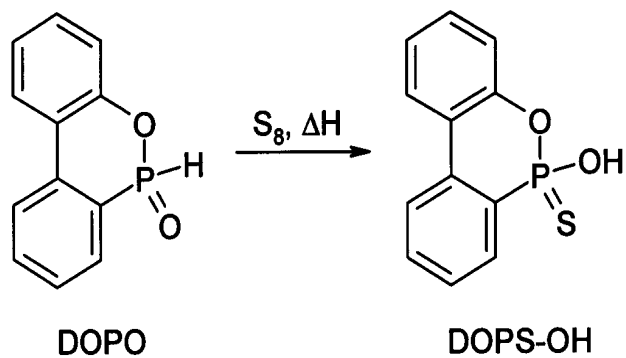
wobei das Lawesson-Reagenz folgende Struktur hat:



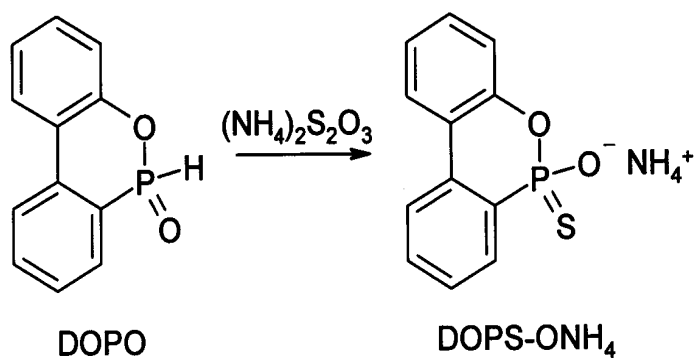
Die Umsetzung von DOP-NHPr mit Schwefelwasserstoff zu DOPS:



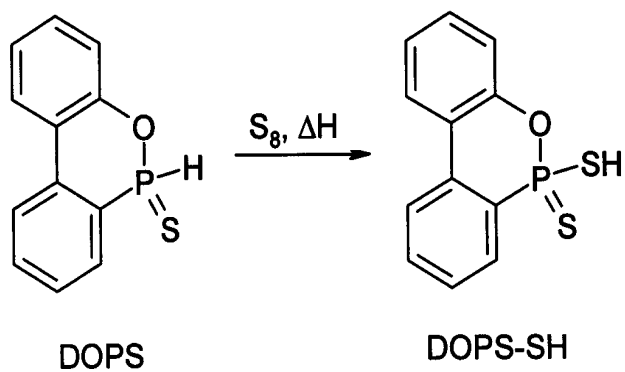
Die Umsetzung von DOPO mit elementarem Schwefel zu DOPS-OH:



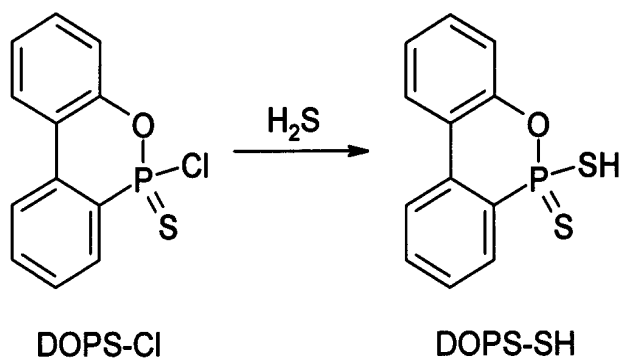
Die Umsetzung von DOPO mit Ammoniumthiosulfat zu DOPS-ONH₄:



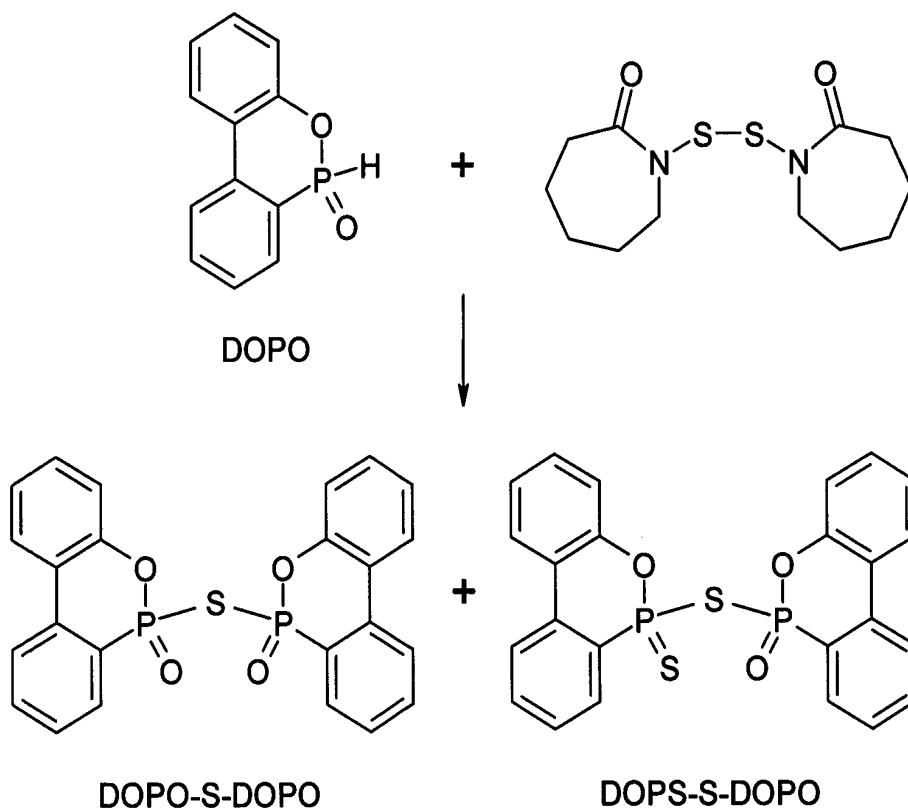
Die Umsetzung von DOPS mit elementarem Schwefel zu DOPS-SH:



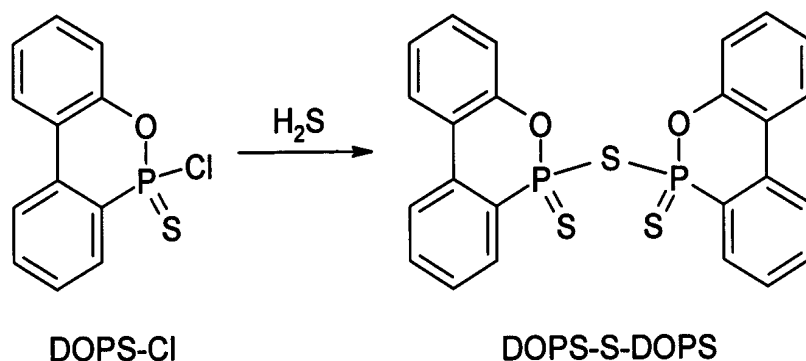
Die Umsetzung von DOPS-Cl mit Schwefelwasserstoff zu DOPS-SH:



Die Umsetzung von DOPO mit N,N'-Dicaprolactamdisulfid (Bis(hexahydro-2-oxo-2H-azepin-1-yl)disulfid) zu einem Gemisch aus DOPO-S-DOPO und DOPS-S-DOPO:

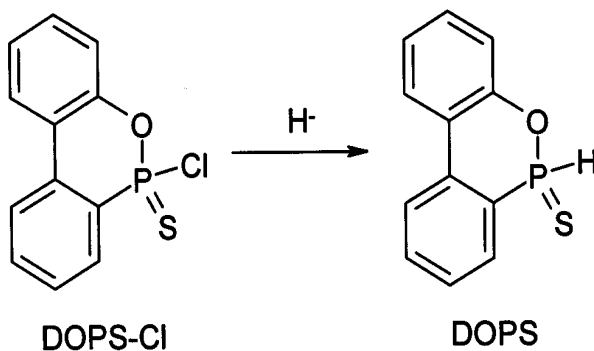


Die Umsetzung von DOPS-Cl mit Schwefelwasserstoff zu DOPS-S-DOPS:

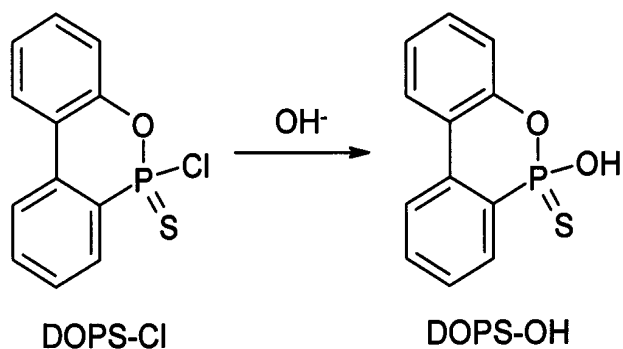


Die erfindungsgemäßen Verbindungen können freilich auch auf anderen Wegen erhalten werden, wobei ein durchschnittlicher Fachmann – unter Berücksichtigung der speziellen Phosphorinchemie – eine Reihe von alternativen Synthesewegen ermitteln können sollte, und zwar sowohl solche, die bereits von einem DOP-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. Beispielhafte Synthesen, die bereits von DOP-Derivaten ausgehen, sind nachstehend angeführt.

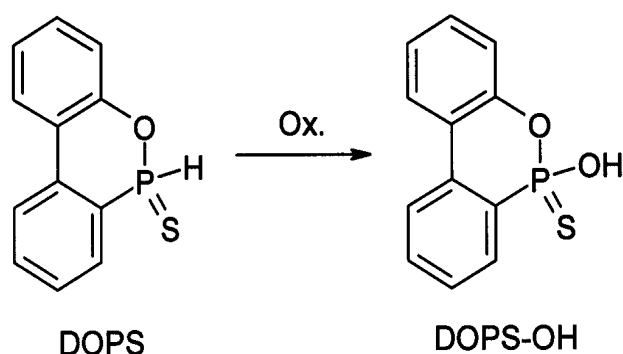
Die Umsetzung von DOPS-Cl mit einem Metallhydrid zu DOPS:



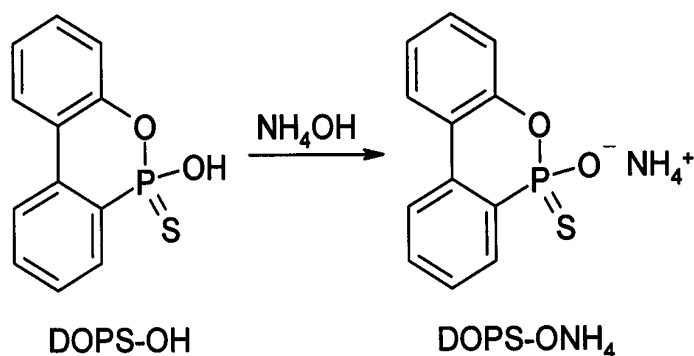
Die Umsetzung von DOPS-Cl mit Wasser oder wässriger Base zu DOPS-OH:



Die Umsetzung von DOPS mit einem organischen oder anorganischen Oxidationsmittel zu DOPS-OH:



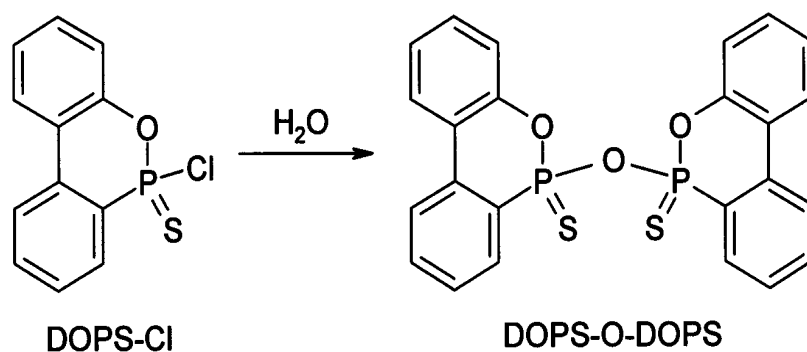
Die Umsetzung von DOPS-OH mit wässrigem Ammoniak zu DOPS-ONH₄:



Diese Synthese ist in analoger Weise auch mit DOPS-SH durchführbar. Alternativ dazu können DOPS-OH und DOPS-SH aber auch mit verdünnten Lösungen von Alkali- oder Erdalkalimetallhydroxiden in die entsprechenden Metallsalze oder mit einer Lösung eines Phosphoniumsalzes, z.B. eines Tetraalkylphosphoniumhalogenids oder -phosphats (vorzugsweise in Gegenwart einer mittelstarken oder starken

Hilfsbase) in die entsprechenden Phosphoniumsalze übergeführt werden, wobei jedoch darauf zu achten ist, dass es zu keiner Hydrolyse des zyklischen Esters kommt, falls dies nicht erwünscht ist.

Die Umsetzung von DOPS-Cl mit Wasser zu DOPS-O-DOPS:

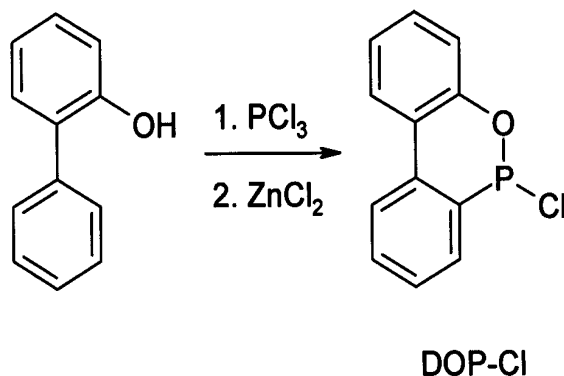


Die vorliegende Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen detaillierter beschrieben, die zu Illustrationszwecken angeführt werden und nicht als Einschränkung zu verstehen sind.

BEISPIELE

Synthesebeispiel 1

Herstellung von 10-Chlor-9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren (DOP-Cl)

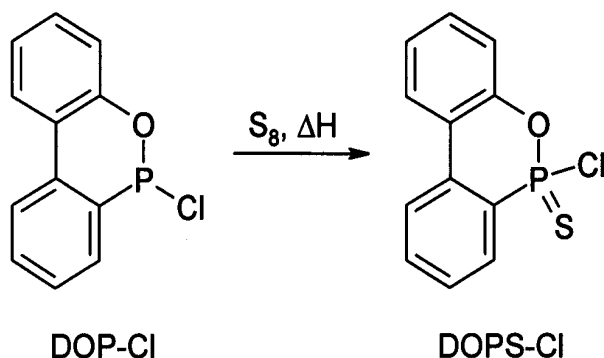


Dieses Ausgangsprodukt für die Synthese erfindungsgemäßer neuer Verbindungen wurde im Wesentlichen entsprechend der Literatur (DE 20 34 887) aus o-Phenylphenol mit PCl_3 und mittels Ringschluss des als Zwischenprodukt erhaltenen Dichlorphosphits unter Zinkchlorid-Katalyse hergestellt.

Ausbeute: 94 % d.Th.

Synthesebeispiel 2

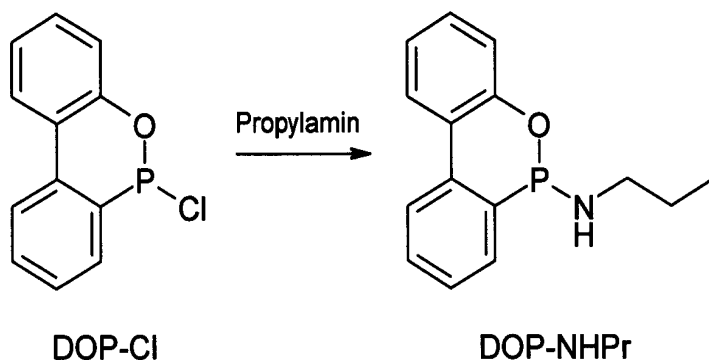
Herstellung von 10-Chlor-9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-thion bzw. -10-sulfid (DOPS-Cl)



Dieses Ausgangsprodukt für die Synthese erfindungsgemäßer neuer Verbindungen wurde im Wesentlichen entsprechend der Literatur (Chernyshev et al., Zhurnal Obshchei Khimii 42(1), 93-6 (1972)) aus DOP-Cl mit elementarem Schwefel hergestellt.
Ausbeute: 88 % d.Th.

Synthesebeispiel 3

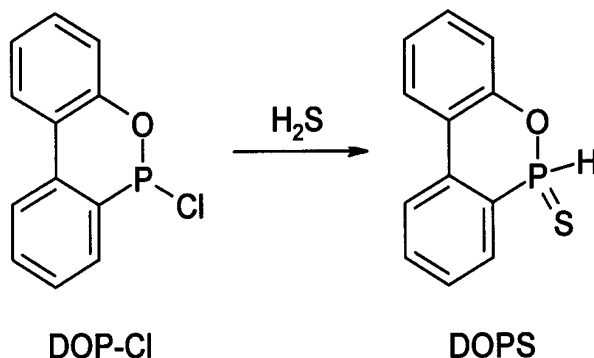
Herstellung von 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phospha-10-propylaminophenanthren (DOP-NHPr)



Dieses Ausgangsprodukt für die Synthese erfindungsgemäßer neuer Verbindungen wurde im Wesentlichen entsprechend der Literatur (Ciesielski et al., Polymers for Advanced Technologies 19, 507 (2008)) aus DOP-Cl und n-Propylamin hergestellt.
Ausbeute: 91 % d.Th.

Beispiel 1

Herstellung von 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-thion bzw. -10-sulfid (DOPS)



Unter Inertgasspülung wurden 28,1 g (0,12 mol) DOP-Cl in einen mit Gaseinleitrohr, Thermometer, Tropftrichter, mechanischem Rührwerk und Gasableitung ausgestatteten Rundkolben eingebracht, wonach 200 ml luft- und feuchtigkeitsfreies Toluol zugesetzt wurden. Nachdem sich das DOP-Cl vollständig gelöst hatte, wurde H_2S -Gas unter Rühren und Halten der Temperatur bei 25 bis 30 °C eingeleitet. Nach 2 h wurden 18,4 ml (13,4 g, 0,132 mol) Triethylamin zugegeben, was die Ausfällung eines weißen Feststoffs (Triethylamin-hydrochlorid) bewirkte. Nach weiteren 30 min wurde das Einleiten von H_2S -Gas beendet, und 1,5 h später wurde das Rührwerk angehalten. Anschließend wurde der Feststoff abfiltriert und das Toluol im Vakuum abdestilliert. Der verbleibende Rückstand wurde aus Acetonitril umkristallisiert. Dabei wurden 23,7 g (85 % d.Th.) DOPS als weißer, kristalliner Feststoff erhalten.

Fp.: 92-94 °C (Acetonitril)

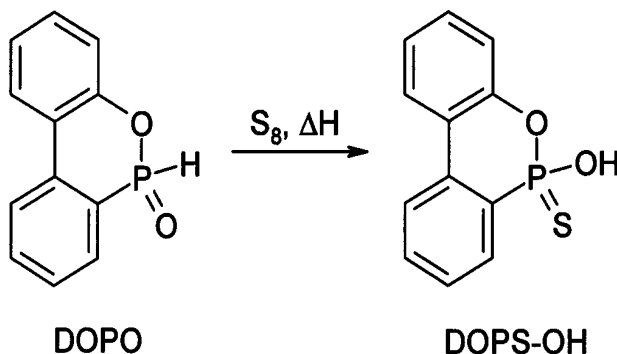
^{31}P -NMR (CDCl_3): 58,7 ppm

MS: 232 ($\text{C}_{12}\text{H}_9\text{OPS}$)

Elementaranalyse: ber. P 13,35 %, gef. P 13,21 %

Beispiel 2

Herstellung von 9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-thion bzw. -10-sulfid (DOPS-OH)



9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-on bzw. -10-oxid (DOPO) wurde im Handel von der Schill + Seilacher AG, Böblingen, Deutschland, bezogen. 240 g (1,11 mol) DOPO und 96 g (3,0 mol) elementarer Schwefel wurden gründlich miteinander vermischt, das Gemisch wurde in einen Rundkolben gefüllt, und die Luft wurde mittels Inertgas (Argon oder Stickstoff) verdrängt. Anschließend wurde der Kolben mit den festen Ausgangsstoffen in einem auf 135 °C voreingestellten Heizbad erhitzt. Nach 15 min wurde das Heizbad entfernt. Die entstandene gelbe Schmelze wurde in ein Stahlgefäß gegossen. Nach dem Abkühlen des Gemischs wurde der erhaltene Feststoff mechanisch zerkleinert und zusammen mit 500 ml Methanol erwärmt. Anschließend wurde der überschüssige Schwefel abfiltriert, und das Methanol wurde am Rotationsverdampfer unter Teilvakuum abdestilliert, wobei ein hellgelbes Rohprodukt erhalten wurde, das aus 700 ml Toluol umkristallisiert wurde. Das Toluol wurde im Vakuum entfernt, wobei 248,1 g (90 % d.Th.) DOPS-OH in Form von weißen Kristallen erhalten wurden.

Fp.: 149-151 °C (Toluol)

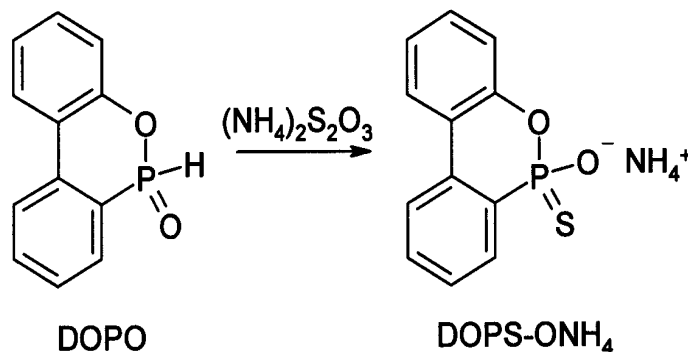
³¹P-NMR (CDCl₃): 72,2 ppm

MS: 248 (C₁₂H₉O₂PS)

Elementaranalyse: ber. P 12,49 %, gef. P 12,28 %

Beispiel 3

Herstellung von 9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-thion- bzw. -10-sulfid-ammoniumsalz (DOPS-ONH₄)



21,6 g (0,10 mol) DOPO und 14,8 g (0,10 mol) Ammoniumthiosulfat wurden gründlich vermischt, und das Gemisch wurde in einen Rundkolben übergeführt. Anschließend wurde der Kolben mit den festen Ausgangsstoffen in einem auf 160 °C voreingestellten Heizbad erhitzt. Nach 30 min wurde das Heizbad entfernt und das Reaktionsgemisch etwas abkühlen gelassen. Danach wurden 250 ml Ethanol zugesetzt und das Gemisch zum Sieden gebracht. Anschließend wurde der ungelöste Feststoff abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Der Rückstand (ca. 20 g), der zu ca. 85 % aus DOPS-ONH₄ bestand, wurde aus Acetonitril umkristallisiert, was 19,1 g (75 % d.Th.) DOPS-ONH₄ in Form von weißen Kristallen erhalten.

Fp.: 238-239 °C (Zers.) (Acetonitril)

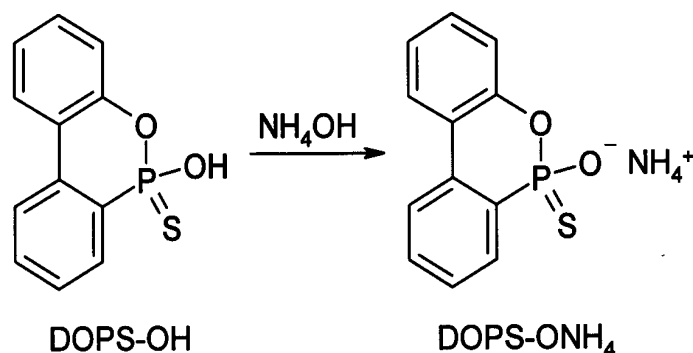
³¹P-NMR (CDCl₃/Ethanol): 60,1 ppm

MS: 248 (analog DOPS-OH)

Elementaranalyse: ber. P 11,69 %, gef. P 11,43 %

Beispiel 4

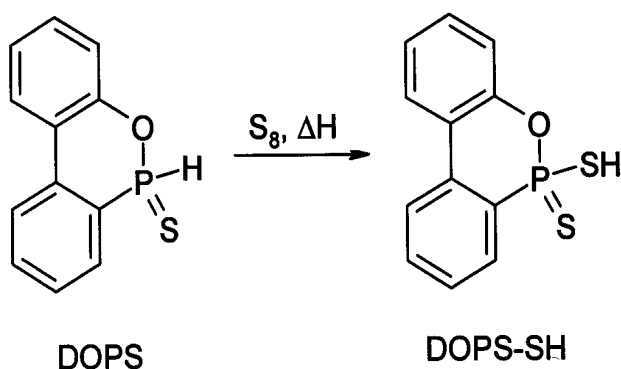
Herstellung von 9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-thion- bzw. -10-sulfid-ammoniumsalz (DOPS-ONH₄)



12,4 g (0,05 mol) DOPS-OH wurden unter leichtem Erwärmen in 50 ml Ethanol gelöst. Nach dem Abkühlen wurden 8 ml 25%ige Ammoniaklösung zugesetzt. Die Lösung wurde 1 h lang bei Raumtemperatur stehen gelassen, wonach das Ethanol im Vakuum entfernt wurde. Der Rückstand wurde aus Acetonitril umkristallisiert, wobei 11,5 g (90 % d.Th.) DOPS-ONH₄ in Form von weißen Kristallen erhalten wurden. Das so erhaltene Produkt war chemisch identisch mit jenem von Beispiel 3.

Beispiel 5

Herstellung von 9,10-Dihydro-10-mercapto-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-thion bzw. -10-sulfid (DOPS-SH)



11,6 g (0,05 mol) DOPS und 1,6 g (0,05 mol) elementarer Schwefel wurden gründlich vermischt, das Gemisch wurde in einen Rundkolben übergeführt, und die Luft wurde mit einem Inertgas (Stickstoff) verdrängt. Anschließend wurden die festen Ausgangs-

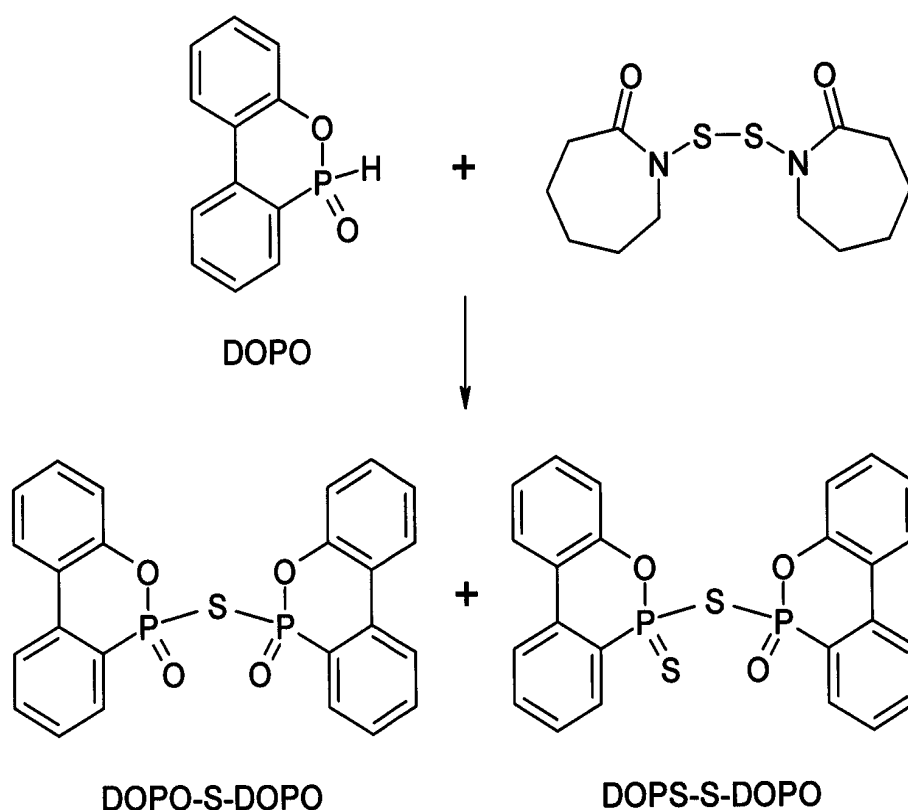
stoffe in einem auf 130 °C voreingestellten Heizbad erhitzt. Nach 15 min wurde das Heizbad entfernt. Die entstandene hellgelbe Schmelze wurde ausgegossen und erstarrte beim Abkühlen zu einem amorphen Feststoff, der gemäß NMR-Analyse 93 % DOPS-SH im Gemisch mit DOPS-Ausgangsprodukt enthielt.

^{31}P -NMR (CDCl_3): 78,7 ppm

MS: 264 ($\text{C}_{12}\text{H}_9\text{OPS}_2$)

Beispiel 6

Herstellung von Bis(9,10-dihydro-9-oxa-10-oxo-10-phosphaphenanthren-10-yl)sulfid (DOPO-S-DOPO) und 9,10-Dihydro-10-(9,10-dihydro-9-oxa-10-phospha-10-thioxo-phenanthren-10-ylthio)-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-on bzw. -10-oxid (DOPS-S-DOPO)



30 g (0,139 mol) DOPO, 20 g (0,69 mol) N,N'-Dicaprolactamdisulfid (Bis(hexahydro-2-oxo-2H-azepin-1-yl)disulfid) und 120 ml Toluol wurden in einem mit einem Rückflusskühler, einem mechanischen Rührwerk und einem Inertgaseinleitrohr ausgestatteten Rundkolben 3 h lang unter Rückfluss und Luftausschluss gerührt. Nach dem

Abkühlen wurde die überstehende, dunkle Lösung durch Dekantieren entfernt. Der Rückstand wurde mit 200 ml Acetonitril aufgekocht, und die heiße Lösung wurde durch ein Faltenfilter filtriert. Beim Abkühlen schied sich ein körniger Feststoff ab, der abfiltriert und im Vakuum getrocknet wurde. Auf diese Weise wurden 19,8 g eines grauen Pulvers erhalten, das laut NMR-Analyse ein 37:63-Gemisch der Verbindungen DOPO-S-DOPO und DOPS-S-DOPO war.

^{31}P -NMR (CDCl_3): DOPO-S-DOPO: 0,61 ppm

DOPS-S-DOPO: 0,14 ppm, 0,61 ppm, 63,4 ppm, 63,7 ppm

MS: DOPO-S-DOPO: 462 ($\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{P}_2\text{S}$)

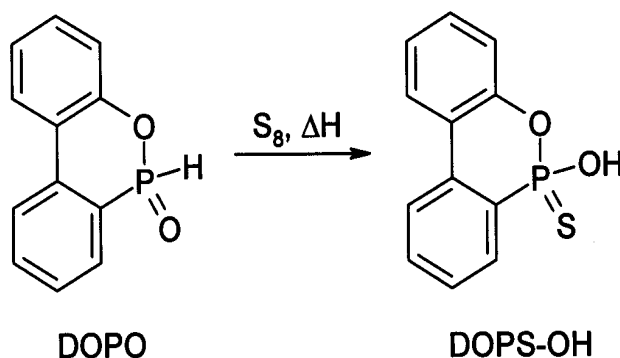
DOPS-S-DOPO: 478 ($\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{P}_2\text{S}_2$)

Elementaranalyse (37 % DOPO-S-DOPO, 63 % DOPS-S-DOPO):

ber. P 13,13 %, gef. P 13,40 %

Beispiel 7

In-situ-Herstellung von 9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-thion bzw. -10-sulfid (DOPS-OH) bei der FlammSchutzausrüstung von Kunststoffen



Der Reaktionsmechanismus war analog zu Beispiel 2. Polystyrol-Granulat (M_w : ca. 192.000 g/mol, T_g : ca. 94 °C) wurde zusammen mit 5 Gew.-% DOPO und 2 Gew.-% Schwefel bei 175-180 °C mit einer Verweilzeit von 3 min in einem Doppelschneckenextruder der Marke Prism Eurolab 16 von Thermo Scientific unter Verwendung einer Düse mit einem Austrittsspalt von 16 x 4 mm zu einem einheitlichen Strang verarbeitet. Anhand von ^{31}P -NMR-Analysen wurde gezeigt, dass DOPO praktisch quantitativ zu DOPS-OH umgesetzt war.

Beispiel 8

Flammschutzausrüstung von Kunststoffen

Beispiel 8A: Epoxynovolak

Ein Epoxynovolak, D.E.N. 438 von Dow Chemicals mit einem EEW (Epoxyäquivalentgewicht) von 179 g/mol, wurde mit 0,1 Gew.-% Triethanolamin und der jeweiligen neuen Verbindung der Erfindung als Flammschutzadditiv – in der zur Einstellung des erforderlichen Phosphorgehalts im Prüfkörper jeweils notwendigen Menge – vermischt. Das Gemisch wurde anschließend 2 h lang bei 140 °C gehalten, mittels 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 Probenkörper mit 70 x 13 x 4 mm geformt und zur Charakterisierung der Brandeigenschaften gemäß UL94 klassifiziert.

Bei UL94 handelt es sich um die Prüfvorschrift der Underwriters Laboratories, die inhaltsgleich in die IEC/DIN EN 60695-11-10 und -20 übernommen wurde. Dabei wirken Zündflammen mit einer Leistung von 50 W zweimal kurzzeitig auf den Probenkörper ein, wobei bei der Vertikalprüfung die Brennzeit und das Abfallen brennender Teile mithilfe eines unterhalb des Probenkörpers angeordneten Wattebauschs bewertet werden. Die Klassifizierung erfolgt in den Stufen "V0", "V1" und "V2", die in nachstehender Tabelle 1 erläutert werden:

Tabelle 1: UL94-Klassifizierung

Klassifizierung	V0	V1	V2
Nachbrennzeit nach jeder Beflammung	≤ 10 s	≤ 30 s	≤ 30 s
Gesamtbrenndauer je Satz (10 Beflammungen)	≤ 50 s	≤ 250 s	≤ 250 s
Nachbrennzeit/Nachglühen nach der 2. Beflammung	≤ 30 s	≤ 60 s	≤ 60 s
Abbrand bis zur Haltekammer	nein	nein	nein
Entzündung der Watte	nein	nein	ja

Die Klassifizierung "V0" stellt demnach die höchste Anforderung beim Brandschutz dar und ist daher beim Einsatz von Flammschutzzusammensetzungen anzustreben.

In der nachstehenden Tabelle 2 sind die Ergebnisse der Prüfung für zwei erfindungsgemäße neue Verbindungen, nämlich DOPS und DOPS-OH, sowie für DOPO als Vergleichssubstanz angegeben.

Tabelle 2

Flammschutzadditiv	Phosphorgehalt (Gew.-%)	UL94-Klassifizierung
-	0,0	nicht klassifiziert
Vergl.: DOPO	1,0	nicht klassifiziert
Vergl.: DOPO	1,2	V1
Vergl.: DOPO	1,4	V1
Vergl.: DOPO	1,6	V0
Erf.: DOPS-OH	1,0	nicht klassifiziert
Erf.: DOPS-OH	1,2	V1
Erf.: DOPS-OH	1,4	V0
Erf.: DOPS	1,0	V1
Erf.: DOPS	1,2	V1
Erf.: DOPS	1,4	V0

Aus diesen Ergebnissen geht die signifikant verbesserte Flammschutzwirkung von DOPS-OH und insbesondere von DOPS gegenüber dem handelsüblichen Additiv

DOPO deutlich hervor. So ist in beiden Fällen im Vergleich mit DOPO eine signifikant geringere Menge an Additiv vonnöten, um eine bestimmte UL-94-Klassifikation zu erreichen.

Beispiel 8B: Polystyrol

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 Additiven vermischt. 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 165 und 195 °C, und der Schmelzvorgang war nach 10 bis 20 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 Flammenschutztests zersägt.

Einerseits wurden zur Untersuchung der Nachbrenndauer (in s) bei Beflammung gemäß UL94 Probenkörper mit 70 x 13 x 4 mm hergestellt. Andererseits wurden Probenkörper mit 120 x 10 x 4 mm hergestellt und gemäß ISO 4589 untersucht, um ihren Sauerstoff-Index (LOI, "Limiting Oxygen Index") zu bestimmen. Dabei handelt es sich um die minimale Sauerstoffkonzentration (im Gemisch mit Stickstoff), bei der die Verbrennung eines Probenkörpers gerade noch aufrechtgehalten wird. Hierzu wird ein vertikal angeordneter Probenkörper in einem Gaszylinder, der mit dem jeweiligen Sauerstoff/Stickstoff-Gemisch durchströmt wird, mittels einer Propangasflamme gezündet und sein Brennverhalten beobachtet. Kürzere Brenndauer- und höhere LOI-Werte stehen folglich für bessere Brandschutzwirkung.

Die für die Probenkörper erhaltenen Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle 3 angeführt und stellen Mittelwerte von je vier Messungen dar.

Tabelle 3: Brandschutztests gemäß UL94 und ISO 4589

Versuch Nr.	Polystyrol (Gew.-%)	Additiv(e), Gew.- %	Verarbeitungs- bedingungen	Brenndauer (s)	LOI (% O ₂)
1	100	-	180 °C 15 min	keine Selbstverlöschung	18,6
2	95	Vergl.: DOPO, 5	180 °C 12 min	keine Selbstverlöschung	20,5
3	90	Vergl.: DOPO, 10	180 °C 12 min	24	20,8
4	95	Erf.: DOPS-OH, 5	175 °C 15 min	24	22,6
5	94	Erf.: DOPS-OH, 5 Schwefel, 1	175 °C 15 min	2,2	25
6	93,5	Erf.: DOPS-OH, 5 Schwefel, 1,5	170-175 °C 15 min	2,0	25,5
7	92	Erf.: DOPS-OH, 5 Schwefel, 3	175 °C 15 min	1,6	25,2
8	93	Erf.: DOPS-OH, 7	170-173 °C 12 min	12	23,0
9	90	Erf.: DOPS-OH, 10	170-173 °C 12 min	4,0	23,4
10	95	Erf.: DOPS, 5	170-175 °C 12 min	keine Selbstverlöschung	21,0
11	94	Erf.: DOPS, 5 Schwefel, 1	170-175 °C 12 min	1,2	24,3
12	95	Erf.: DOPS-SH, 5	170-174 °C 12 min	4,9	23,2
13	90	Erf.: DOPS-OH, 5 DCDS, 5	160-163 °C 10 min	6,3	23,5
14	88	Erf.: DOPS-OH, 7 DCDS, 5	160-163 °C 10 min	1,6	24,3

DCDS: N,N'-Dicaprolactamdisulfid

Zu Vergleichszwecken werden LOI-Werte für elementaren Schwefel als alleiniges Flammenschutzadditiv in Polystyrol (Molekulargewicht: 120.000 bis 250.000 g/mol) angeführt. Diese Werte wurden der WO 99/10429 entnommen:

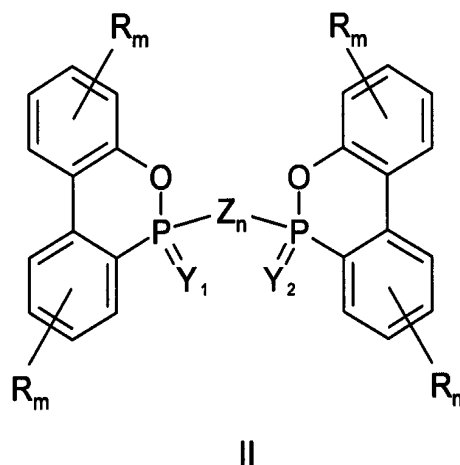
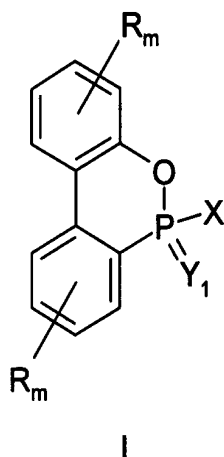
Tabelle 4: Brandschutztests gemäß ISO 4589 mit elementarem Schwefel

Versuch Nr.	Schwefel (Gew.-%)	LOI (% O₂)
A-1	10,0	22,3
A-2	3,0	22,2
A-3	1,0	21,9
A-4	0,44	20,7
A-5	0,18	19,0

Die obigen Ergebnisse belegen klar, dass die neuen Verbindungen der vorliegenden Erfindung mitunter erheblich bessere FlammSchutzwirkung zeigen als das bekannte Additiv DOPO, insbesondere bei kombinierter Verwendung mit elementarem Schwefel oder schwefelhaltigen Verbindungen, mit denen sie synergistische Wirkung zeigen, was aus Tabelle 3, aus einem Vergleich der Tabellen 3 und 4, aber auch daraus hervorgeht, dass bei Verdoppelung der Schwefelmenge bei Versuch Nr. 7 im Vergleich zu Versuch Nr. 6 keine Verbesserung der Brandschutzwirkung erzielt wurde. Zudem ist die Einarbeitung der erfindungsgemäßen Verbindungen in eine Harzmasse in den meisten Fällen gegenüber DOPO erleichtert.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verbindung der folgenden Formel I oder II:



worin: X aus Wasserstoff, OH und SH sowie Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium- und Phosphonium-Salzen davon ausgewählt ist;

Y_1 , Y_2 und Z jeweils unabhängig voneinander ein Sauerstoffatom oder ein Schwefelatom darstellen;

mit der Maßgabe, dass in Formel I zumindest eines von X und Y_1 und in Formel II zumindest eines von Y_1 , Y_2 und Z ein Schwefelatom darstellt;

n eine ganze Zahl von zumindest 1 ist, wobei, wenn Z ein Sauerstoffatom ist, $n = 1$ ist, und wenn Z ein Schwefelatom ist, $n = 1$ bis 8 ist;

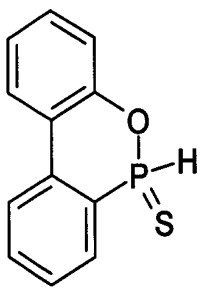
die Reste R jeweils unabhängig voneinander eine Alkyl-, Alkoxy- oder Alkylthiogruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eine Arylgruppe darstellen; und

die m jeweils unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 4 stehen; sowie ringgeöffnete Hydrolysate dieser Verbindungen.

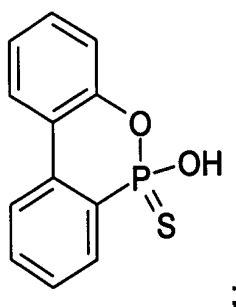
2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass X ein Ammoniumsalz oder ein Phosphoniumsalz einer OH- oder SH-Gruppe ist.

3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Reste R Alkyl-, Alkoxy- oder Alkylthiogruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, noch bevorzugter 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, darstellen.
4. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Reste R einen schwefel- bzw. phosphorhaltigen Substituenten aufweisen.
5. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass $m = 0$ bis 2, vorzugsweise 0, ist.
6. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, ausgewählt aus den folgenden Substanzen und ringgeöffneten Hydrolysaten davon:

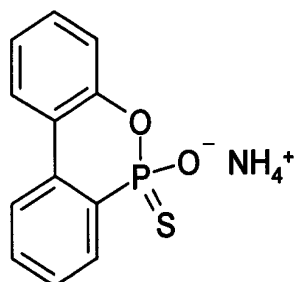
9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-thion bzw. -10-sulfid ("DOPS")



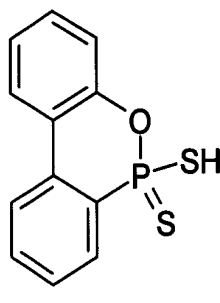
9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-thion bzw. -10-sulfid ("DOPS-OH")



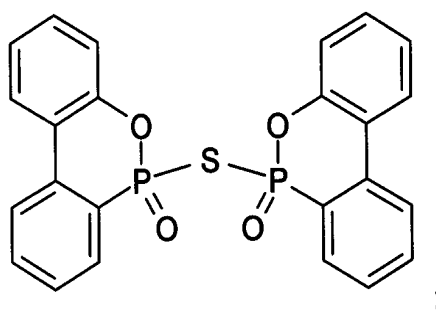
9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-thion- bzw. -10-sulfid- ammoniumsalz ("DOPS-ONH₄")



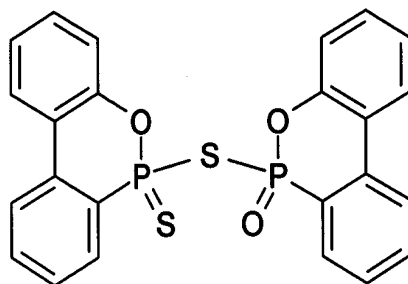
9,10-Dihydro-10-mercapto-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-thion bzw. -10-sulfid ("DOPS-SH")



Bis(9,10-dihydro-9-oxa-10-oxo-10-phosphaphenanthren-10-yl)sulfid ("DOPO-S-DOPO")

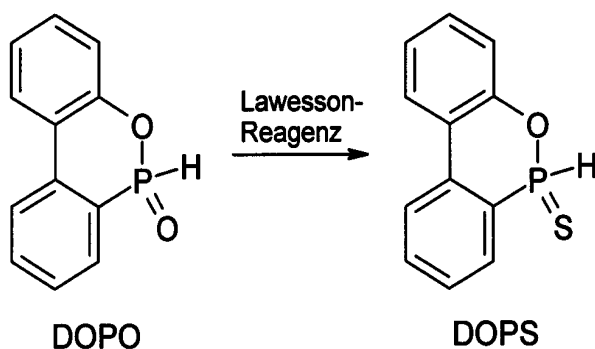


9,10-Dihydro-10-(9,10-dihydro-9-oxa-10-phospha-10-thioxophenanthren-10-ylthio)-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-on bzw. -10-oxid ("DOPS-S-DOPO")

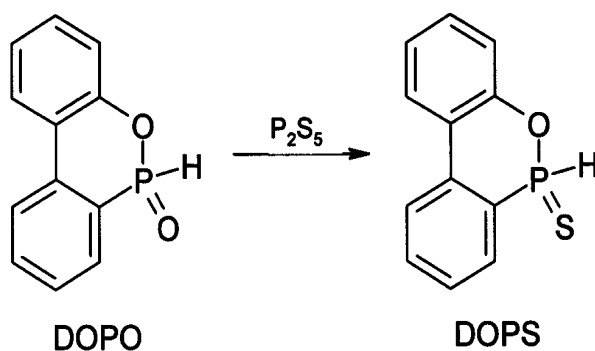


7. Verwendung der Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 6 als Flamm-
schutzmittel.
8. Verwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest eine
Verbindung in einem Anteil von 0,1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 10 Gew.-%,
eingesetzt wird.
9. Verwendung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die zumindest
eine Verbindung in Kombination mit elementarem Schwefel und/oder einer weiteren
schwefelhaltigen Verbindung eingesetzt wird.
10. Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die weitere
schwefelhaltige Verbindung zumindest eine S-S-Bindung aufweist, wobei zumindest
eines der Schwefelatome in zweiwertiger Form vorliegt.
11. Verwendung nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet,
dass die zumindest eine Verbindung in einer Flammgeschutzzusammensetzung einge-
setzt wird.
12. Verwendung nach einem der Ansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet,
dass die zumindest eine Verbindung als Flammschutzmittel für natürliche oder künst-
liche Polymere eingesetzt wird.

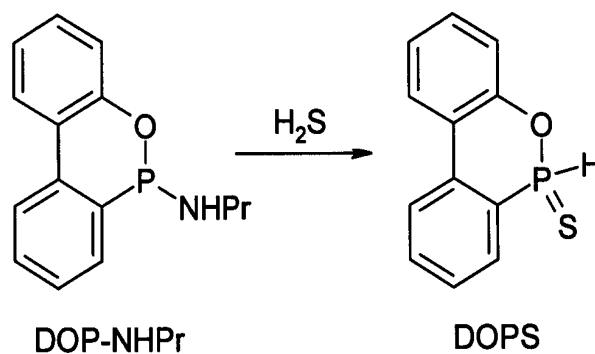
18. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass durch Umsetzung von DOPO mit Lawesson-Reagenz DOPS hergestellt wird:



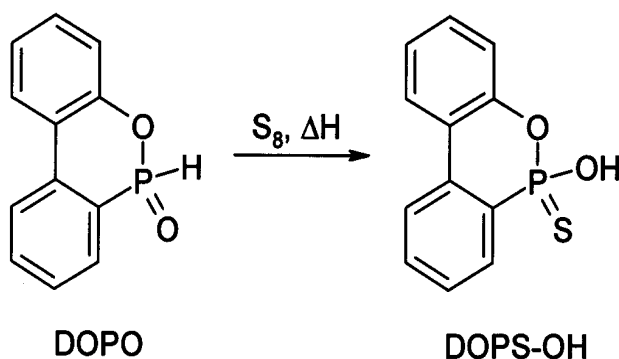
19. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass durch Umsetzung von DOPO mit P_2S_5 DOPS hergestellt wird:



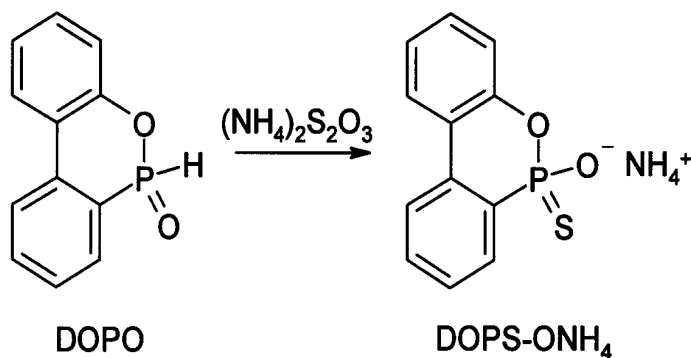
20. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass durch Umsetzung von DOP-NHPr mit Schwefelwasserstoff DOPS hergestellt wird:



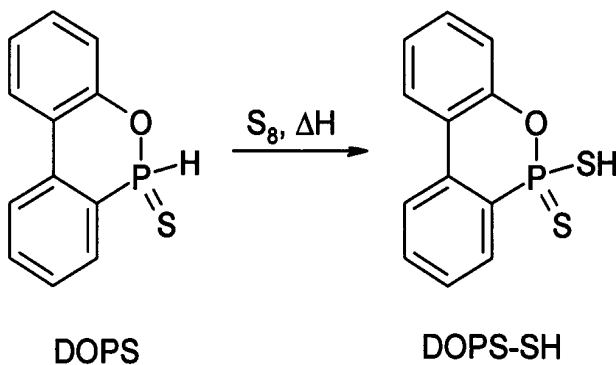
21. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass durch Umsetzung von DOPO mit elementarem Schwefel DOPS-OH hergestellt wird:



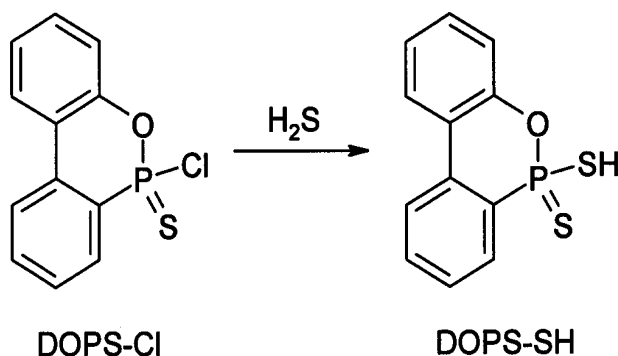
22. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass durch Umsetzung von DOPO mit Ammoniumthiosulfat DOPS-ONH₄ hergestellt wird:



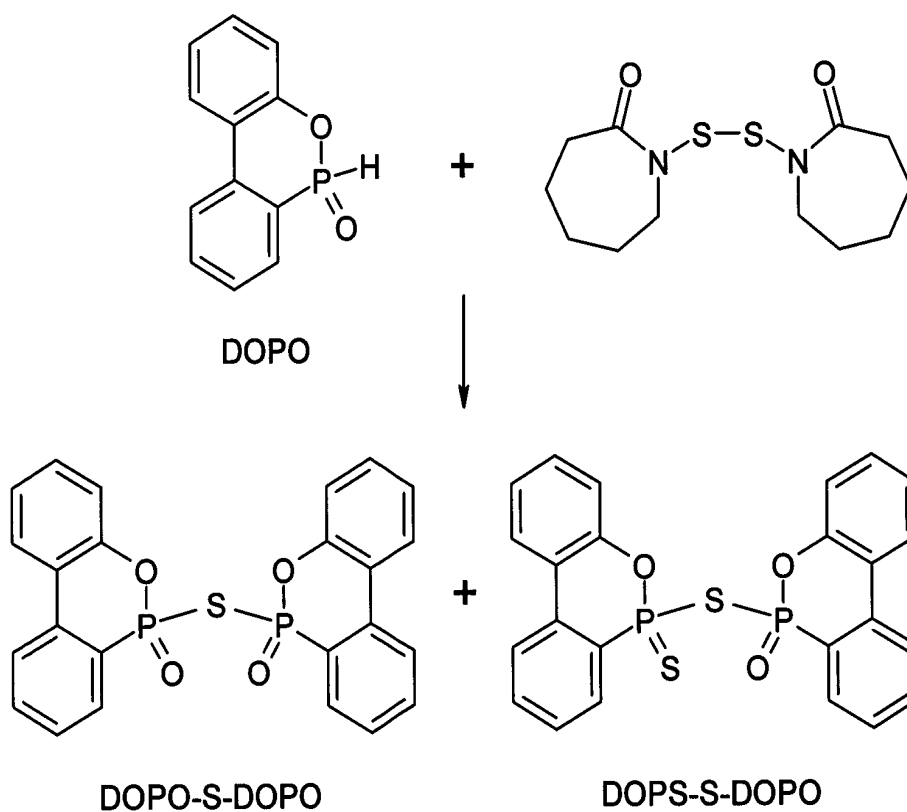
23. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass durch Umsetzung von DOPS mit elementarem Schwefel DOPS-SH hergestellt wird:



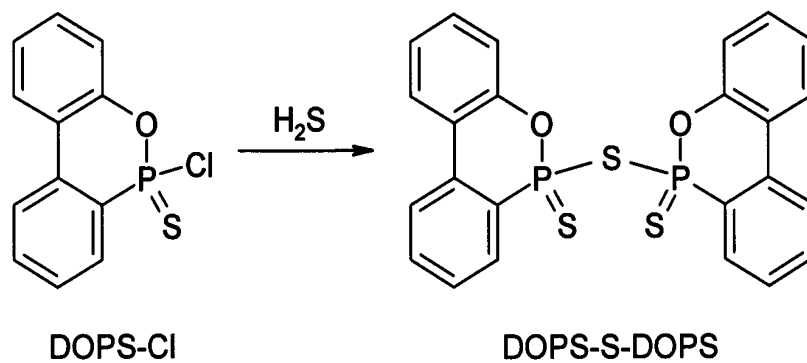
24. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass durch Umsetzung von DOPS-Cl mit Schwefelwasserstoff DOPS-SH hergestellt wird:



25. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass durch Umsetzung von DOPO mit N,N'-Dicaprolactamdisulfid (Bis(hexahydro-2-oxo-2H-azepin-1-yl)disulfid) DOPO-S-DOPO und DOPS-S-DOPO hergestellt werden:

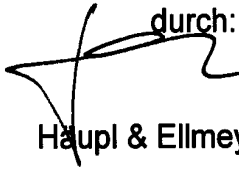


26. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass durch Umsetzung von DOPS-Cl mit Schwefelwasserstoff DOPS-S-DOPS hergestellt wird:



Wien, am 03.07.2009

KREMS CHEMIE CHEMICAL SERVICES AG

durch:

Häupl & Ellmeyer KEG



Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß IPC ⁸ : C07F 9/6571 (2006.01); C08K 5/5357 (2006.01)		
Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß ECLA: C07F 9/6571L4, C08K 5/5357		
Recherchierter Prüfstoff (Klassifikation): C07F		
Konsultierte Online-Datenbank: CAS - Datenbanken		
Dieser Recherchenbericht wurde zu den am 3. Juli 2009 eingereichten Ansprüchen 3/7/9 erstellt.		
Kategorie ⁷	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch
X	M. D. M. Grayl et al., " Selective demethylation of phosphorus esters ", Tetrahedron Letters (1980), 21(9), 859-60, (abstract) CA [online], Chemical Abstracts online [ermittelt am 18. Mai 2010 (18.05.2010)]. Ermittelt von: CA Database, STN-International, Karlsruhe (DE), CA Accession no. 93:114614 <i>CA abstract, Struktur der Verbindung mit der REGISTRY-Nummer 74756-62-0</i> --	1-5
X	M. S. Bhatia et al., " Mass spectrometric studies of 6-chloro-6H-dibenz[c,e][1,2]oxaphosphorine-6-sulfide and its derivatives ", Organic Mass Spectrometry (1977), 12(1), 1-2, (abstract) CA [online], Chemical Abstracts online [ermittelt am 18. Mai 2010 (18.05.2010)]. Ermittelt von: CA Database, STN-International, Karlsruhe (DE), CA Accession no. 87:101469 <i>CA abstract, Struktur der Verbindung mit der REGISTRY-Nummer 62839-09-2.</i> --	1, 3-5
X	M. S. Bhatia et al., "Synthesis and reactions of 6-chloro-6H-dibenz[c,e][1,2]oxaphosphorin-6-sulfide", Indian Journal of Chemistry, Section B: Organic Chemistry Including Medicinal Chemistry (1976), 14B(10), 811-12, (abstract) CA [online], Chemical Abstracts online [ermittelt am 18. Mai 2010 (18.05.2010)]. Ermittelt von: CA Database, STN-International, Karlsruhe (DE), CA Accession no. 87:6094 <i>CA abstract, Struktur der Verbindung mit der REGISTRY-Nummer 62839-09-2.</i> --	1, 3-5
Datum der Beendigung der Recherche: 25. Mai 2010		☒ Fortsetzung siehe Folgeblatt Prüfer(in): Dr. SLABY
⁷ Kategorien 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.		

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch
X	WO2008088487 A2 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC) 24. Juli 2008 (24.07.2008) <i>Anspruch 27</i>	7,8, 11-13
X	-- JP51149353 A (ASAHI DOW LTD) 22. Dezember 1976 (22.12.1976) (Zusammenfassung WPI und EPODOC) [online] [abgerufen am 18.05.2010]. Abgerufen von: EPOQUE: WPI und EPODOC Datenbanken <i>Zusammenfassung WPI und EPODOC</i>	7,8,11-13
X	-- DE2034887 A1 (SANKO CHEM CO LTD) 20. Jänner 1972 (20.01.1972) <i>Formel III</i>	7,8,11-13
X	-- WO9910429 A1 (ALBEMARLE CORP) 4. März 1999 (04.03.1999) <i>Anspruch 1</i>	9,10,14,15
