

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **037618**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.04.22

(51) Int. Cl. **C07D 403/12** (2006.01)

(21) Номер заявки
201990886

(22) Дата подачи заявки
2017.10.09

(54) **ЗАМЕДЛИТЕЛИ ГОРЕНИЯ**

(31) **20 2016 006 301.5**

(32) **2016.10.12**

(33) **DE**

(43) **2019.08.30**

(86) **PCT/EP2017/075677**

(87) **WO 2018/069249 2018.04.19**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**БРУАГ ФАЙЕР ПРОТЕКШН
АГ; ЭМПА СВИСС ФЕДЕРАЛ
ЛАБОРАТОРИЗ ФОР МАТИРИАЛЗ
САЙЕНС ЭНД ТЕКНОЛОДЖИ (СН)**

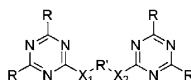
(56) KREHER T. ET AL.: "Dynamische NMR-Untersuchungen von phosphorylierten Diamin-gekoppelten Bis-1,3,5-triazinen", PHOSPHORUS, SULFUR AND SILICON AND THE RELATED ELEMENTS, vol. 141, 1998, pages 135-146, XP002776674, OPA, Amsterdam; NL, ISSN: 1042-6507, DOI: 10.1080/10426509808033727, cited in the application, Scheme 1; page 136; compounds 2a-2p

WO-A1-2006034784

(72) Изобретатель:
**Салмейя Халифа, Гаан Сабьясачи,
Брювилер Маркус (СН)**

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(57) Изобретение относится к замедлителям горения, включающим триазиновое соединение в соответствии с формулой 1



ФОРМУЛА 1

где R=фосфит, замещенный алкилом, функционализированным алкилом, арилом, функционализированным арилом, за исключением галогензамещенного алкила или арила; R'=алкилен, арилен, алкокси или арилокси, все незамещенные или функционализированные, за исключением галогензамещенных; X₁ и X₂=гетероатомы и X₁=X₂ или X₁ не=X₂, и к конкретным триазиновым соединениям как таковым.

037618 B1

037618 B1

Настоящее изобретение относится к замедлителям горения, которые содержат триазиновые соединения, содержащие алкильные функционализированные алкильные, ароматические или функционализированные ароматические, замещенные фосфитные группы а также к таким соединениям и их применению в замедлителях горения.

Замедлители горения широко используются для огнезащиты. Они предназначены для уменьшения воспламеняемости горючих материалов, таких как дерево или пластик, и их добавляют к соответствующим защитным покрытиям для материала или включают в материал, подлежащий защите.

Замедлители горения являются предметом различных промышленных стандартов. Для дерева, например, DIN 4102 особенно широко применяется в Германии. Для пластмасс, например, применяется DIN EN ISO 1043-4. В рамках настоящего изобретения замедлители горения, которые соответствуют DIN 4102 B1, имеют особое значение.

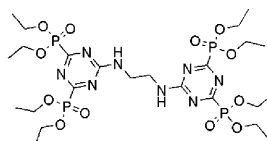
Триазиновые соединения в основном уже известны как эффективные компоненты замедлителей горения. Одним из примеров является трис(трибромфенокси)-s-триазин, который используется, например, в полиэтиленовых пленках. Однако галогенсодержащие замедлители горения подвергаются все большей критике, поскольку под воздействием тепла они могут высвобождать галогеновые соединения, которые очень вредны для здоровья.

Поэтому существует необходимость в эффективных замедлителях горения, которые не содержат соответствующих количеств галогенов.

Не содержащие галогенов фосфорсодержащие триазиновые соединения были описаны в качестве замедлителей горения, например, в EP 2183314 и EP 2371890. Эти соединения являются производными меламина, которые превращаются в молекулы поликонденсации.

Соединения, включающие две бис-(2,4-диалкилфосфит)триазиновые группы, связанные мостиковой группой, полученной из этилендиамина в соответствии с формулой 2, известны из EP 0551153 A1 и EP 0551154 A1, где они используются в качестве промежуточных соединений при получении производных 2,4-диамино-1,3,5-триазирил-6-фосфорной кислоты. Эти производные используются в самозатухающих полимерных композициях.

ФОРМУЛА 2



Соединения в соответствии с формулой 2 также известны из T. Kreher et al., Phosphorus, Sulphur and Silicon and Related Elements (1998), 141, 135-146, где их свойства были исследованы методом динамического ЯМР. Эти исследования не имеют никакого отношения к применениям замедлителей горения.

На этом фоне целью изобретения является обеспечение новых веществ, которые являются подходящими в качестве замедлителей горения и замедлителей горения, включающих такие вещества, которые можно получить простым и недорогим способом, в частности, из коммерчески доступных исходных веществ.

Еще одной целью изобретения является обеспечение таких замедлителей горения, которые можно использовать простыми и различными способами в красках, покрытиях и т.п., а также в качестве ингредиентов в твердых материалах.

Эти и другие цели, которые станут очевидными из представленного ниже описания предпочтительных вариантов осуществления, достигаются при помощи комбинаций признаков прилагаемых независимых пунктов формулы изобретения.

Предпочтительные варианты осуществления изобретения определены в зависимых пунктах формулы изобретения.

Соединения, которые можно использовать в качестве активных веществ в замедлителях горения, включают химические соединения, которые являются новыми per se. Такие соединения определены в прилагаем п.1 формулы изобретения.

Более конкретно, эти соединения соответствуют формуле 1 при следующих условиях:

R=фосфит, замещенный алкилом, функционализированным алкилом, арилом или функционализированным арилом. Галогензамещенный алкил и арил исключаются.

R'=алкилен, арилен, алкокси или арилокси, все незамещенные или замещенные, за исключением галоген-замещенных;

X₁ и X₂ представляют собой гетероатомы и могут быть одинаковыми или отличными друг от друга.

Когда X₁ и X₂ представляют собой NH и R представляет собой этил,

R' не является фениленом; 2-метил-1,3-фениленом;

2,4,6-триметилфениленом;

1,3-ксилиленом; дифенилметан-4,4'-диилом;

1,2-этиленом; 1,3-пропиленом; 1,6-гексиленом;

1,8-(3,6-диоксооктилен) или пирид-2,6-диилом;

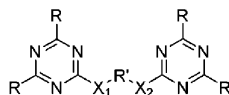
Когда X_1 и X_2 представляют собой NH и R представляет собой метил,

R' не является 1,3-фениленом или 2,6-диметил-1,3-пропиленом.

Когда X_1 и X_2 представляют собой NH и R представляет собой изопропил, R' не является 1,3-фениленом или 1,12-додециленом.

Особенно предпочтительные варианты осуществления этих новых соединений определены в пунктах формулы изобретения, зависящих от п.1

ФОРМУЛА 1



В соответствии с изобретением соединения общей формулы 1, которые содержат две бис(2,4-диалкилфосфит)триазиновые группы, связанные мостиком посредством $X_1-R'-X_2$ группы ("мостиковая группа"), как определено в п.6, можно использовать в замедлителях горения или в качестве замедлителей горения, как определено в п.6.

В этих активных веществах замедлителей горения в соответствии с формулой 1

Р представляет собой фосфит, замещенный алкилом, функционализированным алкилом, арилом или функционализированным арилом, за исключением галогензамещенного алкила или арила.

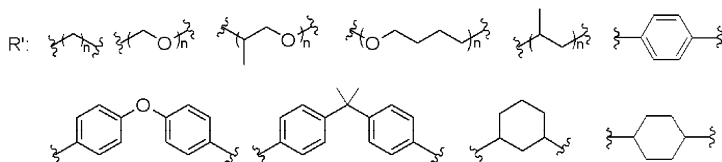
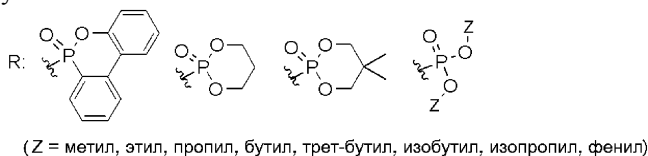
R' представляет собой алкилен, арилен, алкокси или арилокси, все незамещенные или функционализированные, за исключением галогензамещенных;

X_1 и X_2 представляют собой гетероатомы.

X_1 и X_2 могут быть одинаковыми или отличными друг от друга.

Как оказалось, мостиковая группа X1-R'-X2 имеет особое значение для применимости этих соединений в качестве замедлителей горения. Она также имеет заметное влияние на их физические и замедляющие горение свойства, в том числе на их растворимость.

В предпочтительных вариантах осуществления изобретения заместители, показанные в формуле 1, включают следующие группы:


$$X_1 = X_2 = O, NH$$
$$X_1 \neq X_2 = O, NH$$

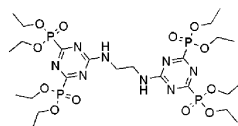
Более конкретно, R предпочтительно представляет собой диалкилфосфит, в частности диэтил- или диметилфосфит.

R' предпочтительно представляет собой алкил, где n=1-10, более предпочтительно 1-6 и наиболее предпочтительно 1-3, в частности n=2.

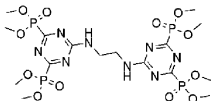
X_1 и X_2 , оба, предпочтительно представляют собой NH.

Предпочтительные варианты осуществления изобретения включают замедлители горения, включающие соединения в соответствии со следующими формулами 2-5:

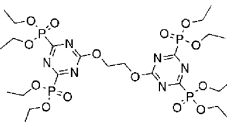
ФОРМУЛА 2



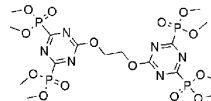
ФОРМУЛА 3



ФОРМУЛА 4



ФОРМУЛА 5

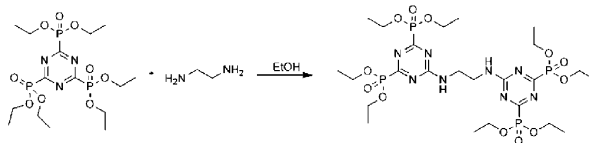


Как уже отмечалось выше, две гетерофункции мостиковой группы необязательно должны быть одинаковыми. Например, одна может быть NH, тогда как другая может быть O. Можно использовать другие гетерофункции вместо NH или O, например Si или S. Однако очень предпочтительно, чтобы X_1 и X_2 , оба, включали гетероатомы, т.е. чтобы атомы, связывающие мостиковую группу с триазиновой группой, не были С атомами.

Также можно видеть, что мостиковая группа в предпочтительных вариантах осуществления основана на короткоцепочечном алкилене. В Формулах 2-5 это этилен. Как правило, алкиленовая цепь может быть длиннее, но не должна быть слишком длинной, или это будет слишком сильно влиять на общий характер молекулы. Алкилен, имеющий до 10, предпочтительно до 6 и особенно от 1 до 3, является предпочтительным.

Синтез особенно предпочтительного соединения, показанного в Формуле 2, осуществляют путем взаимодействия трис(2,4,6-диэтилфосфит)-s-триазина с этилендиамином. В соответствии с патентом США № 4038197 (раскрытие которого включено в настоящую заявку посредством ссылки), трис(2,4,6-диэтилфосфит)-s-триазин можно получить путем взаимодействия хлорангидрида циануровой кислоты с триэтилфосфитом. Этилендиамин является коммерчески доступным основным химическим соединением.

В реакции в соответствии с изобретением обе аминогруппы этилендиамина (EDA) взаимодействуют с диэтилфосфитной группой одной молекулы замещенного триазина (НЕРТ), каждая, с образованием соединения, показанного в формуле 2, в соответствии с следующей схемой реакций:



Другие соединения по изобретению можно синтезировать аналогичными способами.

В синтезе других соединений мостиковая группа может быть образована из соответствующих алкилендиаминов, если X_1 и X_2 представляют собой NH. Если X_1 и X_2 представляют собой O, мостиковая группа может быть образована, например, из этиленгликоля.

Когда только один из X_1 или X_2 представляет собой NH, а другой представляет собой O, подходящие взаимодействующие компоненты мостиковой группы, например, включают этаноламин.

Замедлители горения в соответствии с изобретением содержат вышеуказанные триазиновые соединения либо в смеси с другими компонентами, например другими замедлителями горения, растворителями, твердыми или жидкими носителями, стабилизаторами и т.п., либо состоят из одного или нескольких триазиновых соединений в чистой форме ("чистые"). Чистая форма, в контексте изобретения, состоит преимущественно (из более чем 90%, предпочтительно более чем 98%, в пределах обычной точности аналитического определения) из триазиновых соединений, описанных выше (Все проценты в настоящем описании являются массовыми процентами в расчете на общую массу, если не указано иное).

В предпочтительных вариантах осуществления замедлитель горения в соответствии с изобретением содержит дополнительные замедлители горения, которые взаимодействуют с описанными триазинами.

Примерами являются ДММР (диметилметилфосфонат) и сложные эфиры фосфорной кислоты, такие как РЕРА.

Замедлители горения в соответствии с изобретением могут быть включены в краски, покрытия, покрытия и т.п. для легковоспламеняющихся материалов.

Они предпочтительно также могут быть включены в твердый материал. Например, при производстве древесных материалов, таких как древесностружечные плиты и подобные, замедлитель горения в соответствии с изобретением можно ввести в связующую смолу, посредством которой склеивается стружечный материал. В случае деталей из пластика, замедлитель горения в соответствии с изобретением можно смешать с композицией пластика или синтетической смолы перед ее формованием и отверждением.

Замедлители горения в соответствии с изобретением являются огнестойкими даже при низких концентрациях (10 мас.%) и препятствующими воспламенению при более высоких концентрациях. Они имеют высокую эффективность защиты от воспламенения и являются самозатухающими. Они уменьшают распространение пламени и подходят для продуктов, соответствующих требованиям DIN 4102 B1.

Обычные концентрации замедлителя горения в красках составляют от 10 до 30% в расчете на общую массу материала покрытия. В покрытиях, например, для древесных плит, концентрация обычно составляет от 10 до 20%.

В качестве компонента твердого материала типичные концентрации замедлителя горения составляют от 1 до 5%, но могут быть выше, до 10 или даже выше 10%.

Замедлители горения по изобретению можно использовать в системах и растворах красок на водной основе. Они совместимы с УФ-лаком. Они не являются опасными продуктами, в свете требований законодательства, и благодаря своей свободной от галогенов природе совместимы с окружающей средой.

При использовании в лаковых системах, например, замедлитель горения смешивают с исходным лаком таким образом, чтобы конечный продукт состоял из 10% замедлителя горения и 90% лака. Замедлитель горения предпочтительно содержит только замедляющие горение вещества, то есть никаких соответствующих пропорций растворителей и т.п. Конечный продукт можно обработать таким же образом, как и исходный лак. Поскольку замедлитель горения является бесцветным, он не оказывает существенного влияния на свойства лака.

В случае негорючих плит и древесно-волоконистых плит замедлители горения в соответствии с изобретением можно ввести методом вакуумной инфильтрации. Альтернативно, замедлители горения можно добавить к стружкам в процессе производства плиты и подвергать обработке вместе с ними.

Примеры вариантов осуществления

А) В 5-литровую четырехгорлую колбу, снабженную устройством для подачи азота, обратным холодильником, механической мешалкой, вентилятором и термометром, добавляли по каплям при комнатной температуре 481,1 г трис(2,4,6-диэтилфосфит)-s-триамина в абсолютном этаноле, 28,13 г этилендиамина. После завершения добавления смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 3 ч. Затем партию концентрировали в вакууме и твердый остаток отфильтровывали. Затем твердое вещество выделяли путем охлаждения в течение ночи и повторного фильтрования. Объединенные твердые фракции промывали гептаном и сушили в вакууме при 60°C.

Продукт представлял собой соединение, показанное в формуле 2.

Анализ:

Общая формула $C_{24}H_{46}N_8O_{12}P_4$

Молекулярная масса 762,57105

Элементный анализ C 37,80; H 6,08; N 14,69; O 25,18; P 16,25

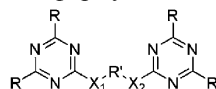
Полученный продукт представляет собой свободнотекучий белый порошок, который можно использовать для смешивания в обычных коммерчески доступных покрытиях и объемных материалах без каких-либо проблем.

В) НЕРТ (13,9 кг) растворяли в абсолютном этаноле (50 л). Затем добавляли по каплям этилендиамин (845,14 г) через капельную воронку при температуре окружающей среды. После завершения добавления реакционную смесь перемешивали при температуре окружающей среды в течение 4 ч с получением желтого раствора. Летучие вещества затем полностью удаляли в вакууме, получая желтое вязкое масло. Затем добавляли толуол (30 л) при интенсивном перемешивании. При перемешивании получали продукт в виде белого порошка, который собирали фильтрованием, промывали толуолом (20 л) и затем сушили в вакууме при 60°C. Выход: 8,19 кг (75,6%).

Продукт соответствует формуле 2.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Триазиновое соединение в соответствии с формулой 1



ФОРМУЛА 1

где R представляет собой ди(C₁-C₄)алкилфосфит, фосфит, замещенный фенилом или бифенилом, 1,3,2-диоксафосфинан-2-оксид или 5,5-диметилдиоксафосфинан-2-оксид;

R' представляет собой (C₁-C₁₃)алкилен, фенилен, ксилилен, бифенилен или циклогексилени;

X₁ и X₂ являются одинаковыми или различными и выбраны из N, O и S;

за исключением случая, где X₁ и X₂ представляют собой NH,

если R представляет собой фосфит, замещенный Et,

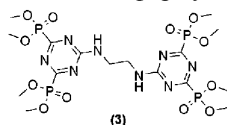
R' не является 1,2-этиленом; 1,3-пропиленом; 1,2-фениленом; 1,3-фениленом; 1,4-фениленом; 1,3-ксилиленом или 1,6-гексилени;

если R представляет собой фосфит, замещенный Me,

R' не является 2,2-диметил-1,3-пропиленом или 1,3-фениленом

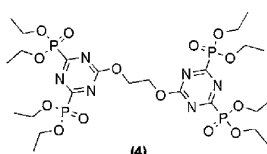
если R представляет собой фосфит, замещенный i-Pr, R' не является 1,3-фениленом или 1,12-додециленом.

2. Триазиновое соединение по п.1 в соответствии с формулой 3



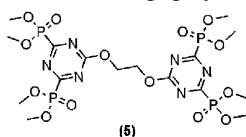
(3)

3. Триазиновое соединение по п.1 в соответствии с формулой 4



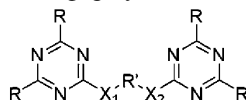
(4)

4. Триазиновое соединение по п.1 в соответствии с формулой 5



(5)

5. Применение соединения в соответствии с формулой 1



ФОРМУЛА 1

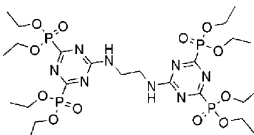
где R представляет собой ди(C₁-C₄)алкилфосфит, фосфит, замещенный фенилом или бифенилом, 1,3,2-диоксафосфинан-2-оксид или 5,5-диметилдиоксафосфинан-2-оксид;

R' представляет собой (C₁-C₁₃)алкилен, фенилен, ксилилен, бифенилен или циклогексилени;

X₁ и X₂ являются одинаковыми или различными и выбраны из N, O и S;

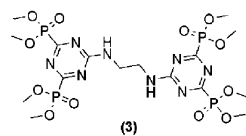
в качестве замедлителя горения.

6. Применение по п.5, включающее соединение в соответствии с формулой 2



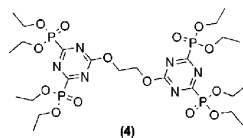
(2)

7. Применение по п.5, включающее соединение в соответствии с формулой 3

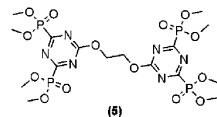


(3)

8. Применение по п.5, включающее соединение в соответствии с формулой 4



9. Применение по п.5, включающее соединение в соответствии с формулой 5



10. Применение по любому из пп.5-9, где указанное соединение включено в покрытие для легко-воспламеняющегося материала.

11. Органический продукт, содержащий по меньшей мере одно соединение по любому из пп.1-4.

12. Продукт по п.11, включающий соединение, замедляющее горение, в покрытии.

13. Продукт по п.12, включающий соединение, замедляющее горение, в качестве компонента в продукте.

14. Продукт по любому из пп.11-13, включающий соединение, замедляющее горение, при концентрации выше 1 мас.%, особенно выше 2 мас.%, предпочтительно выше 5 мас.% или даже выше 10 мас.%, в расчете на общую массу продукта.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2