(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 630 025**

(51) Int. CI.:

C07F 9/6571 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
C08K 5/5313 (2006.01)
C08L 21/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.05.2010 PCT/US2010/035359**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **25.11.2010 WO10135398**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.05.2010 E 10720493 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.04.2017 EP 2432789**

(54) Título: **Retardantes de llama derivados de DOPO**

(30) Prioridad:

19.05.2009 US 179519 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.08.2017

(73) Titular/es:

ALBEMARLE CORPORATION (100.0%)
451 Florida Street
Baton Rouge, LA 70801, US

(72) Inventor/es:

ANGELL, YU, LI;
WHITE, KIMBERLY, M.;
ANGELL, SCOTT, E. y
MACK, ARTHUR, G.

(74) Agente/Representante:

SUGRAÑES MOLINÉ, Pedro

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Retardantes de llama derivados de DOPO

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un nuevo retardante de llama sin halógeno derivado de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno-10-óxido (DOPO). La presente invención se refiere asimismo al uso del retardante de llama derivado de DOPO sin halógeno en polímeros.

Antecedentes de la invención

Los polímeros son una clase de materiales generalmente inflamable. Debido a su combustibilidad, los polímeros termoplásticos y termoestables, por ejemplo, poliamidas, poliésteres, resinas epoxídicas y poliuretanos, requieren el uso de retardantes de llama para muchas aplicaciones. Normalmente, se han utilizado compuestos halogenados, más concretamente, compuestos polibromados aromáticos, como aditivos retardantes de llama en los polímeros. En general, se acepta que estos productos inhiben que se produzcan reacciones en fase gaseosa de radicales en la llama cuando se prenden estos productos. Esto hace que esté muy extendido el uso de retardantes de llama halogenados como aditivos para diferentes materiales poliméricos. Sin embargo, durante los últimos quince años, más o menos, los retardantes de llama halogenados han sido objeto de control por cuestiones ecológicas. En este momento, se está presionando a la industria de retardadores de llama para que pase a retardadores de llama que se perciban como más amables para el medioambiente, como puedan ser retardadores de llama de órgano-fósforo.

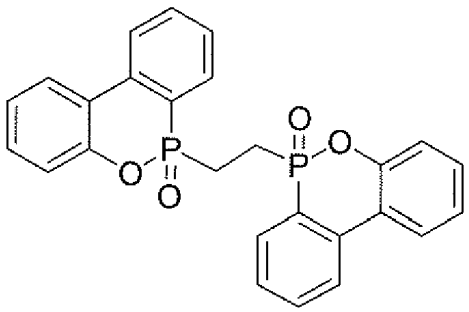
En la técnica anterior, se ha presentado una amplia gama de compuestos de órgano-fosforo que imparten retardancia de llama a los polímeros. La mayoría de los retardantes de llama que contienen fósforo proporcionan actividad retardante de llama a través de una combinación de reacciones en fase vapor y condensada, la promoción de carbonización de polímero y carbonización. Sin embargo, existen normalmente problemas asociados al uso de materiales retardantes de llama de órgano-fósforo. Una de las dificultades tiene que ver con el tratamiento de los polímeros, que requiere por lo general altas temperaturas, posiblemente temperaturas por encima de 210°C y generalmente de hasta 310-350°C. Lamentablemente, los retardantes de llama suelen participar en la descomposición o en reacciones secundarias, que imparten propiedades no deseadas al polímero o el sistema de polímeros base. Otros retardantes de llama se hacen demasiado volátiles en las condiciones del tratamiento y no se retienen eficazmente durante el tratamiento.

Por tanto, es deseable desarrollar nuevos retardantes de llama que sean térmica e hidrolíticamente estables y capaces de soportar el tratamiento del polímero a altas temperaturas.

La Solicitud de patente abierta japonesa No. Hei 11 [1999]-106619, la Solicitud de patente abierta japonesa No. P2001-270993A y la Solicitud de patente abierta japonesa No. P2002-193985A describen compuestos derivados de DOPO que son útiles como retardantes de llama. Sin embargo, ninguna de estas solicitudes ha producido el compuesto de la presente invención.

Sumario de la invención

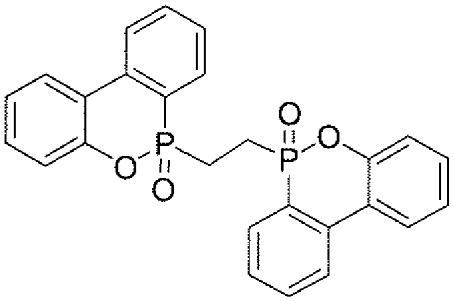
La presente invención se refiere a un compuesto útil para un retardante de llama que presenta la siguiente estructura:



Fórmula I

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a un compuesto útil para un aditivo de retardante de llama que tiene la siguiente estructura:



Fórmula I

debe advertirse que el Compuesto de Fórmula I puede contener pequeñas cantidades de impurezas de la reacción utilizada para obtener el compuesto. Las impurezas pueden contener componentes como catalizadores, disolventes, otros productos de reacción, DOPO sin reaccionar y otros reactivos, etc.

La presente invención se refiere también a una composición de polímero retardante de llama que comprende un polímero y el aditivo retardante de llama de Fórmula I.

El polímero que se puede utilizar en la composición de polímero retardante de llama incluye, pero sin limitarse a ellos: poliolefinas, poliésteres, poliéteres, policetonas, poliamidas, poli(cloruros de vinilo), cauchos naturales y sintéticos, poliuretanos, poliestirenos, poli(met)acrilatos, resinas fenólicas, polibenzoxazina, poliacetales, poliacrilonitrilos, polibutadienos, poliestirenos, poliimidas, poliamidimidas, polieterimidas, poli(sulfuros de fenileno), poli(óxido de fenileno), policarbonatos, celulosa, derivados de celulosa, ésteres cianato, poliésteres de fenileno, resinas de polibutadieno, resinas de butadieno-estireno, resinas de butadieno-divinilbenceno-estireno, resinas de polibutadieno modificadas con epoxi, adhesivos acrílicos o de acetato de vinilo, copolímeros butadieno-acrilonitrilo terminado en carboxilo, éteres fenileno, copolímeros de butadieno-estireno con injerto de anhídrido maleico, resinas de 4-metil-1-penteno modificadas con anhídrido maleico, copolímeros de 1-buteno-etileno maleados, resinas derivadas de compuestos de éter vinil bencílico, resinas epoxídicas o mezclas de los mismos. Preferentemente, los polímeros son poliésteres, resinas fenólicas, novolacas de fenol triacina, novolacas de cresol triacina, novolacas de epoxi triacina fenol, novolacas de epoxi triacina cresol, poliamidas, poliuretanos, poliestireno, resinas epoxídicas o mezclas de los mismos.

Otra realización es aquella en la que la composición retardante de llama comprende además al menos un aditivo convencional, como por ejemplo estabilizantes térmicos, estabilizantes de luz, absorbentes de luz ultravioleta, antioxidantes, agentes antiestáticos, conservantes, promotores de la adhesión, cargas, pigmentos, colorantes, lubricantes, liberadores de molde, agentes de soplado, fungicidas, plastificantes, auxiliares de proceso, eliminadores de ácido, colorantes, pigmentos, agentes nucleantes, agentes de humectación, agentes dispersantes, sinérgicos, cargas minerales, agentes de refuerzo como fibra de vidrio, laminillas de vidrio, fibra de carbono, o fibra de metal; whiskers como titanato potásico, borato de aluminio o silicato cálcico; cargas inorgánicas y otros aditivos retardantes de fuego; supresores de humo y mezclas de los mismos.

Los otros aditivos de retardante de llama que se pueden emplear con los compuestos de fórmula I incluyen, pero sin limitarse a ellos, sinérgicos con contenido en nitrógeno, como poli(fosfato de amonio), melamina, fosfato de melamina, cianurato de melamina, pirofosfato de melamina, polifosfato de melamina, derivados de fosfato y cianurato de guanidina y piperazina, compuesto fosfaceno, polifosfacenos, óxido de antimonio, sílice, talco, hidrotalcita, sales de borato, alúmina hidratada, como hidróxido de aluminio (ATH), boehmita, óxido de bismuto, óxido de molibdeno o mezclas de estos compuestos con óxidos de zinc, aluminio y/o magnesio o sales.

La cantidad de compuesto de Fórmula I añadida al polímero como un retardante de llama puede variar dentro de un amplio intervalo. Normalmente, se utilizan de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 100 partes en peso del compuesto de Fórmula I por cada 100 partes en peso de polímero. Preferentemente, se utilizan de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 70 partes del compuesto de Fórmula I por cada 100 partes en peso del polímero, o de aproximadamente 2 a aproximadamente 50 partes en peso por cada 100 partes en peso del polímero.

Preferentemente, se tritura o se muele el compuesto de fórmula I antes de combinarlo con el polímero. El tamaño de partícula d_{50} tras el triturado o el molido puede ser menos de aproximadamente 15 µm, o menos de 10 µm, o menos de aproximadamente 5 µm, o menos de aproximadamente 3 µm o menos de aproximadamente 2 µm. El tamaño de partícula d_{50} puede ser incluso inferior a 1 µm, como por ejemplo aproximadamente de 100 nm a 800 nm. Un tamaño de partícula d_{50} es el tamaño de partícula medio, en el que la mitad de las partículas están por encima del valor y la mitad de las partículas están por debajo del valor. Se puede emplear cualquier técnica de triturado o molienda, como por ejemplo, molienda de chorro.

Es asimismo preferente que el compuesto de Fórmula I tenga una distribución del tamaño de partícula monomodal, preferentemente, cuando el tamaño de partícula d_{50} es superior a aproximadamente 2 µm de manera que se pueda mezclar el compuesto con el polímero de forma homogénea.

Para determinar la media del tamaño de partícula, se utiliza un contador Coulter LS-230 o equivalente, con su módulo de tamaño pequeño. Se siguen las instrucciones de funcionamiento del fabricante. Alternativamente, se puede utilizar un instrumento de dispersión de la luz láser Horiba *(p.ej.,* Horiba LA900 Modelo 7991) o equivalente. El procedimiento implica pesar la muestra, normalmente, una cantidad en el intervalo comprendido entre aproximadamente 0,01 gramos y aproximadamente 0,015 gramos, en un vaso de aluminio limpio y seco que ha sido lavado con agua desionizada antes de su uso. El muestreador automático del instrumento dispersa una muestra de 0,05 g en agua utilizando 0,4 ml de tensioactivos 1% Triton X-100 y tratamiento de ultrasonido. Se hace circular está suspensión a través de una célula de medición en la que las partículas en polvo dispersan un haz de luz láser. Los detectores del instrumento miden la intensidad de la luz dispersada. El ordenador del instrumento calcula la media del tamaño de partícula, el tamaño de partícula medio y la distribución del tamaño de partícula a partir de estas medidas.

Las mezclas madres del polímero que contiene el compuesto de Fórmula I de la presente invención, que se mezcla con cantidades de polímero sustrato adicionales, puede contener concentraciones incluso más altas del compuesto de Fórmula I, p.ej., de aproximadamente 10 a aproximadamente 1000, o de aproximadamente 25 a aproximadamente 500, o de aproximadamente 25 a aproximadamente 250 partes en peso del compuesto de Fórmula I por cada 100 partes en peso del polímero.

Alternativamente, la cantidad del compuesto de fósforo de Fórmula I en la composición de polímero retardante de llama se selecciona para que la composición contenga de aproximadamente 0,1 % en peso a aproximadamente 10 % en peso, o de aproximadamente 1,0 % en peso a aproximadamente 7 % en peso, o de aproximadamente 1,2 % en peso a aproximadamente 5 % en peso, o de aproximadamente 1,5 % en peso a aproximadamente 4 % en peso de contenido en fósforo sobre la base del peso total de la composición.

Los polímeros en particular que se pueden utilizar en combinación con el compuesto de Fórmula I son:

A. Polióxidos y sulfuros de fenileno y mezclas de estos polímeros con polímeros de injerto de poliestireno o copolímeros de estireno como poliestireno de alto impacto, copolímeros EPDM con cauchos, así como mezclas de poli(óxido de fenileno) con poliamidas y poliésteres.

B. Poliuretanos que se derivan de poliéteres, poliésteres o polibutadieno con grupos hidroxilo terminales, por un lado, y poliisocianatos alifáticos o aromáticos, por otro lado, incluyendo poliisocianuratos, así como precursores de los mismos.

C. Poliamidas incluyendo copoliamidas que se derivan de diaminas y ácidos dicarboxílicos y/o de ácidos aminocarboxílicos o las lactamas correspondientes, como poliamida 4, poliamida 6, poliamida 6/6, poliamida 6/10, poliamida 11, poliamida 12, poli-2,4,4-trimetilhexametilen tereftalamida o poli-m-fenilen iso-ftalamida, así como copolímeros de los mismos con poliéteres, como con polietilen glicol, polipropilen glicol o politetrametilen glicoles.

D. Poliésteres que se derivan de ácidos dicarboxílicos y dialcoholes y/o de ácidos hidroxicarboxílicos o las lactonas correspondientes, como politereftalato de polietileno, politeraftalato de butileno, poli-tereftalato de 1,4-dimetilol-ciclohexano y polihidroxibenzoatos, así como copolímeros de bloque poliéter-ésteres derivados de poliéteres que tienen grupos finales hidroxilo.

E. Poliestireno y copolímeros de injerto de estireno, por ejemplo estireno sobre polibutadieno, estireno y acrilonitrilo sobre polibutadieno, estireno y acrilatos o metacrilatos de alquilo sobre polibutadieno, estireno y acrilonitrilo sobre terc-polímeros de etileno/propileno/dieno, estireno y acrilonitrilo sobre poliacrilatos o polimetacrilatos, estireno y acrilonitrilo sobre copolímeros de acrilato/butadieno, así como mezclas de los mismos con copolímeros al azar de estireno o α-metilestireno con dienos o derivados acrílicos, por ejemplo, los terc-polímeros de estireno conocidos como terc-polímeros ABS, MBS, ASA o AES.

F. Las resinas epoxídicas son compuestos que se preparan por reacción de poliadición de un componente de resina epoxídica y un componente de reticulación (endurecedor). Los componentes de resina epoxídica utilizados son poliéteres de glicidilo aromáticos como éter diglicidílico de bisfenol A, éter diglicidílico de bisfenol F, poliéteres de glicidilo de resinas fenol-formaldehido y resinas de cresol-formaldehido, poliéteres de glicidilo de ácido ftálico, isoftálico y tereftálico y también de ácido trimelítico, compuestos de N-glicidilo de aminas aromáticas y bases de nitrógeno heterocíclicas y también compuestos di- y poliglicidílicos de alcoholes polihídricos alifáticos. Los endurecedores utilizados son poliaminas como diciandiamida (DICY), novolacas fenólicas, novolacas de cresol, trietilentetramina, aminoetilpiperazina e isoforondiamina, poliamidoaminas, ácidos o anhídridos polibásicos de los mismos, por ejemplo, anhídrido ftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido metiltetrahidroftálico o fenoles. La reticulación se puede llevar a cabo por polimerización utilizando catalizadores o promotores adecuados, como 2-fenilimidazol, 2-metilimidazol, bencil dimetilamina (BDMA), etc.

G. Policarbonatos.

Son particularmente adecuados poliésteres, resinas fenólicas, poliamidas, poliuretanos, poliestireno y resinas epoxídicas.

El aditivo de retardante de llama de Fórmula I se puede incorporar en el polímero a través de diversas técnicas de mezclado, como por ejemplo mezclado en solución o mezclado en fundido. Entre los ejemplos de equipos de mezclado en fundido se incluyen extrusoras de doble tornillo, extrusoras de tornillo simple, mezcladoras Banbury, mezcladoras de rodillo, amasadoras, etc. La temperatura de mezclado en fundido depende de la resina que se utilice y se encuentra en el intervalo de aproximadamente 100°C a aproximadamente 400°C. Cuando se utiliza una extrusora para mezclado en fundido, en algunos casos, el extrudado sale a través de pequeños orificios del troquel y se enfrían las hebras de la composición fundida al pasar a través de un baño con agua. En algunos casos, la temperatura de extrusión no es lo suficientemente caliente como para fundir los aditivos de retardante de llama. Es posible formar microgránulos a partir de las hebras enfriadas. Los microgránulos se pueden utilizar para preparar artículos fundidos. En algunos casos, es necesario secar la composición antes del moldeo. Otra técnica más consiste en añadir el retardante de llama a los gránulos o polvo de polímero acabado y tratar la mezcla directamente para proporcionar un artículo de plástico.

El método utilizado para producir el artículo de plástico a partir de la composición de resina de retardante de llama de la invención no está limitado en particular, pudiéndose utilizar cualquier método comúnmente empleado. Entre los ejemplos de dichos métodos se incluyen moldeos como por ejemplo moldeo por inyección, moldeo de soplado, moldeo de laminado, extrusión, formación de láminas, pultrusión, bobinado de filamentos, moldeo térmico, moldeo rotatorio, moldeo de transferencia de resina, pulverización manual, laminado manual y estratificado.

El retardante de llama mencionado puede utilizarse especialmente para formar preimpregnados y/o laminados con compuestos epoxídicos. Los procedimientos típicos para formar preimpregnados y laminados para tarjetas de circuitos impresos implican operaciones como:

A) Se prepara una formulación que contiene epoxi como pueda ser una que contenga el retardante de llama mencionado con un compuesto epoxi, con disolventes y agentes de curado o polimerización y, opcionalmente, otros aditivos convencionales, como los antes descritos. Se aplica o se impregna la formulación en un sustrato por laminado, inmersión, pulverización u otra técnica conocida y/o combinaciones de los mismos. El sustrato es un agente de reforzamiento orgánico o inorgánico en forma de fibras, lana, tela, o material textil, p.ej., normalmente, una esterilla de fibra tejida o no tejida que contenga por ejemplo fibra de vidrio o papel.
B) Se pasa el sustrato impregnado a la fase B calentándolo a una temperatura suficiente como para que se desprenda el disolvente de la formulación de epoxi y, opcionalmente, para curar parcialmente la formulación epoxídica, de manera que el sustrato enfriado a la temperatura ambiente se seque al tacto y se pueda manejar fácilmente. La etapa de la “fase B” se lleva a cabo normalmente a una temperatura comprendida entre 90°C y 240°C y durante un período de tiempo de 1 minuto a 15 minutos. El sustrato impregnado que se obtiene en la fase B recibe el nombre de “preimpregnado” (prepreg”). La temperatura es por lo general 100°C para los materiales compuestos y de 130°C a 200°C para laminados eléctricos.
C) Se apilan una o más láminas de preimpregnado o se colocan en capas alternas con una o más láminas de un material conductor, como por ejemplo hoja de cobre, si se desea un laminado eléctrico.
D) Se prensan las láminas estratificadas a alta temperatura y bajo presión durante un período de tiempo suficiente para curar la resina y formar un laminado. La temperatura de esta etapa de estratificación está comprendida normalmente entre 100°C y 240°C, y mucho más a menudo de 165°C a 200°C. La etapa de estratificación se puede llevar a cabo también en dos o más etapas, como por ejemplo una primera etapa a entre 100°C y 150°C y una segunda etapa a entre 165°C y 200°C. La presión está comprendida normalmente entre 50 N/cm^2 y 500 N/cm^2. La etapa de estratificación se lleva a cabo normalmente durante un periodo de tiempo comprendido entre 1 minuto y 200 minutos, lo más a menudo entre 45 minutos y 120 minutos. La etapa de estratificación se puede llevar a cabo opcionalmente a un intervalo de temperaturas más alto durante períodos más cortos (por ejemplo, en procesos de estratificación continua) o durante períodos de tiempo más largos a temperaturas más bajas (como por ejemplo, procesos de prensado a baja energía).
E) Opcionalmente, se puede someter a un post-tratamiento el laminado resultante, por ejemplo, un laminado de revestimiento de cobre, por calentamiento durante un período de tiempo, a alta temperatura, y a presión ambiente. La temperatura del post-tratamiento es normalmente la comprendida entre120°C y 250°C. El post-tratamiento se lleva a cabo normalmente durante 30 minutos a 12 horas.
F) Frecuentemente se aplica un circuito impreso de conducción eléctrica sobre el laminado con revestimiento de cobre.

Normalmente, el disolvente para la resina epoxídica de la etapa A anterior es una cetona, como por ejemplo 2-butanona o metil etil cetona (MEK). Sin embargo, se puede utilizar cualquier otro disolvente adecuado utilizado convencionalmente para formar estas formulaciones. Entre los ejemplos de dichos otros disolventes se incluyen, pero sin limitarse a ellos acetona, metil isobutil cetona (MIBK), 2-metoxi etanol, 1-metoxi-2-propanol, éter monométílico de propilen glicol, éter monoetil acetato de etilen glicol, tolueno, N,N-dimetilformamida, xilenos y mezclas de los mismos.

Los agentes de curado o de iniciación de polimerización que se pueden utilizar para preparar los laminados no están limitados a un agente de curado o iniciación de polimerización concreto, siempre y cuando el agente ayude a la polimerización de la resina epoxídica en la composición epoxídica del retardante de llama.

Entre los ejemplos de agentes de iniciación de la polimerización se incluyen agentes de iniciación de la polimerización catiónicos como ácido metano sulfónico, cloruro de aluminio, cloruro de estaño, complejo de trifluoroboro etilamina, complejo de trifluoroboro etiléter y similares; agentes de iniciación de la polimerización de radicales como peróxido de benzoílo, peróxido de dicumilo, azo bis-isobutironitrilo y similares; y agentes de iniciación de la polimerización aniónicos como metoxi potasio, trietil amina, 2-dimetil aminofenol y similares y mezclas de los mismos.

Los agentes de curado de epoxi mencionados incluyen cualquier agente conocido entre las personas especializadas en la técnica. Entre los ejemplos se incluyen, sin limitarse sólo a ellos: etilen diamina, trimetilen diamina, tetrametilen diamina, hexametilen diamina, meta fenilen diamina, para fenilen diamina, para xilen diamina, 4,4'-diamino difenil metano, 4,4'-diamino difenil propano, éter 4,4'-diamino difenílico, 4,4'-diamino difenil sulfona, 4,4'-diamino diciclohexano, bis (4-aminofenil) fenil metano, 1,5-diamino naftaleno, meta xililen diamina, para xililen diamina, 1,1-bis (4-aminofenil) ciclohexano, dician diamida, novolaca de fenol/formaldehido, novalaca de cresol/formaldehido, novolaca de bisfenol A, novolaca de fenol/formaldehido modificada con bifenilo, tolueno, xileno o mesitileno, novolaca de aminotriacina, novolaca de cresol/formaldehido/aminotriacina, novolaca de fenol/formaldehido/aminotriacina o mezclas de los mismos.

La cantidad de agente de curado que se puede utilizar se basa en la equivalencia molar de los grupos funcionales de curado en el agente de curado y la equivalencia molar de los grupos epoxi sin reaccionar en la resina epoxídica con contenido en fósforo. Según esto, la cantidad de agente de curado puede ser de aproximadamente 0,1 de equivalencia a aproximadamente 10 de equivalencia o de aproximadamente 0,3 de equivalencia a aproximadamente 5 de equivalencia, o de aproximadamente 0,7 de equivalencia a aproximadamente 2 de equivalencia sobre la base de la equivalencia de grupos epoxi sin reaccionar en la resina epoxídica con contenido en fósforo.

Los agentes de iniciación de la polimerización se pueden añadir en concentraciones comprendidas entre aproximadamente 0,01 % en peso y aproximadamente 10 % en peso, o entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 5 % en peso, o entre aproximadamente 0,1 % en peso y aproximadamente 2 % en peso, sobre la base del peso total de la resina epoxídica curada.

La temperatura de curado puede estar comprendida generalmente entre aproximadamente 25°C y aproximadamente 250°C, o entre aproximadamente 70°C y aproximadamente 240°C o entre aproximadamente 150°C y aproximadamente 220°C.

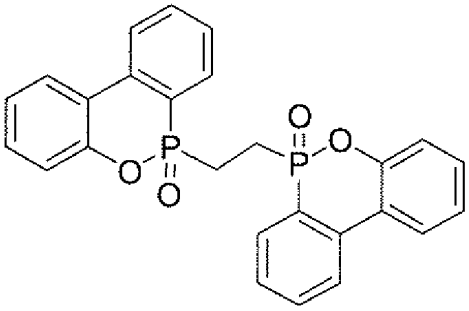
Por otra parte, se pueden emplear promotores de agente de curado epoxí para promover el curado de las composiciones epoxidicas. Dichos promotores de agente de curado epoxi se basan por lo general en imidazoles. Entre los ejemplos de dichos promotores de agente de curado epoxi se incluyen, sin limitarse a ellos: 1-metilimidazol, 2-metilimidazol, 1,2-dimetilimidazol, 1,2,4,5-tetrametilimidazol, 2-etil-4-metilimidazol, 2-fenilimidazol, 1-cianoetil-2-fenilimidazol, 1-(4,6-diamino-s-triazinil-2-etil)-2-fenilimidazol o mezclas de los mismos.

Cuando se utilizan novolacas de fenol como agentes de curado, el promotor de agente de curado epoxi puede añadirse en concentraciones comprendidas entre aproximadamente 0,0001 % en peso y aproximadamente 5 % en peso, o entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 3 % en peso, o entre aproximadamente 0,1 % en peso y aproximadamente 2 % en peso, o entre aproximadamente 0,15 % en peso y aproximadamente 1 % en peso, sobre la base del peso del agente de curado utilizado. Se pueden emplear concentraciones de promotor más altas con diferentes agentes de curado, como DICY, diciandiamida, en las que las concentraciones de promotor están comprendidas más normalmente en el intervalo de 5-25 % en peso sobre la base del peso del agente de curado.

La temperatura de curado puede estar comprendida generalmente entre aproximadamente 25°C y aproximadamente 250°C, o entre aproximadamente 70°C y aproximadamente 240°C o entre aproximadamente 150°C y aproximadamente 220°C.

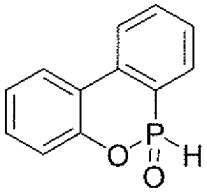
Procedimiento de reacción

La presente invención se refiere asimismo a un proceso para la obtención de un compuesto que tiene la siguiente estructura:



Fórmula I

que comprende la reacción de un compuesto de Fórmula A



Fórmula A

con dihaloetano, como dicloroetano o dibromoetano, en presencia de una base seleccionada entre metóxido de potasio, metóxido de sodio, metóxido de litio, etóxido de potasio, etóxido de sodio, etóxido de litio, t-butóxido de potasio, t-butóxido de sodio, diisopropil amida de litio y mezclas de los mismos. Son preferentes t-butóxido de potasio y metóxido de sodio.

Se puede utilizar cualquier cantidad adecuada de base en el proceso de la invención. Entre las cantidades adecuadas se incluyen de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 de equivalencia, o de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5 de equivalencia, sobre la base de la cantidad del compuesto de Fórmula A.

El proceso puede contener también un disolvente opcional. Entre los ejemplos de disolventes se pueden incluir, sin limitarse a ellos, heptano, hexano, éter de petróleo, metil ciclohexano, tolueno xileno, etil benceno, tetrahidrofurano, sulfóxido de dimetilo (DMSO), 1,4-dioxano, dimetil formamida (DMF), dimetilacetamida (DMAc), acetonitrilo, éter dimetílico de etilen glicol, éter dietílico de etilen glicol o mezclas de los mismos.

El proceso se puede llevar a cabo a temperaturas comprendidas entre aproximadamente -10°C y aproximadamente 100°C.

Otro proceso utilizado para producir los compuestos de Fórmula I mencionados se puede encontrar en la Solicitud Provisional Estadounidense No. 61/319580, titulada Proceso para la Preparación de compuestos derivados de DOPO, registrada el 31 de marzo de 2010, que se incorpora en el presente documento en su totalidad como referencia. En dicho proceso, se hace reaccionar DOPO con etilen glicol, en presencia de un catalizador, a temperaturas comprendidas entre aproximadamente 100°C y aproximadamente 250°C. El catalizador que se puede utilizar es cualquier catalizador adecuado para deshidratación y/o reacciones de Arbuzov. Entre los catalizadores adecuados en general se pueden mencionar haluros de alquilo, haluros de álcali, haluros de metal alcalinotérreo, metales de transición y sus haluros o catalizadores ácidos como p-toluensulfonato de metilo, p-toluenesulfonato de etilo. Los catalizadores de reacción de Arbuzov son especialmente adecuados. Opcionalmente, se puede utilizar en el proceso un disolvente, preferentemente un disolvente con un alto punto de ebullición y un inclusor de aire opcional.

Preferentemente, la pureza del compuesto de Fórmula I, especialmente, cuando se utiliza en aplicaciones de retardante de llama, deberá ser superior a aproximadamente 95%, o aproximadamente 98% o aproximadamente 99%. Los niveles de pureza se pueden medir por espectroscopia de RMN. Las personas especializadas en la técnica de la espectroscopia de RMN pueden desarrollar un procedimiento para medir la pureza del compuesto de Fórmula I.

A continuación se explica un procedimiento de espectroscopia de RMN que se puede utilizar para medir la pureza del compuesto de Fórmula I. Dicho procedimiento es adecuado para determinar la pureza por normalización del porcentaje en peso frente a las impurezas observadas. Dicho procedimiento es adecuado para muestras de Fórmula I que se pueden disolver completamente en cloroformo. Alternativamente, si está presente material insoluble, la

pureza de la muestra se puede determinar por espectroscopia de RMN-H^1 o espectroscopia de RMN-P^{31} con respecto a un patrón interno como pueda ser fosfato de trimetilo. Si se utiliza un patrón interno, hay que asegurarse de que se utilizan los tiempos de demora de pre-pulso adecuados para dar cabida a que todos los núcleos de interés recuperen el equilibrio ante de los posteriores pulsos RF.

Preparación de muestra:

Se puede preparar una muestra en una mesa de laboratorio transfiriendo aproximadamente 500 mg de la muestra a un vial de vidrio limpio. No es necesario registrar el peso de la muestra. Se añaden ~1-2 ml de $CDCl_3$ (>98 % D) que contiene tetrametilsilano (TMS) al vial. Se tapa y se agita la muestra con un agitador vorticial hasta disolver completamente la muestra. Se transfiere aproximadamente 1 ml de la solución a un tubo de RMN de 5 mm seco y limpio. Se obtiene un espectro de RMN H^1 utilizando un experimento de desacoplamiento C^{13} restringido inverso. Los parámetros que se indican a continuación son adecuados para la detección de impurezas presentes a niveles de aproximadamente 100 ppm y superiores:

Parámetros de adquisición:

Núcleo: 1H; Programa de pulso: zgig30; Puntos de datos recogidos (TD): 64k; Ancho espectral (SWH): ~7000 Hz; Tiempo de demora de pre-pulso (D1): 60 seg mínimo (usar el tiempo de demora de pre-pulso adecuado para asegurar que todos los núcleos observados tienen el tiempo de relajación adecuado); Adquisiciones (NS): 4 exploraciones mínimo (suficientes exploraciones para proporcionar una buena señal para ruido); Disolvente de cierre: CDCl3.

Procesar, utilizando el comando *efp* en el acceso directo para realizar lo siguiente: *em* (función de ventana de multiplicación exponencial), *ft* (transformación de Fourier,) y *pk* (fase corrección.). Corregir el espectro en fase manualmente si es necesario. Calibrar el desplazamiento químico del pico TMS a 0,0 ppm. Son adecuados los siguientes parámetros de tratamiento: SI: 64k; Ampliación de línea (LB): 0,2 Hz

Integrar los siguientes picos en el espectro de RMN-H^1, prestando mucha atención a la pendiente y el error sistemático de cada integral:

Compuesto de Fórmula I [mulitplete, ~8,2 a ~7,6 ppm, 8 H, **H**-Ar], FW = 458,4 g/mol DOPO [singlete, ~8,6 ppm, 0,5 H, **H**-P], FW = 216,2 g/mol
Disolvente para-xileno [singlete, ~7,1 ppm, 4H, **H**-Ar], FW = 106,2 g/mol
Etilen glicol [singlete, ~3,6 ppm, 4H, $\mathbf{H}_2$CO], FW = 62,1 g/mol
Alcohol isopropílico (IPA) [duplete, ~1,2 ppm, 6H, $\mathbf{H}_3$C-C], FW = 60,1 g/mol

Interpretación del espectro y cálculos:

El espectro de RMN-H^1 del compuesto de Fórmula I consiste en los siguientes picos; serie de multipletes de ~8,0 ppm a ~7,2 ppm que representan 16 protones aromáticos y un multiplete centrado @ ~2,4 ppm que representa los cuatro protones del puente de etileno.
Un % en peso de cada componente normalizado aplicando la siguiente fórmula:

$$\% \text{ en peso del componente} = (A1/B1*C1)*100 / \sum[(A1/B1*C1)+(A2/B2*C2)+...]$$

A = Área del componente pico
B =Nº de núcleos representados por el componente pico
C = Pm del componente

Es preferible que el compuesto de Formula I esté esencial o completamente libre de bases orgánicas, ya que las bases orgánicas pueden afectar negativamente su uso como retardante de llama, sobre todo cuando se utiliza en epóxidos. Esencialmente libre de bases orgánicas significa que los niveles son menos de aproximadamente 10.000 ppm o menos de aproximadamente 1000 ppm, o menos de aproximadamente 100 ppm o menos de aproximadamente 10 ppm. Un método para conseguir que el compuesto de Fórmula I esté esencial o completamente libre de base orgánica consiste en no utilizar ninguna base orgánica en la reacción para producir el compuesto. Un método para determinar la cantidad de base orgánica, si la hubiera, es espectroscopia de RMN.

Una base orgánica es un compuesto orgánico que actúa como una base. Las bases orgánicas son normalmente, aunque no siempre, aceptores de protones. Normalmente contienen átomos de nitrógeno que se pueden protonar fácilmente. Las aminas y los compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno son bases orgánicas típicas. Entre los ejemplos se incluyen, pero sin limitarse a ellos, piridina, metil amina, trimetilamina, trietilamina, tripropilamina, tributilamina, N-etilmorfolina, imidazol, benzimidazol, histidina, bases de fosfaceno y carbonatos o hidróxidos de algunos cationes orgánicos.

Preferentemente, el compuesto de Fórmula I está esencialmente libre de DOPO sin reaccionar, ya que DOPO puede afectar negativamente al uso del retardante de llama. Esencialmente libre de DOPO significa que los niveles son inferiores a aproximadamente 50.000 ppm, o menos de aproximadamente 20.000 ppm, o menos de aproximadamente 10.000 ppm o menos de aproximadamente 1000 ppm o menos de aproximadamente 100 ppm. Un método preferente para reducir DOPO es lavar el producto con agua o disolventes miscibles con agua como alcoholes (p.ej. isopropanol), aldehídos o cetonas (p.ej. acetona) antes y/o después de la filtración. Los niveles de DOPO se pueden medir utilizando espectroscopia de RMN.

Preferentemente, la cantidad de disolvente que queda en el compuesto de Fórmula I tras la purificación deberá ser inferior a aproximadamente 1000 ppm, o menos de aproximadamente 100 ppm, o menos de aproximadamente 50 ppm. La cantidad de disolvente se puede medir utilizando espectroscopia de RMN.

Un método para reducir la cantidad de disolvente en el compuesto de Fórmula I es el secado al vacío o con un barrido de nitrógeno a una temperatura de aproximadamente 100°C a 170°C durante aproximadamente 2 a aproximadamente 24 horas. Si se tritura o se muele el compuesto, preferentemente, se realiza a temperaturas por encima de la temperatura ambiente, como por ejemplo por molienda de chorro de aire caliente para reducir aún más los volátiles.

Preferiblemente, el compuesto de Fórmula I incluye volátiles en menos de aproximadamente 5000 ppm o menos de aproximadamente 2000 ppm o menos de aproximadamente 1000 ppm. Los volátiles se pueden medir utilizando un método de pérdida con el secado. Dicho método puede utilizar un Analizador de la Humedad Halógeno HR 73 de Mettler Toledo. El método requiere la adición entre 1 g y 10 g de la muestra en un recipiente de aluminio tarado y limpio que se coloca en la balanza de humedad del Analizador de Humedad. Se retira el plato de aluminio y se agita suavemente para extender la muestra. Se vuelve a colocar el plato y se acciona la tecla “Start” para empezar el programa de secado. Se calienta rápidamente la muestra desde la temperatura ambiente hasta 200°C y se mantiene isotérmica hasta que se seca la muestra. La condición para “seco” requiere que no se produzca ningún cambio de peso >1 mg cada 140 segundos. Se calcula automáticamente la pérdida con el secado con el sistema como 100 x (peso inicial-peso final)/peso inicial). Cuando se completa el programa, aparecerá en pantalla el resultado del porcentaje de pérdida de peso.

El punto de fusión pico del compuesto de Fórmula I es preferentemente superior a aproximadamente 245°C o aproximadamente 250°C. Para determinar el punto de fusión pico, se puede utilizar un calorímetro diferencial de barrido (CDB) como por ejemplo un analizador "TA Instruments Q200" con su célula de CDB normal. Se conecta el CDB a un PC, que proporciona interfaz de usuario y control de sistema operativo. Se calibra la escala de temperatura a 10 ºC/min utilizando los puntos de fusión de patrones de referencia de galio, indio, plomo y zinc. Se calibra la escala de flujo de calor utilizando el calor de fusión de indio. Se calibra la respuesta basal a 20 ºC/min con un patrón de capacidad térmica de zafiro sintético. Todas estas calibraciones deberán realizarse de acuerdo con los procedimientos recomendados por el fabricante del instrumento.

Se hace correr las muestras en un crisol de acero inoxidable laminado en oro a 10 °C/min y entre 0°C y 400°C. Se salva en el disco duro del PC un archivo con los datos en bruto que contiene los datos de flujo de calor de la muestra y la temperatura durante la medición. Una vez concluida la medición de CDB se analiza el archivo de los datos en bruto en cuanto a su comportamiento de fundido. Se integra el valor de endotermia de fusión para producir la temperatura de inicio extrapolada, la temperatura pico y el calor de fusión.

Se utiliza un software TA Instrument para determinar el punto de fusión pico seleccionando puntos de temperatura por encima y por debajo del pico. Si la muestra presenta múltiples picos, se registrarán los puntos de fusión de los múltiples picos. El punto de fusión pico es el valor de endotermia máxima para una transición a fusión en particular. La determinación del pico máximo es un análisis utilizado para determinar el punto más alejado, en relación con el valor basal, dentro de los límites seleccionados.

También preferentemente, el compuesto de Fórmula I tiene una pérdida de peso según el análisis termogravimétrico (TGA) de 5% a temperaturas por encima de aproximadamente 245 °C o aproximadamente 250 °C para la mayoría de las aplicaciones de retardante de llama. El análisis termogravimétrico (TGA) se puede llevar a cabo en un analizador "TA Instruments Q500". Se conecta el TGA a un PC que proporciona interfaz de usuario y control del sistema operativo. Se calibra la escala de temperatura utilizando temperaturas Curie certificadas de patrones de referencia de níquel y alumel. Se calibra el microbalance utilizando pesos de referencia certificados. Se deberán realizar ambas calibraciones de acuerdo con los procedimientos recomendados por el fabricante del Instrumento. Se calientan muestras de 10 mg a 12 mg a 10 °C/min bajo nitrógeno desde la temperatura ambiente a 500°C en recipientes de muestra de platino. Se salva un archivo con los datos en bruto del peso de la muestra y la temperatura en el disco duro del PC durante la medición. Una vez concluida la medición TGA, se analizan el archivo de los datos en bruto para temperaturas de pérdida de 1%, 2%, 5%, 10% 50% del peso.

También preferentemente, el compuesto de Fórmula I tiene niveles totales de cloro o bromo inferiores a aproximadamente 1.000 ppm, o menos de aproximadamente 500 ppm o menos de aproximadamente 100 ppm. Un método para reducir los niveles totales de cloro o bromo es aplicar el procedimiento de reacción de etilen glicol antes

descrito sin catalizador o disolvente a base de cloro o a base de bromo

Se puede determinar los niveles totales de cloro o bromo a través del método de Schöniger. Este método implica el quemado en una atmosfera rica en oxígeno de una muestra de peso conocido. El cloro o bromo liberado se reduce al cloruro o bromuro con un arsenito sódico en un medio básico.

El contenido en cloruro o bromuro se determina por titulación con nitrato de plata como potenciómetro y punto, utilizando un electrodo triodo de plata para señalar punto final. El nitrador potenciómetro automático puede ser un titulador Metrohm 716 o 736, o equivalente, con capacidad de titulación en mlivoltios dinámica o constante. El electrodo triodo es un electrodo Metrohm 6.0430.100 (número de catálogo 2094850-7) o equivalente. Se utilizan un matraz de combustión Schöniger con un tapón de junta ahusada normal y vehículo platino y encendedor de infrarrojo de matraz para combustión de oxígeno Thomas-Ogg (Arthur H. Thomas, Producto No. 6516-G10). Si se desea, se puede emplear una lámpara de proyector halógena, modelo DFN/DFC 150W-125V en lugar del encendedor infrarrojo de matraz para combustión de oxígeno Thomas-Ogg. Los productos químicos que se utilizan en el procedimiento son agua desionizada o destilada, alcohol isopropílico, solución 1:1 de ácido sulfúrico formada a partir de volúmenes iguales de ácido sulfúrico concentrado y agua destilada o desionizada, una solución de arsenito cáustico formada por mezclado de 60 g de NaOH y 60 g de As_2O_3 y 1 litro de agua con agitación, solución de nitrato de plata normalizada 0,1 N, azúcar de caña en polvo, oxígeno seco comprimido y 0,1 % de solución de indicador naranja de metilo en agua destilada.

Al llevar a cabo el procedimiento Schöniger, con una muestra sólida, se dobla dentro del papel de filtro una cantidad de 0,04 a 0,08 g de muestra, pesada hasta una precisión de 0,00001 g, sobre papel de filtro negro arrugado y se coloca en un soporte de muestra de platino del matraz de combustión Thomas-Ogg. Si la muestra es un líquido, se añade a una muestra de 0,04 a 0,08 g, pesada con la misma precisión, en una cápsula de gelatina número 3 tarada, aproximadamente un volumen igual de azúcar de caña en polvo, se coloca la cápsula en el soporte de muestra de platino del matraz de combustión Thomas-Ogg y se inserta una tira de papel negra entre la cápsula y el soporte de muestra de platino. A continuación, se siguen las siguientes etapas: (a) se añade al matraz de combustión 15 ml de solución de arsenito cáustico y 3 gotas de hidróxido de amonio, (b) se lava a fondo el matraz por descarga durante al menos dos minutos con oxígeno. Se aplica abundantemente grasa de silicona a los tapones/soportes muestra, se coloca el soporte en la parte superior del matraz y se lava por descarga durante al menos un minuto más. Se tapa el matraz con el tapón al que va unido el vehículo de platino con la muestra pesada y se asegura para que el matraz quede impermeable al gas cuando se invierta. La grasa de silicona deberá formar un sello continuo alrededor de toda la superficie de la junta. Si quedaran huecos, habría que añadir más grasa, (c) se coloca el matraz de combustión invertido en un encendedor de infrarrojo de matraz de combustión de oxígeno Thomas-Ogg se alinea el encendedor con el papel y se ilumina la muestra encendiendo la lámpara de infrarrojo para prender el papel, (d) tan pronto como se queme la muestra, se agita en torbellino el contenido del matraz varias veces para recubrir las paredes interiores, (e) se deja en reposo el matraz durante 30 minutos, pero agitándolo frecuentemente durante los primeros cinco o seis minutos y, ocasionalmente, durante los últimos veinte minutos, (f) se aclara el vehículo de la muestra de platino y las paredes del matraz a fondo con agua desionizada o destilada. Se añade 1 micro-partícula KOH, 2 gotas de indicador de naranja de metilo y 5-6 piedras de ebullición. Se lleva a ebullición y se evapora el exceso de agua hasta que queda un volumen de aproximadamente 40-50 ml, (g) se transfiere cuantitativamente el contenido del matraz a un vaso de precipitados alto de 200 ml. El volumen total de la muestra y el aclarado deberá ser aproximadamente 100-120 ml. Después de dos o tres aclarados de 10 ml utilizando IPA, (h) se echa una varilla de agitación magnética y se coloca el vaso de precipitados en el agitador magnético. Se acidula hasta un punto final rosa con 10 ml de 1:1 H_2SO_4. Si la solución sigue amarilla se añaden partes alícuotas adicionales de 5 ml de 1:1 H_2SO_4 según sea necesario para alcanzar el punto final rosa. Se liberará CO_2 disuelto a medida que se añade el ácido, (i) se introduce el triodo de plata en la muestra y se titula con 0,1 o 0,01 N $AgNO_3$ en el titulador automático de acuerdo con las instrucciones del fabricante, (j) se pone en marcha una muestra en blanco a lo largo de todas las etapas mencionadas, omitiendo únicamente la muestra, y (k) se calcula el % en peso de cloruro o bromuro.

$$\% \text{ Cl (o Br)} = \frac{(S-B)(N)(7{,}9904)}{\text{Peso de la muestra en gramos}}$$

en la que S son los mililitros de nitrato de plata requeridos para titular la muestra, B son los milímetros de nitrato de plata requeridos para titular la muestra en blanco y N es la normalidad de la solución de nitrato de plata.

El método expuesto funciona perfectamente si el total de cloro o bromo es ~2.000 ppm o más alto. Si el contenido total de cloro o bromo es inferior a ~2,000 ppm, se puede utilizar el método de combustión de Schöniger, pero en lugar de la titulación con nitrato de plata, el análisis de cloruro o bromuro se determina por cromatografía iónica.

El equipo necesario incluye un cromatógrafo iónico Dionex DX-500 o equivalente, equipado con un detector de conductividad; un sistema de recogida y procesamiento de datos de la cromatografía Dionex PeakNet y una columna Dionex IonPac® AS11-HC equipada con una columna de guarda Dionex IonPac® AG11-HC.

Las condiciones operativas de la cromatografía iónica implican (a) como eluyente: gradiente KOH EG40, (b) velocidad de flujo: 1,5 ml/min, (c) volumen de inyección: 25 µl, (d) intervalo de detección: 200 µS, (e) supresor: ASRS-Ultra 4 mm, (f) corriente de supresión: 100 mA, y (g) regenerante: modo reciclado Autosupresión. En la tabla a continuación, se enumeran las condiciones de funcionamiento EG40

Tiempo	Condición	Concentración
-7,100	Concentración =	30,00
-7,00	Concentración =	5,00
-1,200	Muestreador automático cerrado	
0,000	ECD. Concentración autocero = Posición inyección ECD_1.AcqOn Concentración =	5,00 5,00
28,000	Concentración =	30,00
28,00	Concentración ECD_1.AcqOff =	30,00
Espera	Espera	Listo

Los productos químicos necesarios son (a) agua desionizada con una resistividad específica de 17,8 megohm-cm o más.

Para normalizar el control de calidad, se prepara una solución patrón “B” del siguiente modo: Se prepara una solución normal de cloruro o bromuro concentrada (1.000 µg/ml) pesando 0,329 g de cloruro de sodio o bromuro de sodio en un matraz volumétrico de 100-ml, diluyendo hasta el volumen con agua desionizada y mezclándolo a fondo. Esta es la solución patrón “A”. Se prepara la solución patrón “B” de calibración de cloruro o bromuro pipeteando 100 µl de la solución patrón de cloruro o bromuro concentrada en un matraz volumétrico de 100 ml, que se carga a continuación hasta el volumen con agua desionizada y se mezcla a fondo. Se obtiene así la solución patrón “B” de 1 µg/ml como cloruro o bromuro. Se cargan dos partes alícuotas de esta última solución patrón de calibración de cloruro o bromuro en viales de un muestreador automático para análisis por duplicado.

Utilizando una pipeta desechable, se extrae una parte alícuota de la muestra del recipiente de combustión después de todos los aclarados y se filtra a través de un filtro de jeringuilla GHP Polipro. (i) se inyectan 25 µl de la muestra filtrada en un cromatógrafo iónico y se analizan aplicando las condiciones operativas indicadas.

Los cálculos utilizados son los siguientes:

a) En este método se utiliza el factor de respuesta calculado a partir de inyecciones por duplicado de la solución patrón “B” por separado. El factor de respuesta se calcula aplicando la siguiente ecuación:

$$RF = \frac{\text{Área pico media (2 inyecciones)}}{\text{Concentración normal (µg/ml)}}$$

b) El área del pico de cloruro o bromuro para cada muestra puesta en marcha se corrige para el área del pico de cloruro o bromuro en la muestra en blanco de acuerdo con la expresión:

$$A_S - A_b = A$$

en la que: A_S es el área del pico de la muestra; A_b es el área del pico de la muestra en blanco; y A es el área corregida del pico de la muestra.

c) El área de cloruro o bromuro corregida para cada preparación de muestra se utiliza para determinar la concentración total de cloruro o bromuro en la muestra utilizando la siguiente expresión:

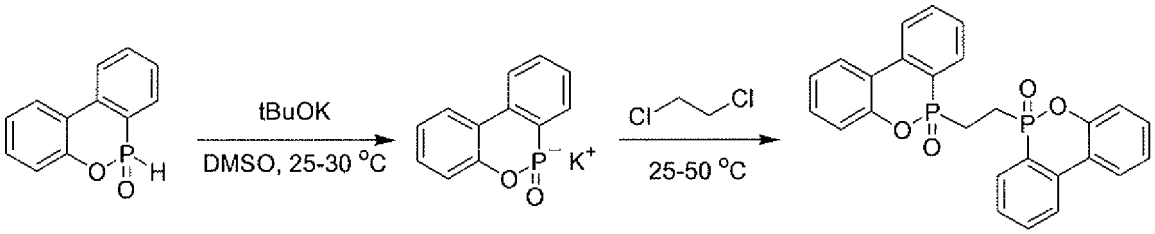
$$\text{ppm Cl (o Br)} = \frac{A \times V}{RF \times W}$$

en la que A es el área corregida de la muestra, RF es el factor de respuesta para cloruro o bromuro, W es la cantidad de muestra expresada en gramos y V es el volumen total de la solución acuosa).

Los ejemplos que se ofrecen a continuación sirven para ilustrar la presente invención. No obstante debe entenderse que no se pretende que la invención, tal como se describe a lo largo del presente documento y tal como se cita en las reivindicaciones, quede limitada con los detalles de los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 1

6H-Dibenz[c,e][1,2]oxafosforin, 6,6'-(1,4-etanodiil)bis-, 6,6'-dióxido



Componente	Pm (g/mol)	p.f. (°C)	p.e. (°C)	Estado físico	moles	gramos	ml	Eq.
DOPO, CAS # 35948-25-5 TCI América	216,17	119	-	Sólido	1,96	423	-	2,1
*t*BuOK, CAS # 865-47-4, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO	112,21	256-258	-	Sólido	2,05	230	-	2,2
DMSO, CAS # 67-68-5, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO	78,13	16-19	189	Líquido	21,12	1650	1500	12
Dicloroetano CAS # 75-34-3, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO	98,96	-35	83	Líquido	0,93	92	73	1,0

Se equipó un reactor semi-encamisado de 5 l y 4 bocas con un embudo de adición, termopar, agitador mecánico y flujo de nitrógeno. Se cargó el reactor con t-butóxido potásico (tBuOK) (230 g, 2,05 moles) y 1,5 l de DMSO anhidro como disolvente. Se agitó la mezcla a temperatura ambiente hasta que quedó una solución homogénea. Se enfrió la solución a 10°C, y se añadió DOPO (423 g, 1,96 moles) en nueve porciones pequeñas, manteniendo la temperatura de reacción por debajo de 30°C (50-60 g por porción). Se añadió dicloroetano (92 g, 0,93 moles) en un embudo de adición de 125 ml a la solución anterior y de forma lenta durante 1h. Se calentó la reacción a 50°C durante 1h. Se enfrió la reacción a 10°C, y se añadió agua (3 l). Se filtró la suspensión espesa y se lavó la torta húmeda con agua, acetona y acetato de etilo para dar 532 g del material húmedo en bruto. Se sometió a reflujo el material bruto en MeCN/etanol/H2O (5320 ml, v:v:v = 1:1:0,5) y se enfrió a 5°C lentamente. Se filtró el sólido blanco a través de un embudo de vidrio fritado grueso y se secó en un horno de vacío durante 8 h at 80°C para dar un polvo blanco seco (260 g, 68 % en peso rendimiento, 99,4 % en peso pureza, 253-269 °C p.f.). ^{31}P-RMN (162 MHz, $CDCl_3$): δ 36,45, 36,25 ppm y ^{1}H-RMN (400MHz, $CDCl_3$): δ 7,95 (d, J = 8 Hz, 2H, ArH), 7,88 (d, J = 8 Hz, 2H, ArH), 7,79-7,69 (m, 4H, ArH), 7,48 (dd, J = 7,2 Hz, 14,4 Hz, 2H), 7,37 (dd, J = 7,2 Hz, 7,2 Hz, 2H, ArH), 7,29-7,24 (m, 2H, ArH), 7,16 (d, J = 12 Hz, 2H, ArH), 2,31 (m, 4H) ppm.

EJEMPLO 2

Uso de 6H-Dibenz[c,e][1,2]oxafosforin, 6,6'-(1,4-etanodiil)bis-, 6,6'-dióxido en laminado epoxídico (4% contenido en fósforo)

En general, las soluciones de reserva de resina avanzada, curativa y de promotor se preparan y se almacenan por separado para facilitar la experimentación. Se obtuvo una solución de resina de novolaca de fenol epoxi al 85%, DEN® 438-EK85, que contenía 15 % en peso de 2-butanona (MEK) de Dow Chemical Company. Se obtuvo agente de curado de novolaca Durite SD-1702 de Hexion Corporation. Se preparó una solución de resina de novolaca disolviendo 50 % en peso de SD-1702 en 50 % en peso de disolvente MEK.

Se molió el retardante de llama del Ejemplo 1 (6H-Dibenz[c,e][1,2]oxafosforin, 6,6'-(1,4-etanodiil)bis-, 6,6'-dióxido) que contenía 13,5 % en peso de fósforo utilizando una trituradora de grano de café para reducir el tamaño de partícula del compuesto DOPO a un d_{50} de aproximadamente 6 µm (distribución bimodal) antes de combinarlo con el polímero. Se preparó una mezcla de resina retardante de llama que contenía 4,0 % en peso de fósforo mezclando 6,31 g de solución 85% en peso DEN 438, 6,30 g de 50% en peso de solución SD-1702, 3,59 g de retardante de llama, 0,006 g de promotor 2-fenilimidazol (aproximadamente 1,1 ml de una solución que contenía 0,277 g 2-PhI en 50 ml MEK). La relación de novolaca a promotor fue aproximadamente 525, El retardante de llama fue insoluble en la solución de resina hasta que entró en contacto con la placa de gel caliente, en la que se disolvió completamente a

alta temperatura. Se añadieron aproximadamente 0,5-1 ml de la mezcla de resina a la placa de curado caliente (Thermo-electric company) a aproximadamente 162-164°C. Se partió un depresor lingual en dos mitades longitudinalmente y se utilizó una mitad del depresor para desplazar la resina en la placa caliente hasta que se notó la rigidez y después para levantar la resina con la parte plana del depresor hasta que cesó la formación de cuerda. El tiempo de gelificación fue 4 minutos, 43 segundos, determinado por el punto en el que dejó de ser posible empujar las “cuerdas” de resina desde la mezcla de resina y el epoxi dejó de estar “pegajoso”.

Se preparó un barniz de resina retardante de llama a mayor escala que contenía 4,0 % en peso de fósforo en una jarra de vidrio de boca ancha de 0,2 l (8 oz) añadiendo 63,14 g de 85% en peso de solución DEN 438, 63,00 g de 50% en peso de solución SD-1702, 35,92 g de retardante de llama y 0,060 g de promotor 2-fenilimidazol. Se añadieron 30 g más de MEK a la solución de resina. Se combinó la mezcla de resina a fondo utilizando una mezcladora de alta cizalla a una velocidad de 6.000 rpm durante aproximadamente 15 minutos.

Se cortó un cuadrado de tela de vidrio de 28 cm x 28 cm (11 pulgadas por 11 pulgadas) (vidrio 7628 con acabado 643 de BGF Industries) de un rollo grande y se grapó a unos soportes de madera (30,4 cm de largo, 2,54 cm de ancho y 0,15 cm de grosor - 12 pulgadas de longitud, 1 pulgadas de ancho y 1/16 pulgadas de grosor) sobre las caras superior e inferior de la tela Los soportes de madera contenían orificios en las esquinas para insertar clips para papeles en uno de los extremos para colgar la tela en el horno en la etapa B. Se aplicó barniz de resina de la etapa-A sobre la cara anterior y posterior de la tela. Se desengancharon los clips de papel y se insertaron en ambos orificios de uno de los soportes de madera. Se colgó la tela saturada de resina desde soportes de aluminio en una campana de humos de laboratorio y se dejó que goteara para secarse durante aproximadamente un minuto antes de colgarla en un horno precalentado (a 170 ^{o}C) de aire forzado Blue M (Lab Safety Supply Inc., una unidad de General Signal) durante 3 minutos, 50 segundos. Se retiraron los bordes del preimpregnado de la etapa B reduciendo las dimensiones de la lámina a 25,4 cm x 25,4 cm (10 pulgadas por 10 pulgadas). Se cortó la lámina en cuatro láminas de 12,7 cm x 12, 7 cm (5 pulgadas por 5 pulgadas) y se pesaron antes de apilar las cuatro capas de preimpregnado entre dos capas de película de liberación Pacothane (Insulectro Corp.) y dos placas de acero (0,31 cm de grosor, 30,4 cm x 30,4 cm de dimensiones del cuadrado - 1/8 pulgadas de grosor, 12 pulgadas por 12 pulgadas de dimensiones del cuadrado). Se formó el laminado por prensado en caliente a 351,5 km/cm^2 (5.000 psig) durante 1 hora. El laminado resultante tenía 0,86 mm de grosor, (0,034 pulgadas), contenía 45 % en peso de resina y soportó 13 % en peso del sobre flujo de resina durante la presión. Se cortaron 5 cupones de 1,27 cm (0,5 pulgadas) de ancho del laminado utilizando una sierra de diamante, y se suavizaron los bordes con una lija. Se exploró la inflamabilidad de los cupones según ASTM D3801-06 utilizando una cámara de combustión Atlas UL-94, con el resultado de una puntuación V-0 con un tiempo de combustión total de 32 segundos para dos igniciones en los cinco cupones.

EJEMPLO 3

Uso de 6H-Dibenz[c,e][1,2]oxafosforin, 6,6’-(1,4-etanodiil)bis-, 6,6’-dióxido en laminado epoxídico (3% de contenido en fósforo)

En general, las soluciones de reserva de resina avanzada, curativa y de promotor se preparan y se almacenan por separado para facilitar la experimentación. Se obtuvo una solución de resina de novolaca de fenol epoxi al 85%, DEN® 438-EK85, que contenía 15 % en peso de 2-butanona (MEK) de Dow Chemical Company. Se obtuvo agente de curado de novolaca Durite SD-1702 de Hexion Corporation. Se preparó una solución de resina de novolaca disolviendo 50 % en peso de SD-1702 en 50 % en peso de disolvente MEK.

Se molió el retardante de llama del Ejemplo 1 (6H-Dibenz[c,e][1,2]oxafosforin, 6,6’-(1,4-etanodiil)bis-, 6,6’-dióxido) que contenía 13,5 % en peso de fósforo utilizando una trituradora de grano de café para reducir el tamaño de partícula del compuesto DOPO a un d_{50} de aproximadamente 6 µm (distribución bimodal) antes de combinarlo con el polímero. Se preparó una mezcla de resina retardante de llama que contenía 3,0 % en peso de fósforo mezclando 126,3 g de 85% solución de DEN 438, 126,0 g de 50% en peso de solución de SD-1702, 48,8 g de retardante de llama, 0,12 g de promotor 2-fenilimidazol. La relación de novolaca a promotor fue aproximadamente 525, El retardante de llama fue insoluble en la solución de resina hasta que entró en contacto con la placa de gel caliente, en la que se disolvió completamente a alta temperatura. Se añadieron aproximadamente 0,5-1 ml de la mezcla de resina a la placa de curado caliente (Thermo-electric company) a aproximadamente 162-164°C. Se partió un depresor lingual en dos mitades longitudinalmente y se utilizó la mitad del depresor para desplazar la resina en la placa caliente hasta que se notó la rigidez y después para levantar la resina con la parte plana del depresor hasta que cesó la formación de cuerda. El tiempo de gelificación fue 4 minutos, 22 segundos, determinado por el punto en el que dejó de ser posible empujar las “cuerdas” de resina desde la mezcla de resina y el epoxi dejó de estar “pegajoso”. Se añadieron otros 70 g más de MEK a la solución de resina. Se mezcló la mezcla de resina a fondo utilizando una mezcladora de alta cizalla a una velocidad de 6.000 rpm durante aproximadamente 15 minutos.

Se cortó un cuadrado de tela de vidrio de 28 cm x 28 cm (11 pulgadas por 11 pulgadas) (vidrio 7628 con acabado 643 de BGF Industries) de un rollo grande y se grapó a unos soportes de madera (30,4 cm de largo, 2,54 cm de ancho y 0,15 cm de grosor - 12 pulgadas de longitud, 1 pulgadas de ancho y 1/16 pulgadas de grosor) sobre las caras superior e inferior de la tela Los soportes de madera contenían orificios en las esquinas para insertar clips para

papeles en uno de los extremos para colgar la tela en el horno de la etapa B. Se aplicó el barniz de resina de la etapa-A sobre la cara frontal y posterior de la tela. Se desengancharon los clips de papel y se insertaron en ambos orificios de uno de los soportes de madera. Se colgó la tela saturada de resina desde los soportes de aluminio en una campana de humos de laboratorio y se dejó que goteara para secarse durante aproximadamente un minuto antes de colgarla en un horno precalentado (a 170 ºC) de aire forzado Blue M (Lab Safety Supply Inc., una unidad de General Signal) durante 3 minutos, 30 segundos. Se retiraron los bordes del preimpregnado de la etapa B reduciendo las dimensiones de la lámina a 25,4 cm x 25,4 cm (10 pulgadas por 10 pulgadas). Se cortó la lámina en cuatro láminas de 12,7 cm x 12, 7 cm (5 pulgadas por 5 pulgadas) y se pesaron antes de apilar las cuatro capas de preimpregnado entre dos capas de película de liberación Pacothane (Insulectro Corp.) y dos placas de acero (0,31 cm de grosor, 30,4 cm x 30,4 cm de dimensiones del cuadrado - 1/8 pulgadas de grosor, 12 pulgadas por 12 pulgadas de dimensiones del cuadrado). Se formó el laminado por prensado en caliente a 351,5 km/cm^2 (5.000 psig) durante 1 hora. El laminado resultante tenía 0,9 mm de grosor, (0,037 pulgadas), contenía 49 % en peso de resina y soportó 3 % en peso del sobre flujo de resina durante la presión. Se cortaron 5 cupones de 1,27 cm (0,5 pulgadas) de ancho del laminado utilizando una sierra de diamante, y se suavizaron los bordes con una lija. Se exploró la inflamabilidad de los cupones según ASTM D3801-06 utilizando una cámara de combustión Atlas UL-94, con el resultado de una puntuación V-1 con un tiempo de combustión total de 56 segundos para dos igniciones en los cinco cupones. Ninguna combustión en solitario fue superior a 10 segundos.

Ejemplo comparativo 4

Preparación de laminado de resina epoxídica novocala DEN 438 sin retardante de llama

En general, las soluciones de reserva de resina avanzada, curativa y de promotor se preparan y se almacenan por separado para facilitar la experimentación. Se obtuvo una solución de resina de novolaca de fenol epoxi al 85%, DEN® 438-EK85, que contenía 15 % en peso de 2-butanona (MEK) de Dow Chemical Company. Se obtuvo agente de curado de novolaca Durite SD-1702 de Hexion Corporation. Se preparó una solución de resina de novolaca disolviendo 50 % en peso de SD-1702 en 50 % en peso de disolvente MEK.

Se preparó una mezcla de resina sin retardante de llama mezclando 113,64 g de 85% en peso de solución de DEN 438, 113,40 g de 50% en peso de solución de SD-1702 y 0,0705 g de promotor 2-fenilimidazol en un vaso de precipitado de plástico desechable de 400 ml. La relación entre la novolaca y el promotor fue aproximadamente 804. Se añadió aproximadamente 0,5-1 ml de la solución de resina a una placa de curado caliente (Thermoelectric company) a aproximadamente 162-164°C. Se partió un depresor lingual por la mitad en sentido longitudinal y se utilizó la mitad del depresor para desplazar la resina sobre la placa caliente hasta que se notó la rigidez y después ara levantar la resina con la parte plana del depresor hasta que cesó la formación de cuerdas. El tiempo de gelificación fue 5 minutos, 30 segundos, determinado por el punto en el que las “cuerdas” ya no se pudieron empujar desde la mezcla de resina y el epoxi dejó de ser “pegajoso”.

Se cortó un cuadrado de tela de vidrio tejida de 30,4 cm x 30,4 cm (12 pulgadas por 12 pulgadas) (JPS 7628 Tela de fibra de vidrio con un acabado CS-718) de un rollo grande y se grapó a unos soportes de madera (30,4 cm de largo, 2,54 cm de ancho y 0,15 cm de grosor - 12 pulgadas de longitud, 1 pulgadas de ancho y 1/16 pulgadas de grosor) sobre las caras superior e inferior de la tela Los soportes de madera contenían orificios en las esquinas para insertar clips para papeles en uno de los extremos para colgar la tela en el horno de la etapa B. Se aplicó el barniz de resina de la etapa-A sobre la cara frontal y posterior de la tela. Se desengancharon los clips de papel y se insertaron en ambos orificios de uno de los soportes de madera. Se colgó la tela saturada de resina desde los soportes de aluminio en una campana de humos de laboratorio y se dejó que goteara para secarse durante aproximadamente un minuto antes de colgarla en un horno precalentado (a 170 ºC) de aire forzado Blue M (Lab Safety Supply Inc., una unidad de General Signal) durante un período de tiempo comprendido entre 4 minutos, 10 segundos y 4 minutos, 30 segundos. Se retiraron los bordes del preimpregnado de la etapa B reduciendo las dimensiones de la lámina a 25,4 cm x 25,4 cm (10 pulgadas por 10 pulgadas). Se cortó la lámina en cuatro láminas de 12,7 cm x 12, 7 cm (5 pulgadas por 5 pulgadas) y se pesaron antes de apilar las cuatro capas de preimpregnado entre dos capas de película de liberación Pacothane (Insulectro Corp.) y dos placas de acero (0,31 cm de grosor, 30,4 cm x 30,4 cm de dimensiones del cuadrado - 1/8 pulgadas de grosor, 12 pulgadas por 12 pulgadas de dimensiones del cuadrado). Se formó el laminado por prensado en caliente a 351,5 km/cm^2 (5.000 psig) durante 1 hora. Los laminados resultantes eran de 0,86 mm y 0,91 mm (0,034 pulgadas y 0,036 pulgadas de grosor, contenían entre 44 % en peso y 46 % en peso de resina y soportaron entre 1 % en peso y 18 % en peso de sobre flujo de resina durante el prensado. Se cortaron 5 cupones de 1,27 cm (0,5 pulgadas) de ancho del laminado utilizando una sierra de diamante, y se suavizaron los bordes con una lija. Se exploró la inflamabilidad de los cupones según ASTM D3801-06 utilizando una cámara de combustión Atlas UL-94, con el resultado de puntuaciones de combustión en todos los conjuntos de cinco cupones.

Caracterización de laminados

Se compararon el retardante de llama y las propiedades térmicas del laminado del Ejemplo 2 con 4% en peso de contenido en fósforo y el laminado del Ejemplo 3 con 3% en peso de contenido en fósforo, con el Ejemplo comparativo, tal como se muestra a continuación en la Tabla 1. Se exploró la inflamabilidad (puntuaciones UL-94) de

los laminados según ASTM D3801-06 utilizando una cámara de combustión Atlas UL-94 (siendo la puntuación máxima posible V-O). El análisis termogravimétrico de la pérdida de peso se llevó a cabo tal como se ha descrito anteriormente y la elevación de la velocidad TGA fue 10°C/min en N2.

Se llevaron a cabo las medidas Tg del laminado de manera similar a la descrita en el método de IPC, IPC-TM-650 (método 2,4.25c), utilizando una velocidad de elevación de la temperatura de 20°C/min en N_2 con las siguientes diferencias. Las temperaturas de retención isotérmicas fueron 200°C para los laminados a base de resina DEN-438, 220°C para los laminados a base de NPCN-703 y 250°C para los laminados a base de resina NPCN-703 sin retardante de llama. Se utilizó un analizador de software TA Instrument para determinar la temperatura de transición vítrea. En algunos casos, se realizó una tercera exploración. Se utilizó una sierra perforadora para perforar discos de muestra de laminado de un tamaño proporcionado para encajar en la bandeja CDB de aluminio normal. Se lijaron suavemente los bordes de la muestra para que encajaran en la bandeja y se colocó la mayor parte de la superficie de tacto del laminado enfrentada a la parte inferior del recipiente. Se registró el peso de la muestra (~40-50 mg) y se colocó la tapa del recipiente utilizando un émbolo para sellar la tapa sobre el recipiente. Se incorporó la bandeja sellada vacía a la plataforma de referencia.

TABLA 1. CARACTERIZACIÓN DE LAMINADOS

	Ejemplo 2 invención	Ejemplo 3 invención	Ejemplo 4 comparativo (sin retardante de llama)
UL-94	V-0	V-1	Combustión
Contenido en fósforo	4,0 %	3,0 %	0 %
Tg (Temperatura de transición vítrea)	126-131 °C	136-140 °C	163-172 °C
TGA 5 %-pérdida de peso	405-411 °C	405-411 °C	407-421 °C

EJEMPLO 5

Uso de 6H-Dibenz[c,e][1,2]oxafosforin, 6,6'-(1,4-etanodiil)bis-, 6,6'-dióxido (DOPO) en laminado epoxídico (3% de contenido en fósforo) con molienda de chorro

Se siguió el procedimiento descrito en el Ejemplo 2, con la excepción de que se utilizó además molienda de chorro para reducir aún más el tamaño de partícula del compuesto DOPO a d_{50} de aproximadamente 1,4 µm antes de combinarlo con el polímero. Se exploró la inflamabilidad de los cupones según ASTM D3801-06 utilizando una cámara de combustión Atlas UL-94, con el resultado de una puntuación V-0 con un total de 45 segundos de tiempo de combustión para dos de las igniciones en los 5 cupones. Ninguna combustión en solitario fue más de 10 segundos. La temperatura TGA de pérdida de peso fue 360°C, 381°C y 404°C para una pérdida de 1%, 2% y 5 % del peso, respectivamente. Este ejemplo demuestra que la puntuación de inflamabilidad mejoró con respecto al Ejemplo 3 al reducir aún más el tamaño de partícula del compuesto DOPO antes de su mezclado con el polímero.

EJEMPLOS 6 - 17

Uso de 6H-Dibenz[c,e][1,2]oxafosforin, 6,6'-(1,4-etanodiil)bis-, 6,6'-dióxido (DOPO) en laminado epoxídico

Se empleó el procedimiento del Ejemplo 5 para producir los laminados de los Ejemplos 6 a 17 con la excepción de que se utilizó 60% en peso de solución de una resina epoxídica de tipo Novolaca de o-cresol (Nan Ya NPCN-703), que contenía 40 % en peso 2-butanona (MEK) en lugar de la resina de novolaca de epoxi fenol y que en algunos ejemplos se utilizaron sílice y/o polifosfato de melamina (Melapur 200 (M-200) de BASF Corporation) en mezcla con la resina. En la Tabla 2 a continuación, se muestran los resultados.

TABLA 2. CARACTERIZACIÓN DE LAMINADOS DE LOS EJEMPLOS 6 A 17

Ej.	% en peso Ej. 1 (DIDOPO)	% peso total de P	M-200 (% en peso)	sílice (% en peso)	Punt. UL-94	Tiempo total comb.	Tg °C (CDB)	1% pérdida TGA	2% pérdida TGA	5% pérdida TGA
6	-	-	-	-	Comb.	N/A	198	348	361	382
7	22,2	3	-	-	V-1	54	156	352	368	396
8	15,6	2,1	-	30	V-0	41	159	355	375	408
9	11,3	3	11,3	-	V-0	26	172	332	352	375

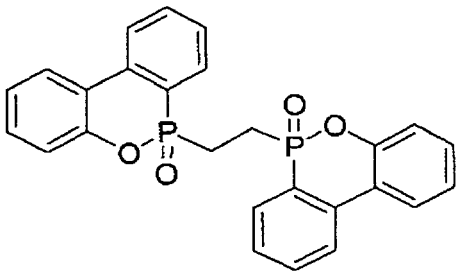
Ej.	% en peso Ej. 1 (DIDOPO)	% peso total de P	M-200 (% en peso)	sílice (% en peso)	Punt. UL-94	Tiempo total comb.	Tg °C (CDB)	1% pérdida TGA	2% pérdida TGA	5% pérdida TGA
10	10	2,68	10	-	V-0	41	175	333	349	373
11	7	1,86	7	30	V-0	38	175	343	362	386
12	9,5	2,54	9,5	-	V-0	44	175	336	354	378
13	6,6	1,76	6,6	30	V-0	19	179	346	363	385
14	9	2,41	9	-	V-0	33	177	337	354	376
15	6,3	1,67	6,3	30	V-1	47*	180	339	356	378
16	8,5	2,26	8,5	-	V-1	46*	180	340	356	378
17	8	2,14	8	-	V-1	100	177	338	355	378
*Una combustión más de 10 segundos. % en peso total P incluye fósforo de M-200										

Los resultados demuestran que el polifosfato de melamina aumenta significativamente la temperatura de transición vítrea (Tg), que se puede utilizar para aplicaciones de polímeros a alta temperatura o una mayor estabilidad térmica. La incorporación de sílice da cabida a una formulación de 1,8 % en peso de P que retiene una puntuación V-0.

Los componentes a los que se hace referencia mediante el nombre o la fórmula química siempre que aparezcan a lo largo de la memoria descriptiva o las reivindicaciones de la misma, ya sea en singular o en plural, se identifican tal como existen antes de entrar en contacto con otra sustancia a la que se hace referencia por su nombre químico o tipo químico (p.ej. otro componente, un disolvente, etc.). No importan los cambios químicos, transformaciones y/o reacciones, si los hay, que puedan tener lugar en la mezcla o solución resultante, ya que dichos cambios, transformaciones y/o reacciones son el resultado natural de combinar los componentes especificados en las condiciones nombradas a efectos de la presente divulgación. Por tanto, los componentes se identifican como ingredientes que se combinan en conexión con la realización de una operación deseada o al formar una composición deseada. Asimismo, aunque en las reivindicaciones más adelante se haga referencia a sustancias, componente y/o ingredientes en tiempo presente (“comprende”, “es”, etc.), dicha referencia corresponde a la sustancia, componente o ingrediente, tal como existía en el momento inmediatamente anterior a su primer contacto, mezcla o combinación con una o más sustancias, componentes y/o ingredientes de acuerdo con la presente divulgación. El hecho de que una sustancia, componente o ingrediente pueda tener una pérdida de su identidad original a través de la reacción química o transformación durante el curso de las operaciones de contacto, mezclado o combinación, si se llevan a cabo de acuerdo con la presente divulgación y según la técnica habitual de la química no es por tanto un problema práctico.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto que tiene la siguiente estructura:



.

2. El compuesto de reivindicación 1, que está sustancialmente libre de una base orgánica.

3. El compuesto de reivindicación 1, en el que el tamaño de partícula d_{50} es inferior a aproximadamente 15 micras.

4. Una composición de polímero retardante de llama que comprende un polímero y el compuesto de la reivindicación 1.

5. La composición de la reivindicación 5, en la que dicho polímero es poliolefinas, poliésteres, poliéteres, policetonas, poliamidas, poli(cloruros de vinilo), cauchos naturales y sintéticos, poliuretanos, poliestirenos, poli(met)acrilatos, resinas fenólicas, polibenzoxacina, poliacetales, poliacrilonitrilos, polibutadienos, poliestirenos, poliimidas, poliamidoimidas, polieterimidas, poli(sulfuros de fenilo), poli(óxido de fenileno), policarbonatos, celulosa, derivados de celulosa, ésteres cianato, ésteres de polifenileno, resinas de polibutadieno, resinas de butadieno-estireno, resinas de butadieno-divinilbenceno-estireno, resinas de polibutadieno modificadas con epoxi, adhesivos acrílicos o de acetato de vinilo, copolímeros de butadieno-acrilonitrilo terminados en carboxilo, éteres de fenileno, copolímeros de butadieno-estireno injertados con anhídrido maleico, resinas de 4-metil-lpenteno modificadas con anhídrido maleico, copolímeros de 1-buteno-etileno maleados, resinas derivadas de compuestos de éter vinil bencílico, resinas epoxídicas o mezclas de los mismos.

6. La composición de la reivindicación 4, en la que dicho polímero es poliésteres o poliamidas.

7. La composición de la reivindicación 4, en la que dicho polímero es una resina fenólica o una resina epoxídica, y en la que dicha composición contiene además un agente de curado o de iniciación de polímero.

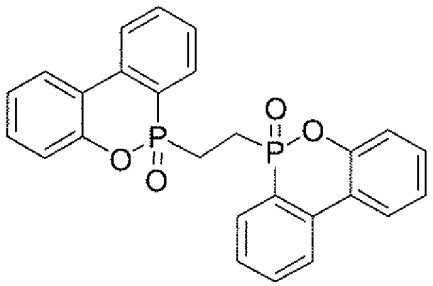
8. Un preimpregnado o laminado que comprende un material reforzante orgánico o inorgánico y la composición de la reivindicación 7.

9. La composición de la reivindicación 4, en la que la cantidad del compuesto es de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 100 partes en peso por cada 100 partes en peso de polímero.

10. La composición de la reivindicación 4, que comprende además un polifosfato de melamina.

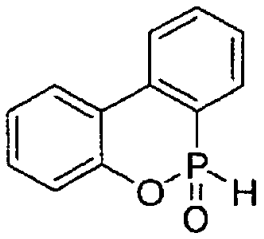
11. La composición de la reivindicación 4, que comprende además sílice.

12. Un proceso para preparar el compuesto de Fórmula I:



Fórmula I

que comprende la reacción de un compuesto de Fórmula A



Fórmula A

con dihaloetano, en presencia de una base en la que dicha base es metóxido de de potasio, metóxido de sodio, metóxido de litio, etóxido de potasio, etóxido de sodio, etóxido de litio, t-butóxido de potasio, t-butóxido de sodio, diisopropil amida de litio o mezclas de los mismos.