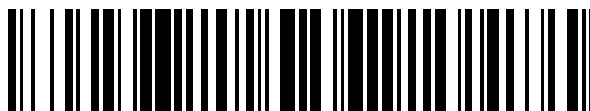


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 693 528**

51 Int. Cl.:

C07F 9/6571 (2006.01)

C08K 5/5313 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.03.2011** **E 15176228 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.08.2018** **EP 2955189**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de compuestos derivados de DOPO y composiciones de los mismos**

30 Prioridad:

31.03.2010 US 319580 P
05.11.2010 US 410694 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.12.2018

73 Titular/es:

ALBEMARLE CORPORATION (100.0%)
451 Florida Street
Baton Rouge, LA 70801-1765, US

72 Inventor/es:

YAO, QIANG;
MACK, ARTHUR, G. y
JUNZUO, WANG

74 Agente/Representante:

SUGRAÑES MOLINÉ, Pedro

ES 2 693 528 T3

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

Procedimiento para la preparación de compuestos derivados de DOPO y composiciones de los mismos

5 Campo técnico

Esta invención se refiere a un procedimiento para producir compuestos derivados de 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno (DOPO). En particular, la invención se refiere a producir compuestos derivados de DOPO haciendo reaccionar DOPO con compuestos de diol en presencia de un catalizador. Esta invención también se refiere a una composición derivada de DOPO que contiene un diastereómero de alto punto de fusión. Los compuestos derivados de DOPO pueden ser útiles como retardantes de la llama.

Antecedentes

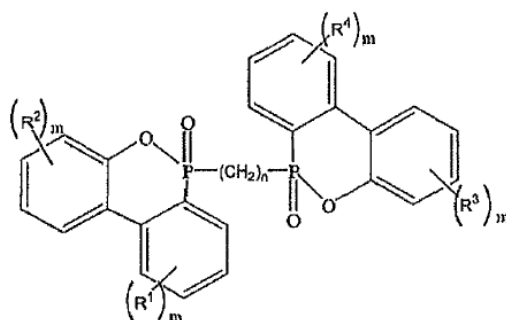
15 Se percibe que los retardantes de la llama que contienen fósforo son más respetuosos con el medio ambiente que aquellos retardantes de la llama que contienen halógeno. En el campo de las resinas epoxídicas y los materiales laminados, se usan comúnmente retardantes de la llama de organofósforo con grupos reactivos, tales como los derivados de 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno (DOPO), en formulaciones de resina epoxídica porque reaccionan con el epoxi para crear resina epoxídica modificada con fósforo. Sin embargo, los retardantes de la llama de organofósforo “aditivos”, que no tienen grupos reactivos, no se usan normalmente en formulaciones epoxídicas, puesto que se cree que son necesarios enlaces covalentes entre la resina epoxídica y un retardante de la llama de organofósforo reactivo para proporcionar altas temperaturas de transición vítrea y estabilidad dimensional.

25 Se han producido compuestos aditivos derivados de DOPO, útiles como retardantes de la llama, haciendo reaccionar DOPO con compuestos que contienen halógeno (véase la publicación denominada "Kokai" de solicitud de patente japonesa nº Hei 11 [1999]-106619 y la publicación denominada "Kokai" de solicitud de patente japonesa nº P2001-270993A). Sin embargo, no se han producido hasta ahora compuestos derivados de DOPO haciendo reaccionar DOPO con compuestos de diol en presencia de un catalizador.

A partir del documento EP 1 512 690 A1 se conoce un procedimiento para la preparación de 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-organiolfosfafenantreno y derivados del mismo sustituidos en los grupos fenilos, en que: (a) se hace reaccionar 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno (DOP) o un derivado del mismo en presencia de al menos un alcohol mono o polihidroxilado con al menos un orto éster con formación de un primer producto intermedio, (b) el producto intermedio de la etapa (a) se hace reaccionar opcionalmente con al menos un alcohol mono o polihidroxilado adicional con formación de un producto intermedio adicional, y (c) el producto intermedio de las etapas (a) o (b) se transforma mediante la adición de cantidades catalíticas de agente de alquilación en 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-organiolfosfafenantreno o un derivado del mismo sustituido en los grupos fenilos.

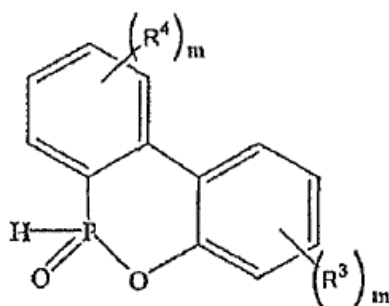
40 Sumario de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar el compuesto de fórmula I:



Fórmula I

50 en la que cada R¹, R², R³ y R⁴ son independientemente hidrógeno, alquilo C₁-C₁₅, arilo C₆-C₁₂, aralquilo C₇-C₁₅ o alcarilo C₇-C₁₅; o R¹ y R² o R³ y R⁴ tomados juntos pueden formar un anillo cíclico saturado o insaturado, en la que dicho anillo cíclico saturado o insaturado puede estar sustituido opcionalmente con un alquilo C₁-C₆; cada m es independientemente 1, 2, 3 ó 4; y n es de 2 a 18; que comprende hacer reaccionar un compuesto de fórmula A:



Fórmula A

5 en la que R^3 , R^4 y m se definieron anteriormente;

con un compuesto de diol de fórmula B en presencia de un catalizador y, opcionalmente un disolvente; y un agente adicional o vacío y/o gas inerte para retirar el agua generada en el procedimiento para impulsar la reacción hacia

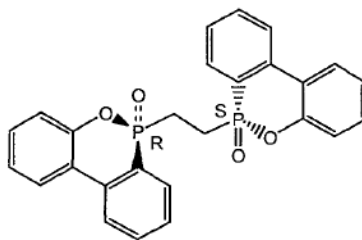
10 $HO-(CH_2)_n-OH$

Fórmula B

en la que n se definió anteriormente; y en la que la temperatura de la reacción oscila entre $150^\circ C$ y $250^\circ C$.

Esta reacción también hace disponible una composición que comprende el diastereómero de fórmula IIa:

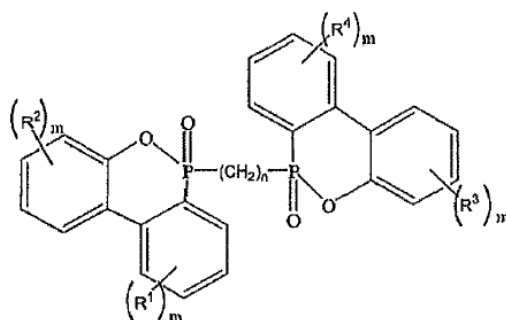
15



Fórmula IIa.

20 Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar el compuesto de fórmula I:

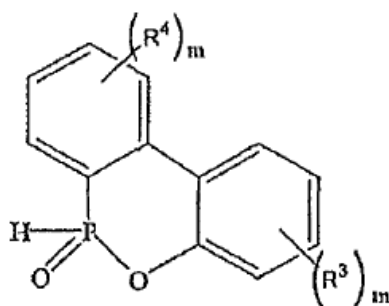


25

en la que cada R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son independientemente hidrógeno, alquilo C_1-C_{15} , arilo C_6-C_{12} , aralquilo C_7-C_{15} o alcarilo C_7-C_{15} ; o R^1 y R^2 o R^3 y R^4 tomados juntos pueden formar un anillo cíclico saturado o insaturado, en la que dicho anillo cíclico saturado o insaturado puede estar sustituido opcionalmente con un alquilo C_1-C_6 ; cada m es independientemente 1, 2, 3 ó 4; y n es de 2 a 18; que comprende hacer reaccionar un compuesto de DOPO de

30

fórmula A:



Fórmula A

5 en la que R^3 , R^4 y m se definieron anteriormente;

con un compuesto de diol de fórmula B en presencia de un catalizador y, opcionalmente un disolvente; y un agente adicional o vacío y/o gas inerte para retirar el agua generada en el procedimiento para impulsar la reacción hacia

10 $HO-(CH_2)_n-OH$

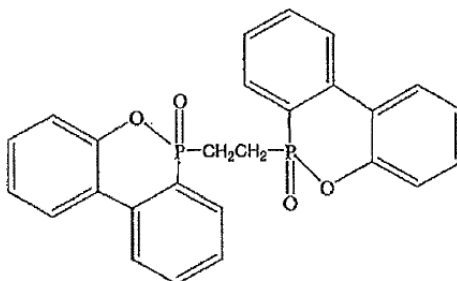
Fórmula B

en la que n se definió anteriormente; y en la que la temperatura de la reacción oscila entre 150°C y 250°C.

15 La reacción es esencialmente una reacción de deshidratación de fosfonitos tautómeros de DOPO con dioles, seguida por una transposición de Arbuzov que produce el compuesto derivado de dímero de DOPO (compuesto DiDOPO) y agua.

Una realización de la presente invención es cuando n es de 2 a 6 y R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son todos hidrógeno.

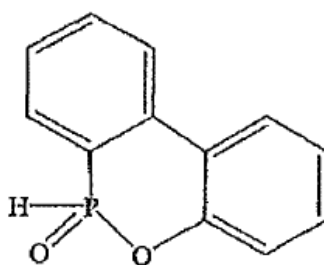
20 Otra realización de la presente invención es un procedimiento para preparar el compuesto de fórmula II:



Fórmula II

25 (6,6'-dióxido de 6,6'-(1,2-etanodil)bis-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosforina)

que comprende reaccionar un compuesto de DOPO de fórmula C:



Fórmula C

30 con etilenglicol en presencia de un catalizador, opcionalmente un disolvente; y un agente adicional o vacío y/o gas inerte para retirar el agua generada en el procedimiento.

35

Una realización en el procedimiento para preparar los compuestos de fórmulas I o II es cuando está presente el agente adicional. Otra realización en el procedimiento para preparar los compuestos de fórmula I o II es cuando está presente el disolvente. Otra realización en el procedimiento para preparar los compuestos de fórmulas I o II es cuando están presentes tanto el disolvente como el agente adicional.

Las razones molares del compuesto de diol de fórmula B o de etilenglicol con respecto a los compuestos de DOPO de fórmulas A o IIA, respectivamente, pueden oscilar entre 0,5 y 100, o entre 0,5 y 10, o entre 0,6 y 5. Si la razón es demasiado baja, conduce a una conversión insuficiente de DOPO. Si la razón es demasiado alta, da como resultado un gran reciclado de etilenglicol.

En una realización, el compuesto de diol o el etilenglicol con el catalizador que se describe a continuación se introduce lentamente en el DOPO, o en la mezcla de DOPO/disolvente opcional/agente adicional opcional.

El catalizador que puede usarse es cualquier catalizador adecuado para las reacciones de deshidratación y de Arbuzov. Catalizadores adecuados generales son haluros de alquilo, haluros de metales alcalinos, haluros de metales alcalinotérreos, metales de transición y sus haluros o catalizadores de ácido. Los catalizadores de la reacción de Arbuzov son especialmente adecuados.

Los ejemplos de catalizadores que pueden usarse incluyen, pero no se limitan a: yoduro de sodio, bromuro de litio, cloruro de litio, yoduro de potasio, bromuro de potasio, yoduro de litio, yoduro de alquilo C₁-C₆, bromuro de alquilo C₁-C₆, 2-yodoetanol, 2-bromoetanol, 2-cloroetanol, 3-yodopropanol, 3-bromopropanol, bromuro férrico, cloruro ferroso, bromuro ferroso, haluro manganeso, polvo de cobre, haluro de níquel, cloruro de cobalto, bromuro de cesio, cloruro de paladio, ácido sulfúrico, ácido aril-sulfónico, ácido alquil-sulfónico, ácido arilalquil-sulfónico, ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido fluorhídrico, ácido oxálico, ácido perclórico, ácido trifluorometanosulfónico, ácido fluorosulfónico, ácido nítrico, cloruro de aluminio, cloruro de dietil-aluminio, cloruro de hidrógeno/trietilaluminio, cloruro férrico, cloruro de zinc, tricloruro de antimonio, cloruro estánnico, trifluoruro de boro, zeolitas ácidas, arcillas ácidas, ácidos sulfónicos poliméricos, o mezclas de los mismos.

El catalizador puede añadirse en concentraciones que oscilan entre el 0,01% en peso y el 10% en peso, o entre el 0,1 y aproximadamente el 5%, o entre el 0,1% en peso y el 2,5% en peso, basado en el peso total del compuesto de DOPO.

La temperatura de la reacción puede oscilar entre 150°C y 220°C o entre 170°C y 210°C.

La reacción puede usar un disolvente opcional. El disolvente debe elegirse de modo que disuelva de manera ideal la totalidad o sustancialmente la totalidad del reactante de DOPO.

Puesto que la temperatura de la reacción estará normalmente por encima de los 100°C, es preferible que se use un disolvente de alto punto de ebullición. Un disolvente de alto punto de ebullición es un disolvente que tiene un punto de ebullición de más de aproximadamente 150°C a 1 atmósfera y un punto de fusión de más de aproximadamente -100°C. Los ejemplos de disolventes de alto punto de ebullición, incluyen, pero no se limitan a: difenilmetano, difeniletano, difenilpropano, bifenilo, decahidronaftaleno, ciclohexilbenceno, 1,3-diisopropilbenceno, dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida (DMAC), dimetil éter de etilenglicol, dietil éter de etilenglicol o mezclas de los mismos.

También pueden usarse disolventes de menor punto de ebullición, pero con el fin de lograr una temperatura suficientemente alta, la reacción se llevará a cabo a presión de modo que la presión de reacción será igual a o mayor que la presión de vapor del disolvente a la temperatura de reacción. Dependiendo del disolvente, la presión de reacción para disolventes de menor punto de ebullición oscilará entre más de 1,01325 bares / 1 atmósfera y 10,1325 bares / 10 atmósferas, o entre más de 1,01325 bares / 1 atmósfera y 5,06625 bares / 5 atmósferas, o entre más de 1,01325 bares / 1 atmósfera y 3,03975 bares / 3 atmósferas.

Los disolventes de menor punto de ebullición son disolventes que tienen un punto de ebullición de menos de aproximadamente 150°C, o de aproximadamente 100°C a 1,01325 bar / 1 atmósfera. Los ejemplos de disolventes de bajo punto de ebullición, incluyen, pero no se limitan a heptano, hexano, éter de petróleo, metilciclohexano; tolueno, xileno, mesitileno, etilbenceno, tetrahidrofuran, 1,4-dioxano, acetonitrilo o mezclas de los mismos.

La cantidad de disolvente en la reacción puede oscilar entre el 0% en peso y el 95% en peso, o entre el 30% en peso y el 85% en peso, o entre el 60% en peso y el 80% en peso, basado en el peso total de la mezcla de reactantes (por ejemplo, reactantes, catalizadores, disolventes y agente adicional si estuviera presente).

Puesto que la reacción genera agua, es ventajoso usar un agente adicional para retirar agua para impulsar la reacción. Un agente adicional es un disolvente orgánico que puede formar azeótropos con agua. El agente adicional es habitualmente un líquido orgánico químicamente inerte cuyos puntos de ebullición están por debajo de la temperatura de reacción, por ejemplo, 150°C, y forman azeótropos con agua.

En una realización, el agente adicional es un disolvente de bajo punto de ebullición, en el que el disolvente de bajo punto de ebullición tiene un punto de ebullición menor de aproximadamente 150°C a 1 atmósfera.

Los ejemplos de agentes adicionales que pueden usarse, incluyen pero no se limitan a pentano, hexano, heptano, octano, ciclohexano, metilciclohexano, tolueno, xilenos, etilbenceno, isopropilbenceno o mezclas de los mismos.

La cantidad de agente adicional requerida para la retirada completa del agua puede determinarse de manera que la formación de agua calculada según la estequiometría de la reacción y a partir de la composición del azeótropo binario o ternario. Se ha encontrado que es útil usar el agente adicional en exceso, ventajosamente en una cantidad, que está desde el 50 hasta el 200% en peso por encima de la cantidad calculada teóricamente.

El agente adicional puede ser el mismo o no que el disolvente. Si el agente adicional es diferente del disolvente, la cantidad de agente adicional puede oscilar entre el 0% en peso y el 30% en peso, o entre el 1% en peso y el 30% en peso, o entre el 2% en peso y el 15% en peso, basado en el peso total de la mezcla de reactantes (por ejemplo, reactantes, catalizadores, disolventes y agente adicional si está presente).

En una realización particularmente útil del procedimiento de la invención, el agente adicional se añade a la mezcla de reacción antes que los compuestos de diol o etilenglicol. Después de observarse un reflujo suave, se inicia la adición de diol o etilenglicol con catalizador. Puede seguirse el avance de la reacción de manera sencilla mediante la recogida y separación de la mezcla de agente adicional/agua/diol destilada. El agente adicional y el diol separados del azeótropo pueden devolverse directamente, es decir, sin una etapa de purificación intermedia, a la reacción.

En una realización, el procedimiento se lleva a cabo a la presión normal y el agente adicional se recircula de manera continua de vuelta al reactor.

El agente adicional también puede reemplazarse por vacío y/o gases inertes tales como nitrógeno, dióxido de carbono y/o helio siempre que el agua generada en el procedimiento pueda retirarse eficazmente.

La reacción puede llevarse a cabo en modo discontinuo o continuo. Pueden usarse una serie de recipientes de reacción con mezcladores para el modo continuo. Cuando se funciona en modo continuo, se usa un exceso de compuesto de diol o etilenglicol y puede recircularse de vuelta al procedimiento para la reacción adicional.

El tiempo de reacción puede variar dependiendo de la temperatura de reacción, el tipo y la cantidad de catalizador, y el uso, el tipo y la cantidad de un disolvente y/o agente adicional. Normalmente, el tiempo de reacción será de desde 0,5 hasta 48 horas o de 1 a 24 horas.

Después de la reacción, el producto resultante de fórmulas I o II puede purificarse usando cualquier método convencional tal como lavado, destilación, filtración y/o secado. En una realización, se usan agua o disolventes miscibles en agua tales como alcoholes (por ejemplo, isopropanol), aldehídos o cetonas (por ejemplo, acetona) para lavar el producto antes y/o después de la filtración.

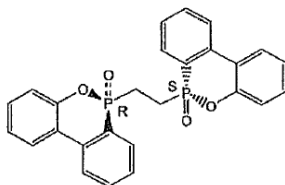
El punto de fusión de pico del compuesto de fórmula II es preferiblemente de más de aproximadamente 245°C o de aproximadamente 250°C. Para determinar el punto de fusión de pico, puede usarse un calorímetro diferencial de barrido (DSC) como un analizador "TA Instruments Q200" con su celda de DSC convencional. Se conecta el DSC a un PC, que proporciona interfaz de usuario y control del sistema operativo. La escala de temperatura se calibra a 10°C/min usando los puntos de fusión de patrones de referencia de galio, indio, plomo y zinc. La escala de flujo calorífico se calibra usando el calor de fusión del indio. La respuesta de la línea base se calibra a 20°C/min con un patrón de capacidad calorífica de zafiro sintético. Todas estas calibraciones deben realizarse según los procedimientos recomendados por los fabricantes de los instrumentos.

Se ejecutan las muestras en un crisol de acero inoxidable chapado en oro a 10°C/min desde 0°C hasta 400°C. Se guarda un archivo de datos sin procesar que contiene los datos de temperatura y flujo calorífico de las muestras en el disco duro del PC durante la medición. Después de terminarse la medición de DSC, se analiza el archivo de datos sin procesar para determinar el comportamiento de fusión. La endoterma de fusión se integra para producir la temperatura de inicio extrapolada, la temperatura de pico y el calor de fusión.

Se usa el software de TA Instrument para determinar el punto de fusión de pico seleccionando puntos de temperatura por encima y por debajo del pico. Si una muestra presenta múltiples picos, entonces se notificarán múltiples puntos de fusión de pico. El punto de fusión de pico es la endoterma máxima para una transición de fusión particular. La determinación máxima de pico es un análisis usado para determinar el punto más alejado, con relación a la línea base, dentro de los límites elegidos.

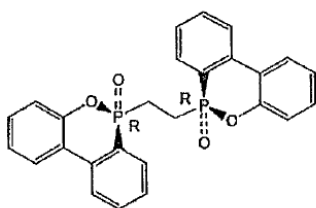
Composición de diastereómero de alto punto de fusión

Esta invención también hace disponible una composición que comprende el diastereómero de fórmula IIa:

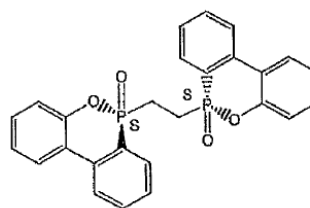


Fórmula IIa

- 5 Se ha descubierto que usando el procedimiento de la presente invención, se producen mezclas de estereoisómeros. Para el compuesto de fórmula II, se producen al menos tres estereoisómeros en la composición. Uno es el diastereómero de alto punto de fusión de fórmula IIa y dos son enantiómeros de menor punto de fusión de fórmulas IIb y IIc.



Fórmula IIb



Fórmula IIc

- 10
- 15 A veces resulta beneficioso elegir una composición con mayor cantidad de constituyentes de alto punto de fusión. Una composición con una mayor "razón isomérica" de constituyentes de alto punto de fusión frente a constituyentes de bajo punto de fusión sería más deseable para aplicaciones con polímero a alta temperatura.

En la presente solicitud, la razón isomérica puede calcularse a partir de curvas de DSC tal como sigue:

- 20 Razón isomérica = $A_h / (A_h + A_l)$, en la que A_h : área de pico de alto punto de fusión y A_l : área de pico de bajo punto de fusión.

Otro método de cálculo de la razón isomérica es a partir de ^{31}P -RMN tal como sigue:

- 25 Razón corregida = $(A_h - A_l \times 0,5) / (A_h + A_l)$, en la que A_h : área de pico de campo alto A_l : área de pico de campo bajo.

La razón corregida = $A_h / (A_h + A_l)$, en la que A_h y A_l se definieron anteriormente.

- 30 Se ha encontrado que una razón corregida obtenida a partir de ^{31}P -RMN está próxima a los valores obtenidos a partir de curvas de DSC y, por tanto, siempre se adopta una razón corregida si no hay indicación explícita acerca de las razones isoméricas obtenidas a partir de ^{31}P -RMN.

Método de ^{31}P -RMN:

- 35 A continuación se comenta un procedimiento de espectroscopía de RMN que puede usarse para medir la razón isomérica. Este procedimiento es adecuado para la determinación de la razón isomérica mediante normalización en porcentaje en peso.

- 40 Núcleo: ^{31}P ; protón desacoplado; programa de pulsos: zgig30; puntos de datos recopilados (TD): 205k; ancho espectral (SWH): ~ 40322 Hz; retardo previo al pulso (DI): 20 s como mínimo (usar un retardo previo al pulso adecuado para garantizar que todos los núcleos observados tienen un tiempo de relajación adecuado); adquisiciones (NS): 16 barridos como mínimo (suficientes barridos como para proporcionar una buena relación señal-ruido); disolvente de bloqueo: CDCl_3 . Con referencia a ácido fosfórico acuoso al 85%.

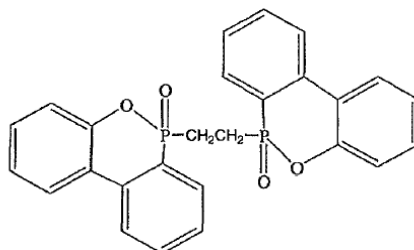
- 45 El desplazamiento químico del isómero de alto punto de fusión aparece en la región de alto campo magnético alrededor de 36,9 ppm y el desplazamiento químico de los isómeros de bajo punto de fusión aparece en la región de campo bajo alrededor de 37,1 ppm.

- 50 En una realización, la composición comprende una pluralidad del diastereómero de fórmula IIa. En otras realizaciones, la composición tiene una razón isomérica de más de aproximadamente 0,5 o más de aproximadamente 0,6 o más de aproximadamente 0,7 o más de aproximadamente 0,8 o más de aproximadamente

0,9 o más de aproximadamente 0,95 o más de aproximadamente 0,98, basada en el uso del método de DSC o ^{31}P -RMN. Para el método de ^{31}P -RMN, la razón isomérica es la razón isomérica corregida.

Procedimiento para obtener isómeros de mayor punto de fusión

Una composición de mayor punto de fusión que comprende el compuesto de fórmula II:



Fórmula II

que comprende poner en contacto una composición que contiene menores cantidades de isómeros de alto punto de fusión de fórmula II, con alcoholes, agua, o mezclas de los mismos en presencia de un catalizador de ácido, produciendo de ese modo una composición que contiene mayores cantidades de isómeros de mayor punto de fusión de fórmula II.

Los isómeros de bajo punto de fusión pueden convertirse en isómeros de alto punto de fusión en presencia de alcoholes y/o agua a una temperatura que oscila entre 0 y 300°C. Esta isomerización está catalizada por catalizadores de ácido que incluyen ácidos minerales y ácidos de Lewis. Los ácidos minerales incluyen ácido sulfúrico, ácido metanosulfónico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácidos fosfónicos y ácidos fosfínicos. Los ácidos de Lewis se definen como una entidad molecular que es un aceptor de pares de electrones e incluyen cloruro de aluminio, cloruro de zinc, cloruro férrico, etc.

Los ejemplos de tales catalizadores de ácido incluyen, pero no se limitan a: ácido sulfúrico, ácido aril-sulfónico, ácido alquil-sulfónico, ácido aralquil-sulfónico, ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido fluorhídrico, ácido oxálico, ácido perclórico, ácido trifluorometanosulfónico, ácido fluorosulfónico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácidos fosfónicos, ácidos fosfínicos, cloruro de aluminio, cloruro de dietil-aluminio, cloruro de hidrógeno/trietilaluminio, cloruro férrico, cloruro de zinc, tricloruro de antimonio, cloruro estánnico, trifluoruro de boro, zeolitas ácidas, arcillas ácidas, ácidos sulfónicos poliméricos, o mezclas de los mismos. Una opción para llevar a cabo la isomerización es alimentar una mezcla de alquilenglicol (por ejemplo, etilenglicol) y agua a la disolución de DOPO a una temperatura de 25 a 300°C a presión elevada o presión normal. Dado que la reacción de DOPO + alquilenglicol produce agua *in situ*, la mezcla de alquilenglicol y agua puede reemplazarse por alquilenglicol puro siempre que el agua generada no se retire por completo de manera oportuna de modo que pueda participar en la isomerización. Si no, se requiere una mezcla de alquilenglicol y agua. Esta mezcla puede ser el alquilenglicol y agua recuperados, que destilan conjuntamente y condensan durante la reacción, o pueden obtenerse mezclando alquilenglicol con agua.

La mezcla de alquilenglicol y agua puede añadirse al comienzo de la reacción cuando la conversión de DOPO es esencialmente cero, durante la reacción, y/o después de la reacción cuando el DOPO se ha consumido esencialmente. Si la mezcla de alquilenglicol y agua se añade después de consumirse el DOPO, la mezcla puede reemplazarse por agua sola, alcoholes o sus combinaciones puesto que ya no interfieren en la reacción, excepto en la isomerización.

Una opción preferida del procedimiento anterior es cuando el alquilenglicol es etilenglicol.

Los catalizadores de ácido requeridos son preferiblemente los generados *in situ* durante la reacción; sin embargo, pueden añadirse ácidos externos para acelerar tanto la reacción como la isomerización.

Una segunda opción incluye el tratamiento de compuestos acabados de fórmula I o II que contienen una pequeña cantidad (por ejemplo, <15%) de isómeros de alto punto de fusión mediante alcoholes y/o agua en presencia de catalizadores de ácido y en presencia o ausencia de disolventes a presión elevada o presión normal en un intervalo de temperatura de 25 a 300°C. El tratamiento se realiza mezclando alcoholes, y/o agua, catalizadores de ácido, y DiDOPO que contiene una pequeña cantidad (por ejemplo, <15% en peso) de isómero(s) de alto punto de fusión. Entonces se calienta esta mezcla hasta un intervalo de temperatura de 25-300°C durante un periodo de tiempo hasta que se obtiene la razón isomérica deseada. Habitualmente, el periodo de tiempo varía entre unos cuantos minutos y 10 horas, preferiblemente entre 0,5 y 8 horas, más preferiblemente entre 1 y 5 horas. La cantidad de catalizador es de desde el 0,1% hasta el 50% de DiDOPO, preferiblemente desde el 1 hasta el 25%, más preferiblemente desde el 5 hasta el 15%. La temperatura es desde 25 hasta 300°C, preferiblemente desde 50 hasta

250°C, más preferiblemente desde 80 hasta 200°C. Este método es particularmente ventajoso para convertir el DiDOPO acabado que se compone principalmente de isómeros de bajo punto de fusión en DiDOPO de alto punto de fusión.

5 Uso de los compuestos de la invención

Esta invención hace disponible una composición de polímero retardante de la llama que comprende un polímero y la cantidad de retardante de la llama de los compuestos de fórmulas I, II, IIa, IIb, IIc o mezclas de los mismos.

10 El polímero que puede usarse en la composición de polímero retardante de la llama incluye, pero no se limita a: 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, poliamideimidas, polieterimidas, poli(sulfuros de fenilo), poli(óxido de fenileno), policarbonatos, celulosa, derivados de celulosa, ésteres de cianato, ésteres de polifenileno, resinas de polibutadieno, resinas de butadieno-estireno, resinas de butadieno-divinilbenceno-estireno, resinas de polibutadieno modificadas con epoxi, adhesivos de acetato acrílico o de vinilo, copolímeros de butadieno-acrilonitrilo terminados en carboxilo, ésteres de fenileno, copolímeros de butadieno-estireno con injerto de anhídrido maleico, resinas de 4-metil-1-penteno modificadas con anhídrido maleico, copolímeros de 1-butenio-etileno maleados, resinas derivadas de compuestos de vinil bencil éter, resinas epoxídicas o mezclas de los mismos. Preferiblemente, los polímeros son poliolefinas, poliésteres, resinas fenólicas, novolacas de fenol-triazina, novolacas de cresol-triazina, novolacas epoxídicas de triazina-fenol, novolacas epoxídicas de triazina-cresol, poliamidas, poliuretanos, poliestireno, resinas epoxídicas o mezclas de los mismos.

25 La composición retardante de la llama puede comprender además al menos un aditivo convencional, tal como estabilizadores frente al calor, estabilizadores frente a la luz, absorbedores de luz ultravioleta, antioxidantes, agentes antiestáticos, conservantes, promotores de la adhesión, cargas, pigmentos, colorantes, lubricantes, agentes de desmoldeo, agentes de expansión, fungicidas, plastificantes, adyuvantes de procesamiento, eliminadores de ácido, colorantes, pigmentos, agentes de nucleación, agentes humectantes, agentes dispersantes, agentes sinérgicos, cargas minerales, agentes de refuerzo tales como fibra de vidrio, vidrio en lentejuelas, fibra de carbono o fibra de metal; fibras cortas tales como titanato de potasio, borato de aluminio o silicato de calcio; cargas inorgánicas y otros aditivos retardantes de la llama, supresores de humo y mezclas de los mismos.

35 Los otros aditivos retardantes de la llama que pueden usarse con los compuestos de fórmulas I, II, IIa, IIb, IIc o mezclas de los mismos incluyen, pero no se limitan a, agentes sinérgicos que contienen nitrógeno tales como polifosfato de amonio, melamina, fosfato de melamina, cianurato de melamina, pirofosfato de melamina, poli(fosfato de melanina), derivados de fosfato y cianurato de guanidina y piperazina, compuesto de fosfaceno, polifosfacenos, óxido de antimonio, sílice, talco, hidrotalcita, sales de borato, alúmina hidratada tal como hidróxido de aluminio (ATH), boehmita, óxido de bismuto, óxido de molibdeno, o mezclas de estos compuestos con óxido o sales de zinc, aluminio y/o magnesio.

40 La cantidad de compuestos de fórmulas I, II, IIa, IIb, IIc o mezclas de los mismos añadida al polímero como retardante de la llama puede variar a lo largo de un amplio intervalo. Habitualmente, se usan entre 0,1 y 100 partes en peso de los compuestos por 100 partes en peso de polímero. Preferiblemente, se usan de 0,5 a 70 partes de los compuestos por 100 partes en peso de polímero, o desde 2 hasta 50 partes en peso por 100 partes en peso de polímero.

45 Preferiblemente, los compuestos de fórmulas I, II, IIa, IIb, IIc o mezclas de los mismos se trituran o se muelen antes de combinarse con el polímero. El tamaño de partícula d_{50} después de la trituración o molienda puede ser de 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 de menos de 1 μm , tal como de 100 nm a 800 nm. El tamaño de partícula d_{50} es la mediana del tamaño de partícula, en el que la mitad de las partículas están por encima del valor y la mitad de las partículas están por debajo del valor. Puede usarse cualquier técnica de trituración o molienda adecuada tal como molienda con chorros.

55 Para determinar la mediana del tamaño de partícula, se usa un contador LS-230 de Coulter o equivalente con su pequeño módulo volumétrico. Se siguen las instrucciones de funcionamiento del fabricante. Alternativamente, puede usarse un instrumento de dispersión de luz láser de Horiba (por ejemplo, Horiba LA900 modelo 7991) o equivalente. El procedimiento implica pesar la muestra, normalmente una cantidad en el intervalo de 0,01 gramos a 0,015 gramos, en un recipiente de aluminio seco y limpio que se ha lavado con agua desionizada antes de su uso. El instrumento autoinyector dispersa una muestra de 0,05 g en agua usando 0,4 ml de tensioactivo Triton X-100 al 1% y tratamiento con ultrasonidos. Se hace circular esta suspensión a través de una celda de medición en la que las partículas de polvo dispersan un haz de luz láser. Detectores en el instrumento miden la intensidad de la luz dispersada. El ordenador en el instrumento calcula el tamaño de partícula medio, el tamaño de partícula promedio y la distribución del tamaño de partícula a partir de tales mediciones. Mezclas madre de polímero que contienen los compuestos de fórmulas I, II, IIa, IIb, IIc o mezclas obtenidas usando esta invención, que se combinan con cantidades adicionales de polímero de sustrato, pueden contener concentraciones incluso mayores de los

compuestos por ejemplo, desde 10 hasta 1000, o desde 25 hasta 500, o desde 25 hasta 250 partes en peso de los compuestos por 100 partes en peso de polímero.

Alternativamente, la cantidad de los compuestos de fósforo de fórmulas I, II, IIa, IIb, IIc o mezclas de los mismos en la composición de polímero retardante de la llama se selecciona de modo que la composición contendrá del 0,1% en peso al 10% en peso, o del 1,0% en peso al 7% en peso, o del 1,2% en peso al 5% en peso, o del 1,5% en peso al 4% en peso de contenido de fósforo, basado en el peso total de la composición.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención. Sin embargo, ha de entenderse que la invención, tal como se describe en más detalle en el presente documento y tal como se cita en las reivindicaciones, no pretende estar limitada por los detalles de los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 1

6,6'-Dióxido de 6,6'-(1,2-etanodiol)bis-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosforina

A un matraz de reacción de 3 bocas de 25 ml dotado de una trampa de Dean-Stark, embudo de adición, termopar y entrada y salida de nitrógeno se le cargaron 17,082 g de DOPO (0,0790 moles), 2,509 g de etilenglicol (0,0404 moles) y 0,300 g de yoduro de sodio (0,00200 moles). Se calentó la mezcla de reacción hasta 210°C y se inició la adición de p-xileno (agente adicional) desde el embudo de adición. Inmediatamente salió agua con p-xileno y etilenglicol. Después de mantenerse la temperatura de reacción entre 190-210°C durante 2 horas, se añadieron otros 1,651 gramos de etilenglicol para compensar esa pérdida. Se mantuvo la mezcla de reacción con agitación durante una hora más y luego se diluyó la mezcla con xileno y se agitó durante media hora a 133°C. Se filtró la suspensión, se lavó mediante acetona y se secó a 120°C durante la noche. Se obtuvo un sólido blanco de 14,84 gramos y el rendimiento era del 82%.

EJEMPLO 2

6,6'-Dióxido de 6,6'-(1,2-etanodiol)bis-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosforina

A un matraz de reacción de 3 bocas de 250 ml dotado de una trampa de Dean-Stark, dos embudos de adición, termopar y entrada y salida de nitrógeno se le cargaron 80,64 g (0,373 moles) de DOPO. Se calentó el matraz y se llevó la temperatura a 170°C. Se inició la adición de p-xileno desde un embudo de adición. Después de observarse un reflujo suave de xileno en una trampa de Dean-Stark, se añadió gradualmente una mezcla de 16,682 g (0,269 moles) de etilenglicol con 1,019 g de ácido metilsulfónico desde el 2º embudo de adición. Se mantuvo la mezcla de reacción con agitación en un intervalo de temperatura de 170-180°C durante 18 horas, luego se disminuyó la temperatura de reacción hasta 100°C. Se lavó la suspensión obtenida mediante una mezcla de 140 g de agua y 11,06 g de hidróxido de sodio al 50%, luego se filtró, se lavó mediante agua y se secó en un horno. Se obtuvo un sólido blanco de 42,125 g correspondiente a un rendimiento del 50%. La razón isomérica mediante ³¹P-RMN sin corregir de isómero de alto punto de fusión/isómero de bajo punto de fusión = 0,87. La razón corregida era de 0,80.

Este ejemplo demuestra que manteniendo baja la temperatura de reacción de modo que la retirada de agua no era la oportuna, se obtuvo un producto con un contenido muy alto de isómero de alto punto de fusión.

EJEMPLO 3

6,6'-Dióxido de 6,6'-(1,2-etanodiol)bis-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosforina

A un matraz de reacción de 4 bocas de 500 ml equipado con una trampa de Dean-Stark, un agitador mecánico, dos embudos de adición, termopar y entrada y salida de nitrógeno se le cargaron 87,30 g (0,404 moles) de DOPO, 27,4 g de p-xileno y 178 g de difenilpropano. Se llevó la mezcla a una temperatura de 200°C y se añadió más p-xileno para garantizar un reflujo suave en la trampa de Dean-Stark. Luego se inició la adición de una mezcla de 43,037 g (0,693 moles) de etilenglicol y 0,884 g de yoduro de sodio y se completó en 5,5 horas. Se recirculó una mezcla de destilado acuoso de vuelta al embudo de adición y se completó la adición en 6 horas. Se observó una suspensión con buena capacidad de agitación. Se tomó una muestra y ³¹P-RMN indicó que la suspensión se componía del 93% de DiDOPO y el 7% de otras especies que contienen fósforo. Se mezcló la suspensión con 19 g de isopropanol y se agitó durante media hora a una temperatura de 86°C, luego se filtró, se lavó mediante 2x40 g de isopropanol, y se secó en un horno a una temperatura de 130°C durante la noche. Se obtuvo un sólido blanco de 81,2 g con una pureza > 99%. El rendimiento aislado era del 88%. La razón isomérica sin corregir de isómero de alto punto de fusión/isómero de bajo punto de fusión = 0,69. La razón corregida era de 0,53.

Este ejemplo demuestra que alimentando una mezcla de etilenglicol y agua durante la reacción, se obtuvo un producto enriquecido en el/los isómero(s) de alto punto de fusión.

EJEMPLO 46,6'-Dióxido de 6,6'-(1,2-etanodiol)bis-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosforina

A un matraz de reacción de 3 bocas de 250 ml con una trampa de Dean-Stark, un agitador magnético, dos embudos de adición, termopar y entrada y salida de nitrógeno se le cargaron 46,778 g (0,216 moles) de DOPO, 16,50 g de p-xileno y 106,70 g de difenilmetano. Se llevó la mezcla a una temperatura de 200°C y se añadió más p-xileno para garantizar un reflujo suave en la trampa de Dean-Stark. Luego se inició la adición de una mezcla de 25,407 g (0,393 moles) de etilenglicol y 0,639 g de yoduro de sodio y se completó en 6 horas. Se recirculó una mezcla de destilado acuoso de vuelta al embudo de adición y se completó la adición en 2 horas. Se observó una suspensión con una capacidad de agitación muy buena. Se tomó una muestra y ³¹P-RMN indicó que la suspensión se componía del 93% de DiDOPO y el 7% de otras especies que contienen fósforo.

EJEMPLO 56,6'-Dióxido de 6,6'-(1,2-etanodiol)bis-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosforina

Siguiendo el ejemplo 4, pero se usó bifenilo como disolvente. La suspensión de la mezcla final se componía del 91% de DiDOPO y el 9% de otras especies que contienen fósforo.

EJEMPLO 66,6'-Dióxido de 6,6'-(1,2-propanodiol)bis-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosforina

A un matraz de reacción de 3 bocas de 100 ml equipado con una trampa de Dean-Stark, un agitador magnético, dos embudos de adición, termopar y entrada y salida de nitrógeno se le cargaron 33,004 g (0,153 moles) de DOPO y 5,361 g de p-xileno. Se llevó la mezcla a una temperatura de 200°C luego se inició la adición de una mezcla de 7,405 g (0,0973 moles) de 1,3-propanodiol y 0,631 g de yoduro de sodio y se completó en 1,6 horas. Se recirculó una mezcla de destilado acuoso de vuelta al embudo de adición y se completó la adición en 1 hora. Se repitió este procedimiento dos veces y se tomó una muestra. ³¹P-RMN indicó que la disolución se componía del 55% de DiDOPO, el 30% de la monoespecie y el 15% de otras especies que contienen fósforo.

EJEMPLO 7Procedimiento a alta presión. 6,6'-Dióxido de 6,6'-(1,2-etanodiol)bis-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosforina

A un autoclave de 100 ml equipado con un agitador mecánico, termopar, cabezal de destilación y recipiente de recogida se le cargaron 10,80 g de DOPO, 3,1 g de etilenglicol, 50 g de p-xileno (disolvente/agente adicional) y 0,188 g de yoduro de sodio. Se barrió en primer lugar la mezcla de reacción mediante un flujo de nitrógeno durante 15 minutos y luego se llevó gradualmente a un intervalo de temperatura de 190-200°C a 275,8-282,7 kPag / 40-41 psig. Empezó a salir líquido a 194°C. Después de que no saliera más líquido, se elevó lentamente la temperatura de reacción hasta 200°C y se agitó fácilmente la mezcla durante 2 horas. Después de enfriamiento y desgasificación, el análisis de RMN mostró que la suspensión en bruto contenía el 62% de DiDOPO, el 22% de DOPO y siendo el resto especies que contienen fósforo. Se añadieron otros 0,78 g de etilenglicol y 28 g de p-xileno al reactor y se calentó hasta 190-200°C. Después de 5 horas, se enfrió la mezcla de reacción y se diluyó con 22 g de p-xileno y 10 g de isopropanol. El análisis de RMN indicó el 90% de DiDOPO.

EJEMPLO 86,6'-Dióxido de 6,6'-(1,2-etanodiol)bis-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosforina con una razón isomérica relativamente baja

A un matraz de reacción de 4 bocas de 500 ml equipado con una trampa de Dean-Stark, un agitador mecánico, dos embudos de adición, termopar y entrada y salida de nitrógeno se le cargaron 88,36 g (0,409 moles) de DOPO, 43,60 g de p-xileno y 177 g de difenilmetano. Se llevó la mezcla a una temperatura de 200°C para obtener un reflujo suave en la trampa de Dean-Stark. Luego se inició la adición de una mezcla de 61,84 g (0,996 moles) de etilenglicol y 0,925 g de yoduro de sodio y se completó en 14,5 horas. Se tomó una muestra y ³¹P-RMN indicó que la suspensión se componía del 82% de DiDOPO, el 9% de ácido fosfónico y otras especies que contienen fósforo. La razón sin corregir de isómero(s) de alto punto de fusión/isómeros totales = 0,41. La razón corregida es de 0,12. Este ejemplo demuestra que alimentando etilenglicol libre de agua, se obtuvo un producto enriquecido en los isómeros de bajo punto de fusión. En la tabla 1, se muestra a continuación un resumen de algunos de los ejemplos.

TABLA 1. RESUMEN DE EJEMPLOS

Ejemplo	1	2	3	4	5	7	8
Modo de carga	DOPO/EG/ catalizador Cargado una vez	EG/cat. añadido de manera continua	EG/cat. añadido de manera continua y recirculado	EG/cat. añadido de manera continua y recirculado	EG/cat. añadido de manera continua y recirculado	DOPO/EG/ catalizador Cargado una vez, sistema cerrado	EG/cat. añadido de manera continua sin recirculación
Catalizador	Nal	Ácido sulfónico	Nal	Nal	Nal	Nal	Nal
Temp. (°C)	190-210	170-175	190-200	190-200	190-200	190-200	190-200
Agente adicional	p-xileno	p-xileno	p-xileno	p-xileno	p-xileno	xileno	xileno
Disolvente	No	No	Difenil-propano	Difenil-metano	Bifenilo	xileno	Difenil-metano
Rendimiento en bruto			93%	91%	92%	90%	82%
Rendimiento aislado	82%	50%	88%	83%			
Capacidad de agitación	Difícil	Cierta dificultad	Fácil	Muy fácil	Muy fácil	Buena	Fácil
Razón mediante ³¹ P-RMN	0,51	0,87	0,69	0,62	0,58	0,57	0,41
Razón mediante ³¹ P-RMN corregida	0,26	0,80	0,53	0,43	0,37	0,36	0,12
Razón mediante DSC		0,82	0,61				

Razón corregida = (área de pico a campo bajo - 0,5* área de pico a campo alto)/(área de pico a campo bajo + área de pico a campo alto)

EJEMPLO 9

6,6'-Dióxido de 6,6'-(1,2-etanodiol)bis-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosforina

A un matraz de reacción de 3 bocas de 500 ml dotado de una trampa de Dean-Stark, un embudo de adición, termopar y entrada y salida de nitrógeno se le cargaron 89,0 g (0,412 moles) de DOPO, 40,9 g de p-xileno, 182,8 g de difenilmetano. Se calentó la mezcla y se llevó la temperatura a 200°C. Después de observarse un reflujo suave de xileno en la trampa de Dean-Stark, se añadió gradualmente una mezcla de 61,895 g de etilenglicol con 0,918 g de yoduro de sodio desde el embudo de adición. Se mantuvo la mezcla de reacción con agitación en un intervalo de temperatura de 190-200°C. Después de aproximadamente 16 horas, se agotó la mezcla de EG/NaI y se alimentaron de manera continua 48 ml de EG/H₂O recuperados del destilado en un intervalo de temperatura de 200-25°C y se completó en 4 horas. Entonces, se calentó la mezcla luego de vuelta a 190°C para retirar etilenglicol y agua en ~1 hora. Después de enfriar, se sometió la mezcla de reacción a filtración y lavados con isopropanol, y luego se secó a 130°C. Se tomaron muestras durante la reacción y se midieron las razones mediante ³¹P-RMN. Puesto que la reacción generó subproductos, se normalizaron las razones isoméricas. En la tabla 2, se muestran los resultados.

TABLA 2. CONTENIDO DE ISÓMERO DE ALTO PUNTO DE FUSIÓN (P.F.) FRENTE AL TIEMPO DE REACCIÓN EN EL EJEMPLO 9

Tiempo (h)	EG/NaI restantes (ml)	EG/H ₂ O añadidos (ml)	Ácido fosfónico (% molar)	Conversión de DOPO (%)	Isómero de alto P.F. (% sin corregir)	Isómero de alto P.F. (% corregido)
13,5	6		9	93	44	17
14,6	2		11	98	49	24
16,1	0	0	11	100	52	28
17,1		5	11		52	28
18,1		12	11		61	41
20,6		25	11		60	40
21,6		48	11		88	82

Este ejemplo demuestra que pueden obtenerse isómero(s) de alto punto de fusión mediante la conversión de isómero de bajo punto de fusión mediante etilenglicol y agua en presencia de catalizadores de ácido.

EJEMPLO 10 (no según la invención)

6,6'-Dióxido de 6,6'-(1,2-etanodiol)bis-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosforina

Se mezcló una composición de 6,6'-dióxido de 6,6'-(1,2-etanodiol)bis-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosforina (7,866 g) que contenía el 88% de isómero de bajo punto de fusión con ácido fosfórico acuoso al 85% (0,189 g) y difenilpropano (42 g). Se calentó gradualmente la mezcla hasta 200°C y se mantuvo a esta temperatura durante 2,5 horas. Se tomaron muestras durante el tratamiento y se midieron mediante ³¹P-RMN. En la tabla 3 a continuación, se muestran los resultados:

TABLA 3. CONTENIDO DE ISÓMERO FRENTE AL TIEMPO DE REACCIÓN PARA EL EJEMPLO 10

Tiempo (h)	% de isómeros de bajo P.F.	% de isómero de alto P.F.
0	88	12
1	81	19
2,5	48	52

Este ejemplo demuestra que el tratamiento de 6,6'-dióxido de 6,6'-(1,2-etanodiol)bis-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosforina enriquecido en isómeros de bajo punto de fusión mediante el catalizador de ácido acuoso a alta temperatura aumentó el contenido de isómero de alto punto de fusión.

EJEMPLO 11 (no según la invención)

6,6'-Dióxido de 6,6'-(1,2-propanodiol)bis-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosforina

Se mezcló una composición de 6,6'-dióxido de 6,6'-(1,2-etanodiol)bis-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosforina (57,9 g, razón isomérica = 0,43, isómero de bajo punto de fusión = 0,57) con 134,5 g de difenilmetano, y 3,1 g de ácido fosfórico al 85% en un matraz equipado con embudo de adición, trampa de Dean-Stark, agitador mecánico y termopar. Se calentó la mezcla hasta 150°C. Se añadió lentamente agua (13 g) a la mezcla de reacción y se destiló de manera

continua. Después de recogerse 12 ml de agua, se fijó la reacción a reflujo total y se agitó la mezcla de reacción durante 2,5 horas a esta temperatura. Luego se disminuyó la temperatura de reacción hasta 126°C y se añadió isopropanol (70,4 g). Posteriormente se enfrió la mezcla, se filtró, se lavó mediante 82 g de isopropanol y se secó a 130°C en un horno durante la noche. Se tomó una muestra y el resultado de ^{31}P -RMN mostró una razón isomérica de 0,90 (isómero de bajo punto de fusión = 0,10).

Este ejemplo demuestra que el tratamiento de 6,6'-dióxido de 6,6'-(1,2-etanodiol)bis-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosforina enriquecido en isómeros de bajo punto de fusión mediante agua en presencia de un catalizador de ácido aumentó el contenido de isómero de alto punto de fusión.

EJEMPLO 12

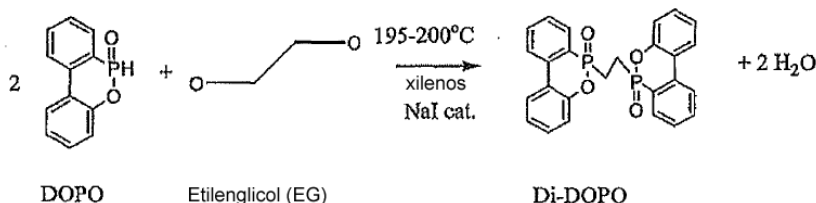
6,6'-Dióxido de 6,6'-(1,2-propanodiol)bis-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosforina

A un matraz de reacción de 1 l equipado con agitador mecánico, termómetro, manómetro y trampa de Dean-Stark se le cargaron 100,00 g de DOPO, 0,10 g de yoduro de sodio, 0,28 g de etilenglicol y 400 g de xilenos mixtos. Se calentó la mezcla de reacción hasta 200°C a aproximadamente 275,8 kPag/ 40 psig. Se alimentó gradualmente una disolución de 0,90 g de yoduro de sodio en 50,00 g de etilenglicol a la mezcla en el transcurso de 14 horas. Posteriormente, se mantuvo la mezcla agitando a 198-200°C durante 6 horas. Luego se tomó una muestra de la suspensión. ^{31}P -RMN mostró que DOPO se consumía esencialmente con una razón isomérica de producto = 0,43 y la presencia de ácido fosfónico (aproximadamente el 3% molar de DOPO). Para aumentar la razón isomérica, se alimentó lentamente agua (120 g) a la mezcla de reacción a 173°C en el transcurso de 5 horas. Al final del tratamiento con agua, se tomó una muestra y ^{31}P -RMN mostró una razón isomérica de producto = 0,94.

Este ejemplo demuestra que pueden obtenerse isómero(s) de alto punto de fusión mediante la conversión de isómero de bajo punto de fusión mediante agua.

EJEMPLO 13

Uso de 6,6'-dióxido de 6,6'-(1,2-butanodiol)bis-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxafosforina como retardante de la llama en material laminado epoxídico



Se cargó DOPO de alta pureza en un reactor y luego se bombeó una cantidad dada de xilenos mixtos al reactor. Se preparó una disolución al 2,62% en peso de NaI/EG y se cargó en el reactor. Luego se agitó el contenido y se calentó hasta 198°C en 5-6 horas mientras que se mantenía la presión a 2758-2827 KPa (40-41 psig). Una vez que el contenido alcanzó la temperatura de reacción, se inició una alimentación conjunta que contenía el 2,62% en peso de NaI/EG y xilenos mixtos. La alimentación conjunta duró un mínimo de aproximadamente 14 horas.

La velocidad de alimentación de xileno era del orden de 1 lb/min. Después de una alimentación durante 11,5 horas y una espera de 2 horas, el reactor estaba lleno. Se enfrió hasta 190°C, y se recogió una muestra de la suspensión del reactor. Los resultados de RMN indicaron que la conversión de DOPO era de aproximadamente el 72% en ese punto. Se calentó de nuevo el reactor hasta 197-199°C, y se llevó a cabo la alimentación conjunta durante otras 5 horas, seguida por una espera de 2,5 horas. La conversión de DOPO fue luego de aproximadamente el 93% al final de la segunda alimentación conjunta. Se extinguió la mezcla de reacción con IPA y se enfrió hasta ~100°C.

Una vez enfriado, se filtró el contenido del reactor y luego se lavó la torta húmeda tres veces con nuevo IPA y se secó a vacío a 130°C.

Se añadieron aproximadamente 100 g de la muestra preparada anteriormente a un matraz Erlenmeyer de 2 l, junto con 2,0 kg de cloroformo y 0,4 kg de 2-propanol. Se agitó la mezcla durante aproximadamente 15 minutos a 65°C. Se retiró la mezcla del calor y se permitió que se enfriase lentamente sin agitación hasta temperatura ambiente. Luego se colocó el matraz Erlenmeyer en un baño de hielo durante aproximadamente 1 hora. Se filtró a vacío el sólido blanco a través de un embudo filtrante con placa porosa, se enjuagó con aproximadamente 100 ml de 2-propanol y se secó a 170°C durante 5 h. Se combinaron tres lotes del polvo secado resultante y se sometieron a molienda con chorros hasta un menor tamaño de partícula que tenía un d_{50} de aproximadamente 2 a 4 μm para proporcionar 130 g de una muestra de retardante de la llama de 6,6'-dióxido de 6,6'-(1,2-butanodiol)bis-6H-

dibenzo[c,e][1,2]oxafosforina. La razón isomérica de la muestra era de aproximadamente 0,98.

En general, se preparan todas las disoluciones madre de resina avanzada, agente de curado y promotor y se almacenan por separado para facilitar la experimentación. Se preparó una disolución al 50% en peso de resina de novolaca epoxídica de o-cresol-fenol, NPCN® -703 (Nan Ya Plastics Corporation), que contenía el 50% en peso de 2-butanona (MEK). Se obtuvo el agente de curado de novolaca Durite SD-1702 de Hexion Corporation. Se preparó una disolución de resina de novolaca disolviendo el 50% en peso de SD-1702 en el 50% en peso de disolvente de MEK.

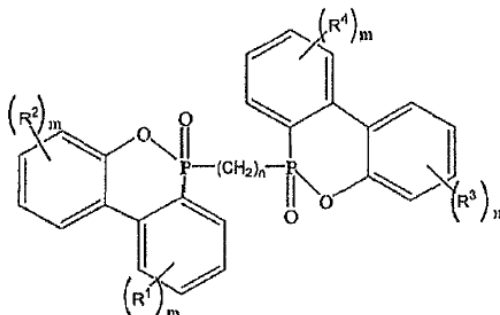
Se preparó una mezcla de resina retardante de la llama que contenía el 3,0% en peso de P combinando 128,8 g de una disolución al 50% en peso de NPCN 703, 62,7 g de una disolución al 50% en peso de SD-1702, 14,0 g del retardante de la llama, 14,0 g de poli(fosfato de melanina) Melapur 200 (M-200) de BASF Corporation y 0,070 g de promotor de 2-fenilimidazol. Se añadieron 11 g adicionales de MEK a la mezcla. La razón de novolaca con respecto a promotor era de aproximadamente 448. El retardante de la llama era insoluble en la disolución de resina hasta entrar en contacto con la placa de gel caliente, donde se disolvió por completo a alta temperatura. Se añadieron aproximadamente 0,5-1 ml de la mezcla de resina a la placa de curado caliente (empresa Thermoelectric) a aproximadamente 170-172°C. Se dividió por la mitad un depresor lingual longitudinalmente, y se usó la mitad del depresor para mover la resina sobre la placa caliente hasta que se observó rigidez y luego elevando la resina con la parte plana del depresor hasta que cesó la formación de hilos. El tiempo de gelificación fue de 3 minutos, 16 segundos, determinado mediante el punto en el que ya no pudieron extraerse "hilos" de resina de la mezcla de resina y la resina epoxídica se volvió "no pegajosa". Se mezcló la mezcla de resina meticulosamente usando un mezclador de alta cizalladura con agitación a 6.000 rpm durante aproximadamente 15 minutos. Se cortó en tamaño un material textil de vidrio tejido cuadrado de 28 cm (11 pulgadas) por 28 cm (11 pulgadas) (vidrio 7628 con acabado 643 de BGF Industries) a partir de un rollo grande y se grapó con soportes de madera (30,48 (12 pulgadas) de largo, 2,54 cm (1 pulgada) de ancho y 0,158 cm (1/16 de pulgada) de grosor) en los extremos superior e inferior del material textil. Los soportes de madera contenían orificios en las esquinas para insertar clips para papeles en un extremo para que cuelgue el material textil en un horno de fase B. Se pintó la fase A, o barniz de resina en la parte delantera y trasera del material textil. Se desplegaron los clips para papeles y se insertaron en ambos orificios de un soporte de madera. Se colgó el material textil saturado con resina de soportes de aluminio en una campana extractora de laboratorio y se permitió que se secase por goteo durante aproximadamente un minuto antes de colgarse en un horno Blue M de aire forzado (Lab Safety Supply Inc., una unidad de General Signal) precalentado (hasta 170°C) durante 1 minuto, 20 segundos. Se retiraron los bordes de la preimpregnación con fase B reduciendo las dimensiones de la hoja a 25,4 cm / 10 pulgadas por 25,4 cm / 10 pulgadas. Se cortó la hoja en cuatro hojas de 12,7 cm (5 pulgadas) por 12,7 cm (5 pulgadas) y se pesaron antes de apilar las cuatro capas de preimpregnación entre dos capas de película desprendible Pacothane (Insulectro Corp.) y dos placas de acero (0,318 cm (1/8 pulgadas) de grosor, 30,48 cm (12 pulgadas) por 30,48 cm (12 pulgadas) de dimensiones cuadradas). Se formó el material laminado en la prensa en caliente a 344738 hPa (5000 psig) durante 1 hora. El material laminado resultante tenía 0,076 cm (0,03 pulgadas) de grosor, contenía el 45,5% en peso de resina y se sometió al 17% en peso de resina que se desbordó durante el prensado. Se cortaron cinco cupones de 1,27 cm (0,5 pulgadas) de ancho del material laminado usando una sierra diamantada, y se alisaron los bordes de los cupones con papel de lija. Se examinó la inflamabilidad de los cupones mediante la norma ASTM D380 1-06 usando una cámara de quemado Atlas UL-94, dando como resultado una clasificación V-0 con un tiempo de quemado total de 29 segundos para las dos igniciones en los cinco cupones. Ningún quemado individual fue de más de 10 segundos.

La temperatura de transición vítrea del material laminado era de aproximadamente 185°C y el TGA era de aproximadamente 322°C para una pérdida del 1%, de aproximadamente 342°C para una pérdida del 2% y de aproximadamente 363°C para una pérdida del 5%.

Los componentes a los que se hace referencia mediante la fórmula o el nombre químico en cualquier parte de la memoria descriptiva o las reivindicaciones de la misma, ya se haga referencia en singular o plural, se identifican como que existen antes de entrar en contacto con otra sustancia a la que se hace referencia mediante la fórmula o el nombre químico (por ejemplo, otro componente, un disolvente, o etc.). No importa qué cambios químicos, transformaciones y/o reacciones, si los hubiera, tienen lugar en la mezcla o disolución resultante, ya que tales cambios, transformaciones y/o reacciones son el resultado natural de poner juntos los componentes especificados en las condiciones exigidas de conformidad con esta divulgación. Por tanto, los componentes se identifican como constituyentes que han de ponerse juntos en relación con la realización de una operación deseada o en la formación de una composición deseada. Además, aunque las reivindicaciones a continuación en el presente documento pueden referirse a sustancias, componentes y/o constituyentes en el tiempo presente ("comprende", "es", etc.), la referencia es la sustancia, el componente o constituyente tal como existía en el momento justo antes de ponerse en contacto, combinarse o mezclarse por primera vez con una o más de otras sustancias, componentes y/o constituyentes según la presente divulgación. Por tanto, no es una preocupación en la práctica el hecho de que una sustancia, un componente o constituyente pueda haber perdido su identidad original a través de una reacción química o transformación durante el transcurso de operaciones de puesta en contacto, combinación o mezclado, si se lleva a cabo según esta divulgación y con el conocimiento habitual de un químico.

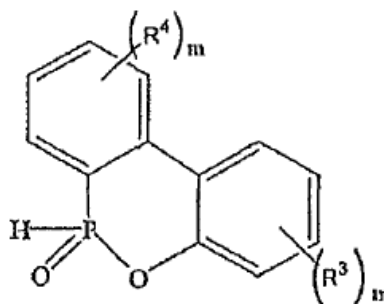
REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar el compuesto de fórmula I o una mezcla de estereoisómeros:



Fórmula I

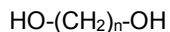
en la que cada R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son independientemente hidrógeno, alquilo C_1 - C_{15} , arilo C_6 - C_{12} , aralquilo C_7 - C_{15} o alcarilo C_7 - C_{15} ; o R^1 y R^2 o R^3 y R^4 tomados juntos pueden formar un anillo cíclico saturado o insaturado, en la que dicho anillo cíclico saturado o insaturado puede estar sustituido opcionalmente con un alquilo C_1 - C_6 ; cada m es independientemente 1, 2, 3 ó 4; y n es de 2 a 18; que comprende hacer reaccionar un compuesto de fórmula A:



Fórmula A

en la que R^3 , R^4 y m se definieron anteriormente;

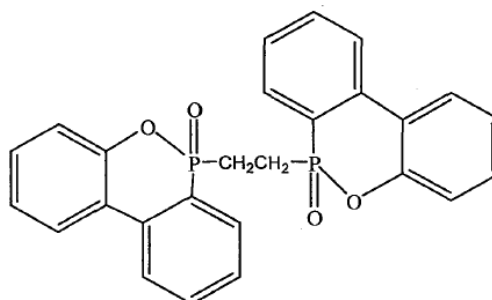
con un compuesto de diol de fórmula B en presencia de un catalizador y, opcionalmente un disolvente; y un agente adicional o vacío y/o gas inerte para retirar el agua generada en el procedimiento para impulsar la reacción hacia



Fórmula B

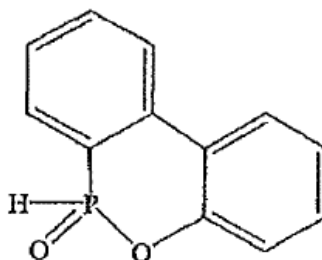
en la que n se definió anteriormente; y en la que la temperatura de la reacción oscila entre 150°C y 250°C.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que n es de 2 a 6 y R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son hidrógeno.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, para preparar el compuesto de fórmula II:



Fórmula II

que comprende hacer reaccionar un compuesto de fórmula C:



Fórmula C

con etilenglicol en presencia de un catalizador, opcionalmente un disolvente; y un agente adicional o vacío y/o gas inerte para retirar el agua generada en el procedimiento.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 3, en el que están presentes tanto el disolvente como el agente adicional.
5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 3, en el que dicho catalizador es un haluro de alquilo, haluros de metales alcalino, haluros de metales alcalinotérreos, metales de transición y sus haluros o catalizadores de ácido
6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 3, en el que un producto de la reacción es agua y en el que el agua y el compuesto de diol de fórmula B o etilenglicol se recirculan de manera continua de vuelta al reactor.
7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 3, en el que el catalizador es un catalizador de ácido.