



República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) **PI0711409-5 A2**

(22) Data de Depósito: 23/04/2007  
(43) Data da Publicação: 01/11/2011  
(RPI 2130)



**(51) Int.Cl.:**

C07F 9/12  
C08K 5/523  
C09K 21/12  
C08L 27/00  
C08L 75/04

**(54) Título:** ISOPROPIL FENIL FOSFATOS COM BAIXO TEOR DE TRIFENILFOSFATO E ALTO TEOR DE FÓSFORO COM ALTA ORTO ALQUILAÇÃO

**(30) Prioridade Unionista:** 24/04/2006 US 60/794,785, 27/03/2007 US 60/908,287, 27/03/2007 US 60/908,292

**(73) Titular(es):** Albemarle Corporation

**(72) Inventor(es):** Arthur G. Mack, Douglas W. Luther, Hoover Chew, Jeffrey Todd Aplin, Techen Tsao, William Joseph Layman Jr.

**(74) Procurador(es):** Araripe & Associados

**(86) Pedido Internacional:** PCT US2007067188 de 23/04/2007

**(87) Publicação Internacional:** WO 2007/127691 de 08/11/2007

**(57) Resumo:** SOPROPIL FENIL FOSFATOS COM BAIXO TEOR DE TRIFENILFOSFATO E ALTO TEOR DE FÓSFORO COM ALTA ORTO ALQUILAÇÃO. A presente invenção se refere a aril fosfatos com baixo teor de trifenil fosfato e alto teor de fósforo, com alta orto alquilação que são adequados ao uso como composições retardadoras de chama e um processo para suas preparações e seus usos como retardadores de chama.



PI0711409-5

1/47

**“ISOPROPIL FENIL FOSFATOS COM BAIXO TEOR DE TRIFENILFOSFATO E ALTO TEOR DE FÓSFORO COM ALTA ORTO ALQUILAÇÃO”**

**Campo da Invenção**

5 A presente invenção se refere a composições retardadoras de chama e um processo para suas preparações. Mais particularmente, a presente invenção se refere a aril fosfatos com baixo teor de trifenil fosfato e alto teor de fósforo, com alta orto alquilação que são adequados ao uso como composições retardadoras de chama e um processo para suas preparações.

10 **Fundamentos da Arte**

Aril fosfatos alquilados são conhecidos na arte por serem úteis como retardadoras de chama. Estes compostos podem ser formados por inúmeros métodos comumente usados na arte. Por exemplo, é conhecido preparar misturas de fosfatos de triaril sintéticos por alquilação de fenol com alquenos tais como propileno ou isobutileno para se obter uma mistura de fenol e fenóis substituídos. De acordo com a patente US No. 15 4093680 esta mistura alquilada é então reagido com oxicloreto de fósforo ( $\text{POCl}_3$ ) para formar uma mistura de éster triaril fosfato. O produto misto é uma mistura estatística com base na composição dos alquilados de partida e sempre inclui uma fração de trifenil fosfatos (TFF), usualmente de 5 a 50 por cento. As propriedades físicas do produto são 20 determinadas pelo grau de alquilação do fenol. Uma mistura de fenol altamente alquilado resultará num produto de éster de fosfato mais viscoso do que um menos substituído.

Trifenil fosfato é um subproduto da reação de formação de fenil fosfato alquilado e é indesejado no produto final devido a questões ambientais. Por exemplo, TFF foi classificado como um poluente marinho em algumas jurisdições. Assim, tem-se dado 25 muita atenção no estado da arte para remover TFF a partir de fosfatos de fenil alquilados. Por exemplo, a patente US No. 5206404 revela que a purificação por filme de secagem pode ser usada para produzir fosfatos de trifenil alquilados misturados com concentrações de TFF de menos de 2% em peso. A patente '404 também revela que um método indesejável de redução da concentração de TFF de fosfatos de fenil alquilados é uma 30 destilação fracionada.

A patente US No. 6232485 revela um processo de produção de um éster de fosfato de triaril líquido que possui baixas concentrações de fosfato de trifenil e baixa viscosidade compreendendo (a) uma etapa de alquilação em que um fenol é reagido com uma olefina que possui de 2 a 12 átomos de carbono na presença de um ácido forte catalisador para dar um produto de reação que compreende uma mistura de fenóis meta e para alquilados; (b) uma etapa de transalquilação em que a mistura de fenóis alquilados da etapa de alquilação é aquecida na presença de um ácido forte catalisador para aumentar o teor de isômero meta da mistura a pelo menos 20% enquanto que mantém um nível de fenol abaixo de 22%; e (c) uma etapa de fosforilação. No processo da patente '485, a mistura de fenóis alquilados a partir da etapa de transalquilação é reagida com um agente de fosforilação, e o ácido forte catalisador usado nas etapas (a) e (b) é um ácido de Bronsted que possui uma força ácida menor que zero.

Contudo, nenhum dos processos da arte anterior são sem desvantagens. Por exemplo, a patente "404 ensina que repetidas passagens através do evaporador em filme de secagem podem ser necessárias para reduzir as concentrações de TFF a níveis desejáveis. A destilação fracionada também tem sido ensinada como um método para reduzir as concentrações de TFF no produto de éster triaril fosfato final, que também tem desvantagens. Como é apontado na patente '404, a destilação fracionada do produto de éster de triaril fosfato final produz um produto que apresenta cor e níveis de acidez indesejáveis. Do mesmo modo, na patente '485, e outras tais como as patentes US Nos. 4069279, 4139487 e 6232485 revela um processo que produz produtos que compreendem misturas de fosfatos de fenil alquilados com grupos alquil distribuídos em mais de um grupo fenil. Estas distribuições de produto tem propriedades indesejáveis tais como alta viscosidade, características de viscosidade inconsistentes, e altas concentrações de trifenil fosfato.

Assim, existe uma necessidade na arte por fosfatos de fenil alquilado com baixo teor de trifenil fosfato e alto teor de fósforo com alta orto alquilação, e um processo para suas formações.

#### Resumo da Invenção

Numa realização, a presente invenção se refere a um fosfato de triaril

alquilado que compreende menos de cerca de 1% em peso de fosfato de trifenil, com base no peso total do éster de triaril fosfato alquilado, e um teor de fósforo orgânico na faixa de cerca de 5 a cerca de 10% em peso, com base no peso total do éster de triaril fosfato alquilado.

5                    Numa outra realização, a presente invenção se refere a um fosfato de triaril alquilado que compreende um ou mais dos seguintes fosfatos de fenil alquilados: a) monoalquilfenil difenil fosfatos; b) di-(alquilfenil) fenil fosfatos; c) dialquilfenil difenil fosfatos; d) trialquilfenil fosfatos; e) alquilfenil dialquilfenil fenil fosfatos; e f) menos de cerca de 1% em peso de trifenil fosfato, com base no peso total do éster fosfato de triaril  
10 alquilado, em que as porções alquil dos fosfatos de fenil alquilados são selecionados entre os grupos metil, etil, propil, isopropil, butil, isobutil, terc-butil, amil, isoamil, terc-amil e ciclohexil e o teor total de fósforo do éster de triaril fosfato alquilado na faixa de cerca de 5 a cerca de 10% em peso, com base no peso total de éster de triaril fosfato alquilado.

                  A presente invenção também se refere a um processo para produzir ésteres  
15 de triaril fosfatos alquilados que compreendem:

                  a) reagir um fenol alquilado que compreende menos de cerca de 1 mol% de fenol e até cerca de 75 mol% de dialquil fenol, ambos baseados nos moles totais de fenólicos alquilados reativos no fenol alquilado, com  $\text{POCl}_3$  na presença de um primeiro catalisador sob as primeiras condições de reação incluindo temperaturas na faixa de cerca  
20 de 80 °C a cerca de 210 °C produzindo deste modo um primeiro produto de reação que compreende mais do que cerca de 75 moles% de fosfatos de fenil-dicloro monoalquilados, com base nos moles totais do primeiro produto de reação; e

                  b) reagir o primeiro produto de reação com um álcool selecionado e alquilado que compreende menos dentre alcoóis aril, alcoóis alquil e misturas destes na  
25 presença de um segundo catalisador sob as segundas condições de reação incluindo temperaturas na faixa de cerca de 90 °C a cerca de 260 °C produzindo deste modo um éster de triaril fosfato alquilado.

                  A presente invenção também se refere a um processo para produzir ésteres de triaril fosfatos alquilados que compreendem:

30                    a) reagir um fenol alquilado que compreende menos de cerca de 1 % de

fenol e até cerca de 75 % de dialquil fenol, ambos baseados no peso total de fenol alquilado, com um excesso molar de  $\text{POCl}_3$  na presença de um primeiro catalisador sob as primeiras condições de reação incluindo temperaturas na faixa de cerca de 80 °C a cerca de 210 °C produzindo deste modo um primeiro produto de reação que compreende mais do que cerca de 50 moles%, com base nos moles totais do primeiro produto de reação;

5 b) remover pelo menos uma porção do excesso de  $\text{POCl}_3$  do primeiro produto de reação para produzir um produto intermediário, em que o dito produto de reação intermediário contém menos de 15 moles% de fósforo, com base nos moles totais do produto de reação intermediário, na forma do  $\text{POCl}_3$  restantes; e

c) reagir o primeiro produto de reação com um álcool selecionado entre alcoóis aril, alcoóis alquil, alcoóis aril alquilados, e misturas destes na presença de um segundo catalisador sob as segundas condições de reação incluindo temperaturas na faixa de cerca de 90 °C a cerca de 260 °C produzindo deste modo um éster de triaril fosfato alquilado.

#### Descrição Detalhada da Invenção

Como aqui usado, “IPs” se refere a fenóis isopropilados; “OIP” se refere a orto-isopropilfenol; “M IP” se refere a meta-isopropilfenol; “PIP” se refere a para-isopropilfenol; “TFF” se refere a trifenil fosfato; “2,6-DIP” se refere a 2,6-diisopropilfenol; “2,4- DIP” se refere a 2,4-diisopropilfenol; “2,4,6- TIP” se refere a 2,4,6-triisopropilfenol; “2-IPP” se refere a 2-isopropilfenil difenil fosfato; “3-IPP” se refere a 3-isopropilfenil difenil fosfato; “4-IPP” se refere a 4-isopropilfenil difenil fosfato; “2,4-DDP” se refere a 2,4-diisopropilfenil difenil fosfato; “IPPs” se refere a trifenil fosfatos isopropilados; “TTPP” se refere a trifenil fosfato triisopropilados.

#### 25 Ésteres de triaril fosfatos alquilados

Numa realização, a presente invenção se refere a ésteres de triaril fosfatos alquilados. Os ésteres de triaril fosfatos alquilados da presente invenção são caracterizados como contendo menos de cerca de 1% em peso de TPP, com base no peso total de éster de triaril fosfato alquilado, em algumas realizações menos de cerca de 0,75% em peso de TPP, na mesma base, e em outras realizações, menos de cerca de

0,5% em peso de TPP, na mesma base.

Apesar das baixas concentrações de TPP, os ésteres de triaril fosfatos alquilados da presente invenção ainda contêm uma alta quantidade de fósforo. Tipicamente os ésteres de triaril fosfatos alquilados da presente invenção contém cerca de 5 a cerca de 10% em peso de fósforo orgânico, com base no peso total do éster de triaril fosfato alquilado. Preferencialmente o teor de fósforo orgânico contém na faixa de cerca de 7 a cerca de 9% em peso, na mesma base, e nas realizações mais preferidas, o teor de fósforo orgânico na faixa de cerca de 7,5 a cerca de 8,5% em peso, mais preferivelmente na faixa de cerca de 8,0 a cerca de 8,4%, na mesma base.

Na mesma realização, os ésteres de triaril fosfatos alquilados da presente invenção são ainda caracterizado como contendo mais do que cerca de 20% em peso de monoalquilfenil difenil fosfatos, com base no peso total de éster de triaril fosfato alquilado. Preferivelmente, os ésteres de triaril fosfatos alquilados contém mais do que cerca de 75% em peso, na mesma base, monoalquilfenil difenil fosfatos, mais preferivelmente mais do que cerca de 90% em peso, na mesma base.

Os ésteres de triaril fosfatos alquilados da presente invenção podem ainda ser caracterizados como contendo menos de cerca de 80% em peso de di-(alquilfenil) fenil fosfatos, baseado no peso total do éster de triaril fosfato alquilado. Preferivelmente os ésteres de triaril fosfatos alquilados da presente invenção contém menos de cerca de 25% em peso, mais preferivelmente menos de cerca de 10% em peso, di-(alquilfenil) fenil fosfatos, na mesma base.

Os ésteres de triaril fosfatos alquilados da presente invenção também podem ser ainda caracterizados como contendo menos de cerca de 50% em peso, com base no peso total do éster de triaril fosfato alquilado, dialquilfenil difenil fosfatos. Contudo, nas realizações preferidas, os ésteres de triaril fosfatos alquilados da presente invenção contém menos de cerca de 25% em peso, mais preferivelmente menos de cerca de 10% em peso, dialquilfenil difenil fosfatos, na mesma base. Numa realização mais preferida, os ésteres de triaril fosfatos alquilados da presente invenção contém menos de cerca de 1% em peso, com base no peso total do éster de triaril fosfato alquilado, dialquilfenil difenil fosfatos. Os presentes inventores tem inesperadamente revelado que,

em algumas realizações, a remoção de fenóis alquilados não reagidos durante a produção dos ésteres de triaril fosfatos alquilados da presente invenção é mais eficiente para ésteres de triaril fosfatos alquilados que possuem estas concentrações de dialquilfenil difenil fosfatos.

5 A quantidade de trialquilfenil fosfatos presentes nos ésteres de triaril fosfatos alquilados da presente invenção é geralmente menor do que 20% em peso, com base no peso total do éster de triaril fosfato alquilado. Contudo, nas realizações, os fosfatos de fenil alquilados da presente invenção podem conter menos de cerca de 2% em peso, na mesma base, de trialquilfenil fosfatos. Em algumas realizações mais preferidas, o  
10 nível de trialquilfenil fosfatos é menos do que 0,5% em peso, na mesma base. Os fosfatos de fenil alquilado de acordo com a presente invenção também compreendem menos de cerca de 20% em peso, com base no peso total do éster de triaril fosfato alquilado, alquilfenil dialquilfenil fenil fosfatos. Nas realizações mais preferidas, os ésteres de triaril fosfatos alquilados da presente invenção contém menos de 0,05% em peso, com base no  
15 peso total do éster de triaril fosfato alquilado, do alquilfenil dialquilfenil fenil fosfatos.

Exemplos de ésteres de triaril fosfatos alquilados da presente invenção são aquelas a) aquelas que compreendem: na faixa de cerca de 90 a cerca de 92% em peso de IPP, na faixa de cerca de 0,5 a cerca de 0,75% em peso de TPP, na faixa de cerca de 1 a cerca de 3% em peso de DTPP, na faixa de cerca de 0,05 a cerca de 0,15% em peso de  
20 TTPP, e na faixa de cerca de 0,5 a cerca de 0,75% em peso de 2,4-DDP; b) na faixa de cerca de 94 a cerca de 96% em peso de IPP, na faixa de cerca de 3,5 a cerca de 5,5% em peso de DTPP, e na faixa de cerca de 0,1 a cerca de 0,3% em peso de TTPP; e c) na faixa de cerca de 71 a cerca de 73% em peso de IPP, na faixa de cerca de 0,05 a cerca de 0,15% em peso de TPP, na faixa de cerca de 26 a cerca de 28% em peso de DTPP, e na  
25 faixa de cerca de 0,5 a cerca de 0,7% em peso de TTPP.

Monoalquilfenil difenil fosfatos, di-(alquilfenil) fenil fosfatos, dialquilfenil difenil fosfatos, trialquilfenil fosfatos e alquilfenil dialquilfenil fenil fosfatos presentes nos ésteres de triaril fosfatos alquilados da presente invenção são aqueles em que as porções alquil são selecionadas dos grupos metil, etil, propil, isopropil, butil, isobutil, terc-butil, amil, isoamil, terc-amil e porções de ciclohexil alquil. Preferivelmente, as porções alquil  
30

de pelo menos um de, preferivelmente pelo menos dois de, mais preferivelmente todos de, monoalquilfenil difenil fosfatos, di-(alquilfenil) fenil fosfatos, dialquilfenil difenil fosfatos, trialquilfenil fosfatos e alquilfenil dialquilfenil fenil fosfatos presentes nos ésteres de triaril fosfatos alquilados são porções isopropil. Assim, por exemplo, numa realização preferida, os ésteres de triaril fosfatos alquilados da presente invenção são ésteres de isopropilfenil difenil fosfatos. Dos ésteres de isopropilfenil difenil fosfatos totais, 0,1 a 99,9% em peso é 2-isopropilfenil fosfato (2-IPP), 0,1 a 99,9% em peso é 3-isopropilfenil fosfato (3-IPP), 0,1 a 99,9% em peso é 4-isopropilfenil fosfato (4-IPP), todos com base no peso total do éster de triaril fosfato alquilado. Nas realizações mais preferidas 66 a 100% em peso do isopropilfenil fenil fosfato presente nos ésteres de triaril fosfatos alquilados de acordo com a presente invenção é 2-isopropilfenil fosfato (2-IPP), 0,1 a 4% em peso é 3-isopropilfenil fosfato (3-IPP), 0,1 a 4% em peso é 4-isopropilfenil fosfato (4-IPP). Deve-se notar que embora faixas específicas de isopropilfenil fenil fosfato tenham sido discutidas acima, está dentro do escopo da presente invenção produzir um éster de triaril fosfato alquilado que apresenta qualquer proporção relativa de 2-IPP, 3-IPP e 4-IPP. Contudo, numa realização mais preferida, os ésteres de triaril fosfatos alquilados de acordo com a presente invenção são ésteres de isopropilfenil difenil fosfatos em que na faixa de cerca de 63 a cerca de 68% do éster isopropilfenil difenil fosfato é 2-IPP, na faixa de cerca de 0,5 a cerca de 2,5% é 3-IPP e na faixa de cerca de 30,5 a cerca de 36,5% é 4-IPP. Numa realização de exemplo da presente invenção, os ésteres de isopropilfenil difenil fosfatos em que na faixa de cerca de 66 do éster isopropilfenil difenil fosfato é 2-IPP, cerca de 1% é 3-IPP e cerca de 33% é 4-IPP. Os ésteres de triaril fosfatos alquilados da presente invenção podem adequadamente ser formados por um processo que compreende reagir um fenol alquilado com  $\text{POCl}_3$  na presença de um primeiro catalisador, formando assim um primeiro produto de reação. O primeiro produto de reação é então reagido com um álcool selecionado entre alcoóis aril, alcoóis alquil, alcoóis aril alquilados, e misturas destes na presença de um segundo catalisador sob as segundas condições de reação incluindo temperaturas na faixa de cerca de 90 °C a cerca de 260 °C produzindo deste modo um éster de triaril fosfato alquilado de acordo com a presente invenção. Deve-se notar que a reação que produz o primeiro produto de reação é algumas vezes referida



aqui como a primeira reação, e a reação do primeiro produto de reação com álcool é algumas vezes referida aqui como a segunda reação.

#### Primeira Reação – Fenol Alquilado

Fenóis alquilados adequados para uso na primeira reação incluem aqueles em que o grupo alquil é selecionado entre as porções metil, etil, n-propil, isopropil, isobutil, terc-butil, amil, isoamil, terc-amil alquil e porções de ciclohexil, preferivelmente porções isopropil.

Preferivelmente, o fenol alquilado que é reagido com  $\text{POCl}_3$  na presença do primeiro catalisador contém menos de 1 mol% de fenol e menos de 25 moles% de dialquil fenol, ambos com base nos moles totais de fenóis alquilados reativos (como abaixo descrito) no fenol alquilado. Numa realização mais preferida, o fenol alquilado contém menos de 0,5 mol% de fenol e menos de 15 moles% de dialquil fenol, ambos com base nos moles totais de fenóis alquilados reativos no fenol alquilado. Numa realização mais preferida, o fenol alquilado contém menos de 0,5 mol% e menos de 5 mol% de 2,4-diisopropilfenol, ambos com base nos moles totais de fenólicos alquilados reativos no fenol alquilado. Nas realizações preferidas, o dialquil fenol do fenol alquilado é 2,4-diisopropilfenol.

Numa realização ainda mais preferida, o fluxo de fenol alquilado compreende essencialmente os constituintes OIP, MIP e PIP. Nesta realização, é preferido que o fluxo de fenol alquilado compreenda na faixa de cerca de 64% a cerca de 68% de OIP, na faixa de cerca de 0,5 a cerca de 2,5% em peso de MIP, e na faixa de cerca de 31 a cerca de 35% em peso de PIP, todos com base no peso total do fenol alquilado.

“Moles totais de fenóis alquilados reativos” e “Fenol alquilado reativo” como aqui usado significa moles totais de fenóis alquilados que são parte da reação entre fenol alquilado e  $\text{POCl}_3$ . Esta unidade de medida é aqui usada devido aos fenóis alquilados não reativos também estarem presentes no fenol alquilado. Por exemplo, 2,6-DIP e 2,4,6-TIP são impurezas comuns num fluxo de IPs mas são para todas as intenções e propostas não reativos. Por exemplo, ver tabela 1 abaixo, que descreve um exemplo de um fenol alquilado adequado para uso aqui:

Tabela 1: Fluxo de Fenol Isopropilado				
Componente	PF (peso fórmula)	CG (% em peso)	Mol/100g	Moles reativos/100g
Fenol	94,11	0,35	0,0037	0,0037
OIP	136,19	59,48	0,4367	0,4367
PIP	136,19	29,76	0,2185	0,2185
2,6-DIP	178,27	4,25	0,0238	Inerte
2,4-DIP	178,27	5,83	0,0327	0,0327
2,4,6-DIP	220,35	0,32	0,0015	Inerte
PF médio			139,76	*134,83

Na tabela 1, as quantidade aqui descritas como baseadas nos moles totais de fenóis alquilados reativos seriam assim baseados nos 134,83 moles.

#### Primeira Reação – $\text{POCl}_3$

A quantidade de  $\text{POCl}_3$  aqui usada pode ser uma equivalência molar, em algumas realizações um excesso molar, e em outras realizações, menor do que uma equivalência molar. Por “uma equivalência molar de  $\text{POCl}_3$ ” é significado uma razão molar de cerca de 1 mol de  $\text{POCl}_3$  para cerca de 1 mol de fenol alquilado reativo. Preferivelmente um excesso molar está na faixa de cerca de 1,0 a cerca de 5,0 moles de  $\text{POCl}_3$  a cerca de 1 mol de fenol alquilado reativo, e mais preferivelmente na faixa de cerca de 1,15 a cerca de 2,5 moles de  $\text{POCl}_3$  a cerca de 1 mol de fenol alquilado reativo são usados na prática desta realização d a presente invenção.

Por “menor do que uma equivalência molar de  $\text{POCl}_3$ ” é significado uma razão molar menor do que 1 mol de  $\text{PCl}_3$  para 1 mol de fenol alquilado reativo. Por exemplo, numa realização, que produziria um primeiro produto de reação que apresenta DTTP e TTPP mais altos, um excesso molar de fenol alquilado pode ser usado, isto é, menor do que uma equivalência molar de  $\text{POCl}_3$ . Nesta realização, é preferido utilizar mais do que na faixa de cerca de 1 a cerca de 2, preferivelmente na faixa de 1,1 a cerca de 1,2 moles de fenol alquilado reativo por mol de  $\text{POCl}_3$ .

Fenol alquilado reativo é definido acima.

Primeiro Catalisador

Catalisadores adequados para uso como primeiro catalisador aqui podem ser selecionados entre aminas terciárias tais como triálquil aminas, dialquil aminas, e aminas terciárias heterocíclicas tais como 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano (DABCO); aminas aromáticas tais como piridina e piridinas substituídas com N,N-dimetilaminopiridina sendo preferida neste grupo; pirimidinas e seus derivados; pirazina e seus derivados, pirrolas e seus derivados, imidazóis, seus derivados e seus sais de ácidos orgânicos e minerais correspondentes com N-metilimidazol, imidiazol e seus derivados sendo preferido neste grupo; sais de amônio quaternário; sais de fosfônio quaternário; sais de fosfônio tetracis dialquilamino que possuem a fórmula geral  $(PNRR')_4^+ X^-$  especialmente brometo de tetracis dietilamino fosfônio, etc., como acima descrito, podem ser usados assim como o sal/haleto apresenta apreciável solubilidade para iniciar a reação com  $POCl_3$  tal que o cloreto de hidrogênio coproduzido, por fim converte o sal do metal catalisador no sal de cloreto do metal. Exemplos não limitativos de catalisadores de metal alcalino e metal alcalino terroso incluem  $AlCl_3$ ,  $MgCl_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $FeCl_3$ ,  $LiCl$ ,  $TiCl_4$ ,  $SbCl_5$ ,  $AgCl$  e  $BaCl_2$ . Exemplos não limitativos de sais de amônio quaternários incluem haleto de tetrabutilamônio, tetra-álquil ou sais de ácidos orgânicos ou minerais de álquil amônio misto. Exemplos não limitativos de sais de fosfônio quaternário adequados incluem qualquer sal de tetra álquil ou tetraálquil fosfônio. Preferivelmente, o primeiro catalisador é selecionado entre sais de amônio quaternário, sais de fosfônio quaternário, cloreto de tetrabutilamônio,  $MgCl_2$  e piridina. Numa realização preferida, o primeiro catalisador é cloreto de tetrabutilamônio. Ainda noutra realização preferida, o primeiro catalisador é  $MgCl_2$ . Numa realização particularmente preferida, o primeiro catalisador é piridina.

#### Primeiras Condições de Reação

O  $POCl_3$  e o fenol alquilado são reagidos sob as primeiras condições de reação que incluem temperaturas na faixa de cerca de  $75^\circ C$  a cerca de  $210^\circ C$ . Preferivelmente, as primeiras condições de reação incluem temperaturas na faixa de cerca de  $80^\circ C$  a cerca de  $150^\circ C$ , mais preferivelmente temperaturas na faixa de cerca de  $90^\circ C$  a cerca de  $140^\circ C$ . Os reagentes e o primeiro catalisador podem ser combinados, postos em contato, etc. em qualquer ordem. Contudo, é preferido que o reagente fenol

alquilado seja adicionado ao reagente  $\text{POCl}_3$ . Encontrou-se que um fosfato de fenol alquilado com viscosidade superior, isto é, menos viscoso, pode ser produzido pela combinação dos reagentes e catalisador nesta ordem. Numa realização preferida, o fenol alquilado é adicionado a um vaso de reação contendo tanto o reagente  $\text{POCl}_3$  e o primeiro catalisador.

Deve-se notar que a reação entre o fenol alquilado e  $\text{POCl}_3$  produz gás  $\text{HCl}$ , que pode causar clivagem indesejável e/ou reações de transesterificação. Assim, nas realizações preferidas, as primeiras condições de reação também incluem extração dos vapores de  $\text{HCl}$  do recipiente de reação. Esta extração de vapor pode ser conduzida por qualquer meio conhecido por ser efetivo em extrair vapores de  $\text{HCl}$  de um recipiente de reação. Contudo, nas realizações preferidas, a extração de vapores é acompanhada da condução da reação sob as primeiras condições de reação que incluem pressões sub-atmosféricas, isto é, sob vácuo. A quantidade de vácuo usada é prontamente selecionada pelo técnico versado na arte, que leva em consideração que muito vácuo levaria a uma queda na temperatura, saindo das faixas acima descritas, assim baixando a velocidade de reação. Além disso, enquanto as pressões do vácuo são preferidas, a reação pode ser conduzida em pressões atmosféricas até cerca de 5 psig (34,48 KPa) diminuiria mais ainda a velocidade de reação e levaria potencialmente a uma clivagem indesejável e/ou reações de transesterificação.

Nas realizações preferidas, as primeiras condições de reação ainda incluem a substancial ausência de oxigênio.

#### Primeira Reação – Diluente Opcional

Em algumas realizações, um diluente pode ser adicionado junto com o  $\text{POCl}_3$ , primeiro catalisador, e fenol alquilado. Diluentes adequados para uso aqui são aqueles que i) não reagem substancialmente com os reagentes, produtos e co-produtos, incluindo  $\text{HCl}$ , utilizado ou gerado durante as primeira e/ou segunda reações; e ii) não reduzem substancialmente a atividade catalítica do primeiro e/ou segundo catalisador. Nas realizações preferidas, os diluentes adequados para uso aqui podem ser ainda caracterizados como aqueles que iii) não diminuem a temperatura de reação tal que a velocidade de reação diminua significativamente a ponto de não ser comercialmente

viável, isto é, abaixo das faixas aqui reveladas. Deve-se notar que o diluente pode ser adicionado como um complexo com o primeiro catalisador. Exemplos não limitativos de diluentes adequados incluem a) solventes hidrocarbônicos, tais como heptano, éteres de petróleo, metilciclohexano e heptano em ponto de ebulição; b) hidrocarbonetos aromáticos tais como tolueno, xileno(s) e etil benzeno; c) halo hidrocarbonetos e halo hidrocarbonetos aromáticos tais como clorobenzeno, dibromometano, dibromoetano, e todos os isômeros de tricloroetileno; d) solventes éteres tais como, tetrahidrofurano ou 1,4-dioxano. Preferivelmente, se um diluente éter é usado, o diluente é 1,4-dioxano. Numa realização mais preferida, o diluente é tolueno.

#### Primeiro Produto de Reação

A reação de  $\text{POCl}_3$  e fenol alquilado produz um primeiro produto de reação que compreende mais do que cerca de 50 moles% de fenil monoalquilado dicloro fosfatos, com base nos moles totais do primeiro produto de reação excluindo  $\text{POCl}_3$  não reagido e algum diluente adicionado.

Em algumas realizações, o primeiro produto de reação pode compreender na faixa de cerca de 70 a cerca de 99,9 moles% de fenil monoalquilado dicloro fosfatos, na mesma base, e na faixa de cerca de 0,1 mol% a cerca de 30 moles% de bis-fenil(monoalquilado)-cloro fosfatos, na mesma base. Por excesso de  $\text{POCl}_3$  é significado qualquer  $\text{POCl}_3$  que não reagiu com o fenol alquilado, isto é,  $\text{POCl}_3$  não reagido.

Tipicamente, o primeiro produto de reação compreende na faixa de cerca de 5 a cerca de 80 moles% de  $\text{POCl}_3$  não reagido, com base no fósforo total no primeiro produto de reação, como determinado por algum método adequado, preferivelmente RMN quantitativo P-31. A quantidade de  $\text{POCl}_3$  não reagido no primeiro produto de reação é obviamente dependente da quantidade de  $\text{POCl}_3$  usado no primeiro estágio de reação. Por exemplo, se menor que uma equivalência molar de  $\text{POCl}_3$  é usado, então o primeiro produto de reação pode conter substancialmente nenhum excesso de  $\text{POCl}_3$ , dependendo da eficiência da reação entre o fenol alquilado e o  $\text{POCl}_3$ ; contudo, se um excesso molar de  $\text{POCl}_3$  é usado, então a quantidade de  $\text{POCl}_3$  em excesso dependerá da eficiência da reação e da quantidade de  $\text{POCl}_3$  usada. Na prática da presente invenção, se menos do que uma equivalência molar, ou até cerca de um excesso molar de 15% de  $\text{POCl}_3$ , é usado

para produzir o primeiro produto de reação, então o primeiro produto de reação pode ser, e em algumas realizações é, diretamente reagido com um álcool 1 sem a remoção de  $\text{POCl}_3$  não reagido.

#### Remoção Opcional de $\text{POCl}_3$

5 Se  $\text{POCl}_3$  em excesso é usado na produção do primeiro produto de reação, então é preferido que pelo menos uma porção do  $\text{POCl}_3$  em excesso seja removido do primeiro produto de reação, produzindo deste modo, um produto de reação intermediário. Nas realizações preferidas, a quantidade de  $\text{POCl}_3$  em excesso removida do primeiro produto de reação é aquela quantidade necessária para produzir um produto  
10 intermediário que contém menos de cerca de 15 moles%, preferivelmente menos de cerca de 10 moles%, mais preferivelmente menos de cerca de 5 moles%, mais preferivelmente menos de cerca de 1 mol% de  $\text{POCl}_3$ , todos com base no fósforo total no primeiro produto de reação. Numa realização particularmente preferida, substancialmente todo o  $\text{POCl}_3$  não reagido é removido do primeiro produto de reação, que em algumas realizações pode  
15 produzir um produto de reação intermediário que contém substancialmente nenhum fenol alquilado não reagido. Contudo, deve-se notar que se o produto de reação intermediário é reagido com fenol, a quantidade de  $\text{POCl}_3$  não reagido removido do primeiro produto de reação deve ser aquela quantidade necessária para produzir um produto intermediário que contém menos de cerca de 1,2 moles%, preferivelmente menos de cerca de 1 mol% do  
20 fósforo orgânico total.

O método pelo qual o  $\text{POCl}_3$  é removido do primeiro produto de reação para produzir o produto intermediário não é crítico para a presente invenção, e exemplos não limitativos de técnicas de remoção adequadas incluem destilação a vácuo, expansão de vapor, eliminação, eliminação a vácuo, e similares. Nas realizações preferidas,  $\text{POCl}_3$   
25 é removido por eliminação a vácuo. A eliminação a vácuo pode adequadamente ser realizada por aquecimento do primeiro produto de reação dentro da faixa de cerca de 115 °C a cerca de 170 °C, sob agitação constante e vácuo na faixa de cerca de 700 mmHg a cerca de 0,001 mmHg. Está dentro do escopo da presente invenção que uma purga de nitrogênio acompanhe a eliminação a vácuo. Também está dentro do escopo da presente  
30 invenção adicionar um solvente tipo “pente” inerte no final da eliminação a vácuo para

reduzir o  $\text{POCl}_3$  no produto de reação intermediário a menos de 1 mol%, com base no produto intermediário de reação. Se um solvente tipo pente é usado, é preferido utilizar tolueno, metilciclohexano, heptanos em ponto de ebulição ou n-heptano.

Deve-se notar que, embora não necessário, em algumas realizações, a remoção opcional de  $\text{POCl}_3$  é acompanhada pela remoção de uma porção de algum diluente adicionado durante a primeira reação. Nesta realização, condições podem ser ajustadas dentro das faixas acima e selecionadas a partir daquelas descritas acima para fornecer uma remoção mais eficiente de ambos  $\text{POCl}_3$  e diluente.

### Segunda Reação

Na prática da presente invenção, o primeiro produto de reação ou produto intermediário de reação é reagido com um álcool selecionado entre alcoóis aril incluindo fenol, alcoóis alquil, alcoóis aril alquilados, e misturas destes na presença de um segundo catalisador ou processador para remover pelo menos uma parte do  $\text{POCl}_3$  em excesso.

Numa realização alternativa, o primeiro produto ou o produto intermediário de reação podem ser reagidos sequencialmente com mais de um álcool selecionado entre alcoóis aril incluindo fenol, alcoóis alquil, alcoóis aril alquilados, e misturas destes. Nesta realização, é preferido que o primeiro produto de reação ou o produto intermediário reajam com um primeiro álcool, e quando o primeiro álcool tiver sido consumido, como determinado por um método adequado tal como RMN  $\text{P}^{31}$ , um segundo álcool, preferivelmente diferente do primeiro álcool, será adicionado.

Mais preferivelmente, nesta realização, o primeiro álcool é dividido em uma primeira e segunda porção. O primeiro produto de reação ou o produto intermediário de reação é reagido com a primeira porção do primeiro álcool até substancialmente toda a primeira porção do primeiro álcool ser consumida, como determinado por um método adequado tal como RMN  $\text{P}^{31}$ . Após substancialmente toda a primeira porção do primeiro álcool ter sido consumida, a segunda porção do primeiro álcool é adicionada, e a reação deixada continuar até substancialmente toda a segunda porção do primeiro álcool ser consumida, como determinado por um método adequado tal como RMN  $\text{P}^{31}$ , produzindo assim um primeiro produto intermediário de reação que compreende pelo menos aril diclorofosfato e cloro diarilfosfato.

O primeiro produto intermediário de reação, que é mais rico, isto é, possui uma concentração mais alta, em cloro diarilfosfatos do que o primeiro produto de reação, é então reagido com uma quantidade efetiva do segundo álcool. Por uma quantidade efetiva do segundo álcool é significado aquela quantidade do segundo álcool que é efetivo em converter substancialmente todo o aril diclorofosfato e cloro diarilfosfato em ésteres de triaril fosfatos alquilados de acordo com a presente invenção.

Nesta realização, primeiro e segundo álcool pode ser independentemente selecionado entre alcoóis aril incluindo fenol, alcoóis alquil, alcoóis aril alquilados, e misturas destes.

Exemplos não limitativos de alcoóis aril alquilados adequados são aqueles em que o grupo alquil contém de cerca de 1 a cerca de 5 átomos de carbono tal como metil. Exemplos não limitativos de alcoóis alquil adequados são aqueles em que o grupo alquil contém de cerca de 1 a cerca de 20 átomos de carbono tal como n-decanol. Preferivelmente o álcool é selecionado entre fenol, decanol, dodecanol ou misturas destes e numa realização ainda mais preferida, o álcool é fenol.

#### Segundo Catalisador

Catalisadores adequados para uso como segundo catalisador aqui podem ser selecionados entre sais de amônio quaternário, sais de fosfônio quaternário,  $MgCl_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $AlCl_3$ ,  $KCl$ ,  $FeCl_3$ ,  $LiCl$  e  $BaCl_2$ . Exemplos não limitativos de sais de amônio quaternários adequados e sais de fosfônio quaternário são aqueles incluídos na lista acima em relação ao primeiro catalisador. Preferencialmente o segundo catalisador é selecionado entre  $MgCl_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $AlCl_3$ ,  $KCl$ ,  $FeCl_3$ ,  $LiCl$  e  $BaCl_2$ . Mais preferivelmente, o segundo catalisador é  $MgCl_2$ .

#### Segundas Condições de Reação

O primeiro produto de reação ou o produto intermediário de reação e o álcool são reagidos na presença do segundo catalisador sob as segundas condições de reação que incluem temperaturas na faixa de cerca de  $75^{\circ}C$  a cerca de  $260^{\circ}C$ . Preferivelmente, as segundas condições de reação incluem temperaturas na faixa de cerca de  $100^{\circ}C$  a cerca de  $180^{\circ}C$ , mais preferivelmente de cerca de  $140^{\circ}C$  a cerca de  $150^{\circ}C$ .

O primeiro produto de reação ou o produto intermediário de reação, álcool, e o segundo



catalisador podem ser combinados, postos em contato, etc. em qualquer ordem. Por exemplo, o primeiro produto de reação ou o produto intermediário de reação, álcool, e o segundo catalisador podem ser co-alimentados em um recipiente de reação, o primeiro produto de reação ou o produto intermediário de reação podem ser adicionados a um  
5 recipiente de reação contendo o álcool e o segundo catalisador, etc. Contudo, é preferido que o álcool, preferencialmente no estado líquido ou fundido, seja adicionado ao primeiro produto de reação reagente ou produto intermediário de reação ao qual o segundo catalisador já tenha sido introduzido. Os inventores observaram inesperadamente que a combinação, contato, etc. do primeiro produto de reação ou produto intermediário  
10 de reação, segundo catalisador e álcool desta maneira fornece um fenol alquilado fosfato tendo concentrações de TPP menores do aquelas formadas quando os reagentes não são adicionados desta maneira. Nesta realização, o catalisador está preferivelmente presente com o álcool, mas pode ser co-alimentado ou alimentado após o produto intermediário.

Nas realizações preferidas, as segundas condições de reação ainda incluem  
15 a substancial ausência de oxigênio.

A reação do primeiro produto de reação ou do produto intermediário de reação e álcool produz um éster de triaril fosfato alquilado de acordo com a presente invenção, como acima descrito.

#### Processamento Opcional de Éster de Triaril fosfato Alquilado

20 Em algumas realizações, pode ser desejável ainda refinar o éster de triaril fosfato alquilado produzido a partir do presente processo, por exemplo, para remover qualquer excesso de álcool que possa estar presente no éster de triaril fosfato alquilado. Um processamento adicional também pode incluir adicionar uma quantidade adicional tal como fenóis monoisopropilados, fenóis diisopropilados, fenol e misturas destes e/ou  
25 segundo catalisador ao éster de triaril fosfato alquilado. O produto de álcool rico em éster de triaril fosfato alquilado compreende álcool em excesso pode então ser recuperado, e pelo menos uma porção, preferivelmente substancialmente todo, o álcool em excesso removido por, por exemplo, separação de fase e/ou eliminação e/ou destilação. Nas realizações preferidas, eliminação a vapor é usada.

30 O éster de triaril fosfato alquilado também pode ser lavado uma ou mais

vezes com um ácido, uma base ou água. Nesta realização, o éster de triaril fosfato alquilado pode primeiro ser lavado com um ácido e/ou base, preferencialmente uma base, e então lavado com água. Nesta realização, é preferido lavar o éster de triaril fosfato alquilado com uma base tal como NaOH, preferivelmente uma base diluída que compreende na faixa de cerca de 1 a cerca de 5% em peso, com base na base diluída, NaOH, na faixa de cerca de 1 a cerca de 4 vezes, seguido de lavagem com água até o pH da água recuperada da lavagem estar na faixa de cerca de 7 a cerca de 9.

Numa outra realização, o éster de triaril fosfato alquilado também pode ser processado em um evaporador de filme de secagem, uma coluna de destilação, ou outro dispositivo de separação similar, em conjunto com os processos adicionais de refinamento acima ou como um refinamento autônomo.

#### Uso de Ésteres de Triaril Fosfatos Alquilados como Retardadores de Chama

Os ésteres de triaril fosfatos alquilados da presente invenção são adequados para uso como um retardador de chama em muitas aplicações. Particularmente, os ésteres de triaril fosfatos alquilados da presente invenção são especialmente bem adequados para uso em espumas de poliuretano, resinas poliméricas, e resinas de poliéster.

Numa realização, a presente invenção se refere a uma formulação de resina de cloreto de polivinil retardadora de chama que compreende pelo menos uma, em algumas realizações apenas uma, resina de cloreto de polivinil e uma quantidade de retardador de chama de pelo menos um, em algumas realizações apenas um, éster de triaril fosfato alquilado, como aqui descrito. Por uma quantidade retardadora de chama de éster de triaril fosfato alquilado é significado na faixa de cerca de 2 a cerca de 150 partes por cento de resina ("p cr") de pelo menos um éster de triaril fosfato alquilado, com base no peso total da formulação de resina de cloreto de polivinil retardadora de chama. Nas realizações preferidas, uma quantidade retardadora de chama de éster de triaril fosfato alquilado é para ser considerada na faixa de cerca de 5 a cerca de 70 pcr, mais preferivelmente na faixa de cerca de 12 a cerca de 45 pcr, de pelo menos um éster de triaril fosfato alquilado, na mesma base.

Resinas adequadas para uso nesta realização da presente invenção incluem

aquelas que compreendem um polímero compreendido de um ou mais monômeros polimerizados que possuem uma ligação dupla olefínica polimerizável na molécula. Existem três grupos de tais polímeros, a saber, (i) um ou mais homopolímeros ou copolímeros vinilaromáticos, preferivelmente poliestireno de alto impacto, (ii) um ou  
 5 mais homopolímeros ou copolímeros de hidrocarbonetos olefínicos acíclicos, tais como polietileno, polipropileno, e copolímeros de etileno ou propileno com pelo menos uma olefina superior e com ou sem um monômero dieno, e (iii) um ou mais copolímeros de pelo menos um monômero vinilaromático, contendo um grupo funcional, tal como acrilonitrila, um monômero acrilato, ou um monômero metacrilato com ou sem um  
 10 monômero dieno. Exemplos do grupo (ii) incluem ABS, MBS, SAN e ASA. Dos três grupos de polímeros acima, os preferidos são os polímeros vinilaromáticos.

Polímeros vinilaromáticos que podem ser retardadores de chama na prática desta invenção podem ser os homopolímeros, copolímeros ou polímeros em bloco e tais polímeros podem ser formados a partir de tais monômeros vinilaromáticos  
 15 como estireno, estirenos anel substituídos em que os substituintes são um ou mais grupos alquil C<sub>1-6</sub>, alfa-metilestireno, alfa-metilestirenos anel substituídos em que os substituintes são um ou mais grupos alquil C<sub>1-6</sub>, vinilnaftaleno, e monômeros estirênicos polimerizáveis similares, isto é, compostos estirênicos capazes de serem polimerizados, por exemplo, por meio de peróxido ou catalisadores similares, em resinas termoplásticas. Homopolímeros e  
 20 copolímeros de monômeros estirênicos simples (por exemplo, estireno, p-metil-estireno, 2,4-dimetilestireno, alfa-metil-estireno, p-cloro-estireno, etc.) são preferidos do ponto de vista de custo e disponibilidade. Os polímeros vinilaromáticos que são retardadores de chama de acordo com esta invenção podem ser homopolímeros ou copolímeros que podem ser produzidos por polimerização via radical livre, polimerização cationicamente  
 25 iniciada, ou polimerização anionicamente iniciada. Adicionalmente, os polímeros vinilaromáticos que são retardadores de chama na prática desta invenção podem ser composições poliméricas de vinilaromático espumáveis, expandidas ou espumadas. Os polímeros vinilaromáticos podem ter várias configurações estruturais. Por exemplo, podem ser polímeros isotáticos, polímeros sindiotático, ou misturas de polímeros  
 30 isotáticos e sindiotático. Adicionalmente, os polímeros vinilaromáticos podem estar

na forma de misturas ou ligas com polímeros termoplásticos, tais como misturas de polifenileno éter-estirênico e misturas de polímeros policarbonato-estirênico. Os polímeros vinilaromáticos podem ser polímeros de impacto modificado ou borracha modificada. Em algumas realizações, a formulação de resina retardadora de chama pode  
5 também incluir aditivos convencionais tais como, por exemplo, auxiliares de processamento, neutralizadores, corantes, pigmentos, enchimentos, estabilizadores, antioxidantes, agentes anti-estáticos, agentes de reforço, agentes insufladores, agentes de nucleação, plastificantes e similares. A quantidade destes aditivos usados em formulações de resina de cloreto de polivinil retardadoras de chama é convencional, e qualquer técnico  
10 versado na arte pode prontamente selecionar a quantidade e o aditivo específico dependendo das características desejadas da formulação de resina de cloreto de polivinil retardadora de chama.

Os ésteres de triaril fosfatos alquilados da presente invenção são adequados para uso como um retardador de chama em espumas de poliuretano/poliisocianurato e  
15 formulações de espumas poliuretano/poliisocianurato. Assim, em algumas realizações, a presente invenção se refere a espumas poliuretano/poliisocianurato, formulações de espuma poliuretano/poliisocianurato, e processos para formação de formulações de espuma poliuretano/poliisocianurato retardadora de chama, ambas rígidas e flexíveis, todas contendo uma quantidade de retardador de chama de pelo menos um, em algumas  
20 realizações apenas um, éster de triaril fosfato alquilado, como aqui descrito. Em algumas realizações, a presente invenção se refere a espumas de poliuretano, formulações de espuma de poliuretano, e processos para formação de formulações de espuma de poliuretano retardadora de chama, tanto rígida quanto flexível, em algumas realizações, flexível todas contendo uma quantidade de retardador de chama de pelo menos um, em  
25 algumas realizações apenas um, éster de triaril fosfato alquilado, como aqui descrito. Por uma quantidade retardadora de chama de éster de triaril fosfato alquilado é significado na faixa de cerca de 5 a cerca de 75% em peso de pelo menos um éster de triaril fosfato alquilado, com base no peso total das espumas poliuretano/poliisocianurato ou formulações de espuma poliuretano/poliisocianurato. Nas realizações preferidas, uma  
30 quantidade retardadora de chama de éster de triaril fosfato alquilado deve ser considerada

na faixa de e a cerca de 70% em peso.

Os poliuretanos e poliisocianuratos, as espumas destes, e métodos de preparação de tais polímeros são muito bem conhecidos na arte e são relatados na literatura. Ver, por exemplo, "Encyclopedia of Polymer Science and Technology, vol. 11, pgs 506-563 (1969 Wiley & Sons)" e vol. 15, pp. 445-479 (1971 Wiley & Sons),  
patentes US Nos. 3974109; 4209609; 4405725; 4468481; 4468482; 5102923; 5164417; 7045564 e 7153901; e pedidos de patente US 11/569210, que são todos aqui incorporados como referência na sua integridade. Por exemplo, espumas de poliuretano flexíveis são tipicamente preparadas por reação química entre dois líquidos, isocianatos e polióis. Os polióis são poliéter ou polióis poliéster. A reação ocorre prontamente a temperatura ambiente na presença de um agente insufladores tais como água, um hidrocarboneto volátil, halocarboneto ou halohidrocarboneto, ou misturas de dois ou mais de tais materiais. Catalisadores usados na realização da reação incluem aminas catalisadoras, catalisadores a base de estanho, catalisadores a base de bismuto ou outros catalisadores organometálicos, e similares. Surfatantes tais como composto de silicone substituído são freqüentemente usados de modo a manter a homogeneidade das células no sistema de polimerização. Antioxidantes fenólicos bloqueados, por exemplo, 2,6-di-tert-butil-para-cresol e metilenobis(2,6-di-tert-butilfenol), pode ser usado para ainda auxiliar na estabilização contra a degradação oxidativa.

Em algumas realizações, a presente invenção também se refere a uma formulação de espuma poliuretano/poliisocianurato que compreende uma quantidade retardadora de chama de pelo menos um, em algumas realizações apenas um, éster de triaril fosfato alquilado, como aqui descrito; pelo menos um, em algumas realizações apenas um, isocianato ou polioli; e pelo menos um, em algumas realizações apenas um, agente insuflador, e espumas poliuretano/poliisocianurato, ambas rígidas e flexíveis, formadas destes. Agentes insufladores adequados para uso aqui incluem água, um hidrocarboneto volátil, halocarboneto ou halohidrocarboneto, ou misturas de dois ou mais de tais materiais.

Adicionalmente aqueles componentes as espumas e formulações de espumas poliuretano/poliisocianurato podem conter qualquer outro componente conhecido na arte e

usado na formação de espumas poliuretano/poliisocianurato flexíveis e rígidas, e estes outros componentes usados na formação de receitas ou formulações de polimerização de poliuretano são bem conhecidos por aqueles versados na arte. Por exemplo, as formulações de espuma poliuretano/poliisocianurato podem conter surfatantes, anti-oxidantes, diluentes tais como diluentes líquidos de baixa viscosidade de halocarboneto ou halohidrocarboneto  $C_{1-4}$  em que o teor de halogênio de 1-4 átomos de bromo e/ou cloro também podem ser incluídos nas composições desta invenção. Exemplos não limitativos de tais diluentes incluem bromoclorometano, cloreto de metileno, dicloreto de etileno, dibrometo de etileno, cloreto de isopropil, brometo de n-butil, brometo de sec-butil, cloreto de n-butil, cloreto de sec-butil, clorofórmio, percloroetileno, metil clorofórmio, e tetracloreto de carbono.

Deve-se considerar que aqueles e outros ingredientes que podem ser usados nas formulações de espuma poliuretano/poliisocianurato da presente invenção, e as proporções e maneiras em que estes são usados são relatados na literatura. Ver, por exemplo: "Herrington and Hock, *Flexible Polyurethane Foams*, The Dow Chemical Company, 1991, 9.25 9.27" ou "Roegler, M. Slabstock Foams"; em "*Polyurethane Handbook*; Oertel, G., Ed.; Hanser Munich, 1985, 176 177" ou "Woods, G. *Flexible Polyurethane Foams, Chemistry and Technology*; Applied Science Publishers, London, 1982, 257 260", que é aqui incorporada como referência na sua integridade, e pedido de patente US No. 11/569210, que já foi aqui incorporado como referência.

A descrição acima é dirigida a várias realizações da presente invenção. Aqueles versados na arte reconhecerão que outros meios, que são igualmente efetivos, poderiam ser considerados para realizar o espírito desta invenção. Deve-se também observar que realizações preferidas da presente invenção contemplam todas as faixas aqui discutidas incluindo faixas de qualquer quantidade menor a qualquer quantidade maior. Por exemplo, quando se discute as segundas condições de reação, estas faixas podem incluir temperatura na faixa de cerca de 75°C a cerca de 100°C, 90°C a cerca de 180°C, 100°C a cerca de 260°C, 150°C a cerca de 180°C, etc. Os exemplos seguintes ilustraram a presente invenção, mas não significam de modo algum estarem limitados.

#### Exemplos

Nos exemplos seguintes, a notação “ % em peso bruto” indica a quantidade de cada componentes no produto éster recuperado do reator, e é assim baseado no peso total do produto recuperado do reator. “% em peso normalizado” indica a quantidade de cada componente calculado dividindo os valores de “ % em peso bruto” pelo “Fator de Normalização”, indicando assim a quantidade de cada componente em relação ao éster de triaril fosfato alquilado.

#### Exemplo 1 (Comparativo)

Um frasco de reação foi purgado com nitrogênio. 15,3 g (0,1 mol) de oxiclreto de fósforo ( $\text{POCl}_3$ ) seguido de 13,6g (0,1 mol) de orto-isopropilfenol (“OIP”). A mistura foi aquecida a cerca de 110°C por 10 horas sob agitação. O teor do frasco foi analisado via RMN- $\text{H}^1$  e foi observado que mais de 50 mol% do OIP não reagiu. O teor do frasco foi também analisado em RMN- $\text{P}^{31}$ , e a razão molar de 2-isopropilfenil diclorofosfato para bis-(2-isopropilfenil) clorofosfato bis para tris-(2-isopropilfenil) fosfato foi encontrado ser 40,8:22,6:5,0.

#### Exemplo 2 (Comparativo)

Um frasco de reação foi purgado com nitrogênio. 15,3 g (0,1 mol) de oxiclreto de fósforo ( $\text{POCl}_3$ ) seguido de 13,6g (0,1 mol) de orto-isopropilfenol (“OIP”) foi então adicionado ao frasco por um período de 30 minutos. A mistura foi aquecida a 195°C por 5 horas sob agitação. O teor do frasco foi analisado via RMN de próton e a presença de OIP não reagido no frasco detectada por esta análise foi incompleta. O teor do frasco foi analisado via RMN- $\text{P}^{31}$ , e a razão molar de 2-isopropilfenil diclorofosfato para bis-(2-isopropilfenil) clorofosfato bis para tris-(2-isopropilfenil) fosfato foi encontrado ser 56,2:28,7:2,8.

#### Exemplo 3 (Exemplo 1 retirado do documento US 4139487 - Comparativo)

Fenol (65,2 partes) e uma mistura de meta- e para-isopropil fenóis (47,9 partes) foram misturados com oxiclreto de fósforo (51 partes; que está em um excesso de 5% de fenólicos reagentes). Cloreto de magnésio anidro em pó (0,5 partes) foi adicionado para catalisar a reação. A mistura de reação foi rapidamente aquecida a 130°C e então lentamente até 230°C por um período de cerca de 2 horas, após o qual não houve evolução apreciável de cloreto de hidrogênio. O término da reação foi verificado por

testes de titulação no produto bruto que foi então destilado sob vácuo para gerar uma fração de fenóis recuperados, uma pequena fração intermediária e uma fração de éster principal (88% do produto bruto) ebulindo entre 205°C-225°C a 1 mmHg (133,3 Pa).

A composição da fração fenólica recuperada foi mostrada pela análise ser substancialmente a mesma daquela da mistura da matéria-prima fenólica, indicando que não houve separação apreciável dos componentes devido à esterificação preferencial, que foi verificada pela hidrólise de uma porção da fração principal de éster e análise dos fenóis recuperados. O éster fosfato destilado apresentou uma cor, teor de impurezas oxidáveis e acidez satisfatórios e não foi deste modo, adicionalmente purificado. A viscosidade do éster fosfato destilado foi 30 cs a 25°C e a gravidade específica (25°C/25°C) foi 1,169. A constituição do éster fosfato destilado está indicada na tabela 2, abaixo. A % em peso é baseada no peso total do éster fosfato destilado.

Tabela 2

Componente	% em peso
Trifenilfosfato	30
Mono-(isopropilfenil)difenil fosfato	44
Bis-(isopropilfenil)fenil fosfato	22
Tris-(isopropilfenil) fosfato	4
Total	100

Os ésteres de triaril fosfatos alquilados apresentaram um número calculado de carbono de 21 e continham 33 mol-porcento do grupo isopropilfenil.

Exemplo 4 (Exemplo 2 retirado do documento US 4139487 - Comparativo)

Fenol (32,6 partes) e uma mistura de meta- e para-isopropil fenóis (95,8 partes) foram misturados com oxiclreto de fósforo (51 partes) e cloreto de magnésio anidro (0,6 partes) como catalisador. A reação e a purificação foram realizadas como no exemplo 1 (exemplo 3 aqui) e a fração principal de éster (89% em peso do produto bruto) destilado entre 207°C-230°C a 1 mmHg (133,3 Pa). Como no exemplo 1 (exemplo 3 aqui) o produto não requereu purificação adicional e apresentou uma viscosidade de 58 cs a 25°C e uma gravidade específica (25°C/25°C) foi 1,123.

A análise do éster misto indicou possuir a seguinte constituição (tabela 3)



(% em peso). A % em peso é baseada no peso total do éster fosfato destilado.

Tabela 3

Componente	% em peso
Trifenilfosfato	4
Mono-(isopropilfenil)difenil fosfato	19
Bis-(isopropilfenil)fenil fosfato	52
Tris-(isopropilfenil) fosfato	25
Total	100

Os ésteres de triaril fosfatos mistos apresentaram um número de carbono de 24 e continham 66 mol-porcento do grupo isopropilfenil.

#### 5 Exemplo 5

A menos que de outro modo indicado, os reagentes foram adicionados num reator sob agitação constante e o conteúdo do reator permaneceu sob esta agitação até a recuperação do fosfato de fenil alquilado começar. Uma carga de 150g da mistura (1,1 moles de fenóis isopropilados reativos preparados via orto-alquilação de fenol com propileno e  $\text{AlCl}_3$ ), descrito na tabela 4 abaixo combinado com 640g (4,17 moles) de  $\text{POCl}_3$  e 1,5g de brometo de tetrabutyl amônio num reator. A mistura foi aquecida sob agitação constante a cerca de 114°C e refluxada naquela temperatura até a evolução de HCl cessar, indicando assim a formação do produto intermediário. Um excesso de  $\text{POCl}_3$  foi recuperado do produto intermediário (95% da quantidade teórica) aquecendo primeiro a pressão atmosférica a cerca de 130°C e então aquecendo a cerca de 135°C a 1 mmHg (133,3 Pa). O aquecimento do conteúdo do reator foi descontínuo, o conteúdo do reator foi deixado esfriar, e o reator foi carregado com 0,3g de  $\text{MgCl}_2$  e 188g de fenol (2,0 moles, 99,6%).

Após a adição do  $\text{MgCl}_2$  e fenol, a temperatura do conteúdo do reator foi elevada até cerca de 110°C a cerca de 130°C por um período de cerca de 3 horas sob agitação. RMN- $\text{P}^{31}$  indicou a completa conversão do mono aril diclorofosfato e aproximadamente uma mistura 55/45 do diaril a triaril intermediário e o produto éster de triaril fosfato alquilado.

Um adicional de 0,9g de  $\text{MgCl}_2$  foi então adicionado ao reator e a reação

foi conduzida por um adicional de 4 horas, durante o qual moderada evolução de HCl foi observada, até a evolução de HCl cessar. Após a evolução de HCl cessar, 12,00g de fenol fresco (0,13 moles, 99,6%) foi carregado no reator e a reação foi realizada com pulverização de nitrogênio a 130°C até terminar (cerca de 2 horas). A pressão foi reduzida para 10 mmHg (1,33 KPa) e o fenol não reagido foi removido por cima a 130°C. O éster de triaril fosfato alquilado assim produzido foi analisado, e o éster de triaril fosfato alquilado demonstrou possuir as características destacadas na tabela 5, abaixo. Porcentagens em peso relativas ou normalizadas são baseadas no peso total de fenol e éster de triaril fosfato alquilado como indicado na tabela.

Tabela 4

AlCl <sub>3</sub> o-Alquilação de Mistura de IPS		
Componente	% em peso bruto	% em peso normalizada
fenol	0,53	0,55
OIP	82,50	85,05
PIP	8,03	8,28
2,6-DIP	4,87	5,02
2,4-DIP	1,03	1,06
TIP	0,04	0,04
Fator de Normalização (%)	97,00	100,00

Tabela 5

Componente	Peso Fórmula	% em peso bruto	% em peso normalizada
TPP	326,28	0,18	0,20
2-IPP + 3-IPP + 4-IPP	368,36	84,49	94,39
2,4DPP + DTPP (1)	410,44	0,82	0,92
DTPP (2,3)	410,44	3,91	4,37
TTPP	452,52	0,11	0,12
Fator de Normalização		89,51	100,00

### Exemplo 6

A menos que de outro modo indicado, os reagentes foram adicionados em uma autoclave sob agitação constante e o conteúdo da autoclave permaneceu sob esta agitação até a recuperação dos fenóis isopropilados começar.

Uma autoclave de 2,0 litros Parr foi carregado com 50g de Amberlyst® 15 seco e 1200g (12,75 moles) de fenol fundido (Mallinckrodt, 99,6% de cristais soltos). O autoclave foi vedado, purgado com N<sub>2</sub> e a cerca de 110°C. O espaço livre da autoclave foi ventilado até pressão atmosférica e então purgado com uma carga de 10 gramas de propileno. Propileno, 190g (4,5 moles), foi então alimentado na autoclave por um período de 90 minutos. A alimentação foi tal que a pressão da autoclave variou de 80-30 psig (551,59 a 206,85 KPa) durante a adição. A temperatura de reação foi mantida entre 110 a 118°C por uma hora adicional, e o conteúdo da autoclave foi então resfriado a 70°C. O conteúdo da autoclave foi então deixado sedimentar por 30 minutos antes da transferência (pressão positiva de N<sub>2</sub> através de um canal imerso) para uma garrafa de armazenagem purgada com nitrogênio.

Uma segunda carga de 1000g (10,6 moles) de fenol fundido foi feita na autoclave contendo IP' s/Amberlyst® 15 final. A reação de propilação foi repetida com 156g (3,7 moles) de propileno. A mistura de reação decantada combinada a partir das primeira e segunda adições de fenol fundido foi então fracionadamente destilada (1 atmosfera). O corte leve (tipicamente 93% fenol, 7% OIP) foi retornado para a autoclave com o fenol renovado e propilado de novo. Estes processos de decantação e destilação foram contínuos por 8 corridas.

O IPs bruto concentrado foi destilado a 1 atmosfera para produzir 3300g de material. A análise do qual é relatada na tabela 5, abaixo. O material foi separado via destilação num corte leve (2200g, 93% fenol e 7% OIP), que foi combinado com (2200g) de fenol fresco e subsequentemente usado como álcool I da segunda etapa para produzir IPP bruto nos exemplos 7, 8 e 10-13 abaixo. Após a recuperação de fenol não reagido, através de oito corridas um total de 2500g de fenol foi reagido com 1200g de propileno para render 3300g de IPs adequados para uso na produção de baixo TPP IPP. Este material é descrito na tabela 6 e foi usado como fenol alquilado da primeira etapa nos

exemplos 7-13 abaixo.

Tabela 6

Componente	Peso Molecular	IPP bruto (% em peso)
fenol	94,11	0,35
2-isopropilfenol (OIP)	136,19	59,48
4-isopropilfenol (PIP)	136,19	29,76
2,6-diisopropilfenol (2,6-DIP)	178,27	4,25
2,4-diisopropilfenol (2,4-DIP)	178,27	5,83
2,4,6-triisopropilfenol (2,4,6-TIP)	220,35	0,32

#### Exemplo 7

A menos que de outro modo indicado, os reagentes foram adicionados ao reator sob agitação constante e o conteúdo do reator permaneceu sob esta agitação até a recuperação do fosfato de fenil alquilado começar.

Uma amostra de 475g (3,34 moles de fenóis isopropilados reativos) do material descrito na tabela 5 acima combinado com 795g (5,19 moles) de  $\text{POCl}_3$  e 3,56g (0,33 moles%) de brometo de tetrabutyl amônio. A mistura foi aquecida a  $114^\circ\text{C}$  e refluxada naquela temperatura até a evolução de  $\text{HCl}$  diminuir. A temperatura foi elevada gradualmente até  $135^\circ\text{C}$  e deixada naquela temperatura até a evolução de  $\text{HCl}$  cessar. O excesso de  $\text{POCl}_3$  foi recuperado por eliminação a vácuo até um ponto final de  $135^\circ\text{C}$  e  $< 1,0 \text{ mmHg}$  (133,3 Pa).

Após a remoção do excesso de  $\text{POCl}_3$  terminar, o reator foi deixado esfriar. O reator foi então carregado com 3,26g de  $\text{MgCl}_2$  (1,0 mol%) e aquecida a  $110^\circ\text{C}$ . No reator foi alimentado 629,1g (6,69 moles) de uma mistura compreendendo fenol (96,3% em peso) e 2-isopropilfenol (3,7% em peso), reciclado a partir do corte leve final da preparação de IP descrita acima (exemplo 6) com concomitante aquecimento do conteúdo do reator de  $110^\circ\text{C}$  a  $135^\circ\text{C}$  por um período de 3 horas. Dentro de uma hora após terminar a alimentação, análise de RMN- $^{31}\text{P}$  indicou a completa conversão do mono aril

diclorofosfato em triaril fosfatos. A pressão foi reduzida até 10 mmHg (1,33 KPa) e fenol não reagido removido parcialmente por cima a 140°C.

O éster de triaril fosfato alquilado assim produzido foi analisado, e o éster de triaril fosfato alquilado demonstrou possuir as características destacadas na tabela 7, abaixo. Porcentagens em peso relativas ou normalizadas são baseadas no peso total de fenol e éster de triaril fosfato alquilado como indicado na tabela.

Tabela 7

Componentes Principais	Peso Fórmula	% em peso bruto	% em peso normalizada
TPP	326,28	0,86	0,98
2-IPP + 3-IPP + 4-IPP	368,36	77,90	88,37
2,4DPP + DTPP (1)	410,44	6,50	7,37
DTPP (2,3)	410,44	2,53	2,87
TTPP	452,52	0,36	0,41
Fator de Normalização		88,15	100,00

## Exemplo 8

A menos que de outro modo indicado, os reagentes foram adicionados ao reator sob agitação constante e o conteúdo do reator permaneceu sob esta agitação até a recuperação do éster de triaril fosfato alquilado começar.

Uma amostra de 470g do material descrito na tabela 5 acima, foi combinado com 571g (3,73 moles) de  $\text{POCl}_3$  reciclado dos exemplos anteriores e 6,15g (0,58 moles%) de brometo de tetrabutil amônio em um reator. A mistura foi aquecida a 118°C e refluxada naquela temperatura até a evolução de HCl diminuir. A temperatura foi elevada gradualmente até 135°C e deixada naquela temperatura até a evolução de HCl cessar. O excesso de  $\text{POCl}_3$  foi recuperado por eliminação a vácuo até um ponto final de 135°C e < 1,0 mmHg (133,3 Pa). O reator foi deixado esfriar, e então carregado com 5,5g de  $\text{MgCl}_2$  (1,75 moles%) e aquecida a 110°C. No reator foram alimentados 622,5g (6,61 moles) de uma mistura de fenol/2-isopropilfenol compreendendo 96,3% em peso de fenol

3,7% em peso de 2-isopropilfenol, com concomitante aquecimento gradual elevando de 110°C a 135°C por um período de 3 horas.

Dentro de uma hora após terminar a alimentação da mistura fenol/2-isopropilfenol, análise de RMN-P<sup>31</sup> indicou a completa conversão do mono aril diclorofosfato em triaril fosfatos. A pressão do reator foi reduzida até 10 mmHg (1,33 KPa) e fenol não reagido removido parcialmente por cima a 140°C. O éster de triaril fosfato alquilado foi recuperado do reator e analisado, e o éster de triaril fosfato alquilado demonstrou possuir as características destacadas na tabela 8, abaixo. Porcentagens em peso relativas ou normalizadas são baseadas no peso total de fenol e éster de triaril fosfato alquilado como indicado na tabela.

Tabela 8

Componentes Principais	Peso Fórmula	% em peso bruto	% em peso normalizada
TPP	326,28	0,58	0,66
2-IPP + 3-IPP + 4-IPP	368,36	76,49	86,72
2,4DPP + DTPP (1)	410,44	7,04	7,98
DTPP (2,3)	410,44	3,35	3,80
TTPP	452,52	0,74	0,84
Fator de Normalização		88,20	100,00

## Exemplo 9

A menos que de outro modo indicado, os reagentes foram adicionados ao reator sob agitação constante e o conteúdo do reator permaneceu sob esta agitação até a recuperação do éster de triaril fosfato alquilado começar.

Uma amostra de 246g do material descrito na tabela 5, acima, foi combinado com 800g (5,22 moles) de POCl<sub>3</sub> e 2,56g (0,46 moles%) de brometo de tetrabutil amônio. A mistura foi aquecida a 114°C e refluxada naquela temperatura até a evolução de HCl diminuir. A temperatura foi elevada gradualmente até 135°C e mantida naquela temperatura até a evolução de HCl cessar. O excesso de POCl<sub>3</sub> foi recuperado

por eliminação a vácuo até um ponto final de 135°C e < 1,0 mmHg (133,3 Pa).

O reator foi deixado esfriar, e então carregado com 2,96g de MgCl<sub>2</sub> (1,8 moles%) e aquecida a 110°C. No reator foram alimentados 622,5g (6,61 moles) de fenol (96,3%) enquanto a temperatura do conteúdo do reator foi gradualmente e simultaneamente elevada de 110°C a 135°C por um período de 3 horas. Dentro de uma hora após terminar a alimentação, análise de RMN-P<sup>31</sup> indicou a completa conversão do mono aril diclorofosfato em triaril fosfatos. A pressão foi reduzida até 10 mmHg (1,33 KPa) e fenol não reagido removido parcialmente por cima a 140°C.

O éster de triaril fosfato alquilado foi recuperado do reator e analisado, e o éster de triaril fosfato alquilado demonstrou possuir as características destacadas na tabela 9, abaixo. Porcentagens em peso relativas ou normalizadas são baseadas no peso total de fenol e éster de triaril fosfato alquilado como indicado na tabela.

Tabela 9

Componentes Principais	Peso Fórmula	% em peso bruto	% em peso normalizada
TPP	326,28	0,54	0,61
2-IPP + 3-IPP + 4-IPP	368,36	80,41	91,23
2,4DPP + DTPP (1)	410,44	5,27	5,98
DTPP (2,3)	410,44	1,80	2,04
TTPP	452,52	0,12	0,14
Fator de Normalização		88,11	100,00

## Exemplo 10

A menos que de outro modo indicado, os reagentes foram adicionados ao reator sob agitação constante e o conteúdo do reator permaneceu sob esta agitação até a recuperação do éster de triaril fosfato alquilado começar.

Uma carga de 462g do material descrito na tabela 5, acima, foi combinado com 1000g (6,52 moles) de uma mistura 1:2 de POCl<sub>3</sub> fresco e reciclado e 3,8g (1,23 moles%) de MgCl<sub>2</sub>. A mistura foi aquecida inicialmente a 85°C e naquela temperatura, a

evolução de HCl foi aparente. A temperatura foi elevada gradualmente até 135°C e mantida naquela temperatura até a evolução de HCl cessar. O excesso de POCl<sub>3</sub> foi recuperado por eliminação a vácuo até um ponto final de 135°C e 50 mmHg (6,7 KPa).

O reator foi deixado esfriar, e após esfriar a 110°C, 612g (6,5 moles) de uma mistura de fenol/2-isopropilfenol compreendendo 96,3% em peso de fenol e 3,7% em peso de 2-isopropilfenol, foram alimentados no reator enquanto a temperatura do conteúdo do reator foi gradualmente elevada de 110°C a 135°C por um período de 3 horas. Dentro de uma hora após terminar a alimentação da mistura de fenol/2-isopropilfenol, análise de RMN-P<sup>31</sup> indicou a completa conversão do mono aril diclorofosfato em triaril fosfatos. A pressão foi reduzida até 10 mmHg (1,33 KPa) e fenol não reagido removido parcialmente por cima a 140°C.

O éster de triaril fosfato alquilado foi recuperado do reator e analisado, e o éster de triaril fosfato alquilado demonstrou possuir as características destacadas na tabela 10, abaixo. Porcentagens em peso relativas ou normalizadas são baseadas no peso total de fenol e éster de triaril fosfato alquilado como indicado na tabela.

Tabela 10

Componentes Principais	Peso Fórmula	% em peso bruto	% em peso normalizada
TPP	326,28	0,73	0,80
2-IPP + 3-IPP + 4-IPP	368,36	78,69	85,82
2,4DPP + DTPP (1)	410,44	7,64	8,33
DTPP (2,3)	410,44	3,97	4,33
TTPP	452,52	0,66	0,72
Fator de Normalização		91,69	100,00

## Exemplo 11

A menos que de outro modo indicado, os reagentes foram adicionados ao reator sob agitação constante e o conteúdo do reator permaneceu sob esta agitação até a recuperação do éster de triaril fosfato alquilado começar.



Uma amostra de 231,5g (1,63 moles de fenóis isopropilados reativos) do material descrito na tabela 5, acima, foi combinado com 750g (3,01 moles) de uma mistura 1:2 de  $\text{POCl}_3$  fresco e reciclado e 2,6g (1,20 moles%) de  $\text{AlCl}_3$ . A mistura foi aquecida inicialmente a  $80^\circ\text{C}$  e naquela temperatura, a evolução de  $\text{HCl}$  foi aparente. A temperatura do conteúdo do reator foi elevada gradualmente até  $135^\circ\text{C}$  e mantida naquela temperatura até a evolução de  $\text{HCl}$  cessar.

O excesso de  $\text{POCl}_3$  foi recuperado por eliminação a vácuo até um ponto final de  $135^\circ\text{C}$  e 50 mmHg (6,7 KPa). Tolueno (2X100g) foi então carregado (sub-superfície) no reator quente, e o tolueno foi então eliminado na condições finais de  $140^\circ\text{C}$  e 50 mmHg (6,7 KPa). O conteúdo do reator foi deixado esfriar até  $110^\circ\text{C}$ , e 305g (3,25 moles) de uma mistura de fenol/2-isopropilfenol compreendendo 96,3% em peso de fenol e 3,7% em peso de 2-isopropilfenol, foram alimentados no reator enquanto a temperatura do conteúdo do reator foi gradualmente elevada de  $110^\circ\text{C}$  a  $135^\circ\text{C}$  por um período de 3 horas. A formação de espuma foi muito problemática durante toda a alimentação do fenol. Dentro de uma hora após terminar a alimentação, análise de RMN- $\text{P}^{31}$  indicou a completa conversão do mono aril diclorofosfato em triaril fosfatos. A pressão foi reduzida até 50 mmHg (6,7 KPa) e fenol não reagido removido parcialmente por cima a  $140^\circ\text{C}$ .

O éster de triaril fosfato alquilado foi recuperado do reator e analisado, e o éster de triaril fosfato alquilado demonstrou possuir as características destacadas na tabela 11, abaixo. Porcentagens em peso relativas ou normalizadas são baseadas no peso total de fenol e éster de triaril fosfato alquilado como indicado na tabela.

Tabela 11

Componentes Principais	Peso Fórmula	% em peso bruto	% em peso normalizada
TPP	326,28	0,65	0,72
2-IPP + 3-IPP + 4-IPP	368,36	75,00	82,53
2,4DPP + DTPP (1)	410,44	8,13	8,95

DTPP (2,3)	410,44	5,96	6,56
TTPP	452,52	1,14	1,25
Fator de Normalização		90,88	100,00

### Exemplo 12

A menos que de outro modo indicado, os reagentes foram adicionados ao reator sob agitação constante e o conteúdo do reator permaneceu sob esta agitação até a recuperação do éster de triaril fosfato alquilado começar.

5 Uma amostra de 197,2g (1,39 moles de fenóis isopropilados reativos) do material descrito na tabela 5, acima, foi combinado com 640g (4,17 moles) de  $\text{POCl}_3$  e 4,0g (3,64 moles%) de piridina (seca em peneira molecular) num reator. A mistura foi aquecida a  $114^\circ\text{C}$  e refluxada naquela temperatura, a evolução de  $\text{HCl}$  diminuir. A temperatura foi então elevada gradualmente até  $135^\circ\text{C}$  com destilação de  $\text{POCl}_3$  e mantida naquela temperatura até a evolução de  $\text{HCl}$  cessar. O excesso restante de  $\text{POCl}_3$  foi recuperado por eliminação a vácuo até um ponto final de  $135^\circ\text{C}$  e 50 mmHg (6,7 KPa). Durante a eliminação de  $\text{POCl}_3$ , um pouco de piridina- $\text{HCl}$  foi observado na parte superior e no  $\text{POCl}_3$  reciclado. Tolueno (2X100g) foi carregado (sub-superfície) no reator quente. Tolueno foi eliminado na condições finais de  $140^\circ\text{C}$  e 50 mmHg (6,7 KPa). O conteúdo do reator foi deixado esfriar até  $110^\circ\text{C}$ , e 278g (2,78 moles) de uma mistura de fenol/2-isopropilfenol compreendendo 96,3% em peso de fenol e 3,7% em peso de 2-isopropilfenol, foram alimentados no reator enquanto a temperatura do conteúdo do reator foi gradualmente elevada de  $110^\circ\text{C}$  a  $135^\circ\text{C}$  por um período de 3 horas. Dentro de uma hora após terminar a alimentação, análise de RMN- $\text{P}^{31}$  indicou a completa conversão do mono aril diclorofosfato em triaril fosfatos. A pressão foi reduzida até 10 mmHg (1,33 KPa) e fenol não reagido removido parcialmente por cima a  $140^\circ\text{C}$ .

O éster de triaril fosfato alquilado foi recuperado do reator e analisado, e o éster de triaril fosfato alquilado demonstrou possuir as características destacadas na tabela 12, abaixo. Porcentagens em peso relativas ou normalizadas são baseadas no peso total de fenol e éster de triaril fosfato alquilado como indicado na tabela.

Tabela 12

Componentes	Peso Fórmula	% em peso bruto	% em peso
-------------	--------------	-----------------	-----------

Principais			normalizada
TPP	326,28	0,52	0,61
2-IPP + 3-IPP + 4-IPP	368,36	76,90	89,53
2,4DPP + DTPP (1)	410,44	6,21	7,23
DTPP (2,3)	410,44	2,15	2,50
TTPP	452,52	0,11	0,13
Fator de Normalização		85,89	100,00

## Exemplo 13

A menos que de outro modo indicado, os reagentes foram adicionados ao reator sob agitação constante e o conteúdo do reator permaneceu sob esta agitação até a recuperação do éster de triaril fosfato alquilado começar.

5 Um balão de fundo redondo seco de 2000 ml completamente encamisado foi utilizado como reator neste exemplo. Este foi equipado com um agitador superior, termômetro, funil de adição encamisado com óleo e um eficiente condensador/ cabeça de retirada. O reator foi aerado através de uma coluna Drierite® em um lavador cáustico.

10 1100g (7,17 moles) de POCl<sub>3</sub> (compreendendo uma mistura 2:1 de POCl<sub>3</sub> reciclado e fresco), 530g (3,74 moles de IPPs reativos) de uma mistura fenóis isopropilados compreendendo 59,48% em peso de OIP, 29,76% em peso de PIP, 5,83% em peso de 2,4-DIP e 6,0g (2 moles% relativo ao IPP reativo carregado) de piridina foram carregados no reator. O conteúdo do reator foi aquecido a 113°C (temperatura de 124°C do óleo encamisado). A evolução de HCl iniciou a 80°C e ficou muito mais aparente a 105°C.

15 Após 90 minutos a 113°C a evolução de HCl diminuiu. A temperatura da jaqueta de aquecimento foi elevada para 135°C, dentro de um adicional de 60 minutos a temperatura da câmara tinha alcançado 127°C, a evolução de HCl terminou essencialmente, e piridina-HCl separou como um óleo suspenso na mistura de reação (a turbidez resultante parece ser um bom indicador visual do ponto final da reação).

20 A temperatura do reator encamisado foi elevada até 145°C e a válvula na cabeça de retirada foi aberta para o recipiente, e POCl<sub>3</sub> foi coletado para reciclagem. A

destilação de  $\text{POCl}_3$  foi facilitada com uma purga lenta de nitrogênio através do espaço livre do reator. Uma vez que a temperatura da câmara alcançou  $135^\circ\text{C}$  e a destilação de  $\text{POCl}_3$  diminuiu, a pressão do reator foi gradualmente reduzida (vácuo máximo 50mmHg (6,7 KPa)) até a quantidade teórica de  $\text{POCl}_3$  ser coletada (495g, [95% de Teoria] de  $\text{POCl}_3$  foram assim recuperados). Durante a destilação, se formou piridina-HCl na parte superior, mas não causou nenhum problema operacional. O último traço de  $\text{POCl}_3$  foi removido via a adição e eliminação com 300ml de tolueno (condições finais  $135^\circ\text{C}$ , 50 mmHg (6,7 KPa)). Uma alíquota foi removida para análise; a análise de RMN- $^{31}\text{P}$  indicou a relação relativa de 97,4:2,6 de  $\text{ArOCl}_2:(\text{ArO})_2\text{ClPO}$  bem como verificou a remoção completa de  $\text{POCl}_3$ .

3,5g (0,98 moles% relativo a IPPs) de  $\text{MgCl}_2$  foram então carregados no reator e deixados para misturar a  $140^\circ\text{C}$  sob um fluxo de nitrogênio por 1h. Uma segunda alíquota tenha uma proporção relativa de 97,2:2,8 de  $\text{ArOCl}_2\text{PO}:(\text{ArO})_2\text{ClPO}$ . Fenol (706g, 96,3% em peso de fenol, 3,7% em peso de 2-isopropilfenol, 7,4 moles totais de fenóis) foram então carregados no funil de adição encamisado com óleo a partir do qual foi gradualmente alimentado por um período de 75 minutos no reator. Durante esta adição, a evolução de HCl foi extremamente vigorosa. A reação pareceu ter terminado após 170 minutos de tempo total de reação. A conversão como medida pelo RMN- $^{31}\text{P}$  foi de 99,3%. Um carga adicional de 23g da mistura de fenol descrita acima foi feita. Após um adicional de 30 minutos a mistura quase branca de água (densidade = 1,09, 1370g totais de massa de reação, 1378 g teóricas) foi transferida para um caldeirão de lavagem.

Após a mistura quase branca de água ter sido carregada no caldeirão de lavagem, 350g de uma solução de  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{HNa}_2\text{PO}_4$  (pH=9 densidade = 1,15) foi carregado no caldeirão de lavagem. O conteúdo de caldeirão de lavagem foi então misturado a  $88^\circ\text{C}$  por 5 minutos e então deixada sedimentar por um período de 20 minutos. A camada aquosa leitosa do fundo ( $\text{MgCO}_3$  suspenso) foi removida (226g, pH = 7,5-8,0) a partir do caldeirão de lavagem, e o IPPP bruto resultante foi lavado por um adicional de 5 minutos com uma segunda alíquota ( $90^\circ\text{C}$ , 200g) da solução  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{HNa}_2\text{PO}_4$ . Uma segunda fase foi removida do fundo do reator para gerar 195g de uma solução aquosa ainda leitosa, menos turva que tem um pH de 10. 530g de uma

solução diluída de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 0,56% em peso,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , com base na solução, foi então carregada no reator, e o produto turvo da camada do fundo foi coletado (1357g). A fase aquosa foi removida ( $\text{pH} = 3,5$ , 610g), e a camada do produto foi colocada num reator e pulverizada com nitrogênio a  $95^\circ\text{C}$  para remover água, rendendo assim 1335g de um fosfato de fenil alquilado. O éster de triaril fosfato alquilado foi recuperado do reator e analisado, e o éster de triaril fosfato alquilado demonstrou possuir as características destacadas na tabela 13, abaixo. Porcentagens em peso relativas ou normalizadas são baseadas no peso total de fenol e éster de triaril fosfato alquilado como indicado na tabela.

Tabela 13

Componentes Principais	Peso Fórmula	% em peso bruto	% em peso normalizada
TPP	326,28	0,47	0,53
2-IPP + 3-IPP + 4-IPP	368,36	77,51	87,79
2,4DPP + DTPP (1)	410,44	7,10	8,04
DTPP (2,3)	410,44	3,05	3,45
TTPP	452,52	0,16	0,18
Fator de Normalização		88,29	100,00

## Exemplo 14

O éster de triaril fosfato alquilado recuperado dos exemplos 7-12 foram combinados e lavados com de  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{HNa}_2\text{PO}_4$  tendo as concentrações e da mesma maneira descrita no exemplo 13 acima. Aquele material foi então combinado com o produto bruto do exemplo 13. A mistura total foi então destilada sob uma atmosfera de nitrogênio de pressão reduzida ( $< 2 \text{ mmHg}$  (266,64 Pa)) foi coletada entre  $180\text{-}218^\circ\text{C}$ . O “corte do produto” (92% em peso do total da mistura total, com base na mistura) foi coletada entre  $118,5\text{-}235^\circ\text{C}$ . Os fundos não destilados representam os últimos 2% em peso, com base na mistura, da massa total da mistura. Os produtos de cabeça foram analisados por HPLC, que encontraram 13,2% em peso de fenol, 0,7% em peso de 4-isopropilfenol, 13,0% em peso de 2-isopropilfenol, 7,0% em peso de 2,6-diisopropilfenol,

0,0% em peso de TPP, 2,3% em peso de monoisopropilfenil difenil fosfatos, 0,2% em peso de fosfatos de triaril diisopropilados, 0,02% em peso de fosfato de triaril triisopropilado. O corte do produto também foi analisado quanto a pureza e propriedades físicas; os resultados estão apresentados na tabela 14, abaixo. Todas as porcentagens em peso são absolutas e são baseadas na massa total daquela que está sendo analisada.

Tabela 14

Análise	Produto Analisado
HPLC	% em peso
Trifenil fosfato	0,71
Isopropilfenil difenil fosfatos	87,21
Fosfatos triaril diisopropilados	11,44
Fosfatos triaril triisopropilados	0,64
Número ácido	0,11mg KOH/g
Cor APHA	28,00
Density (20°C)	1,1689 g/ml
Ponto de ignição (método Cleveland em vaso aberto)	222°C
Umidade	19,2 ppm
Fósforo % em peso (RMN)	8,34
[Al]	<0,11 ppm
[Mg]	<0,0018 ppm
[Na]	<0,6 ppm
Viscosidade cinética (25°C)	52,91 cSt

Assim, como ilustrado na tabela 14, nosso produto, na média, é 10% maior em fósforo do que aqueles produzidos nos exemplos comparativos acima, e é também 10% menos viscoso do que os produtos dos exemplos comparativos.

10

## Exemplo 15

Um reator de 5 litros foi equipado com um funil de adição, um vaso térmico e aparelho de destilação. O aparelho de destilação foi aerado por um lavador cáustico através de uma coluna Drierite®. O reator foi purgado com N<sub>2</sub> e carregado com

3886g (25,34 moles) de  $\text{POCl}_3$  reciclado e 6,37g (0,53 moles%) de  $\text{MgCl}_2$ . O conteúdo do reator foi aquecido a  $85^\circ\text{C}$ . Uma mistura redistilada 67:1:32 (1725g, 12,67 moles) de OIP (Aldrich) MIP (Aldrich) e PIP (Aldrich) foi alimentado no reator por um período de 3 horas. Durante a alimentação a temperatura de reação foi gradualmente elevada até  $130^\circ\text{C}$ . Após 4 horas de tempo total de reação, a destilação foi iniciada. A pressão do reator foi diminuída gradualmente conforme a velocidade decréscimo da destilação de  $\text{POCl}_3$ . A destilação foi contínua e uma condição de término de  $140^\circ\text{C}$  e 50 mmHg (6,7 KPa)). Tolueno foi então carregado (2x250ml) e eliminado a  $140^\circ\text{C}$  (50 mmHg (6,7 KPa)). RMN de fósforo da mistura de reação eliminada verificou a remoção completa de  $\text{POCl}_3$  e indicou uma proporção relativa de 100:4,2 de  $\text{ArOPOCl}_2:(\text{ArO})_2\text{POCl}$ .

O conteúdo do reator foi esfriado a  $130^\circ\text{C}$ . Fenol fundido (99,6%), 2362g (25,1 moles) foram alimentados no reator por um período de 5hs. Em direção ao final da alimentação a temperatura de reação foi elevada até  $150^\circ\text{C}$ . Análise de RMN de fósforo do conteúdo do reator confirmou o término da reação dentro de 1 hora do término da alimentação. O conteúdo do reator foi transferido sob  $\text{N}_2$  para uma garrafa de armazenagem de 5 litros, 4547g. Análise de HPLC é tabelada abaixo. Porcentagens em peso relativas ou normalizadas são baseadas no peso total de fenol e éster de triaril fosfato alquilado como indicado na tabela 15 abaixo.

Tabela 15

Componentes Principais	Peso Molecular	% em peso bruto	% em peso normalizada
Fenol	94,11	4,10	4,35
TPP	326,28	0,10	0,11
2-IPP + 3-IPP + 4-IPP	368,36	85,90	91,09
DTPP	410,44	4,20	4,45
TTPP	452,52	0,00	0,00
Fator de Normalização		94,30	

Um reator de 5 litros com chicanas, encamisado com glicol foi carregado com 500g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  aquoso 11% e 2065g do éster de triaril fosfato alquilado da tabela

13. A mistura foi rapidamente misturada a 85-92°C e então deixada para separar as fases. A camada aquosa do fundo foi removida junto com uma camada clara, pobre de densidade intermediária. O procedimento de lavagem foi repetido por 4 lavagens. De modo a remover completamente a camada pobre suspensa, compreendida principalmente de fenóxido de sódio e magnésio, 2000 ml de tolueno foi adicionado. A mistura tolueno/IPP foi então lavada com água morna (2x500ml).

O mesmo reator de 5 litros com chicanas, encamisado com glicol foi carregado com 540g de NaOH aquoso 4%, 2478g da mistura do produto bruto e 1750g de tolueno. A mistura foi rapidamente misturada a 45-50°C e então aquecida até 65°C sem agitação. A camada aquosa do fundo resultante foi removida junto com o  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  suspenso. Uma segunda lavagem foi conduzida a 65°C com 608g de NaOH 1%. A mistura de produto foi então lavada a 85°C com 532g de água morna (pH = 10 do corte aquoso resultante). A mistura IPP/tolueno foi contaminada com uma fina suspensão de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  traço. Este foi removido por lavagem a 90°C com 514g de 0,7% de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (pH = 3,5 do corte aquoso resultante). Uma lavagem final com 212g de água morna (90°C) resultou numa fase aquosa com pH=4,5.

Os IPPs brutos lavados e eliminados a partir dos dois procedimentos de trabalho separados acima foram combinados. A mistura foi aquecida a 180°C e pulverizado com nitrogênio para remover traços de tolueno, umidade e fenol. Uma amostra analítica (500g) foi removida para as análises relatadas na tabela 16 abaixo. O balanço do material foi combinado com o produto do exemplo 16 e a última retirada destilada a 1 mmHg (133,3 Pa) e 220-240°C (ver exemplo 17 para as análises do produto final). Todas as porcentagens são absolutas e são baseadas na massa total daquela que está sendo analisada (indicado na tabela).

Tabela 16

Análise	Produto Bruto Retirado
HPLC	% em peso
Fenol	0,81
Trifenil fosfato	0,15
Isopropilfenil difenil fosfatos	94,1



Fosfatos triaril diisopropilados	4,58
Fosfatos triaril triisopropilados	0,45
Número ácido	0,45mg KOH/g
Cor APHA	149,00
Density (20°C)	1,1725 g/ml
Ponto de ignição (método Cleveland em vaso aberto)	229°C
Umidade	46 ppm
Fósforo % em peso (RMN)	8,40
[Al]	< 2,0 ppm
[Mg]	< 0,90 ppm
[Na]	1,2 ppm
Viscosidade cinética (25°C)	47,81 cSt

## Exemplo 16

Um reator de 5 litros foi equipado com um funil de adição, um vaso térmico e aparelho de destilação. O aparelho de destilação foi aerado por um lavador cáustico através de uma coluna Drierite®. O reator foi purgado com N<sub>2</sub> e carregado com 3885g (22,08 moles) de POCl<sub>3</sub> reciclado e 8,90g (0,85 moles%) de MgCl<sub>2</sub>. O conteúdo do reator foi aquecido a 85°C. Uma mistura redestilada 67:32:1 (1503,3g, 11,04 moles) de OIP (Aldrich) PIP (Aldrich) e MIP (Aldrich) foi alimentada no reator por um período de 3 horas. Durante a alimentação a temperatura de reação foi gradualmente elevada até 130°C. Após 4 horas de tempo total de reação, a destilação foi iniciada. A pressão do reator foi diminuída gradualmente conforme a velocidade de decréscimo da destilação de POCl<sub>3</sub>. A destilação foi contínua e uma condição de término de 150°C e 50 mmHg (6,7 KPa)). Tolueno foi então carregado (2x250ml) e eliminado a 150°C (50 mmHg (6,7 KPa)). RMN de fósforo da mistura de reação eliminada verificou a remoção completa de POCl<sub>3</sub> e indicou uma proporção relativa de 100:4 de ArOPOCl<sub>2</sub>:(ArO)<sub>2</sub>POCl.

O conteúdo do reator foi esfriado a 130°C. Fenol fundido (99,6%), 1984,97g (20,75 moles) foram alimentados no reator por um período de 5hs. Em direção ao final da alimentação a temperatura de reação foi elevada até 150°C. Análise de RMN

de fósforo do conteúdo do reator confirmou o término da reação dentro de 1 hora do término da alimentação. O conteúdo do reator foi transferido sob N<sub>2</sub> para uma garrafa de armazenagem de 5 litros, 3847g. Análise de HPLC do conteúdo está na tabela 17, abaixo. Porcentagens em peso relativas ou normalizadas são baseadas no peso total de fenol e éster de triaril fosfato alquilado como indicado na tabela.

Tabela 17

Componentes Principais	Peso Molecular	% em peso bruto	% em peso normalizada
Fenol	94,11	2,29	2,30
TPP	326,28	0,15	0,15
2-IPP + 3-IPP + 4-IPP	368,36	92,4	92,98
DTPP	410,44	4,50	4,53
TTPP	452,52	0,04	0,04
Fator de Normalização		99,38	

Um reator de 5 litros com chicanas, encamisado com glicol foi carregado com 650g de água morna, 1750 ml de tolueno e 1915g da mistura do produto bruto da tabela 15. A mistura foi rapidamente misturada a 85-92°C e então deixada para separar as fases. A camada aquosa do fundo foi removida junto com uma camada clara, pobre de densidade intermediária. A camada orgânica foi lavada (2x1000g) com NaOH aquoso 2% a 85°C e então lavada (4x800g) com água morna até pH neutro da água de lavagem ser alcançado. O processo acima foi repetido com o balanço do material bruto (1897g). As misturas do produto bruto foram combinadas e transferidas para um terceiro reator onde o tolueno, e a umidade foram removidos a vácuo, as condições de término 180°C e 1 mmHg (133,3 Pa). Uma amostra analítica demonstrou ter as características listadas na tabela 18, abaixo. Todas as porcentagens são absolutas e são baseadas na massa total daquela que está sendo analisada. O balanço do material deixado após análise foi combinado com o produto do exemplo 15 e a última retirada destilada a 1 mmHg (133,3 Pa) e 220-240°C (ver exemplo 17 para as análises de produto final).

Tabela 18

Análise	Produto Bruto Retirado
HPLC	% em peso
Fenol	407 ppm
Trifenil fosfato	0,16
Isopropilfenil difenil fosfatos	94,6
Fosfatos triaril diisopropilados	4,6
Fosfatos triaril triisopropilados	0,01
Número ácido	0,05mg KOH/g
Cor APHA	221
Fósforo % em peso (RMN)	8,32
[Al]	< 3,6 ppm
[Mg]	1,41 ppm
[Na]	1,68 ppm

## Exemplo 17

As misturas do produto bruto retirados dos exemplos 15 e 16 foram combinados e destilados a 220 a 240°C e vácuo de 1 mmHg (133,3 Pa). O produto assim obtido tinha as características apresentadas na tabela 19, abaixo. Todas as porcentagens em peso são absolutas e são baseadas na massa total daquela que está sendo analisada na tabela.

Tabela 19

Análise	Produto Retirado
HPLC	% em peso
Fenol	200 ppm
Trifenil fosfato	0,17
Isopropilfenil difenil fosfatos	94,93
Fosfatos triaril diisopropilados	4,87
Fosfatos triaril triisopropilados	0,02
Número ácido	0,03mg KOH/g
Cor APHA	27,00

Fósforo % em peso (RMN)	8,36
[Al]	<0,1 ppm
[Mg]	<0,06 ppm
[Na]	<0,56 ppm
Viscosidade cinética (25°C)	48,74 cSt

## Exemplo 18

Um reator de 5 litros foi equipado com um funil de adição, vaso térmico e aparelho de destilação. O aparelho de destilação foi aerado por um lavador cáustico através de uma coluna Drierite®. O reator foi purgado com N<sub>2</sub> e carregado com 900,00g (5,88 moles) de POCl<sub>3</sub> reciclado, 21,0g (3,94 moles%) de piridina seca e 916,1g (6,73 moles) da mistura redistilada 67:32:1 de OIP (Aldrich), PIP (Aldrich) e MIP (Aldrich). O conteúdo misturado do reator foi aquecido a 114°C, a temperatura em que a evolução de HCl começou realmente. Durante o curso de 7 horas a temperatura de reação foi gradualmente aumentada até 130°C. Após 8 horas de tempo total de reação, uma amostra foi removida e analisada por RMN de fósforo que indicou uma razão relativa de 93,6:18,5 de ArOPOCl<sub>2</sub>:(ArO)<sub>2</sub>POCl.

O conteúdo do reator foi deixado descansar uma noite e então aquecida a 130°C com agitação. Fenol fundido (99,6%), 996,46g (10,59 moles) foram alimentados no reator por um período de 5 horas. Em direção ao final da alimentação a temperatura de reação foi elevada até 170°C. Análise de RMN de fósforo do conteúdo do reator confirmou o término da reação dentro de 3 hora após o término da alimentação. O conteúdo do reator foi transferido sob N<sub>2</sub> para uma garrafa de armazenagem de 5 litros, 2055g. Análise de HPLC indicou que este apresenta as propriedades estabelecidas na tabela 20, abaixo. Porcentagens em peso relativas ou normalizadas são baseadas no peso total de fenol e éster de triaril fosfato alquilado como indicado na tabela.

Tabela 20

Componentes Principais	Peso Molecular	% em peso bruto	% em peso normalizada
Fenol	94,11	2,08	2,09
TPP	326,28	0,13	0,13

2-IPP + 3-IPP + 4-IPP	368,36	70,33	70,83
DTPP	410,44	26,16	26,35
TTPP	452,52	0,59	0,59
Fator de Normalização		99,29	

Um reator de 5 litros com chicanas, encamisado com glicol foi carregado com 650g de água morna, 1750 ml de tolueno e 2055g da mistura do produto bruto. A mistura foi rapidamente misturada a 85-92°C e então deixada para separar as fases. A camada aquosa do fundo foi removida junto com uma camada clara, pobre de densidade intermediária. A camada orgânica foi lavada (2x1000g) com NaOH aquoso 2% a 85°C e então lavada (4x800g) com água morna até pH neutro da água de lavagem ser alcançado. As misturas do produto bruto foram então transferidas para um terceiro reator onde o tolueno, a umidade e fenóis foram removidos a vácuo, as condições de término 180°C e 1 mmHg (133,3 Pa). Uma amostra analítica foi removida e caracterizada. Os resultados foram relatados na tabela 21, abaixo. Todas as porcentagens de peso são absolutas e são baseadas na massa total daquela que está sendo analisada na tabela.

Tabela 21

Análise	Produto Bruto Retirado
HPLC	% em peso
Fenol	0,07
Trifenil fosfato	0,14
Isopropilfenil difenil fosfatos	72,2
Fosfatos triaril diisopropilados	27,0
Fosfatos triaril triisopropilados	0,61
Número ácido	0,01mg KOH/g
Cor APHA	92
Fósforo % em peso (RMN)	8,1%

O balanço do material no reator foi destilado a 1 mmHg (133,3 Pa) e 220-240°C. O produto assim obtido foi analisado e demonstrou exigir as características apresentadas na tabela 22, abaixo. Todas as porcentagens de peso são absolutas e são

baseadas na massa total daquela que está sendo analisada na tabela.

Tabela 22

Análise	Produto Bruto Retirado
HPLC	% em peso
Fenol	< 100ppm
Trifenil fosfato	0,14
Isopropilfenil difenil fosfatos	72,16
Fosfatos triaril diisopropilados	27,10
Fosfatos triaril triisopropilados	0,61
Número ácido	<0,01mg KOH/g
Cor APHA	35
Densidade (20°C)	1,1631
Fósforo % em peso (RMN)	8,22 %
Viscosidade cinética (25°C)	55,80 cSt

#### Exemplo 18

Várias formulações de teste foram preparadas pela combinação dos materiais destacados abaixo nas quantidades descritas abaixo. Cada formulação foi preparada pela mistura dos componentes num vaso “Brabender” #5 a 160-165°C e moldada por compressão a 165°C em espécies de teste de espessura apropriada. A barras de tensão do tipo IV ASTM foram cortadas das placas do molde por compressão na espessura 1/16”. Todas as formulações são baseadas num ensaio de dureza Shore A 75, formulação de PVC flexível a 60°C. O peso molecular da resina é adequado para moldagem por injeção de parede espessa ou perfil de parede fina ou extrusão de fio ou filme. Cada uma das formulações de teste continha o seguinte:

#### Quantidades dos Componentes na Formulação:

Resina Oxy 226 PVC	100
Retardador de chama	55
Óleo de soja epoxidado Drapex 6.8	6
Estabilizador de aquecimento BA/Zn Marca 4782A	2,5
Ácido esteárico	0,25

Total

163,75

Retardadores de Chama Avaliados:

TS-06-9A – “Antiblaze® 519”

TS-06-9B – “Chemtura Reofos 50®”

5

TS-06-9C – “Supresta™ Fosflex 31L”

TS-06-9D – Retardador de chama de acordo com a presente invenção

TS-06-9E – Retardador de chama de acordo com a presente invenção

TS-06-9F – Retardador de chama de acordo com a presente invenção

Tabela 23 – Resultados Mecânicos, Elétricos e de Compatibilidade no PVC

10 Flexível Shore A 75

	TS-06-					
Teste	9A	9B	9C	9D	9E	9F
Ensaio de dureza Shore A Inst/15seg. ¼” de espessura	85/76	82/74	84/78	83/76	84/77	84/77
Gravidade específica	1,30	1,29	1,29	1,29	1,28	1,28
Resistência a tração 1/16” de espessura, psi	3100	3050	3020	2980	3020	3000
Módulo 100%, psi	2010	1920	1920	1810	1850	1930
Módulo 200%, psi	2860	2810	2710	2600	2670	2710
Elongação @ Ruptura 1/16” de espessura, %	240	250	260	270	260	260
Maturação 7 dias @ 100 °C						
Retenção de tração %	103	107	108	109	106	100
Retenção de elongação %	54	46	55	67	75	60
Índice de limitação de oxigênio. %O <sub>2</sub>	32,2	32,3	32,0	31,6	31,8	32,2
Resistividade de volume @ 23°C, cm	3,6 E12	2,5 E12	2,9 E12	3,2 E12	3,5 E12	3,5 E11
Volta de extrusado, espessura	Não	Não	Não	Não	Não	Não

1/16", volta 1"						
Clareza, ¼" espessura	Bom	Bom	Bom	Bom	Bom	Bom
Índice de amarelamento, espessura ¼"	16,6	20,0	17,8	15,8	16,1	22,6
Embaçamento, espessura 1/4"	Não	Não	Não	Não	Não	Não
Exudação de alta umidade, 72 horas @ 80°C						
Pegajosidade	Leve	Leve	Leve	Muito leve	Leve	Muito leve
Embaçamento	Alto	Alto	Alto	Alto	Alto	Alto
Desenvolvimento de cor	Não	Amarelo leve	Não	Não	Não	Não



## REIVINDICAÇÕES

1. Éster de triaril fosfato alquilado, **CARACTERIZADO** por compreender menos de cerca de 1% em peso de trifenil fosfato (“TPP”), com base no peso total do éster de triaril fosfato alquilado, e que apresenta um teor de fósforo orgânico na faixa de  
5 cerca de 5 a cerca de 10% em peso, com base no peso total do éster de triaril fosfato alquilado.

2. Éster de triaril fosfato alquilado de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo dito éster de triaril fosfato alquilado compreender menos de cerca de 0,75% em peso de TPP, com base no peso total do éster de triaril fosfato  
10 alquilado.

3. Éster de triaril fosfato alquilado de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADO** pelo dito éster de triaril fosfato alquilado apresentar um fósforo orgânico na faixa de cerca de 7 a cerca de 9% em peso, com base no peso total do éster de triaril fosfato alquilado.

4. Éster de triaril fosfato alquilado de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo dito éster de triaril fosfato alquilado ainda compreender um ou mais dos seguintes fosfatos de fenil alquilado: a) monoalquilfenil difenil fosfatos; b) di-  
15 (alquilfenil) fenil fosfatos; c) dialquilfenil difenil fosfatos; d) trialquilfenil fosfatos; e) alquilfenil dialquilfenil fenil fosfatos; em que as porções alquil dos fosfatos de fenil alquilados e TPP são selecionados entre os grupos metil, etil, n-propil, isopropil, isobutil, terc-butil, isoamil, terc-amil.  
20

5. Éster de triaril fosfato alquilado de acordo com a reivindicação 4, **CARACTERIZADO** pelo dito triaril fosfato alquilado conter mais do que cerca de 20% em peso de monoalquilfenil difenil fosfatos, com base no peso total do éster de triaril  
25 fosfato alquilado; e/ou menos de cerca de 80% em peso de di-(alquilfenil) fenil fosfatos, com base no peso total de éster de triaril fosfato alquilado; e/ou menos de cerca de 50% em peso de dialquilfenil difenil fosfatos, com base no peso total de éster de triaril fosfato alquilado; e/ou menos de cerca de 20% em peso de trialquilfenil fosfatos, com base no peso total de éster de triaril fosfato alquilado; e/ou menos de cerca de 20% em peso de  
30 alquilfenil dialquilfenil fenil fosfatos, com base no peso total de éster de triaril fosfato

alquilado; e/ou menos de cerca de 0,75% em peso de TPP, com base no peso total do éster de triaril fosfato alquilado.

6. Éster de triaril fosfato alquilado de acordo com a reivindicação 4, **CARACTERIZADO** pelo dito triaril fosfato alquilado conter mais do que cerca de 75% em peso de monoalquilfenil difenil fosfatos e menos do que cerca de 25% em peso de di-(alquilfenil) fenil fosfatos, ambos com base no peso total de éster de triaril fosfato alquilado.

7. Éster de triaril fosfato alquilado de acordo com a reivindicação 6, **CARACTERIZADO** pelo dito triaril fosfato alquilado conter menos do que cerca de 25% em peso de dialquilfenil fenil fosfatos, com base no peso total de éster de triaril fosfato alquilado.

8. Éster de triaril fosfato alquilado de acordo com a reivindicação 7, **CARACTERIZADO** pelo dito triaril fosfato alquilado conter menos do que cerca de 2% em peso de trialquilfenil fenil fosfatos, com base no peso total de éster de triaril fosfato alquilado.

9. Éster de triaril fosfato alquilado de acordo com a reivindicação 8, **CARACTERIZADO** pelo dito triaril fosfato alquilado conter menos do que cerca de 0,05% em peso de alquilfenil dialquilfenil fenil, com base no peso total de éster de triaril fosfato alquilado.

10. Éster de triaril fosfato alquilado de acordo com a reivindicação 9, **CARACTERIZADO** pelo dito triaril fosfato alquilado conter menos do que cerca de 0,5% em peso de TPP, com base no peso total de éster de triaril fosfato alquilado.

11. Éster de triaril fosfato alquilado de acordo com a reivindicação 10, **CARACTERIZADO** pelo dito éster de triaril fosfato alquilado apresentar um teor de fósforo orgânico na faixa de cerca de 8 a cerca de 8,4% em peso de TPP, com base no peso total de éster de triaril fosfato alquilado.

12. Processo de produção de éster de triaril fosfato alquilado, **CARACTERIZADO** por:

a) reagir um fenol alquilado que compreende menos de cerca de 1 mol% de fenol e até cerca de 50mol% de dialquil fenol, ambos com base no peso total do fenol

alquilado, com  $\text{POCl}_3$  na presença de um primeiro catalisador sob as primeiras condições de reação incluindo temperaturas na faixa de cerca de 80 °C a cerca de 210 °C produzindo deste modo um primeiro produto de reação que compreende mais do que cerca de 75 moles% de fosfatos de fenil-dicloro monoalquilados, com base nos moles totais do primeiro produto de reação; e em que o dito primeiro produto de reação é:

i) reagido com um álcool selecionado dentre alcoóis aril, alcoóis alquil, alcoóis aril alquilados e misturas destes na presença de um segundo catalisador sob as segundas condições de reação incluindo temperaturas na faixa de cerca de 90 °C a cerca de 260 °C produzindo deste modo um éster de triaril fosfato alquilado;

ii) sequencialmente reagido com mais do que um álcool selecionado dentre alcoóis aril, alcoóis alquil, alcoóis aril alquilados e misturas destes na presença de um segundo catalisador sob as segundas condições de reação incluindo temperaturas na faixa de cerca de 70 °C a cerca de 260 °C produzindo deste modo um éster de triaril fosfato alquilado;

iii) reagido com um primeiro álcool produzindo deste modo um produto parcialmente reagido, e reagindo o produto parcialmente reagido com um segundo álcool, em que o segundo álcool não é adicionado até o primeiro álcool ter sido consumido, como determinado por um método adequado tal como RMN- $\text{P}^{31}$ , em que o dito primeiro álcool e o dito segundo álcool são independentemente selecionados entre alcoóis aril, alcoóis alquil, alcoóis arilalquilados.

13. Processo de acordo com a reivindicação 12, **CARACTERIZADO** pela quantidade de  $\text{POCl}_3$  usada ser: i) menos de uma equivalência molar, com base no fenol alquilado; ii) uma equivalência molar, com base no fenol alquilado; ou iii) um excesso molar, com base no fenol alquilado.

14. Processo de acordo com a reivindicação 13, **CARACTERIZADO** pelas porções alquil do fenol alquilado serem independentemente selecionadas de metil, etil, propil, isopropil, butil, isobutil, terc-butil, amil, isoamil, terc-amil e ciclohexil alquil, isopropil alquil e combinações destes.

15. Processo de acordo com a reivindicação 13, **CARACTERIZADO** pelas porções alquil do fenol alquilado serem isopropil alquil.

16. Processo de acordo com a reivindicação 14, **CARACTERIZADO** pelo fenol alquilado conter menos de 1mol% de fenol e menos de 25 moles% de dialquil fenol, ambos com base nos moles totais de fenóis alquilados reativos no fenol alquilado.

17. Processo de acordo com a reivindicação 15, **CARACTERIZADO** pelo fenol alquilado conter menos de 0,5mol% de fenol e menos de 15 moles% de dialquil fenol, ambos com base nos moles totais de fenóis alquilados reativos no fenol alquilado.

18. Processo de acordo com a reivindicação 16, **CARACTERIZADO** pelo dialquil fenol do fenol alquilado ser 2,4-diisopropilfenol.

19. Processo de acordo com a reivindicação 17, **CARACTERIZADO** pelo dialquil fenol do fenol alquilado ser 2,4-diisopropilfenol.

20. Processo de acordo com a reivindicação 16, **CARACTERIZADO** pelo fluxo de fenol alquilado compreender essencialmente os constituintes OIP, MIP e PIP.

21. Processo de acordo com a reivindicação 20, **CARACTERIZADO** pelo fluxo de fenol alquilado compreender na faixa de cerca de 64 a cerca de 68% em peso de OIP, na faixa de cerca de 0,5 a cerca de 2,5% em peso de MIP, e na faixa de cerca de 31 a cerca de 35% em peso de PIP, todos com base no peso total do fenol alquilado.

22. Processo de acordo com a reivindicação 13, **CARACTERIZADO** pelo excesso de  $\text{POCl}_3$  ser retirado do primeiro produto de reação antes do primeiro produto de reação ser reagido com o álcool na presença do segundo catalisador.

23. Processo de acordo com a reivindicação 14, **CARACTERIZADO** pelo dito primeiro catalisador ser selecionado entre aminas terciárias; aminas aromáticas, pirimidinas e seus derivados; pirazina e seus derivados, pirrolas e seus derivados, imidazóis, seus derivados e seus sais de ácidos orgânicos e minerais correspondentes; sais de amônio quaternário; sais de fósforo quaternário; sais de fósforotetracis dialquilamino que possuem a fórmula geral  $(\text{PNRR}')_4^+ \text{X}^-$ ; catalisadores de haleto de metal alcalino e metal alcalino terroso, óxidos, sulfatos, sulfonatos, hidróxidos, e fosfatos.

24. Processo de acordo com a reivindicação 23, **CARACTERIZADO** pelas primeiras condições de reação estarem na faixa de cerca de 75°C a cerca de 210°C e pressões de 5 psig ou menos.

25. Processo de acordo com a reivindicação 24, **CARACTERIZADO** pelo

fenol alquilado ser i) adicionado ao  $\text{POCl}_3$  ou ii) adicionado a um vaso de reação que contém  $\text{POCl}_3$  e o primeiro catalisador.

26. Processo de acordo com a reivindicação 24, **CARACTERIZADO** pelas ditas primeiras condições de reação ainda incluírem pelo menos i) retirar o gás de HCl; ii) pressões subatmosféricas; iii) substancial ausência de oxigênio; e iv) combinações de i)-iii).

27. Processo de acordo com a reivindicação 12, **CARACTERIZADO** por um diluente ser adicionado junto com o  $\text{POCl}_3$ , primeiro catalisador, e fenol alquilado.

28. Processo de acordo com a reivindicação 26, **CARACTERIZADO** pelo diluente ser adicionado junto com o  $\text{POCl}_3$ , primeiro catalisador, e fenol alquilado.

29. Processo de acordo com a reivindicação 27, **CARACTERIZADO** pelo diluente ser selecionado entre 1,4-dioxana e tolueno.

30. Processo de acordo com a reivindicação 12, **CARACTERIZADO** pelo primeiro produto de reação compreender mais do que cerca de 75 moles % de fosfatos de dicloro monoalquiladofenil, com base nos moles totais do primeiro produto de reação excluindo o  $\text{POCl}_3$  não reagido.

31. Processo de acordo com a reivindicação 29, **CARACTERIZADO** pelo primeiro produto de reação compreender na faixa de cerca de 70 a cerca de 99,9 moles % de fosfatos de diclorofenil monoalquilado, e na faixa de cerca de 0,1 moles % a menos de 30 moles %, bis-(monoalquilado)fenil-cloro fosfatos, ambos com base nos moles totais do primeiro produto de reação excluindo o  $\text{POCl}_3$  não reagido.

32. Processo de acordo com a reivindicação 31, **CARACTERIZADO** pelo dito álcool, e dito primeiro álcool e dito segundo álcool se usado, serem independentemente selecionado entre decanol, dodecanol, fenol monoisopropilado, fenol ou misturas destes.

33. Processo de acordo com a reivindicação 23, **CARACTERIZADO** pelo segundo catalisador aqui ser selecionado entre sais de amônio quaternário ; sais de fôfônio quaternário;  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{LiCl}$  e  $\text{BaCl}_2$ .

34. Processo de acordo com a reivindicação 35, **CARACTERIZADO** pelo segundo catalisador aqui ser selecionado entre  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{LiCl}$  e

BaCl<sub>2</sub>.

35. Processo de acordo com a reivindicação 33, **CHARACTERIZADO** pelas ditas segundas condições de reação incluir temperaturas na faixa de cerca de 75°C a cerca de 260°C.

5           36. Processo de acordo com a reivindicação 34, **CHARACTERIZADO** pelas ditas segundas condições de reação incluir temperaturas na faixa de cerca de 100°C a cerca de 180°C.

37. Processo de acordo com a reivindicação 36, **CHARACTERIZADO** por  
10 i) o álcool ser adicionado no primeiro produto de reação ao qual o segundo catalisador já foi introduzido; ou ii) uma mistura do segundo catalisador e álcool ser introduzida no primeiro produto de reação.

38. Processo de acordo com a reivindicação 34, **CHARACTERIZADO** pelas ditas segundas condições de reação ainda incluir a substancial ausência de oxigênio.

15           39. Processo de acordo com a reivindicação 35, **CHARACTERIZADO** pelas ditas segundas condições de reação ainda incluir a substancial ausência de oxigênio.

41. Processo de acordo com a reivindicação 39, **CHARACTERIZADO** pela eliminação a vapor ser usada para remover substancialmente todo o álcool em excesso.

20           42. Processo de acordo com a reivindicação 12, **CHARACTERIZADO** por pelo menos uma porção de qualquer álcool em excesso ser removido do éster de triaril fosfato alquilado.

43. Processo de acordo com a reivindicação 12, **CHARACTERIZADO** pelo éster de triaril fosfato alquilado ser lavado uma ou mais vezes com um ácido, uma base, ou água.

25           44. Processo de acordo com a reivindicação 12, **CHARACTERIZADO** pelo éster de triaril fosfato alquilado ser lavado primeiro com um ácido e/ou uma base, e então lavado com água.

45. Processo de acordo com a reivindicação 12, **CHARACTERIZADO** pelo éster de triaril fosfato alquilado ser ainda processado com um evaporador de filme de secagem, uma coluna de destilação, ou outro dispositivo de separação similar.

30           46. Processo de acordo com a reivindicação 39, **CHARACTERIZADO** pelo

éster de triaril fosfato alquilado ser ainda processado com um evaporador de filme de secagem, uma coluna de destilação, ou outro dispositivo de separação similar.

47. Processo de acordo com a reivindicação 12, CARACTERIZADO pelo primeiro produto de reação ser ainda processado de acordo com iii).

5 48. Processo de acordo com a reivindicação 47, CARACTERIZADO pelo segundo álcool ser diferente do primeiro álcool.

49. Processo de acordo com a reivindicação 47, CARACTERIZADO pelo dito processo ainda compreender i) dividir o dito primeiro álcool em uma primeira e segunda porção; ii) reagir o primeiro produto de reação com a primeira porção do primeiro álcool até substancialmente toda a primeira porção do primeiro álcool ser consumida, como determinado por um método adequado tal como RMN  $P^{31}$ ; adicionar a segunda porção do primeiro álcool até substancialmente toda a segunda porção do primeiro álcool ser consumida, como determinado por um método adequado tal como RMN  $P^{31}$ , produzindo assim um primeiro produto intermediário de reação que  
10 compreende pelo menos aril diclorofosfato e cloro diarilfosfato; iii) reagir o primeiro produto intermediário de reação com uma quantidade efetiva do segundo álcool.

50. Processo de acordo com a reivindicação 49, CARACTERIZADO pela dita quantidade efetiva do segundo álcool ser aquela quantidade do segundo álcool que é efetiva para converter substancialmente todo o aril diclorofosfato e cloro diarilfosfato em  
20 ésteres de triaril fosfatos alquilados de acordo com a presente invenção.

51. Éster de triaril fosfato alquilado, CARACTERIZADO por compreender:

a) na faixa de cerca de 90 a cerca de 92% em peso de IPP, na faixa de cerca de 0,5 a cerca de 0,75% em peso de TPP, na faixa de cerca de 1 a cerca de 3% em  
25 peso de DTPP, na faixa de cerca de 0,05 a cerca de 0,15% em peso de TTPP, e na faixa de cerca de 0,5 a cerca de 0,75% em peso de 2,4-DDP; ou

b) na faixa de cerca de 94 a cerca de 96% em peso de IPP, na faixa de cerca de 3,5 a cerca de 5,5% em peso de DTPP, e na faixa de cerca de 0,1 a cerca de 0,3% em peso de TTPP; ou

30 c) na faixa de cerca de 71 a cerca de 73% em peso de IPP, na faixa de

cerca de 0,05 a cerca de 0,15% em peso de TPP, na faixa de cerca de 26 a cerca de 28% em peso de DTPP, e na faixa de cerca de 0,5 a cerca de 0,7% em peso de TTPP.

52. Composição, **CARACTERIZADA** por compreender:

5 a) pelo menos uma resina de cloreto de polivinil ("PVC") e uma quantidade de retardador de chama de um éster de triaril fosfato alquilado, em que o dito éster de triaril fosfato alquilado contém menos de cerca de 1% em peso de trifenil fosfato ("TPP") e na faixa de cerca de 5 a cerca de 10% em peso de conteúdo de fósforo orgânico, ambos com base no peso total do éster de triaril fosfato alquilado, e em que a dita resina é (i) um ou mais homopolímeros ou copolímeros vinilaromáticos, (ii) um ou 10 mais homopolímeros ou copolímeros de hidrocarbonetos olefínicos acíclicos, e (iii) um ou mais copolímeros de pelo menos um monômero vinilaromático, e pelo menos um monômero não vinilaromático contendo um grupo funcional; ou

b) compreendendo pelo menos um isocianato ou poliol e uma quantidade de retardador de chama de um éster de triaril fosfato alquilado, em que o dito éster de triaril 15 fosfato alquilado contém menos do que cerca de 1% em peso de trifenil fosfato ("TPP") e na faixa de cerca de 5 a cerca de 10% em peso de conteúdo de fósforo orgânico, ambos com base no peso total do éster de triaril fosfato alquilado; ou

c) derivado de pelo menos um éster de triaril fosfato alquilado e na faixa de cerca de 5 a cerca de 10% em peso de fósforo orgânico, com base no peso total do éster 20 de triaril fosfato alquilado, pelo menos um isocianato ou poliol; pelo menos um agente insuflador; e pelo menos um catalisador; em que o éster de triaril fosfato alquilado contém menos de cerca de 1% em peso de trifenil fosfato, com base no peso total do éster de triaril fosfato alquilado.

53. Composição de acordo com a reivindicação 52, **CARACTERIZADA** 25 pela dita composição ser a), e a dita composição ser uma composição de resina de PVC flexível ou rígida.

54. Composição de acordo com a reivindicação 53, **CARACTERIZADA** pela dita resina ter um ou mais dos polímeros vinilaromáticos na forma de misturas ou ligas com outros polímeros termoplásticos.

30 55. Composição de acordo com a reivindicação 53, **CARACTERIZADA**



pela dita composição de resina ainda compreender pelo menos um aditivo selecionado entre auxiliares de processamento, neutralizadores ácidos, corantes, pigmentos, enchimentos, estabilizadores, antioxidantes, agentes anti-estáticos, agentes de reforço, agentes insufladores, agentes de nucleação, plastificantes e similares.

5                    56. Composição de acordo com a reivindicação 52, **CARACTERIZADA** pela dito éster de triaril fosfato alquilado ainda conter um ou mais dos seguintes fenil fosfatos alquilados: a) monoalquilfenil difenil fosfatos; b) di-(alquilfenil) fenil fosfatos; c) dialquilfenil difenil fosfatos; d) trialquilfenil fosfatos; e) alquilfenil dialquilfenil fenil fosfatos; em que as porções alquil dos fosfatos de fenil alquilados e TPP são selecionados  
10 entre os grupos metil, etil, n-propil, isopropil, isobutil, terc-butil, amil, isoamil, terc-amil.

                    57. Composição de acordo com a reivindicação 56, **CARACTERIZADA** pela dito triaril fosfato alquilado conter mais do que cerca de 20% em peso de monoalquilfenil difenil fosfatos, com base no peso total do éster de triaril fosfato alquilado; e/ou menos de cerca de 80% em peso de di-(alquilfenil) fenil fosfatos, com  
15 base no peso total de éster de triaril fosfato alquilado; e/ou menos de cerca de 50% em peso de dialquilfenil difenil fosfatos, com base no peso total de éster de triaril fosfato alquilado; e/ou menos de cerca de 20% em peso de trialquilfenil fosfatos, com base no peso total de éster de triaril fosfato alquilado; e/ou menos de cerca de 20% em peso de alquilfenil dialquilfenil fenil fosfatos, com base no peso total de éster de triaril fosfato  
20 alquilado; e/ou menos de cerca de 0,75% em peso de TPP, com base no peso total do éster de triaril fosfato alquilado.

                    58. Composição de acordo com a reivindicação 56, **CARACTERIZADA** pela dito triaril fosfato alquilado conter mais do que 75% em peso de monoalquilfenil difenil fosfatos com base no peso total de éster de triaril fosfato alquilado.

25                    59. Composição de acordo com a reivindicação 58, **CARACTERIZADA** pela dito triaril fosfato alquilado conter menos do que cerca de 25% em peso de di-(alquilfenil) fenil fosfatos com base no peso total do éster de triaril fosfato alquilado.

                    60. Composição de acordo com a reivindicação 59, **CARACTERIZADA** pela dito éster de triaril fosfato alquilado conter menos do que cerca de 25% em peso de  
30 dialquilfenil difenil fosfatos com base no peso total do éster de triaril fosfato alquilado.

61. Composição de acordo com a reivindicação 60, **CARACTERIZADA** pela dito éster de triaril fosfato alquilado conter menos do que cerca de 2% em peso de triarilfenil fosfatos com base no peso total do éster de triaril fosfato alquilado.

62. Composição de acordo com a reivindicação 61, **CARACTERIZADA** pela dito éster de triaril fosfato alquilado conter menos do que cerca de 0,05% em peso de alquilfenil dialquilfenil fenil com base no peso total do éster de triaril fosfato alquilado.

63. Composição de acordo com a reivindicação 62, **CARACTERIZADA** pela dito éster de triaril fosfato alquilado conter menos do que cerca de 0,5% em peso de TPP com base no peso total do éster de triaril fosfato alquilado.

64. Composição de acordo com a reivindicação 63, **CARACTERIZADA** pela dito éster de triaril fosfato alquilado apresentar um conteúdo de fósforo orgânico na faixa de cerca de 8 a cerca de 8,4% em peso, com base no peso total do éster de triaril fosfato alquilado.

65. Composição de acordo com a reivindicação 52, **CARACTERIZADA** pela dita composição ser b) ou c).

66. Composição de acordo com a reivindicação 65, **CARACTERIZADA** pela dita composição ser c) e a dita composição ser uma espuma de poliuretano flexível.

67. Composição de acordo com a reivindicação 65, **CARACTERIZADA** por b) e/ou c) ainda conter pelo menos um componente adicional selecionado entre: surfatantes, antioxidantes, diluentes e similares.

68. Composição de acordo com a reivindicação 52, **CARACTERIZADA** pelo éster de triaril fosfato alquilado de a), b) e/ou c) ser um éster de triaril fosfato alquilado que compreende:

a) na faixa de cerca de 90 a cerca de 92% em peso de IPP, na faixa de cerca de 0,5 a cerca de 0,75% em peso de TPP, na faixa de cerca de 1 a cerca de 3% em peso de DTPP, na faixa de cerca de 0,05 a cerca de 0,15% em peso de TTPP, e na faixa de cerca de 0,5 a cerca de 0,75% em peso de 2,4-DDP; ou

b) na faixa de cerca de 94 a cerca de 96% em peso de IPP, na faixa de cerca de 3,5 a cerca de 5,5% em peso de DTPP, e na faixa de cerca de 0,1 a cerca de 0,3% em peso de TTPP; ou

c) na faixa de cerca de 71 a cerca de 73% em peso de IPP, na faixa de cerca de 0,05 a cerca de 0,15% em peso de TPP, na faixa de cerca de 26 a cerca de 28% em peso de DTPP, e na faixa de cerca de 0,5 a cerca de 0,7% em peso de TTPP.

**RESUMO****"ISOPROPIL FENIL FOSFATOS COM BAIXO TEOR DE TRIFENILFOSFATO E ALTO TEOR DE FÓSFORO COM ALTA ORTO ALQUILAÇÃO"**

5. A presente invenção se refere a aril fosfatos com baixo teor de trifenil fosfato e alto teor de fósforo, com alta orto alquilação que são adequados ao uso como composições retardadoras de chama e um processo para suas preparações e seus usos como retardadores de chama.