

68 238

IR 2953A (19MAG48)

PATENTE Nº. 88 554

"Processo de preparação de ésteres dialquí-
licos de ácidos poli-halo-aromáticos, com
elevado rendimento"

para que

PENNWALT CORPORATION, pretende obter pri-
vilégio de invenção em Portugal.

R E S U M O

O presente invento refere-se ao processo de preparação de ésteres de ácidos poli-haloftálicos, de ácidos poli-halobenzóicos e de anidrido poli-haloftálico úteis como retardadores de chama para resinas termoplásticas ou termo-endurecíveis, o qual compreende a reacção dos ácidos ou anidrido anteriormente mencionados com álcoois, na presença de certos compostos metálicos ou organometálicos, como catalisadores.

-2-

MEMÓRIA DESCRITIVA

Este pedido de patente é uma continuação da S.N. 099 361 depositado em 21 de Setembro de 1987.

Antecedentes do Invento

1. Campo do Invento: este invento descreve processos de preparação de ésteres carboxílicos poli-haloaromáticos, alguns deles per se, e o uso de alguns ésteres como retardadores de chama e/ou como auxiliares de processos.

2. Estado Actual da Arte: têm sido desenvolvidos vários processos para preparar diésteres de ácidos ftálicos e de anidrido ftálico a partir de álcoois usando, como catalisadores tradicionais de esterificação, ácidos fortes como o ácido sulfúrico, ácido p-tolueno-sulfónico, ácido clorídrico, etc.. Contudo, quando os anéis aromáticos são poli-halogenados, a esterificação completa torna-se lenta e difícil, tendo como resultado baixos rendimentos e fraca qualidade dos produtos, o que torna estes processos comercialmente pouco atraentes.

Pape, Sanger e Nametz (J. of Cellular Plastics, Novembro, 1968, pág. 438) revelam que os diésteres do anidrido tetrabromoftálico podem ser preparados apenas com grande dificuldade e com baixos rendimentos. Pape et al. usaram epóxidos para converter o grupo carboxilo livre do monoéster intermédio num éster hidróxi-substituído.

Spatz et al. (I & EC Product Res. and Dev., 8, 391, 1969) usaram ácido fosfórico como catalisador para preparar o éster di-2-etil-hexílico do ácido tetrabromoftálico com apenas 60% de rendimento. Foi também observada uma substancial descarboxilação do meio-éster intermédio.

Baldino e Feltzin descreveram, na patente americana 3 929 866, a preparação de diésteres a partir de álcoois contendo pelo menos três grupos hidróxilo; contudo, não se isolaram produtos e não são dados detalhes sobre rendimentos.

Finley, na patente americana 4 375 551, preparou ésteres alílicos do anidrido tetrabromoftálico começando pelo meio-éster

-3-

e convertendo depois o meio-éster no sal de sódio que foi então tratado com cloreto de alilo na presença de catalisadores de transferência de fase.

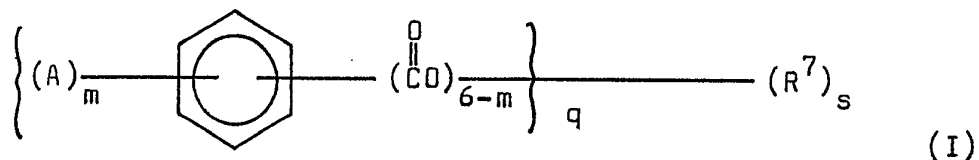
O uso de sais metálicos do anidrido tetracloroftálico para preparar diésteres tem sido documentado por vários autores. Nordlander e Cass (J. A. Chem. Soc., 69, 2670 (1974)) usaram sais metálicos do ácido tetracloroftálico ou cloreto de tetracloroftaloflo na presença de uma base para preparar diésteres. Os rendimentos variaram entre fracos a razoáveis (de 10 a 71%).

Lawlor (I. & EC, 39, 1419 (1947)) relatam que podem ser obtidos baixos rendimentos de diésteres a partir de sais de sódio ou de prata do meio-éster intermédio do anidrido tetracloroftálico ou do cloreto ácido, o cloreto de tetracloroftaloflo.

Nomura et al., no pedido de patente 75-05701, publicado no Japão, descrevem o uso de alquiltitanatos juntamente com sais de metais alcalinos ou alcalino-terrosos (hidróxido, carbonato, bicarbonato ou sal de ácido orgânico) para a esterificação do ácido ou do anidrido tetrabromoftálico com álcoois para produzir os diésteres correspondentes. Estes produtos alcalinos ou alcalino-terrosos são parte essencial do sistema catalisador de Nomura et al., quando adicionados juntamente com o titanato de alquilo ou em diferentes alturas do processo com vista a obter produtos com baixos números de ácido.

Sumário do Invento

O processo do invento tem por fim preparar ésteres de ácidos e anidridos carboxílicos poli-haloaromáticos de fórmula geral I



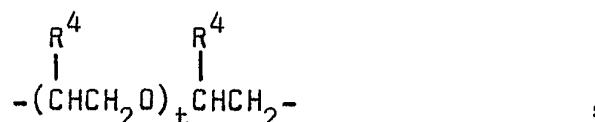
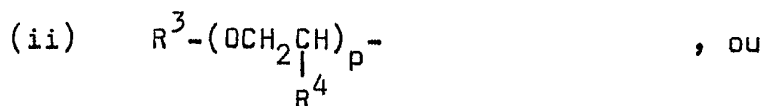
onde:

- (a) os aneis aromáticos podem ter todos os arranjos isómeros possíveis;

-4-

- (b) A é Br ou Cl;
 (c) m é 3, 4 ou 5;
 (d) q é um número inteiro de 1 a 6;
 (e) R^7 é:

- (i) um alquilo, substituído ou não substituído, em C_{1-30} (de preferência em C_{1-22} ou, ainda com maior preferência, em C_{1-18}) ou um arilo tendo até 30 átomos de carbono (de preferência 22 ou, ainda com maior preferência, 18) e com uma valência (v) que é um número inteiro de 1 a 4;



onde: R^3 é H ou um alquilo substituído ou não substituído, em C_{1-30} (de preferência em C_{1-22} ou, ainda com maior preferência, em C_{1-18}), ou um arilo tendo até 30 átomos de carbono (de preferência 22 ou, ainda com maior preferência, 18),

R^4 é H ou CH_3 , independentemente um do outro,
 p é um número inteiro de 1 a 50 e

t é um número inteiro de 1 a 49; ou

- (iii) $\begin{array}{c} O \\ || \\ R^5C- \end{array}$ onde R^5 é um alquilo, substituído ou não substituído, em C_{1-30} (de preferência em C_{1-22} ou, ainda com maior preferência, em C_{1-18}), ou um arilo tendo até 30 átomos de carbono (de preferência 22 ou, ainda com maior preferência, 18); e

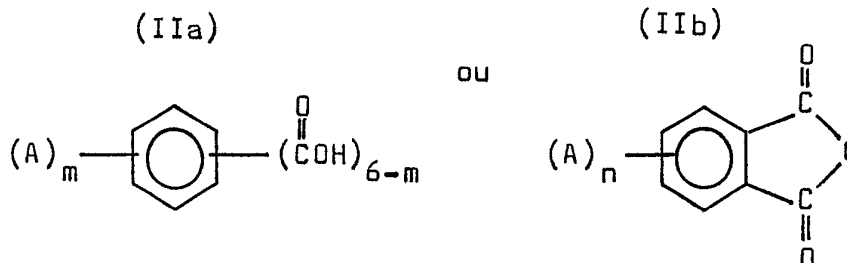
- (f) s é $\frac{q(6-m)}{v}$; sendo q, m e v como acima se definiram.

v

-5-

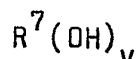
O processo compreende fazer reagir entre si:

- (i) pelo menos um ácido ou anidrido carboxílico poli-halo aromático de fórmulas gerais



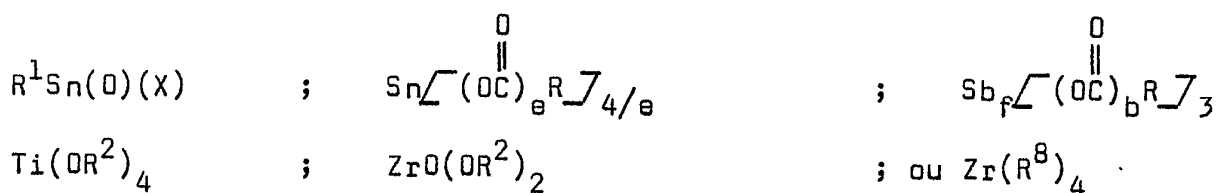
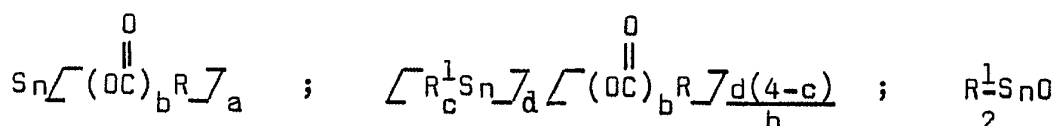
onde A é Br ou Cl, m é 3, 4 ou 5, e n é 3 ou 4;

- (ii) pelo menos uma quantidade estequiométrica de pelo menos um álcool ou poliol, de fórmula geral



onde R^7 e v são definidos como para a fórmula geral I;
e

- (iii) uma quantidade cataliticamente efectiva de pelo menos um composto metálico ou organometálico que seja:



onde: (a) R, independentemente uns dos outros, são: H, alquilo, substituído ou não substituído, em C_{1-30} (de preferência em C_{1-22} ou, com maior preferência, em C_{1-18}); alquenilo em C_{2-22} , substituído ou não substituído; alquilenilo em C_{1-18} ; ou não estão presentes;

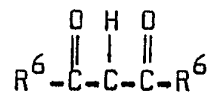
(b) R^1 é um alquilo em C_{1-8} ou ciclo-(alquilo em C_{1-8});

(c) X é OH, $\begin{array}{c} O \\ || \\ OCR \end{array}$, $O_{0,5}$, ou Cl;

Handwritten signature/initials

-6-

- (d) R^2 , independentemente uns dos outros, são alquilo, substituído ou não substituído, em C_{1-30} (de preferência em C_{1-22} ou, com maior preferência, em C_{1-18}); ou alquileno em C_{2-22} , substituído ou não substituído;
- (e) R^8 , independentemente uns dos outros, são OR^2 ou resíduos do composto 1,3-dicarbonilo de fórmula:

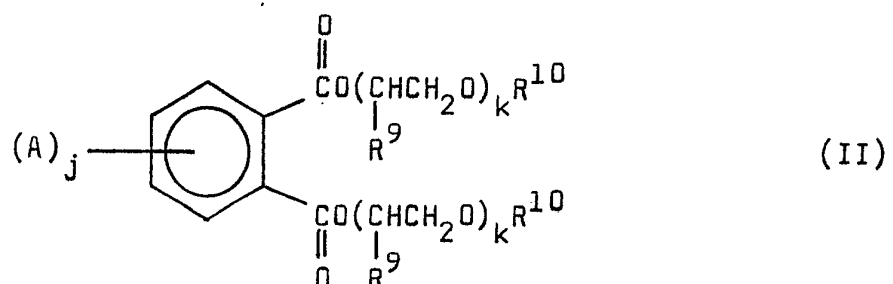


onde R^6 , independentemente um do outro, são H, OR^2 ou alquilo, substituído ou não substituído, em C_{1-30} (de preferência em C_{1-22} ou, com maior preferência C_{1-18});

- (f) a e b são 1 ou 2, com a condição de a e b não poderem ser iguais;
- (g) c e d são 1 ou 2, com a condição de d só poder ser 2 quando c for 1 e b for 2;
- (h) b é 2 se R não estiver presente;
- (i) e é 1 ou 2, e
- (j) f é 1 ou 2 com a condição de b ser igual a f.

O invento inclui o uso dos vários reagentes e sistemas de catálise aqui especificados e, quando novos, os vários ésteres per se e/ou preparados pelo processo do invento.

O invento prepara ésteres que são úteis como retardadores de chama e/ou como auxiliares de processos. Estes novos ésteres têm a fórmula geral II:



-7-

onde:

- (a) A é definido como para a fórmula geral I;
- (b) j é 3 ou 4;
- (c) k é um número inteiro de 1 a 50;
- (d) R^9 é H ou CH_3 ; e
- (e) R^{10} é H, um alquilo em C_{1-30} , ou um arilo, substituído ou não substituído, tendo até 30 átomos de carbono.

As condições da reacção devem ser tais que se consiga uma completa esterificação do ácido ou do anidrido, produzindo um éster completo (em contraste com meio- ou semi-éster). Para obter este resultado, a proporção molar dos reagentes (ácido ou anidrido carboxílico poli-haloaromático)/(álcool ou poliol) deverá ser 1:1-10,0, de preferência 1:1-5,0; e a proporção molar (ácido ou anidrido poli-halocarboxílico)/(catalisador metálico ou organometálico) deverá ser 1:0,0005-0,1, de preferência 1:0,001-0,05.

A reacção é completada pela remoção da água, sub-produto da esterificação. Para obter este resultado, os reagentes são de preferência aquecidos sob refluxo, com contínua remoção do sub-produto água até que não se produza mais água. Pode conseguir-se um resultado semelhante realizando a reacção a temperaturas mais baixas, com remoção do sub-produto água por qualquer meio conhecido. A temperatura variará conforme os reagentes e pressão e, ainda que as temperaturas de refluxo sejam em geral satisfatórias, pode ser vantajoso, para alguns reagentes, usar um vácuo parcial e baixar assim a temperatura de refluxo. O excesso de álcool ou poliol usualmente actua como solvente na reacção. Quando isto for inadequado ou quando o álcool ou poliol for miscível em água, pode juntar-se um solvente orgânico que forme um azeótropo com água e que seja inerte em relação à reacção. Tal solvente pode também actuar favoravelmente no ajuste da temperatura efectiva da reacção. Alguns dos solventes úteis incluem o tolueno, xileno, heptano, tetra-hidronaftaleno e outros semelhantes. É também vantajoso conduzir a reacção sob agitação uma vez que isto não só promove o contacto dos reagentes entre si, como também liberta o sub-produto água da massa da reacção, facilitando assim a

-8-

sua remoção. Em geral, se o sub-produto água não for removido a esterificação não se completará. Note-se que os co-catalisadores auxiliares, como os sais alcalinos descritos por Nomura et al., supra, não são necessários nem desejáveis neste invento.

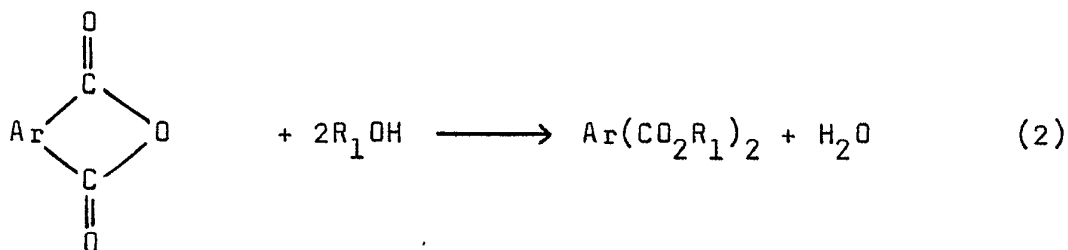
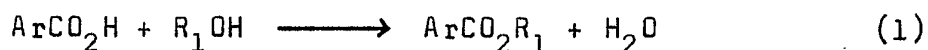
Descrição Detalhada do Invento

Fora dos exemplos operativos ou onde quer que se indique de outro modo, todos os números que expressem quantidades de ingredientes ou condições de reacção, aqui usados, devem considerar-se em todos os casos como modificados pelo termo "cerca de".

Descobriu-se que certos compostos metálicos e organometálicos são excelentes catalisadores para vencer as dificuldades de se obter uma esterificação completa de ácidos e anidridos carboxílicos poli-haloaromáticos. Estes catalisadores permitem que a esterificação se realize com elevados rendimentos e alta pureza tornando portanto este processo comercialmente atraente.

O processo do invento para preparar ésteres de ácidos e anidridos carboxílicos poli-haloaromáticos compreende fazer reagir pelo menos um ácido ou anidrido carboxílico poli-haloaromático com pelo menos um álcool ou poliol, na presença de pelo menos um catalisador metálico ou organometálico.

O processo acima descrito pode ser representado em termos gerais por uma das seguintes reacções (1 e 2):



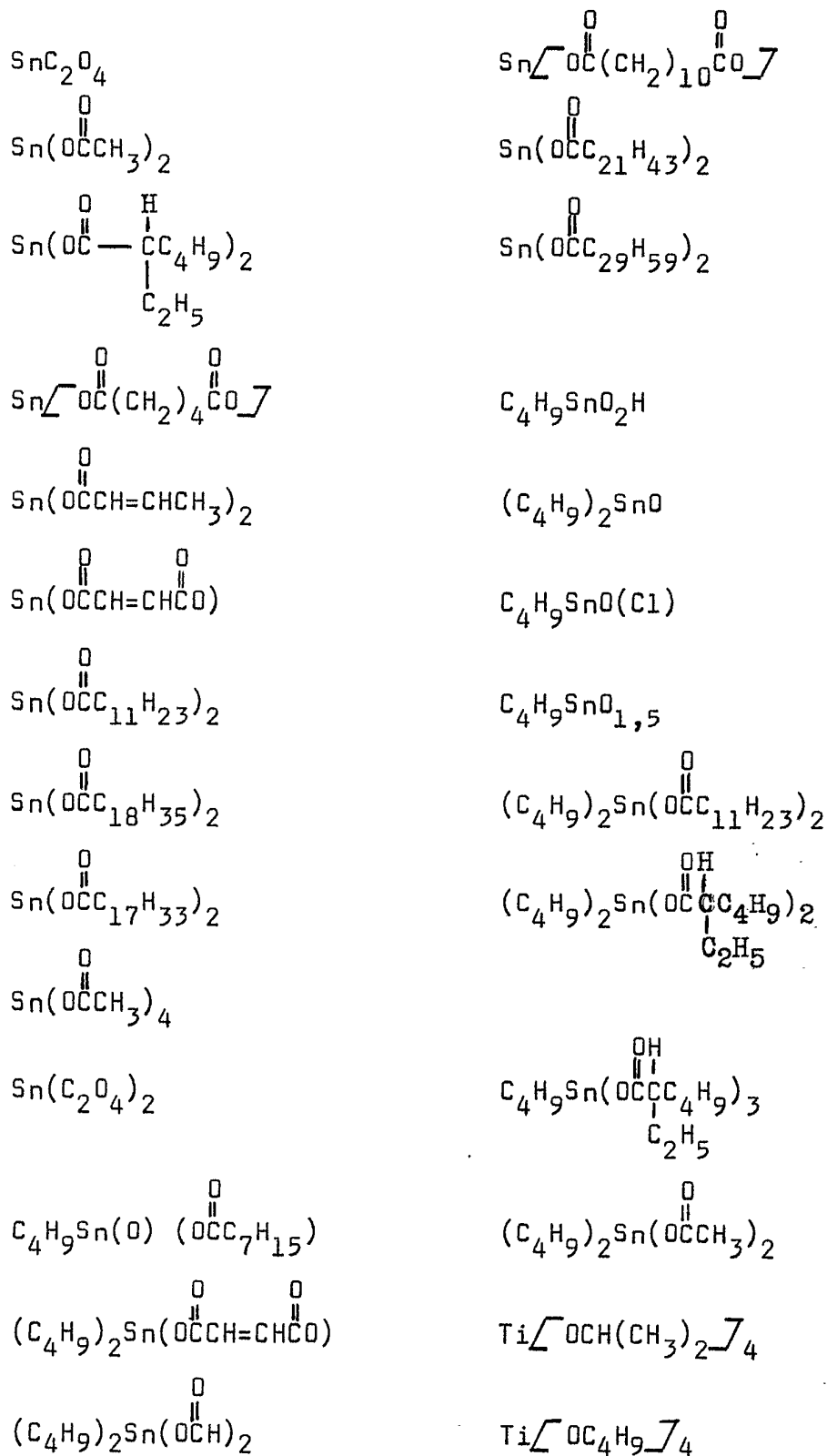
onde Ar é um grupo poli-haloaromático e R_1OH é um álcool ou poliol.

O tempo de reacção é indefinido pois que se permite que prosiga até que o reagente presente em quantidade mínima tenha reagido substancialmente; normalmente, nas preparações de laboratório, o tempo foi de 2 a 22 horas, ainda que, num caso, um período de

-9-

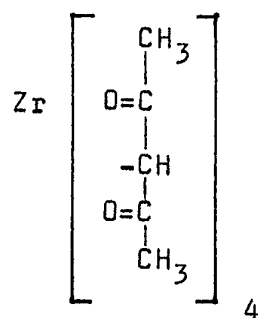
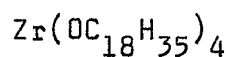
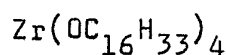
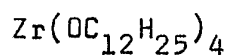
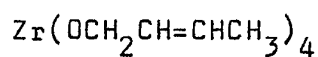
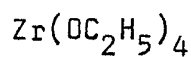
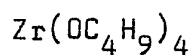
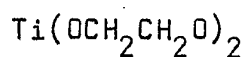
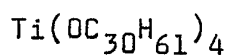
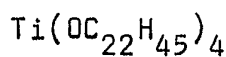
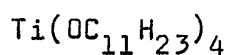
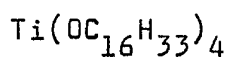
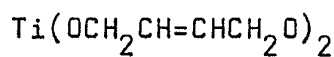
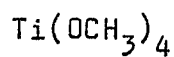
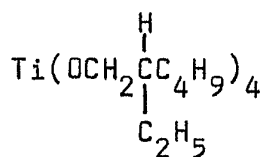
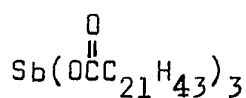
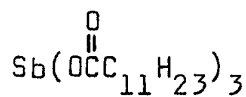
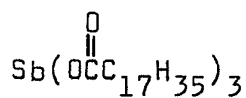
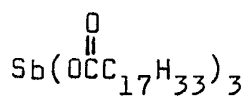
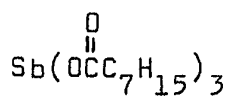
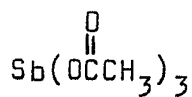
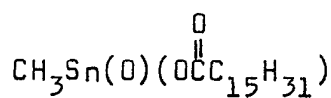
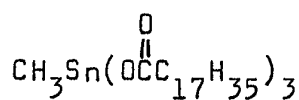
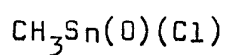
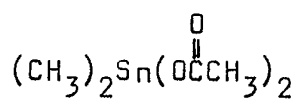
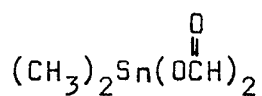
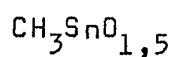
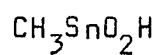
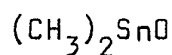
tempo de 73 horas tenha sido eficaz.

São exemplos de catalisadores metálicos e organometálicos, os seguintes:

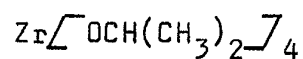
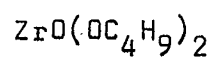
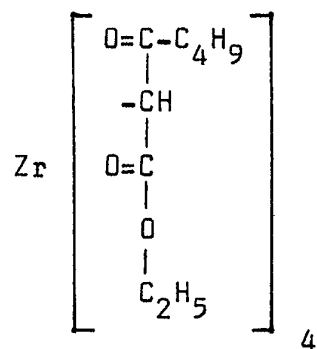
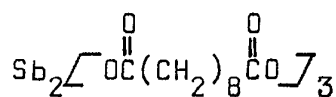
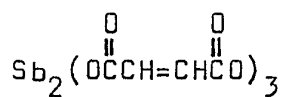
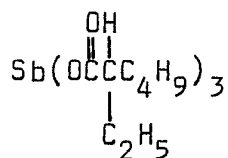
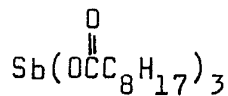
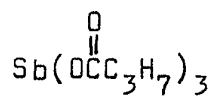


Handwritten signature/initials

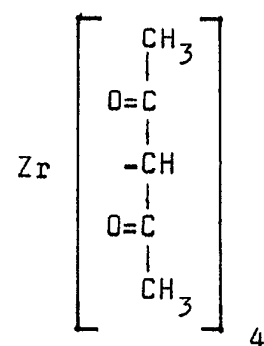
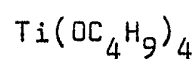
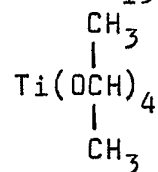
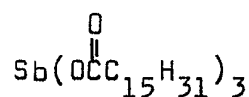
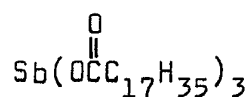
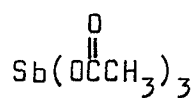
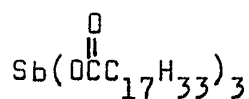
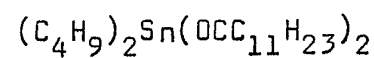
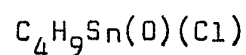
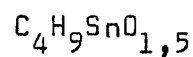
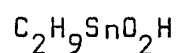
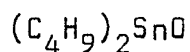
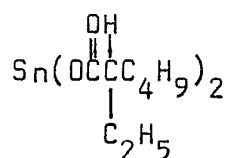
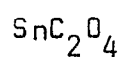
-10-



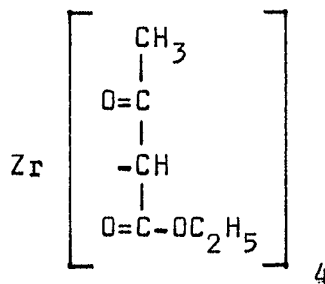
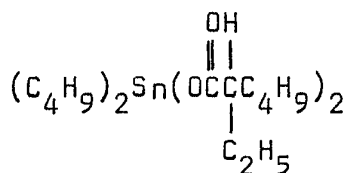
-11-



Os catalisadores preferidos são os seguintes:

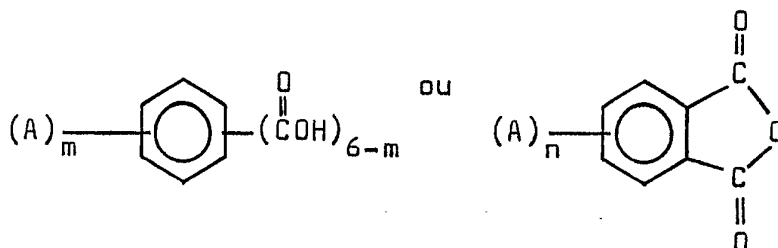


-12-



A quantidade de catalisador utilizada na preparação de ésteres carboxílicos poli-haloaromáticos deste invento pode ser, em alternativa, de 0,0001 a 5,0 (de preferência de 0,01 a 2,0) partes por parte de ácido ou anidrido carboxílico poli-haloaromático, onde o álcool ou poliol esteja presente numa quantidade superior à estequiométrica do ácido ou anidrido.

Os ácidos ou anidridos aromáticos, operáveis neste invento, têm as fórmulas



onde:

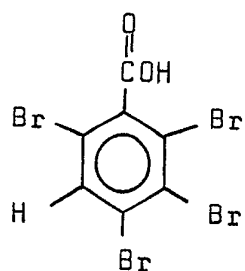
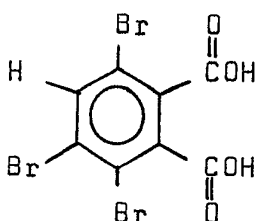
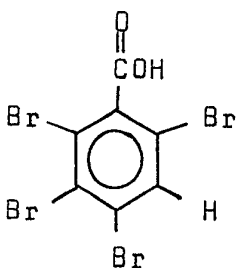
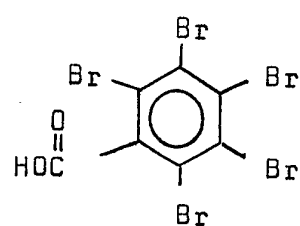
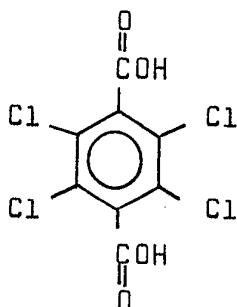
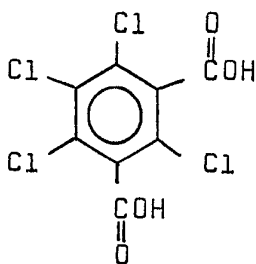
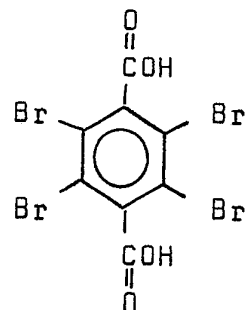
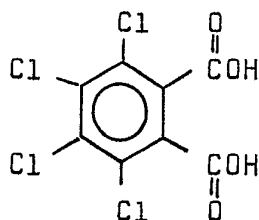
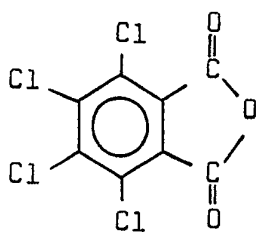
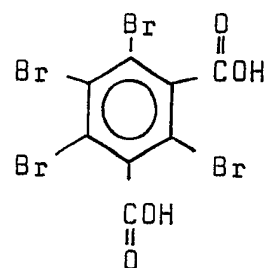
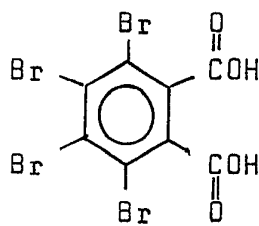
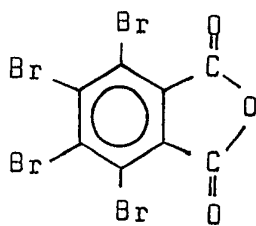
m é um número inteiro de 3 a 5,

n é um número inteiro de 3 a 4, e

A é Cl ou Br.

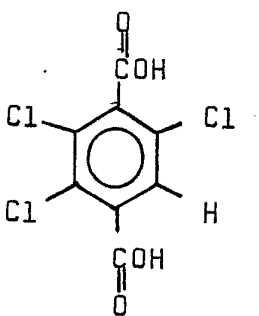
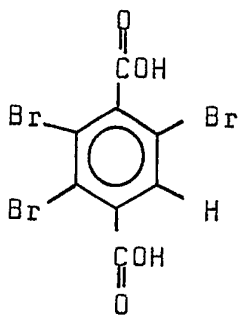
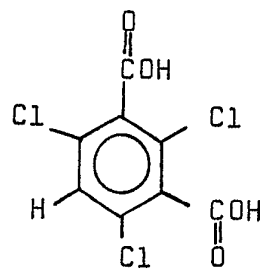
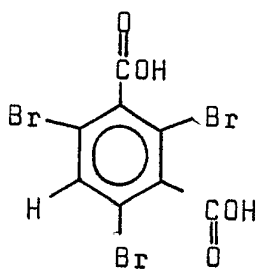
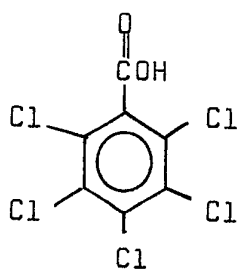
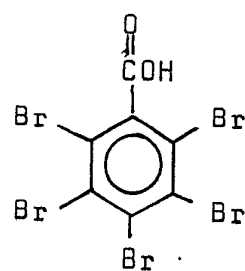
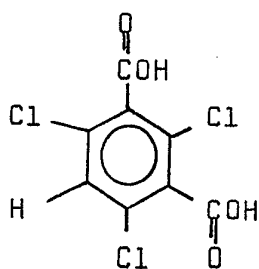
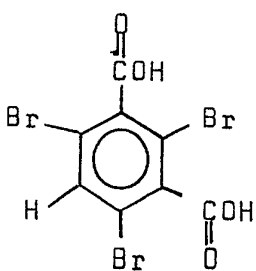
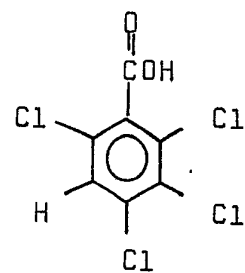
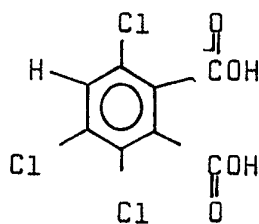
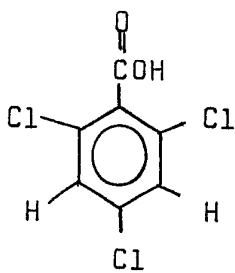
São exemplos de ácidos ou anidridos carboxílicos poli-haloaromáticos representativos, os seguintes:

-13-

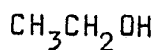
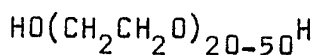
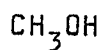
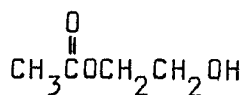
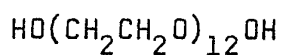
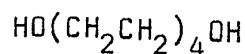
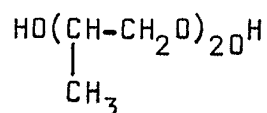
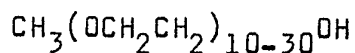
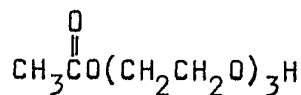
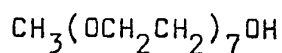
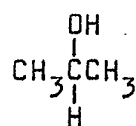
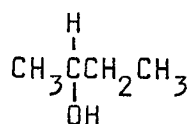
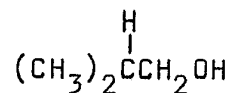
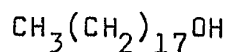
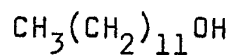
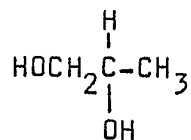
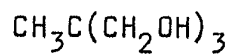
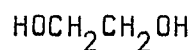
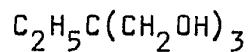
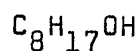
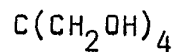
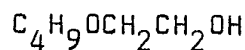
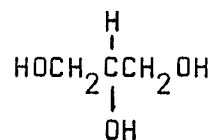
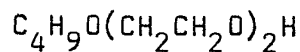
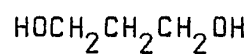
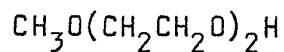
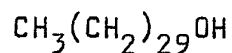
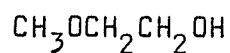
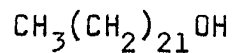
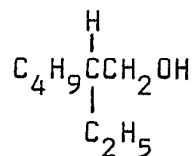


Handwritten signature

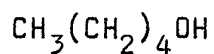
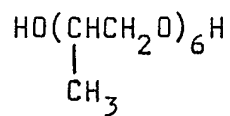
-14-



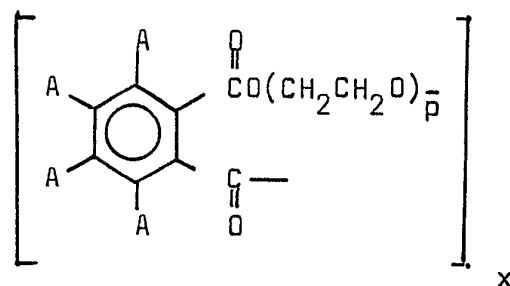
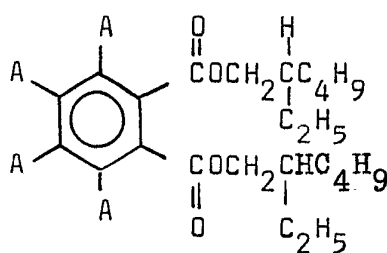
Os álcoois que podem ser usados neste invento têm a fórmula $R^7(OH)_v$ onde R^7 e v são definidos como para a fórmula I. São exemplos de álcoois e poliois representativos, os seguintes:



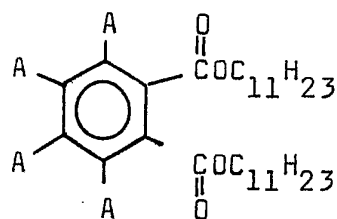
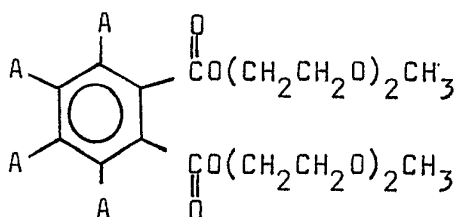
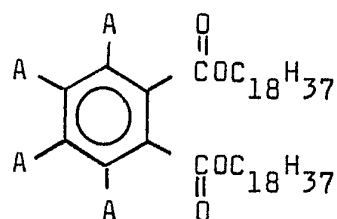
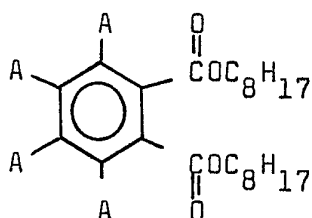
-16-



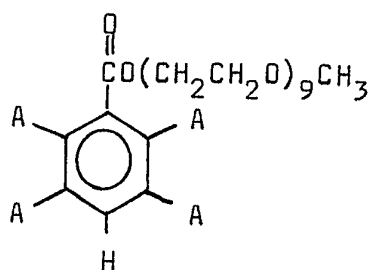
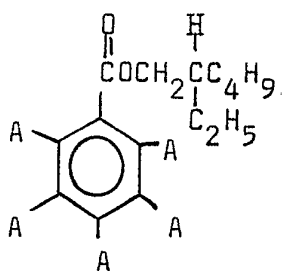
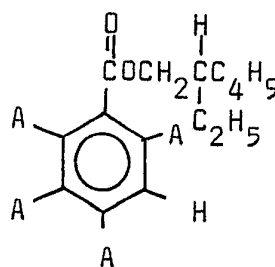
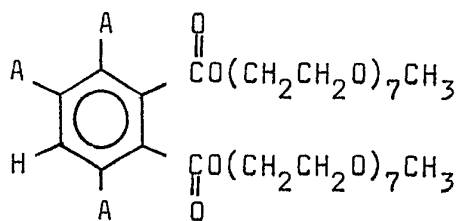
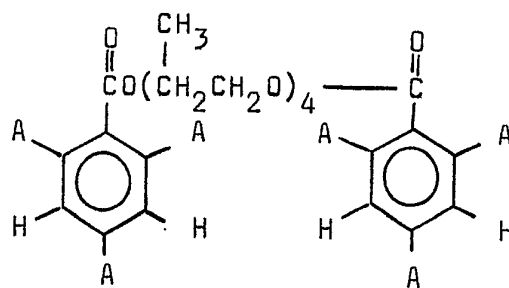
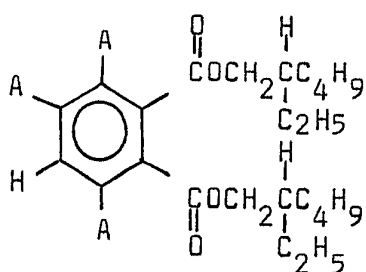
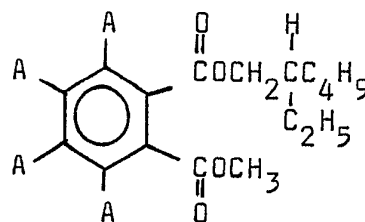
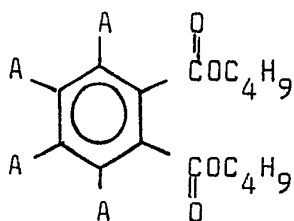
São exemplos de ésteres representativos que podem ser preparados com elevado rendimento usando os catalisadores deste invento, os seguintes (onde A é Br ou Cl):

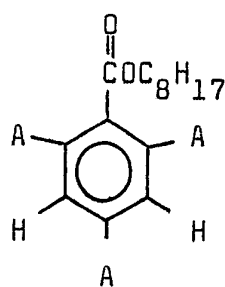
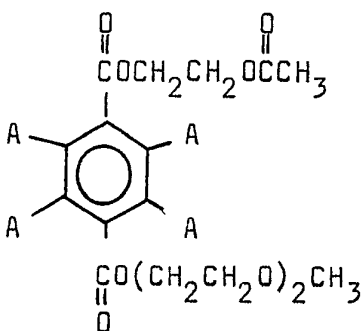
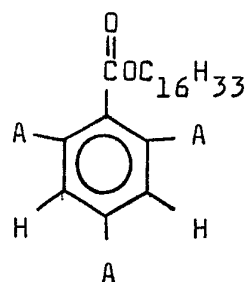
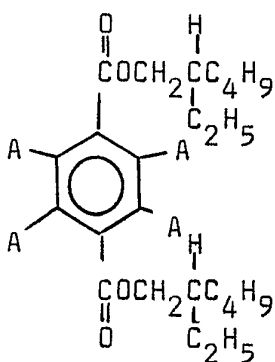
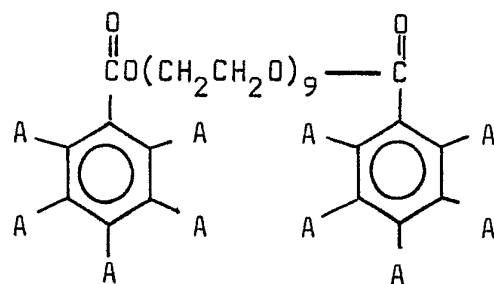
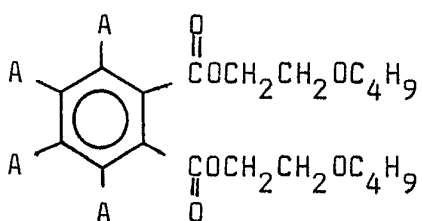
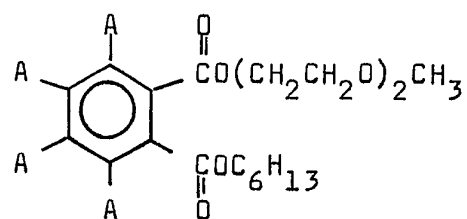
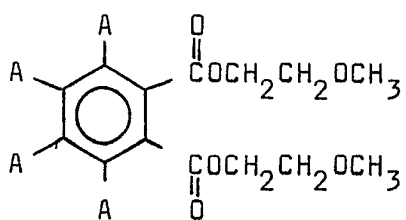
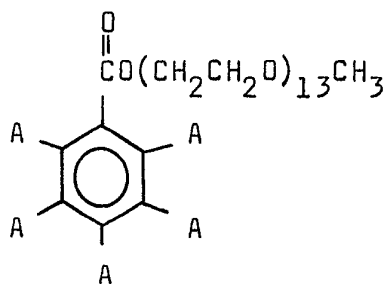


$$p = 4-50 \quad x > 1$$

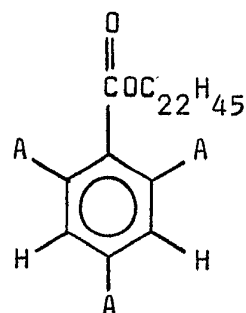
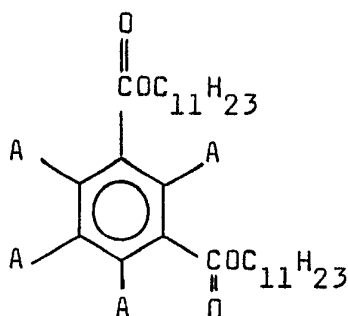


-17-





-19-



Os diésteres deste invento são úteis como retardadores de chama e/ou agentes à prova de chama quando neles incorporados e/ou aplicados a uma diversidade de polímeros inflamáveis termoplásticos ou termoendurecíveis.

Estes polímeros compreendem polímeros hidrocarbonetos incluindo os polímeros saturados, insaturados, lineares, atácticos, cristalinos ou amorfos não lineares, copolímeros, tripolímeros e semelhantes como polietileno, polipropileno, poli(4-metilpenteno-1), polibuteno-1, poliestireno, borracha de estireno-butadieno, borracha de butilo, borracha natural, poliisobutileno, copolímero etileno/propileno, cis-1,4-poliisopreno, tripolímero etileno/propileno/diciclopentadieno e misturas destes polímeros uns com os outros.

São também úteis neste invento os polímeros não derivados de hidrocarbonetos tais como poliésteres insaturados; resinas alquídicas secantes ou não secantes; poliésteres saturados lineares como o poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de 1,4-ciclo-hexanodimetileno) e poli(tereftalato de 1,4-butileno); poliuretanos; poli(óxidos de alquilenos) como o poli(óxido de etileno) e poli(óxido de propileno) e semelhantes; poli(óxidos de arileno) como o poli(óxido de fenileno); poliamidas como o "nylon"; poli(vinilalquiléter) como poli(vinilmetiléter); copolímeros de etileno/acetato de vinilo; poli(acrilato de etilo), poli(metacrilato de etilo); poli-sulfonas; resina de epóxico; tripolímeros de butadieno; poli(cloreto de vinilo)plasticizado; e semelhantes.

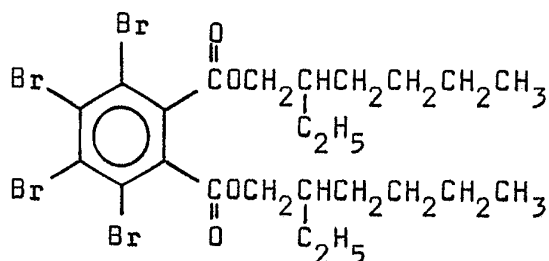
Os seguintes exemplos ilustram o invento.

3
H
H

-20-

Exemplo 1

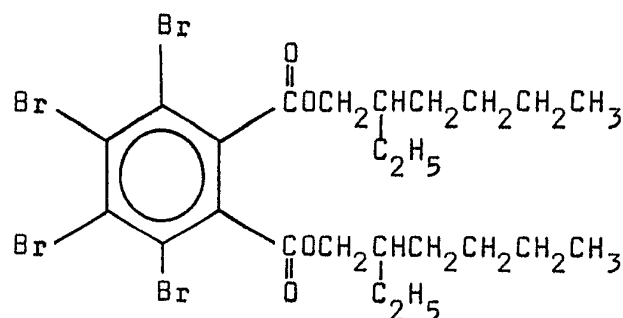
Num balão de 1 litro, com 3 tubuladuras, equipado com um agitador mecânico vertical, uma ratoeira Dean Stark, um condensador de água com uma entrada para azoto e com um termómetro, introduziram-se 231,86 g (0,50 mol) de anidrido tetrabromoftálico, 390,7 g (3,0 mol) de 2-etil-1-hexanol e 2,32 g de oxalato estano-so. Agitou-se o conteúdo do balão, aqueceu-se sob refluxo (195°C) e obtiveram-se 9 ml de água (100% do valor teórico) em 22 horas. O conteúdo foi arrefecido até temperatura ambiente, filtrado para remover o catalisador e retirou-se o excesso de álcool por destilação no vazio, obtendo-se 350 g de um óleo amarelo claro. O rendimento foi de 97%. % de Br calculada = 45,3. % de Br obtida = 44,9. Os dados analíticos foram consistentes com a estrutura atribuída. A cromatografia líquida de alta pressão (HPLC) mostrou que o produto era 96,2% puro apenas com uma quantidade mínima de sub-produto (3,3%) devida à descarboxilação do meio-éster intermédio que contrasta com os resultados obtidos por Spatz et al. (I & EC Products Res. and Des., 8 391 (1969)).



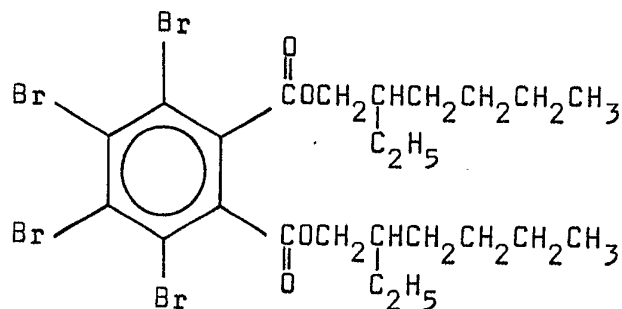
Exemplo 2

Seguindo o processo delineado no Exemplo 1, usando 6955,8 g (15,0 mol) de anidrido tetrabromoftálico, 11,72 kg (90,15 mol) de 2-etil-1-hexanol e 69,55 g de oxalato estano-so, obtiveram-se 10,5 kg (rendimento de 99%) de tetrabromoftalato de di-2-etil-hexilo. % calculada de Br = 45,3; % obtida de Br = 43,5. Os resultados analíticos foram consistentes com a estrutura atribuída. A cromatografia líquida de alta pressão (HPLC) mostrou que o produto era 97,1% puro com apenas uma quantidade mínima de sub-produto (2,8%) devida à descarboxilação do meio-éster intermédio.

-21-

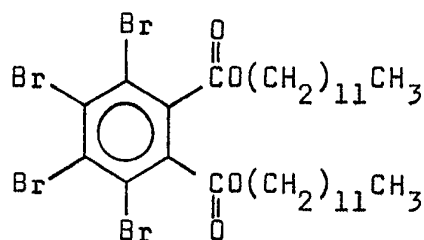
Exemplo 3

Num balão de 2 l, com 3 tubuladuras, equipado com um agitador mecânico vertical, uma ratoeira Dean Stark, um condensador de água com uma entrada de azoto e um termômetro, foram introduzidos 463,72 g (1,0 mol) de anidrido tetrabromoftálico, 442,78 g (3,4 mol) de 2-etil-1-hexanol e 6,50 g (0,022 mol) de tetra-isopropóxido de titânio. O balão e o conteúdo foram aquecidos até refluxo (198°C) e recolheram-se 23,2 g de uma fase aquosa em 5 horas. (Nota: a fase aquosa continha álcool isopropílico vindo do catalisador. Se todos os grupos isopropilo tivessem sido convertidos em álcool isopropílico, isto daria 5,3 g que somados à água esperada (18 g) totalizaria 23,3 g). O excesso de 2-etil-1-hexanol foi removido por destilação no vazio, obtendo-se 703,7 g de um óleo amarelo claro. O rendimento foi de 99,6%. % calculada de Br = 45,3. % obtida de Br = 45,0. Os resultados analíticos foram consistentes com a estrutura atribuída. A cromatografia líquida de alta pressão mostrou que o produto era 98,5% puro com apenas uma quantidade mínima de sub-produto (1,3%) devida à descarboxilação do meio-éster intermédio.

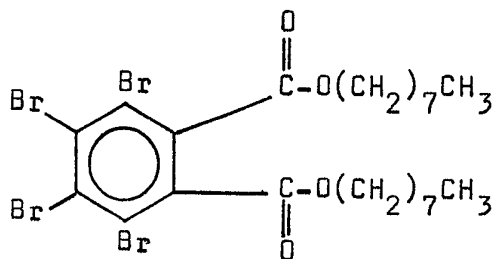


Exemplo 4

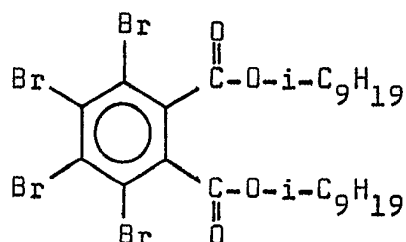
Este composto pode ser preparado seguindo o processo delineado no Exemplo 1 excepto em se ter usado 1-dodecanol em vez de 2-etil-1-hexanol.

Exemplo 5

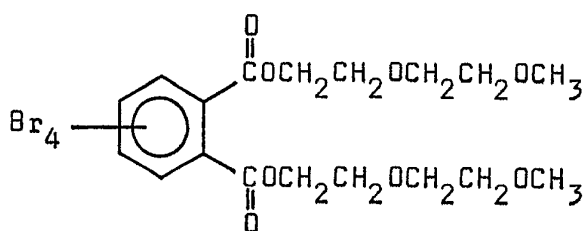
Num balão de 2 litros, com 3 tubuladuras, equipado com um agitador mecânico vertical, uma ratoeira Dean Stark, um condensador de água com um tubo de entrada de azoto e um termómetro, introduziram-se 463,7 g (1,0 mol) de anidrido tetrabromoftálico, 442,7 g (3,4 mol) de 1-octanol e 4,6 g de oxalato estânico. O balão e conteúdo foram aquecidos até refluxo (210°C) e recolheram-se 22,5 g de uma fase aquosa, em 7 horas. O excesso de 1-octanol foi removido num evaporador rotativo, obtendo-se 696 g de um óleo escuro. O rendimento foi de 98,6%.

Exemplo 6

Este composto pode ser preparado seguindo o processo do Exemplo 1, excepto em se ter usado álcool isononílico em vez de 2-etil-1-hexanol.

Exemplo 7a

Uma mistura de anidrido tetrabromoftálico (231,9 g; 0,5 mol), 2-(2-metoxietoxi)-etanol (360,5 g; 3,0 mol), oxalato estânico (2,32 g) e xileno (200 ml), foi submetida a refluxo (160°C) durante 18 horas ao longo das quais se recolheu água. O xileno e o excesso de 2-(2-metoxietoxi)-etanol foram destilados sob pressão reduzida, obtendo-se 332 g de produto em bruto sob forma sólida, húmida, branca. 256 g deste material foram dissolvidos em tolueno (1000 ml) e extraídos com 3 x 200 ml de uma solução a 7,5% de bicarbonato de potássio, seguida de uma extração com 200 ml de água. A fase orgânica foi seca durante a noite com sulfato de magnésio anidro. Depois de remover o sulfato de magnésio por filtração, removeu-se o tolueno por destilação, obtendo-se um líquido amarelo. % de Br calculada = 46,6, % de Br obtida = 45,7. Os resultados analíticos foram consistentes com a estrutura atribuída.

Exemplo 7b

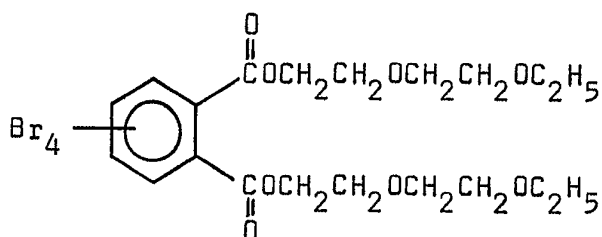
O rendimento no Exemplo 7a foi considerado demasiado baixo e por isso foi parcialmente repetido usando parâmetros ligeiramente diferentes mas com um tempo de refluxo mais longo.

Uma mistura de anidrido tetrabromoftálico (231,9 g; 0,5 mol), 2-(2-metoxietoxi)-etanol (360,5 g; 3,0 mol), oxalato estânico (2,32 g), KOAc (0,2 g) e xileno (100 ml) foi submetida a refluxo (171°C) durante 73 horas durante as quais se recolheu a água

teórica. Juntaram-se à mistura reagente 150 ml de tolueno e lavou-se com uma solução a 15% de NaCl. A camada orgânica lavada foi extraída com 2 x 200 ml de uma solução a 7,5% de bicarbonato de potássio seguida de duas extracções com uma solução a 15% de NaCl. Secou-se a fase orgânica durante a noite com sulfato de magnésio anidro. Depois de retirar o sulfato de magnésio por filtração, removeu-se o tolueno e o xileno por destilação, obtendo-se 246,6 g de um líquido amarelo, com um rendimento de 72%. % calculada de Br = 46,6. % obtida de Br = 46,9. Os resultados analíticos foram consistentes com a estrutura atribuída no Exemplo 7a.

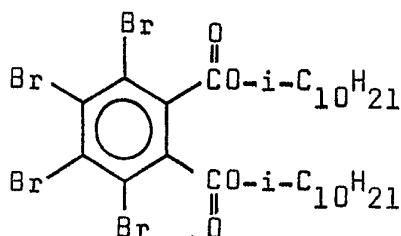
Exemplo 8

Este composto foi preparado pelo processo delineado no Exemplo 7a, excepto em se usar 2-(2-etoxietoxi)-etanol em vez de 2-(2-metoxietoxi)-etanol. O rendimento foi aceitável.



Exemplo 9

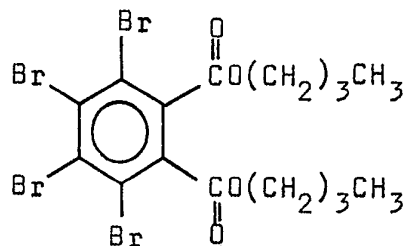
Este composto pode ser preparado pelo processo delineado no Exemplo 3 excepto no uso de álcool isodecílico em vez de 2-(metoxietoxi)-etanol.



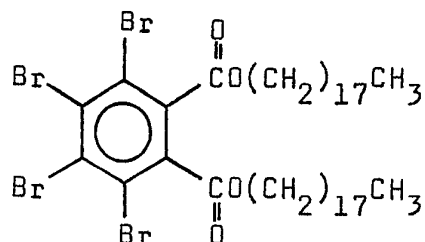
Exemplo 10

Este composto pode ser preparado seguindo o processo delineado no Exemplo 1, excepto no uso de álcool n-butílico em vez de 2-etil-1-hexanol, e ácido butilestanóico como catalisador em vez de oxalato estanoso.

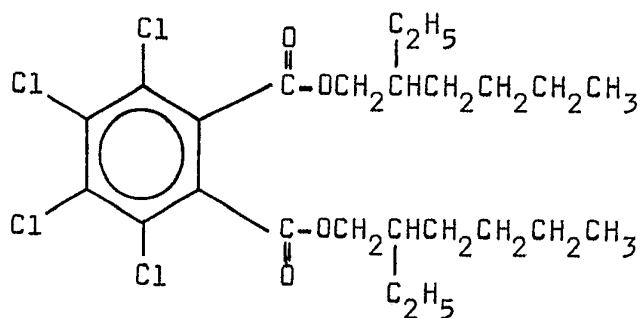
-25-

Exemplo 11

Este composto pode ser preparado seguindo o processo delineado no Exemplo 1, excepto no uso de 1-octadecanol em vez de 2-etil-1-hexanol.

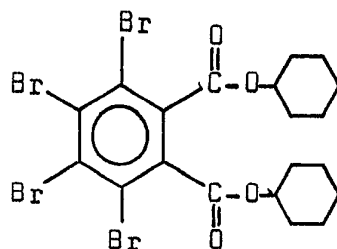
Exemplo 12

Num balão de 1 l, com 3 tubuladuras, equipado com um agitador mecânico vertical, uma ratoeira Dean Stark, um condensador de água e com um tubo de entrada de azoto e um termómetro, introduziram-se 285,9 g (1,0 mol) de anidrido tetracloroftálico, 442,7 g (3,4 mol) de 2-etil-1-hexanol e 6,5 g de tetraquis-isopropóxido de titânio. O balão e conteúdo foram aquecidos a refluxo (200°C) e recolheram-se 23 g de uma fase aquosa em 2 horas. O excesso de 2-etil-1-hexanol foi removido em evaporador rotativo, obtendo-se 528 g de um óleo. O rendimento foi de 100%.

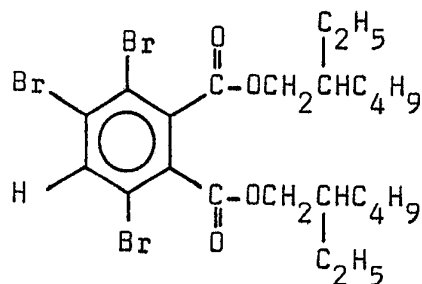


Exemplo 13

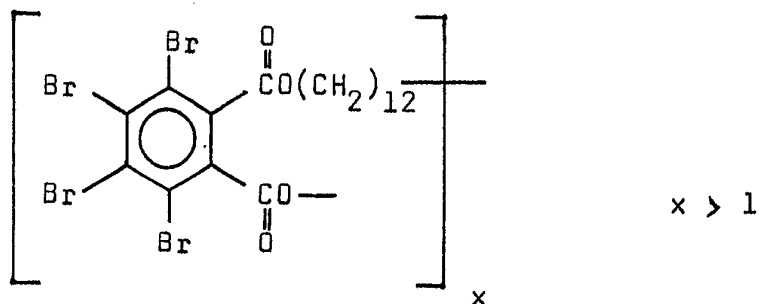
Este composto pode ser preparado seguindo o processo delineado no Exemplo 3, excepto no uso de ciclo-hexanol em vez de 2-etil-1-hexanol.

Exemplo 14

Este composto pode ser preparado seguindo o processo delineado no Exemplo 1, excepto no uso de anidrido tribromoftálico em vez de anidrido tetrabromoftálico.

Exemplo 15

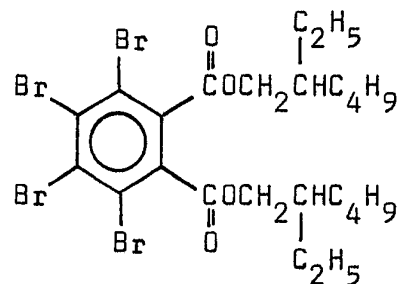
Este composto pode ser preparado seguindo o processo delineado no Exemplo 1, excepto no uso de 1,12-dodecanodiol em vez de 2-etil-1-hexanol, e de dilaurato de di-butilestanho em vez de oxalato estanoso.

Exemplo 16

Este composto pode ser preparado seguindo o processo deli-

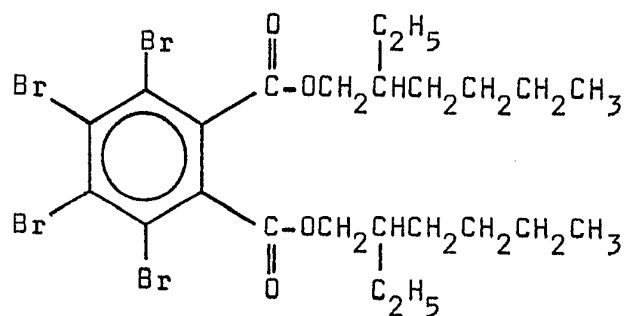
-27-

neado no Exemplo 1, excepto no uso de tetraacetilacetato de zircônio como catalisador em vez do oxalato estanoso.



Exemplo 17

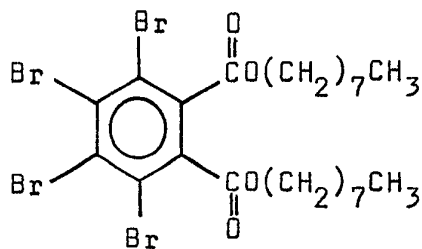
Num balão de 2 l, com 3 tubuladuras, equipado com um agitador mecânico vertical, uma ratoeira Dean Stark, um condensador de água com um tubo de entrada de azoto e um termômetro, foram introduzidos 927,5 g (2 mol) de anidrido tetrabromoftálico, 780 g (6 mol) de 2-etil-1-hexanol e 9,27 g de tetrabutóxido de titânio. O balão e o conteúdo foram aquecidos até refluxo (185°C) a 560 mm de pressão e recolheram-se 73 g de uma fase aquosa, em 10 horas. O excesso de 2-etil-1-hexanol foi removido em evaporador rotativo, obtendo-se 1350 g de óleo. O rendimento foi de 96%. Os resultados analíticos foram consistentes com a estrutura atribuída.



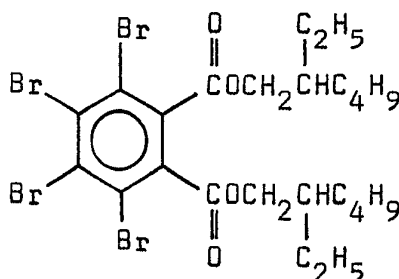
Exemplo 18

Este composto pode ser preparado seguindo o processo delineado no Exemplo 2, excepto no uso de 1-octanol em vez de 2-etil-1-hexanol e de oleato estanoso, como catalisador, em vez de oxalato estanoso.

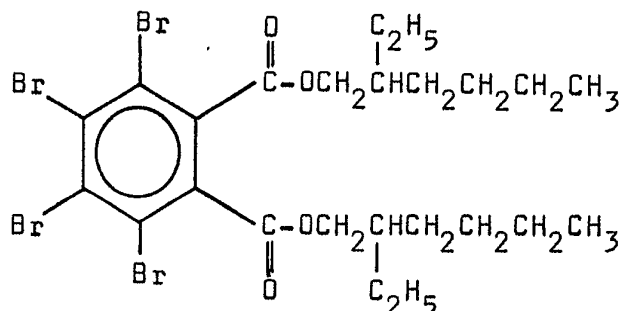
-28-

Exemplo 19

Este composto pode ser preparado seguindo o processo delineado no Exemplo 2, excepto no uso de tetrapropóxido de zircônio como catalisador em vez do oxalato estanoso.

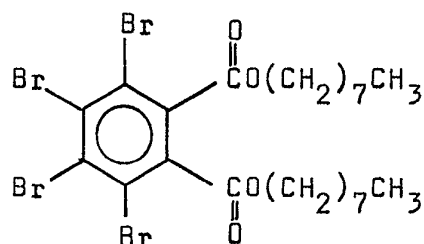
Exemplo 20

Num balão de 500 ml de 3 tubuladuras, equipado com um agitador mecânico vertical, uma ratoeira Dean Stark, um condensador de água com um tubo de entrada de azoto e um termômetro, foram introduzidos 185,5 g (0,4 mol) de anidrido tetrabromoftálico, 177 g (1,36 mol) de 2-etil-1-hexanol e 1,85 g de tris(2-etil-hexanoato) de antimônio. O balão e conteúdo foram aquecidos até refluxo (192°C) e recolheram-se 7,8 g de uma fase aquosa, em 7 horas. O excesso de 2-etil-1-hexanol foi removido num evaporador rotativo, obtendo-se 253,7 g de um óleo. O rendimento foi de 90%. Os resultados analíticos foram consistentes com a estrutura atribuída.

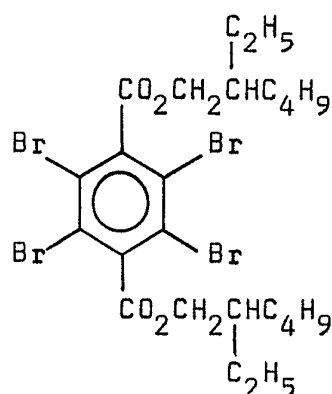


Exemplo 21

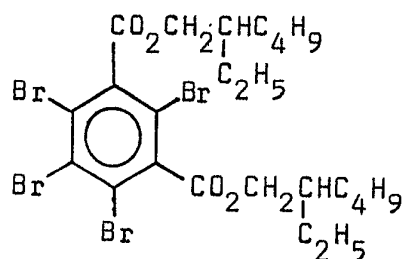
Este composto pode ser preparado seguindo o processo delineado no Exemplo 2, excepto no uso de 1-octanol em vez de 2-etil-1-hexanol e no uso de tetrabutóxido de titânio, como catalisador, em vez do oxalato estanoso.

Exemplo 22

Este composto pode ser preparado seguindo o processo delineado no Exemplo 3, excepto no uso de ácido 2,3,5,6-tetrabromotereftálico em vez do anidrido tetrabromoftálico.

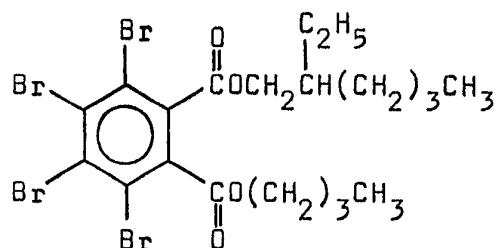
Exemplo 23

Este composto pode ser preparado seguindo o processo delineado no Exemplo 3, excepto no uso de ácido 2,4,5,6-tetrabromo-isoftálico em vez do anidrido tetrabromoftálico.

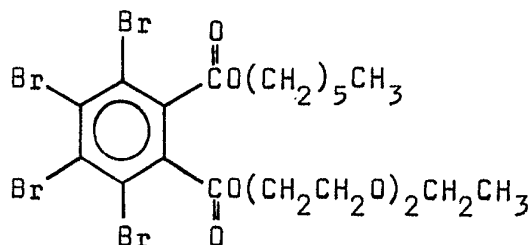


Exemplo 24

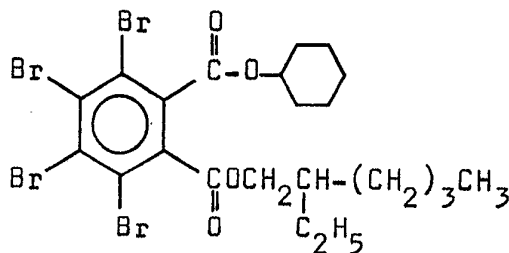
Este composto pode ser preparado seguindo o processo delineado no Exemplo 3, excepto na substituição de 3/4 do 2-etil-1-hexanol por uma quantidade equimolar de 1-butanol e no refluxo de 2-etil-1-hexanol durante 2-3 horas antes da adição do álcool restante.

Exemplo 25

Este composto pode ser preparado seguindo o processo delineado no Exemplo 24, excepto no uso de 1-hexanol em vez de 2-etil-1-hexanol, e no uso de 2-etoxietoxietanol em vez de 1-butanol.

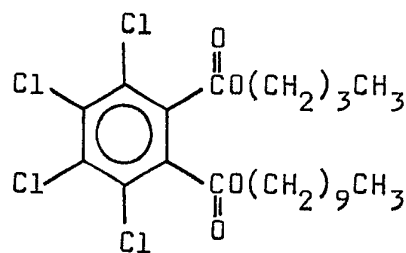
Exemplo 26

Este composto pode ser preparado seguindo o processo delineado no Exemplo 24, excepto no uso de ciclo-hexanol em vez de 1-butanol.

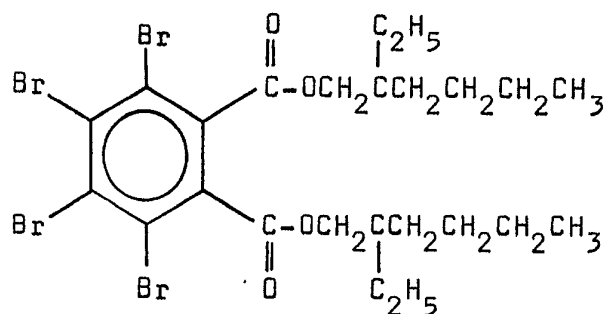


Exemplo 27

Este composto pode ser preparado seguindo o processo delineado no Exemplo 24, excepto no uso de 1-decanol em vez de 2-etil-1-hexanol. Além disto deverá usar-se anidrido tetracloroftálico em vez do anidrido tetrabromoftálico e ácido butilestanóico, como catalisador, em vez de oxalato estanoso.

Exemplo 28

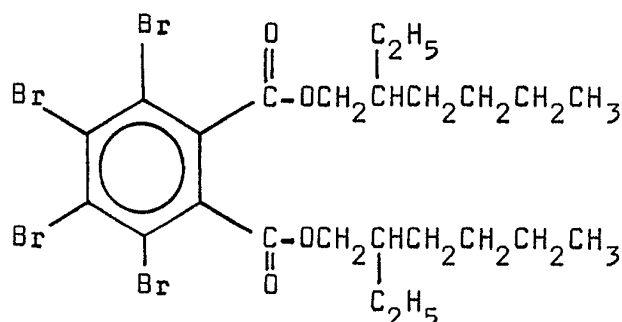
Num balão de 500 ml, de 3 tubuladuras, equipado com um agitador mecânico vertical, uma ratoeira Dean Stark, um condensador de água com um tubo de entrada de azoto e um termómetro, foram introduzidos 185,5 g (0,4 mol) de anidrido tetrabromoftálico, 177 g (1,36 mol) de 2-etil-1-hexanol e 1,85 g de oxalato de antimónio. O balão e conteúdo foram aquecidos até refluxo (195°C) e recolheram-se 7,7 g de fase aquosa em 6 horas. O excesso de 2-etil-1-hexanol foi removido num evaporador rotativo, obtendo-se 242,8 g de um óleo. O rendimento foi de 86%. Os resultados analíticos foram consistentes com a estrutura atribuída.

Exemplo 29

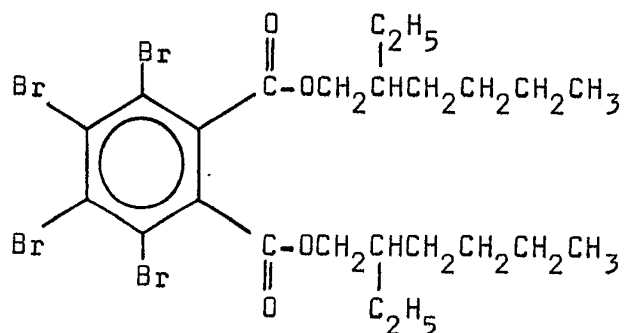
Num balão de 500 ml, de 3 tubuladuras, equipado com um agitador mecânico vertical, uma ratoeira Dean Stark, um condensador de água com um tubo de entrada de azoto e um termómetro, foram introduzidos 185,5 g (0,4 mol) de anidrido tetrabromoftálico, 177 g

-32-

(1,36 mol) de 2-etil-1-hexanol e 1,85 g de óxido de estanho (IV). O balão e conteúdo foram aquecidos até refluxo (190°C) e recolheram-se 7,7 g de fase aquosa em 10 horas. O excesso de 2-etil-1-hexanol foi removido num evaporador rotativo, obtendo-se 225,6 g de um óleo. O rendimento foi de 80%. Os resultados analíticos foram consistentes com a estrutura atribuída.

Exemplo 30

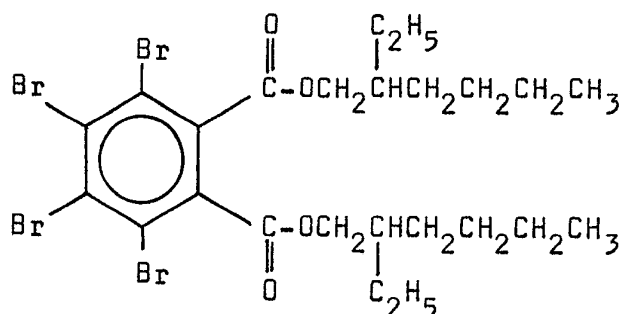
Num balão de 500 ml, de 3 tubuladuras, equipado com um agitador mecânico vertical, uma ratoeira Dean Stark, um condensador de água com um tubo de entrada de azoto e um termómetro, foram introduzidos 185,5 g (0,4 mol) de anidrido tetrabromoftálico, 177 g (1,36 mol) de 2-etil-1-hexanol e 1,85 g de óxido de dibutilestanho. O balão e conteúdo foram aquecidos até refluxo (195°C) e recolheram-se 8,0 g de fase aquosa em 10 horas. O excesso de 2-etil-1-hexanol foi removido num evaporador rotativo, obtendo-se 234 g de um óleo. O rendimento foi de 83%. Os resultados analíticos foram consistentes com a estrutura atribuída.

Exemplo 31

Num balão de 500 ml, de 3 tubuladuras, equipado com um agi

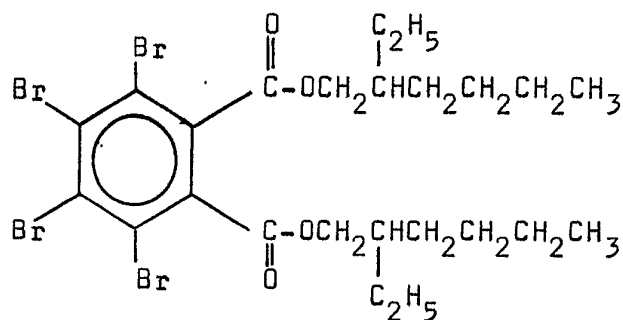
-33-

tador mecânico vertical, uma ratoeira Dean Stark, um condensador de água com um tubo de entrada de azoto e um termómetro, foram introduzidos 185,5 g (0,4 mol) de anidrido tetrabromoftálico, 177 g (1,36 mol) de 2-etil-1-hexanol e 1,88 g de anidrido butilestanoíco. O balão e conteúdo foram aquecidos até refluxo (198°C) e recolheram-se 7,7 g de água em 4,5 horas. O excesso de 2-etil-1-hexanol foi removido num evaporador rotativo, obtendo-se 273 g de um óleo. O rendimento foi de 96,8%. Os resultados analíticos foram consistentes com a estrutura atribuída.



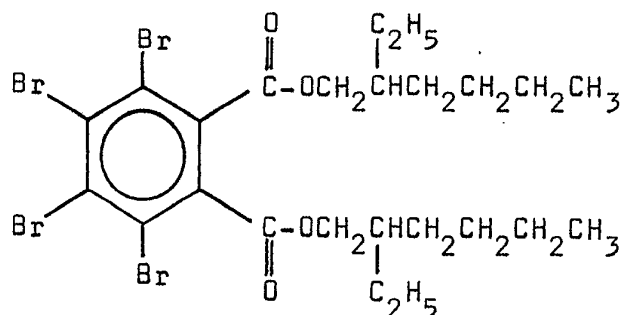
Exemplo 32

Num balão de 500 ml, de 3 tubuladuras, equipado com um agitador mecânico vertical, uma ratoeira Dean Stark, um condensador de água com um tubo de entrada de azoto e um termómetro, foram introduzidos 185,5 g (0,4 mol) de anidrido tetrabromoftálico, 177 g (1,36 mol) de 2-etil-1-hexanol e 1,86 g de diacetato de dibutiles tanho. O balão e conteúdo foram aquecidos até refluxo (192°C) e recolheram-se 8,4 g de uma fase aquosa, em 12 horas. O excesso de 2-etil-1-hexanol foi removido num evaporador rotativo, obtendo-se 228 g de um óleo. O rendimento foi de 81%. Os resultados analíticos foram consistentes com a estrutura atribuída.

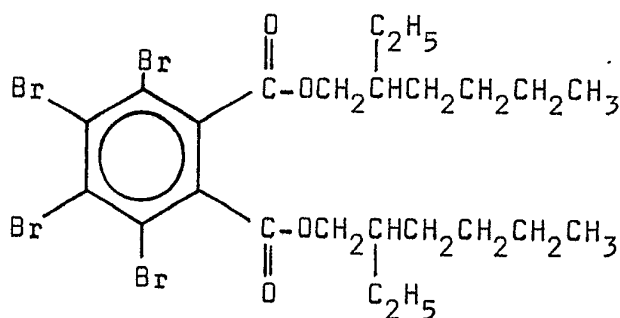


Exemplo 33

Num balão de 500 ml, de 3 tubuladuras, equipado com um agitador mecânico vertical, uma ratoeira Dean Stark, um condensador de água com um tubo de entrada de azoto e um termômetro, foram introduzidos 185,5 g (0,4 mol) de anidrido tetrabromoftálico, 177 g (1,36 mol) de 2-etil-1-hexanol e 1,85 g de 2-etil-1-hexanoato de estanho (II). O balão e conteúdo foram aquecidos até refluxo (198°C) e recolheram-se 6,0 g de uma fase aquosa em 8,5 horas. O excesso de 2-etil-1-hexanol foi removido num evaporador rotativo, obtendo-se 260 g de um óleo. O rendimento foi de 92,1%. Os resultados analíticos foram consistentes com a estrutura atribuída.

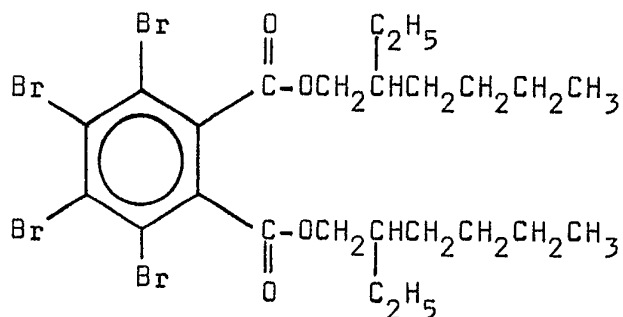
Exemplo 34

Num balão de 500 ml, de 3 tubuladuras, equipado com um agitador mecânico vertical, uma ratoeira Dean Stark, um condensador de água com um tubo de entrada de azoto e um termômetro, foram introduzidos 185,5 g (0,4 mol) de anidrido tetrabromoftálico, 177 g (1,36 mol) de 2-etil-1-hexanol e 1,85 g de dilaurato de dibutil estanho. O balão e conteúdo foram aquecidos até refluxo (194°C) e recolheram-se 8,0 g de uma fase aquosa em 7 horas. O excesso de 2-etil-1-hexanol foi removido num evaporador rotativo, obtendo-se 260,3 g de um óleo. O rendimento foi de 92,3%. Os resultados analíticos foram consistentes com a estrutura atribuída.

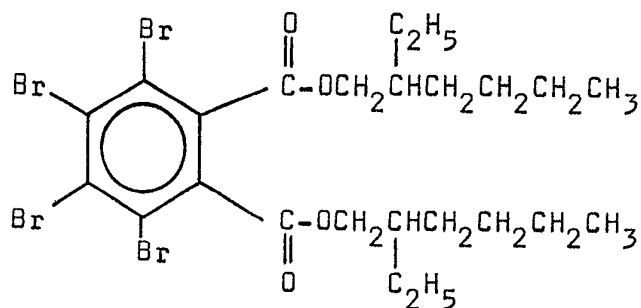


Exemplo 35

Num balão de 500 ml, de 3 tubuladuras, equipado com um agitador mecânico vertical, uma ratoeira Dean Stark, um condensador de água com um tubo de entrada de azoto e um termômetro, foram in introduzidos 185,5 g (0,4 mol) de anidrido tetrabromoftálico, 177 g (1,36 mol) de 2-etil-1-hexanol e 1,85 g de titânio bis(acetato de etilo)diisopropoxilisopropanol. O balão e conteúdo foram aquecidos até refluxo (194°C) e recolheu-se a fase aquosa em 3 horas. O excesso de 2-etil-1-hexanol foi removido num evaporador rotativo, obtendo-se 248 g de um óleo. O rendimento foi de 88%. Os resultados analíticos foram consistentes com a estrutura atribuída.

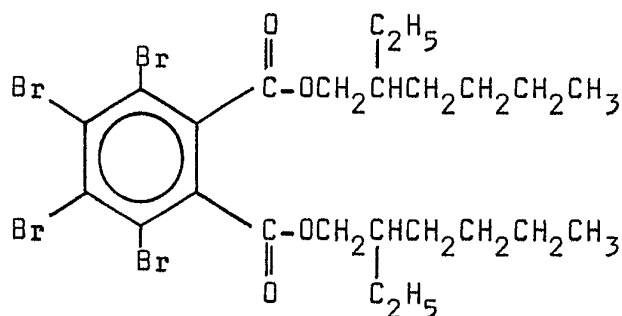
Exemplo 36

Num balão de 500 ml, de 3 tubuladuras, equipado com um agitador mecânico vertical, uma ratoeira Dean Stark, um condensador de água com um tubo de entrada de azoto e um termômetro, foram in introduzidos 185,5 g (0,4 mol) de anidrido tetrabromoftálico, 177 g (1,36 mol) de 2-etil-1-hexanol e 1,85 g de titânio tetraquis(2-etil-1-hexanol). O balão e conteúdo foram aquecidos até refluxo (195°C) e recolheram-se 7,9 g de uma fase aquosa em 6 horas. O excesso de 2-etil-1-hexanol foi removido num evaporador rotativo obtendo-se 254 g de um óleo. O rendimento foi de 90%. Os resultados analíticos foram consistentes com a estrutura atribuída.

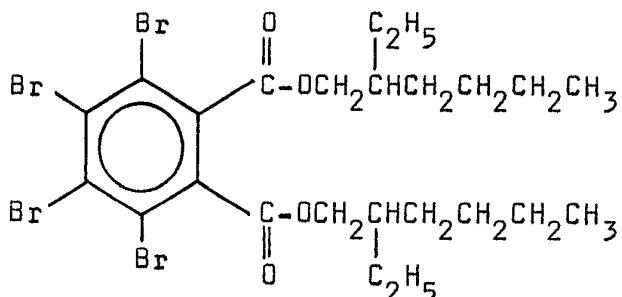


Exemplo 37

Num balão de 500 ml, de 3 tubuladuras, equipado com um agitador mecânico vertical, uma ratoeira Dean Stark, um condensador com um tubo de entrada de azoto e um termómetro, foram introduzidos 185,5 g (0,4 mol) de anidrido tetrabromoftálico, 177 g (1,36 mol) de 2-etil-1-hexanol e 3,7 g de uma solução a 50% de pentilóxido de zircónio em 1-pentanol. O balão e conteúdo foram aquecidos até refluxo (172°C) e recolheram-se 8,2 g de uma fase aquosa em 4 1/2 horas. O excesso de 2-etil-1-hexanol foi removido num evaporador rotativo, obtendo-se 214 g de um óleo. O rendimento foi de 76%. Os resultados analíticos foram consistentes com a fórmula atribuída.

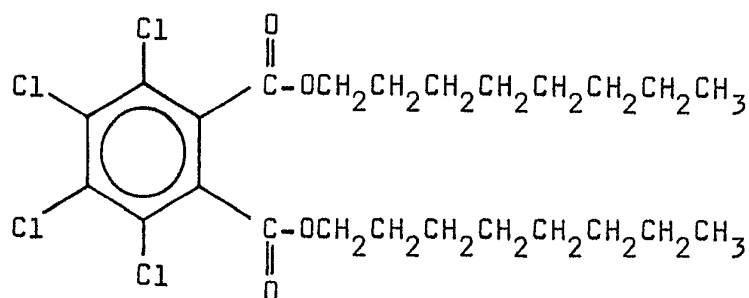
Exemplo 38

Num balão de 500 ml, de 3 tubuladuras, equipado com um agitador mecânico vertical, uma ratoeira Dean Stark, um condensador de água com um tubo de entrada de azoto e um termómetro, foram introduzidos 185,5 g (0,4 mol) de anidrido tetrabromoftálico, 177 g (1,36 mol) de 2-etil-1-hexanol e 1,85 g de oxalato de zircónio. O balão e conteúdo foram aquecidos até refluxo (180°C) e recolheram-se 7,5 g de uma fase aquosa em 6 horas. O excesso de 2-etil-1-hexanol foi removido num evaporador rotativo, obtendo-se 253,8 g de um óleo. O rendimento foi de 90%. Os resultados analíticos foram consistentes com a estrutura atribuída.

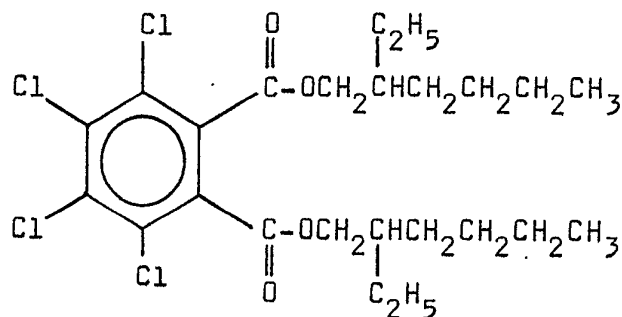


Exemplo 39

Num balão de 1 l, de 3 tubuladuras, equipado com um agitador mecânico vertical, uma ratoeira Dean Stark, um condensador de água com um tubo de entrada de azoto e um termómetro, foram introduzidos 285,9 g (1,0 mol) de anidrido tetracloroftálico, 442,7 g (3,4 mol) de 1-octanol e 3,0 g de anidrido butilestanoico. O balão e conteúdo foram aquecidos até refluxo (216°C) e recolheram-se 18,8 g de uma fase aquosa, em 2 horas. O excesso de 1-octanol foi removido num evaporador rotativo, obtendo-se 522 g de um óleo. O rendimento foi de 99%.

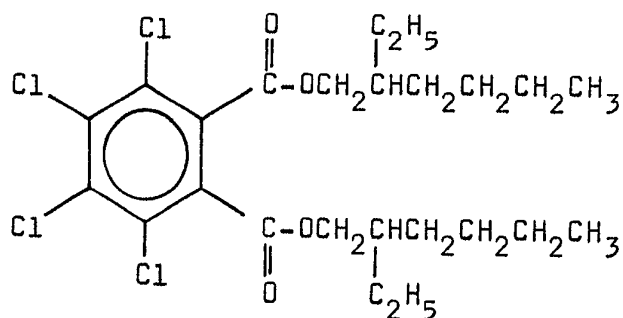
Exemplo 40

Num balão de 1 l, de três tubuladuras, equipado com um agitador mecânico vertical, uma ratoeira Dean Stark, um condensador de água com um tubo de entrada de azoto e um termómetro, foram introduzidos 285,9 g (1,0 mol) de anidrido tetracloroftálico, 442,7 g (3,4 mol) de 2-etil-1-hexanol e 3,3 g de oxalato estanoico. O balão e conteúdo foram aquecidos até refluxo (200°C) e recolheram-se 19,8 g de uma fase aquosa, em 3 horas. O excesso de 2-etil-1-hexanol foi removido num evaporador rotativo, obtendo-se 508 g de um óleo de cor clara. O rendimento foi de 96,2%.

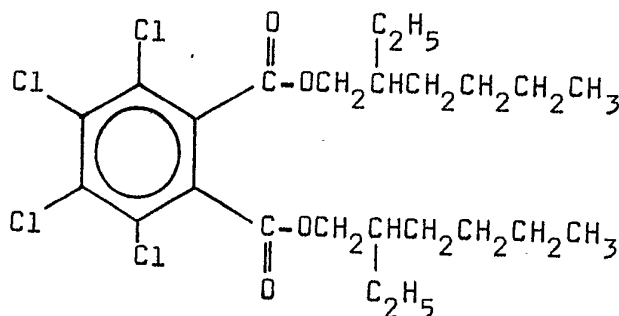


Exemplo 41

Num balão de 1 l, de 3 tubuladuras, equipado com um agitador mecânico vertical, uma ratoeira Dean Stark, um condensador de água com um tubo de entrada de azoto e um termômetro, foram introduzidos 285,9 g (1,0 mol) de anidrido tetracloroftálico, 442,7 g (3,4 mol) de 2-etil-1-hexanol e 3,3 g de anidrido butilestanóico. O balão e conteúdo foram aquecidos até refluxo (200°C) e recolheram-se 20 g de uma fase aquosa, em 2 horas. O excesso de 2-etil-1-hexanol foi removido num evaporador rotativo, obtendo-se 527 g de um óleo de cor clara. O rendimento foi de 100%

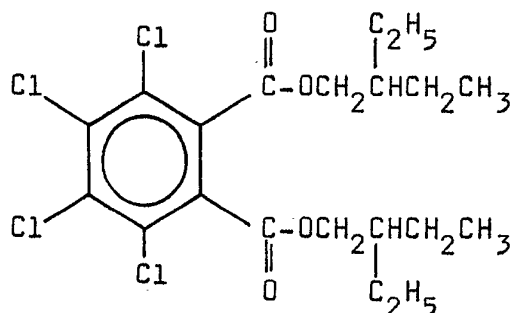
Exemplo 42

Num balão de 2 l, de 3 tubuladuras, equipado com um agitador mecânico vertical, uma ratoeira Dean Stark, um condensador de água com um tubo de entrada de azoto e um termômetro, foram introduzidos 572 g (2,0 mol) de anidrido tetracloroftálico, 885 g (6,8 mol) de 2-etil-1-hexanol e 6,6 g de oxalato estano. O balão e conteúdo foram aquecidos até refluxo (196°C) e recolheram-se 40,0 g de uma fase aquosa em 6 horas. O excesso de 2-etil-1-hexanol foi removido num evaporador rotativo obtendo-se 952 g de um óleo de cor clara. O rendimento foi de 90%.

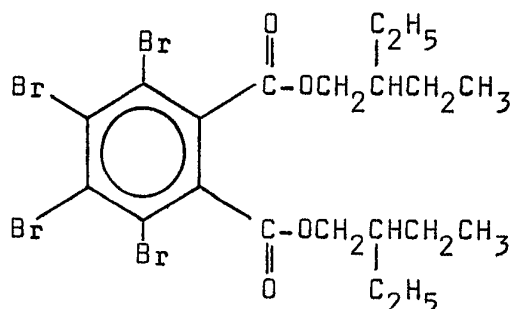


Exemplo 43

Num balão de 2 l, de 3 tubuladuras, equipado com um agitador mecânico vertical, uma ratoeira Dean Stark, um condensador de água com um tubo de entrada de azoto e um termômetro, foram introduzidos 285,9 g (1,0 mol) de anidrido tetracloroftálico, 347,5 g (3,4 mol) de 2-etil-1-butanol, 400 g de tetra-hidronaftaleno (solvente orgânico) e 3,3 g de oxalato estânico. O balão e conteúdo foram aquecidos até refluxo (178°C) e recolheram-se 19,0 g de uma fase aquosa, em 10 horas. Os excessos de 2-etil-1-butanol e de tetra-hidronaftaleno foram removidos num evaporador rotativo, obtendo-se 474 g de um óleo. O rendimento foi de 100%.

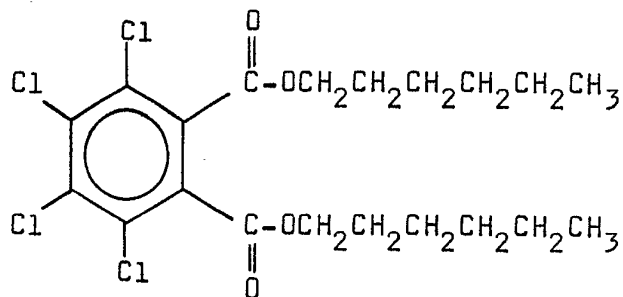
Exemplo 44

Num balão de 2 l, de 3 tubuladuras, equipado com um agitador mecânico vertical, uma ratoeira Dean Stark, um condensador de água com um tubo de entrada de azoto e um termômetro, foram introduzidos 463,7 g (1,0 mol) de anidrido tetrabromoftálico, 408 g (4,0 mol) de 2-etil-1-butanol, 450 g de tetra-hidronaftaleno e 4,64 g de anidrido butilestânico. O balão e conteúdo foram aquecidos até refluxo (170°C) e recolheram-se 20 g de uma fase aquosa em 9 horas. Os excessos de 2-etil-1-butanol e de tetra-hidronaftaleno foram removidos num evaporador rotativo, obtendo-se 624 g de um óleo amarelo claro. O rendimento foi de 96%.

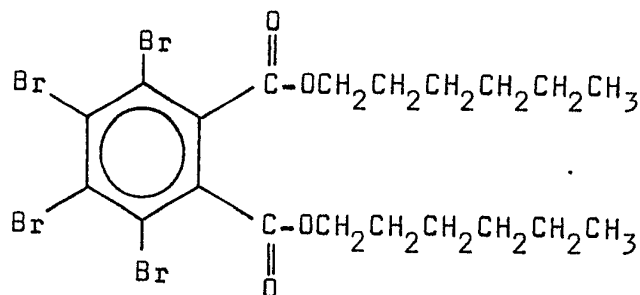


Exemplo 45

Num balão de 2 l, de 3 tubuladuras, equipado com um agitador mecânico vertical, uma ratoeira Dean Stark, um condensador de água com um tubo de entrada de azoto e um termômetro, foram introduzidos 285,9 g (1,0 mol) de anidrido tetracloroftálico, 347,5 g (3,4 mol) de 1-hexanol; 300 g de tetra-hidronaftaleno e 3,0 g de anidrido butilestanóico. O balão e conteúdo foram aquecidos até refluxo (180°C) e recolheram-se 18,0 g de uma fase aquosa, em 4 horas. Os excessos de 1-hexanol e de tetra-hidronaftaleno foram removidos num evaporador rotativo, obtendo-se 466 g de um óleo. O rendimento foi de 99%.

Exemplo 46

Num balão de 2 l, de 3 tubuladuras, equipado com um agitador mecânico vertical, uma ratoeira Dean Stark, um condensador de água com um tubo de entrada de azoto e um termômetro, foram introduzidos 463,7 g (1,0 mol) de anidrido tetrabromoftálico, 347,5 g (3,4 mol) de 1-hexanol, 300 g de tetra-hidronaftaleno e 6,6 g de anidrido butilestanóico. O balão e conteúdo foram aquecidos até refluxo (180°C) e recolheram-se 21,6 g de uma fase aquosa, em 6,5 horas. Os excessos de 1-hexanol e de tetra-hidronaftaleno foram removidos num evaporador rotativo, obtendo-se 623 g de um óleo. O rendimento foi de 96%.



-41-

Exemplos 47 a 49 e Exemplo de Comparação C-1

Os seguintes exemplos e exemplo de comparação foram preparados para demonstrar as excelentes características de retardadores de chama dos diésteres preparados pelo invento.

Preparou-se uma mistura de resinas a ser usada nos exemplos 47 a 49 e no exemplo de comparação C-1, do seguinte modo: os ingredientes seguintes foram misturados, na ordem indicada, num misturador de alta velocidade, durante 5 minutos.

ingrediente	quantidade em partes por peso (ppp)
(a) cloreto de polivinilo [vendido sob a marca registrada "Geon" por B.F. Goodrich Co., USA]	600
(b) ftalato dibásico de chumbo [vendido sob a marca registrada "Dythal" por Anzon, Inc., USA]	42
(c) argila [vendida sob a marca registrada "Satintone" SP 33 por Englehard Corp., USA]	60
(d) bisfenol A	1,8
(e) cera-p.f. 165°F (cerca de 79°C) [vendida sob a marca registrada "Hostalube" XL165 por Hoechst-Celanese Corp., USA]	1,8
(f) óxido de antimônio	18,0

Em cada um dos exemplos 47 a 49 e no exemplo de comparação C-1, misturaram-se 120,6 p.p.p. da mistura resinosa acima com 60 p.p.p. do éster e depois ensaiou-se do seguinte modo. [120,6 p.p.p. da mistura são equivalentes a 100 p.p.p. de cloreto de po-

-42-

livinilo, 7 p.p.p. de ftalato dibásico de chumbo, 10 p.p.p. de argila, 0,3 p.p.p. de bisfenol A, 0,3 p.p.p. de cera de 165°F e 3 p.p.p. de óxido de antimônio. 7. A mistura resinosa e o éster foram então agitados à mão durante cerca de 1 minuto e depois moldados e reduzidos a folhas num moinho de 2 rolos a 356°F (180°C) durante cerca de 4 minutos. As folhas foram depois moldadas, por compressão e transformadas em tiras de 1/8 in. (cerca de 0,32 cm) de espessura, 1/4 in. (cerca de 6,4 cm) de largo e 5 in. (cerca de 12,7 cm) de comprimento, sobre as quais se obtiveram valores de "Limited Oxygen Index" usando o ensaio ASTM (American Society for Testing Materials) Nº. D2863-77. Os ésteres ensaiados e os resultados dos ensaios estão indicados no quadro seguinte.

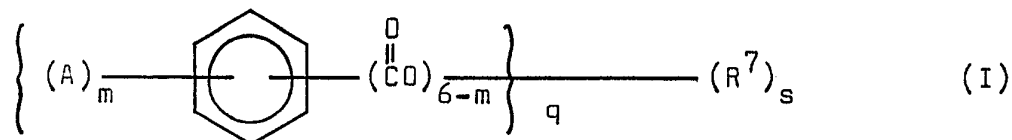
Exemplo	Éster	Valor LOI
47	di[2-(2-metoxietoxi)etiltetrabromo-ftalato	56,5
48	di[2-(2-etoxietoxi)etiltetrabromo-ftalato	53,5
49	di(2-butoxietyl)tetrabromoftalato	50,5
C-1	diocetylftalato	28,0

Como se pode ver facilmente, o dioctylftalato, um éster ftalato de alquilo que não contém bromo nem cloro, já conhecido na arte, produziu um retardamento inaceitável de chama. O valor LOI minimamente aceitável é 40, preferindo-se acima de 45 e, com maior preferência, acima de 50.

-43-

R E I V I N D I C A Ç Õ E S

1 - Processo de preparação de ésteres de ácidos e anidridos carboxílicos poli-halo-aromáticos de fórmula geral:

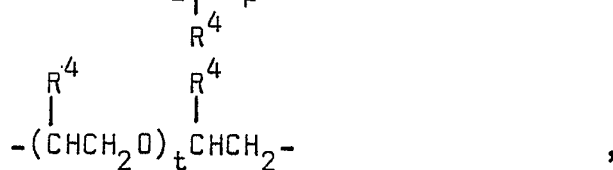


na qual:

- (a) os aneis aromáticos podem ter todos os arranjos isoméricos possíveis;
- (b) A é Br ou Cl;
- (c) m é 3, 4 ou 5;
- (d) q é um número inteiro de 1 a 6;
- (e) R^7 é

- (i) um grupo alquilo C_{1-30} , substituído ou não substituído ou um grupo arilo com até 30 átomos de carbono e com a valência (v) que é um número inteiro de 1 a 4;

- (ii) $\text{R}^3 - (\text{OCH}_2\text{CH})_p -$, ou



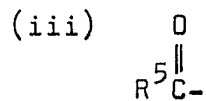
na qual: R^3 é H ou um grupo alquilo C_{1-30} , substituído ou não substituído, ou um grupo arilo com até 30 átomos de carbono,

R^4 é, independentemente, H ou CH_3 ,

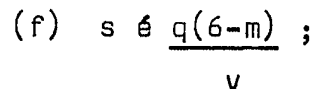
p é um número inteiro de 1 a 50, e

t é um número inteiro de 1 a 49; ou

-44-



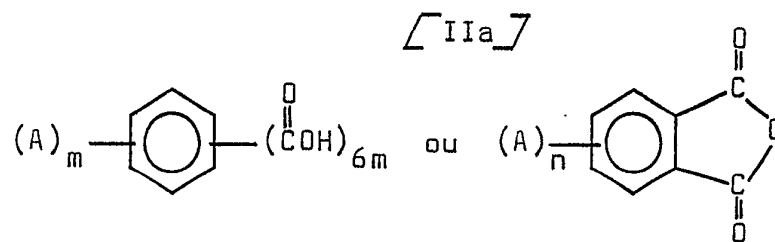
na qual R^5 é um grupo alquilo C_{1-30} , substituído ou não substituído ou um grupo arilo com até 30 átomos de carbono; e



sendo q , m e v como anteriormente definidos,

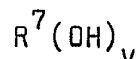
caracterizado por se fazer reagir:

(I) pelo menos um ácido ou anidrido carboxílico poli-halo-aromático de fórmulas gerais



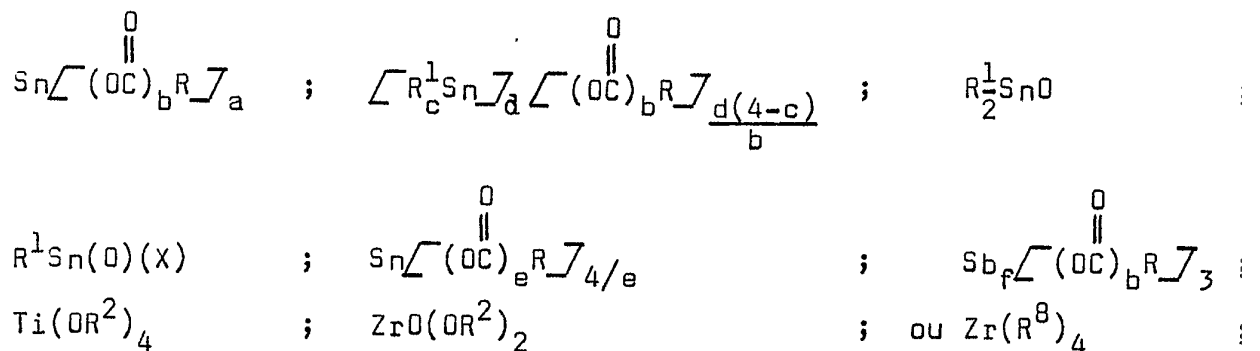
nas quais A e m são como definidos anteriormente e n é 3 ou 4; com

(II) pelo menos uma quantidade estequiométrica de um álcool ou poliol de fórmula geral



na qual R^7 e v são como definidos anteriormente; e

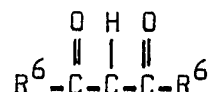
(III) uma quantidade cataliticamente eficaz de pelo menos um composto catalisador, metálico ou organometálico que é:



-45-

- na qual: (a) R é, independentemente: H, um grupo alquilo C_{1-30} , substituído ou não substituído, um grupo alcenilo C_{2-22} , substituído ou não substituído, um grupo alquileno C_{1-18} , ou não está presente;
- (b) R^1 é um grupo alquilo C_{1-8} ou um grupo ciclo(alquilo C_{1-8});
- (c) X é OH, OCR, $O_{0,5}$ ou Cl;

$$\begin{array}{c} \parallel \\ O \end{array}$$
- (d) R^2 é, independentemente, um grupo alquilo C_{1-30} , substituído ou não substituído, ou um grupo alquileno C_{2-22} , substituído ou não substituído;
- (e) R^8 é, independentemente, OR^2 ou o resíduo de um composto 1,3-dicarbonilo de fórmula



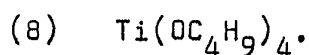
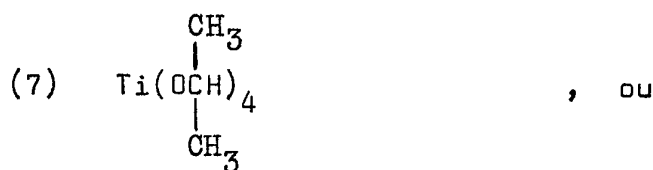
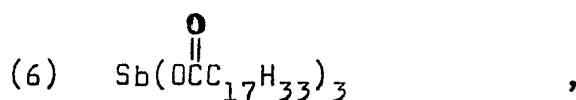
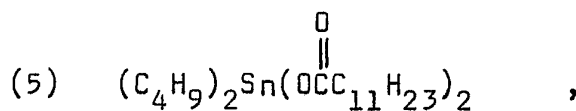
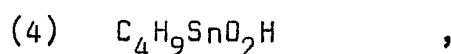
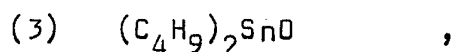
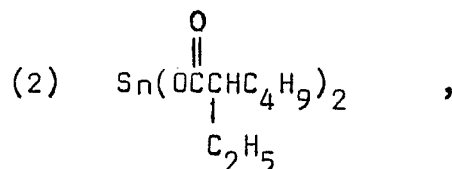
- na qual R^6 é, independentemente, H, OR^2 ou um grupo alquilo C_{1-30} , substituído ou não substituído;
- (f) a e b são 1 ou 2 com a condição de a e b não podem ser iguais;
- (g) c e d são 1 ou 2, com a condição de d poder ser 2 apenas quando c é 1 e b é 2;
- (h) b é 2 se R não está presente;
- (i) e é 1 ou 2; e
- (j) f é 1 ou 2 com a condição de b ser igual a f.

2 - Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracteriza-se por um ou mais de R, R^2 , R^3 ou R^6 ser um grupo alquilo C_{1-22} e/ou um ou mais de R^3 , R^5 ou R^7 ser um grupo alquilo C_{1-22} ou um grupo arilo com até 22 átomos de carbono.

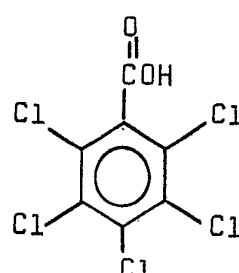
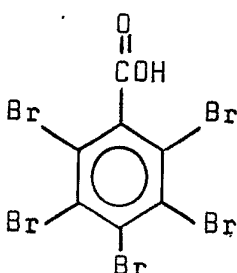
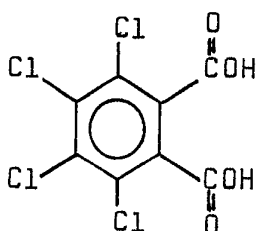
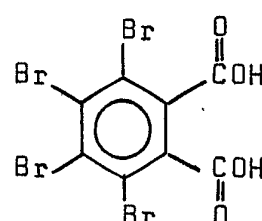
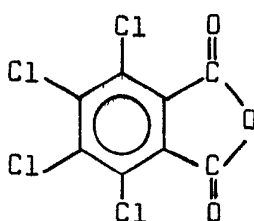
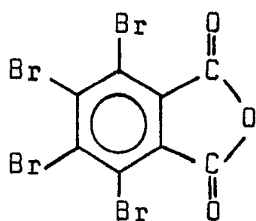
3 - Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracteriza-se por um ou mais de R, R^2 , R^3 ou R^6 ser um grupo alquilo C_{1-18} e/ou um ou mais de R^3 , R^5 ou R^7 ser um grupo alquilo C_{1-18} ou um grupo arilo com até 22 átomos de carbono.

-46-

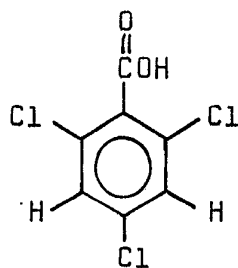
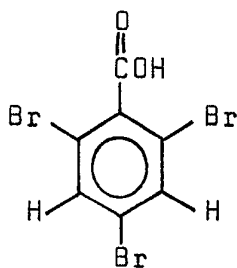
4 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o referido catalisador ser, pelo menos, um dos seguintes compostos: (1) SnC_2O_4 ,



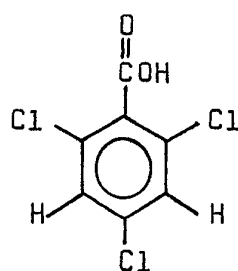
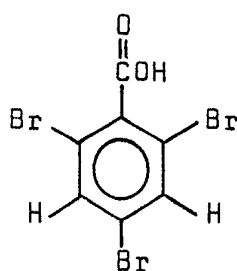
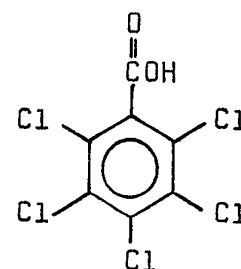
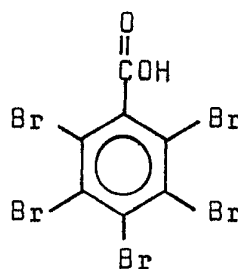
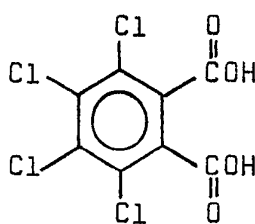
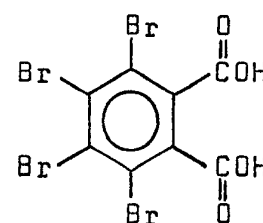
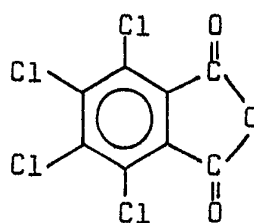
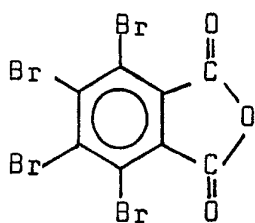
5 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o referido anidrido ou ácido carboxílico poli-halo-aromático ser, pelo menos, um dos seguintes compostos.



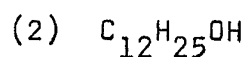
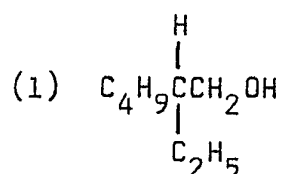
-47-



6 - Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado por o referido anidrido ou ácido carboxílico poli-halo-aromático ser, pelo menos, um dos seguintes compostos:



7 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o referido álcool ou poliol ser, pelo menos, um dos seguintes compostos.



-48-

- (3) $C_{18}H_{37}OH$,
- (4) $CH_3OCH_2CH_2OH$,
- (5) $i-C_9H_{19}OH$,
- (6) $CH_3O(CH_2CH_2O)_2H$,
- (7) $C_4H_9OCH_2CH_2OH$,
- (8) $HO(CH_2CH_2O)_4H$,
- (9) $i-C_{10}H_{21}OH$,
- (10) $HO(CH_2CH_2O)_6H$,
- (11) $HO(CH_2CH_2O)_{12}H$, ou
- (12) $CH_3O(CH_2CH_2O)_7H$.

8 - Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado por o referido álcool ou poliol ser, pelo menos, um dos seguintes compostos:

- (1)
$$\begin{array}{c} H \\ | \\ C_4H_9CCH_2OH \\ | \\ C_2H_5 \end{array}$$
 ,
- (2) $C_{12}H_{25}OH$,
- (3) $C_{18}H_{37}OH$,
- (4) $CH_3OCH_2CH_2OH$,
- (5) $i-C_9H_{19}OH$,
- (6) $CH_3O(CH_2CH_2O)_2H$,
- (7) $C_4H_9OCH_2CH_2OH$,
- (8) $HO(CH_2CH_2O)_4H$,
- (9) $i-C_{10}H_{21}OH$,
- (10) $HO(CH_2CH_2O)_6H$,
- (11) $HO(CH_2CH_2O)_{12}H$, ou
- (12) $CH_3O(CH_2CH_2O)_7H$.

9 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o ácido ou anidrido do reagente I ser, pelo menos, um dos

seguintes compostos:

anidrido tetrabromoftálico;
anidrido tetracloroftálico;
ácido 2,3,5,6-tetrabromotereftálico;
ácido 2,4,5,6-tetrabromo-isoftálico; ou
anidrido tribromoftálico.

10 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o álcool ou poliol do reagente II ser, pelo menos, um dos seguintes compostos:

2-etil-1-hexanol;
1-dodecanol;
1-octanol;
álcool isononílico;
2-(2-metoxietoxi)-etanol;
2-(2-etoxietoxi)-etanol;
álcool isodecílico;
n-butanol;
1-octadecanol;
ciclo-hexanol;
1,12-dodecandiol;
1-hexanol;
2-etoxietoxietanol;
1-decanol; ou
2-etil-1-butanol.

11 - Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado por o álcool ou poliol do reagente II ser, pelo menos, um dos seguintes compostos:

2-etil-1-hexanol;
1-dodecanol;
1-octanol;
álcool isononílico;
2-(2-metoxietoxi)-etanol;
2-(2-etoxietoxi)-etanol;
álcool isodecílico;
n-butanol;
1-octadecanol;

-50-

ciclo-hexanol;
1,12-dodecanol;
1-hexanol;
2-etoxietoxietanol;
1-decanol; ou
2-etil-1-butanol.

12 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracteriza do por o catalisador do reagente III ser, pelo menos, um dos seguintes compostos:

oxalato estanoso;
tetra-isopropóxidotitânio;
ácido butilestanóico;
anidrido butilestanóico;
dilaurato de dibutilestanho;
tetra-acetilacetato de zircônio;
tetrabutóxido de titânio;
oleato estanoso;
tetrapropóxido de zircônio;
tetrabutóxido de zircônio;
tetra-(2-etil-1-hexóxido)titânio;
tris(2-etil-hexanoato)antimônio;
oxalato de antimônio;
óxido de estanho (IV);
óxido de dibutilestanho;
diacetato de dibutilestanho;
2-etil-1-hexanoato estanho (II);
bis(acetato de etilo)diisopropoxiloisopropanol titânio;
tetraquis(2-etil-1-hexanol)titânio;
pentilóxido de zircônio; ou
oxalato de zircônio.

13 - Processo de acordo com a reivindicação 9, caracteriza do por o catalisador do reagente III ser, pelo menos, um dos seguintes compostos:

oxalato estanoso;
tetra-isopropóxidotitânio;
ácido butilestanóico;

-51-

anidrido butilestanóico;
dilaurato de dibutilestanho;
tetra-acetilacetato de zircónio;
tetrabutóxido de titânio;
oleato estanoso;
tetrapropóxido de zircónio;
tetrabutóxido de zircónio;
tetra(2-etil-1-hexóxido)titânio;
tris(2-etil-hexanoato)antimónio;
oxalato de antimónio;
óxido de estanho (IV);
óxido de dibutilestanho;
diacetato de dibutilestanho;
2-etil-1-hexanoato estanho (II);
bis(acetato de etilo)diisopropoxilisopropanol titânio;
tetraquis(2-etil-1-hexanol)titânio;
pentilóxido de zircónio; ou
oxalato de zircónio.

14 - Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado por o catalisador do reagente III ser, pelo menos, um dos seguintes compostos:

oxalato estanoso;
tetra-isopropóxido de titânio;
ácido butilestanóico;
anidrido butilestanóico;
dilaurato de dibutilestanho;
tetra-acetilacetato de zircónio;
tetrabutóxido de titânio;
oleato estanoso;
tetrapropóxido de zircónio;
tetrabutóxido de zircónio;
tetra(2-etil-1-hexóxido)titânio;
tris(2-etil-hexanoato)antimónio;
oxalato de antimónio;
óxido de estanho (IV);
óxido de dibutilestanho;
diacetato de dibutilestanho;

-52-

2-etil-1-hexanoato estanho (II);
bis(acetato de etilo)diisopropoxilisopropanol titânio;
tetraquis(2-etil-1-hexanol)titânio;
pentilóxido de zircônio; ou
oxalato de zircônio.

15 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por

- o reagente I ser anidrido tetrabromoftálico ou o anidrido tetracloroftálico;
- o reagente II ser 2-etil-1-hexanol; e
- o reagente III ser oxalato estanoso, tetrabutóxido de titânio ou tetra-isopropóxido de titânio.

16 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a reação ser acompanhada pela remoção de água, sub-produto da esterificação.

17 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a reação ser conduzida à temperatura de refluxo, acompanhada pela remoção de água, sub-produto da esterificação.

18 - Processo de acordo com a reivindicação 17, caracterizado por se adicionar um solvente orgânico que é inerte em relação aos reagentes e capaz de formar um azeótropo com o sub-produto água o qual é depois removido juntamente com o referido sub-produto água.

19 - Processo de acordo com a reivindicação 18, caracterizado por a reação ser acompanhada por agitação.

20 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a relação molar (anidrido ou ácido poli-halo-carboxílico): (álcool ou poliol) ser cerca de 1:1-10,0.

21 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a relação molar (anidrido ou ácido poli-halo-carboxílico): (álcool ou poliol) ser cerca de 1:1-5,0.

22 - Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado por a relação molar (anidrido ou ácido poli-halo-carboxílico): (álcool ou poliol) ser cerca de 1:1-10,0.

-53-

23 - Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado por a relação molar (anidrido ou ácido poli-halo-carboxílico): (álcool ou poliol) ser cerca de 1:1-5,0.

24 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a relação molar (anidrido ou ácido poli-halo-carboxílico): (catalisador) ser cerca de 1:0,0005-0,1.

25 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a relação molar (anidrido ou ácido poli-halo-carboxílico): (catalisador) ser cerca de 1:0,001-0,05.

26 - Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado por a relação molar (anidrido ou ácido poli-halo-carboxílico): (catalisador) ser cerca de 1:0,0005-0,1.

27 - Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado por a relação molar (anidrido ou ácido poli-halo-carboxílico): (catalisador) ser cerca de 1:0,001-0,05.

28 - Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado por a relação molar (anidrido ou ácido poli-halo-carboxílico): (catalisador) ser cerca de 1:0,001-0,05.

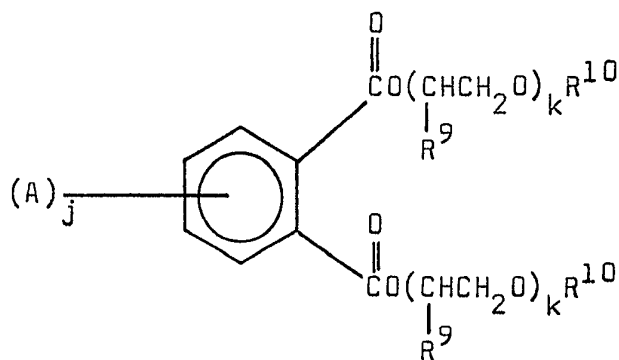
29 - Processo de acordo com a reivindicação 22, caracterizado por a relação molar (anidrido ou ácido poli-halo-carboxílico): (catalisador) ser cerca de 1:0,0005-0,1.

30 - Processo de acordo com a reivindicação 23, caracterizado por a relação molar (anidrido ou ácido poli-halo-carboxílico): (catalisador) ser cerca de 1:0,001-0,05.

31 - Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado por a reação ser conduzida à temperatura de refluxo, acompanhada por agitação e por a água, sub-produto da esterificação, ser continuamente removida até que essa água substancialmente já não se produza mais e a reação esteja completa.

32 - Processo de acordo com a reivindicação 31, caracterizado por a relação molar (anidrido ou ácido poli-halo-carboxílico): (álcool ou poliol) ser cerca de 1:1-10,0 e a relação molar (anidrido ou ácido poli-halo-carboxílico): (catalisador) ser cerca de 1:0,0005-0,1.

33 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por se preparar um diéster tendo a fórmula:



onde: j é 3 ou 4;

k é um número inteiro de 1 a 50;

R^9 é, independentemente, H ou CH_3 ; e

R^{10} é, independentemente, H, um alquilo em C_{1-30} substituído ou não substituído, ou um arilo, substituído ou não substituído, tendo até 30 átomos de carbono.

34 - Processo de acordo com a reivindicação 33, caracterizado por os R^9 serem iguais e os R^{10} serem iguais.

35 - Processo de acordo com a reivindicação 34, caracterizado por:

A ser Br;

j ser 4;

k ser 1 a 10;

R^9 ser H; e

R^{10} ser um alquilo em C_{1-10} ou fenilo.

36 - Processo de acordo com a reivindicação 35, caracterizado por R^{10} ser CH_3 , C_2H_5 , $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $i\text{-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$, $i\text{-C}_4\text{H}_9$, $s\text{-C}_5\text{H}_9$, $n\text{-C}_{18}\text{H}_{17}$ ou fenilo.

37 - Processo de acordo com a reivindicação 35, caracterizado por R^{10} ser CH_3 , C_2H_5 , $n\text{-C}_3\text{H}_7$ ou $n\text{-C}_4\text{H}_9$.

38 - Processo de acordo com a reivindicação 35, caracterizado por k ser 1 ou 2.

68 238

IR 2953A (19MAG48)

-55-

39 - Processo de acordo com a reivindicação 36, caracterizado por k ser 1 ou 2.

40 - Processo de acordo com a reivindicação 37, caracterizado por k ser 1 ou 2.

Lisboa, 20.11.77

Por PENNWALT CORPORATION

fel - O AGENTE OFICIAL -

O ADJUNTO

António Pimenta