

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 445 627**

51 Int. Cl.:

C07C 17/12 (2006.01)

C07C 25/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.08.2007 E 07814205 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.12.2013 EP 2137118**

54 Título: **Preparación y suministro de decabromodifeniletano de alto valor de ensayo**

30 Prioridad:

16.03.2007 US 895376 P

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

04.03.2014

73 Titular/es:

**ALBEMARLE CORPORATION (100.0%)
451 FLORIDA STREET
BATON ROUGE, LA 70801-1765, US**

72 Inventor/es:

MCKINNIE, BONNIE, GARY

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 445 627 T3

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

DESCRIPCIÓN

Preparación y suministro de decabromodifeniletano de alto valor de ensayo

CAMPO TÉCNICO

5 Esta invención se refiere a la preparación y el suministro de productos de decabromodifeniletano derivados de una reacción de alto valor de ensayo y a su utilización.

ANTECEDENTES

El decabromodifeniletano es un pirorretardante probado desde hace mucho tiempo para la utilización en muchos materiales macromoleculares inflamables, p. ej. materiales termoplásticos, materiales termoestables, materiales celulósicos y aplicaciones de retrorevestimiento de calidad muy alta.

10 Las agencias reguladoras gubernamentales tienden a alejarse de los análogos parcialmente bromados y más hacia compuestos perbromados según se evidencia por la reciente directiva de la UE RoHS (Restriction on Hazardous Substances) (2002/95/EC) relativa en parte a los óxidos de difenilo parcialmente bromados. Incluso con la exención del óxido de decabromodifenilo de RoHS por 2005/717/EC, las regulaciones no han sido suficientemente claras en cuanto al contenido de óxido de nonabromodifenilo aceptable en los productos eléctricos y electrónicos. Por lo tanto, algunos usuarios finales encuentran incómodo utilizar el óxido de decabromodifenilo comercial en el que existen cantidades significativas de óxido de nonabromodifenilo como impureza. A fin de cumplir la interpretación más estricta de la RoHS por los usuarios finales, una versión de alta pureza de óxido de decabromodifenilo está siendo comercializada por Albemarle Corporation. En vista de la confusión relativa a la presencia de pequeñas cantidades de impurezas menos bromadas en los productos pirorretardantes, hay así una necesidad en el mercado de pirorretardantes perbromados de alto valor de ensayo.

El decabromodifeniletano se vende actualmente como un polvo derivado de la bromación de 1,2-difeniletano. Entre los procedimientos anteriores para efectuar tal bromación están los procedimientos de bromación descritos en las Pat. de EE. UU. N° 6.518.468, 6.958.423, 6.603.049, 6.768.033 y 6.974.887.

25 Un procedimiento adicional para la preparación de decabromodifenilalcano se conoce de US-A-5 030 778. Este procedimiento comprende: (a) cargar un recipiente de reacción con un catalizador de bromación y bromo elemental líquido; (b) alimentar difenilalcano líquido al recipiente de reacción en un punto que está por debajo del nivel del bromo líquido cargado, alimentándose el difenilalcano líquido en una cantidad que proporciona de 0,055 a 0,033 moles de difenilalcano por mol de bromo elemental cargado inicialmente; y (c) mantener la masa de reacción a una temperatura dentro del intervalo de 30°C a 80°C durante la alimentación del difenilalcano líquido.

30 US 5 324 874 A divulga un procedimiento para preparar subsuperficialmente decabromodifeniletano utilizando 908 ppm de aluminio a 55°C durante 92 min., 60°C durante 0,7 h.

US 2004/110996 A1 divulga un procedimiento para preparar subsuperficialmente decabromodifeniletano utilizando 1.080 ppm de aluminio a aproximadamente 60°C durante 4 h.

35 EP 0 571 859 A divulga un procedimiento para preparar subsuperficialmente decabromodifeniletano utilizando 908 ppm de aluminio a 55°C durante 92 min., 60°C durante 0,7 h.

US 5 401 890 A divulga un procedimiento para preparar subsuperficialmente decabromodifeniletano utilizando 1.055 ppm de aluminio a 54-56°C durante 4 h.

40 El decabromodifeniletano ha sido producido comercialmente por el cesionario de esta solicitud durante muchos años utilizando un procedimiento estándar. Cada partida de producto se analizó mediante un procedimiento de CG. Una revisión de los análisis de CG indicaba que el contenido medio de bromo de más de 4.000 partidas de producto de decabromodifeniletano era 97,57 por ciento del área con una precisión 3- σ de $\pm 1,4$ por ciento del área. En algunos casos, el análisis del producto a partir de una prueba dada proporcionaba ensayos de decabromodifeniletano en la región de aproximadamente 99 por ciento del área y superior, y en algunos otros casos se obtenían ensayos de CG significativamente inferiores. Las razones de esta discrepancia no se pueden establecer a partir de la información disponible.

45 El análisis cromatográfico de gases de productos comerciales de decabromodifeniletano disponibles en el mercado procedentes de otros fabricantes, en algunos casos, también ha dado ensayos de un producto de decabromodifeniletano de valor tan alto como aproximadamente 99,6 por ciento del área. En otros casos, los análisis de CG de productos comerciales de decabromodifeniletano disponibles en el mercado han indicado la presencia de

cantidades mucho menores de decabromodifeniletano en el producto. La información sobre el método mediante el cual se producían tales productos de alto valor de ensayo y los procedimientos de purificación utilizados, si los hay, generalmente no está disponible para el público.

5 Al menos desde el punto de vista de proporcionar una tecnología de procedimiento ecológica, sería deseable poder encontrar procedimiento comercialmente factibles que produjeran de forma constante un producto de decabromodifeniletano que comprendiera al menos aproximadamente 99,0 por ciento del área de CG de decabromodifeniletano ($Br_{10}DPE$), consistiendo el resto esencialmente en nonabromodifeniletano (Br_9DPE). Tal producto se denomina a menudo posteriormente en la memoria descriptiva y sus reivindicaciones un "producto de decabromodifeniletano de alto valor de ensayo". Por otra parte, este producto de decabromodifeniletano de alto valor de ensayo es un producto "derivado de una reacción", término que, según se utiliza en la presente incluyendo las reivindicaciones, significa que la composición del producto está determinada por una reacción y no es el resultado de la utilización de técnicas de purificación posteriores, tales como recristalización o cromatografía o procedimientos similares que puedan afectar a la composición química del producto. La adición de agua o una base acuosa tal como hidróxido sódico a la mezcla de reacción para desactivar el catalizador y la retirada de impurezas no unidas químicamente mediante la utilización de lavados acuosos tal como con agua o bases acuosas diluidas no están excluidas por el término "derivado de una reacción". En otras palabras, los productos se producen directamente en el procedimiento de síntesis sin la utilización de ningún procedimiento subsiguiente para retirar o que retire nonabromodifeniletano de decabromodifeniletano.

BREVE COMPENDIO DE LA INVENCIÓN

20 Como resultado de estudios de investigación intensivos, se han descubierto procedimientos comercialmente factibles que pueden producir un producto de decabromodifeniletano que comprende al menos 99,0 por ciento del área de CG de decabromodifeniletano ($Br_{10}DPE$), consistiendo el resto esencialmente en nonabromodifeniletano (Br_9DPE). Los productos de decabromodifeniletano derivados de una reacción producibles mediante el procedimiento de esta invención contienen típicamente $Br_{10}DPE$ junto con al menos una pequeña cantidad detectable de Br_9DPE . Sin embargo, no es inconcebible que la tecnología del procedimiento de esta invención pueda permitir la producción de $Br_{10}DPE$ derivado de una reacción que no tenga Br_9DPE detectable. El procedimiento de la presente invención para producir un producto de decabromodifeniletano que comprende al menos 99,0 por ciento del área de CG de decabromodifeniletano, consistiendo el resto en nonabromodifeniletano, comprende alimentar (i) difeniletano (DPE), (ii) difeniletano parcialmente bromado que tiene un índice de bromo menor de 2 ($pb-DPE$), o (iii) tanto (i) como (ii) subsuperficialmente a la fase líquida de una mezcla de reacción formada a partir de componentes que comprenden bromo líquido en exceso y un catalizador de bromación de ácido de Lewis basado en aluminio, y en donde el procedimiento se efectúa

(a) como una bromación discontinua,

35 (b) a una temperatura de al menos 60°C durante la mayoría, si no la totalidad, del tiempo de reacción de bromación total, con los reaccionantes bajo una presión suficiente para mantener al menos el bromo en estado líquido, y

(c) un tiempo de alimentación mínimo de dos horas, con presencia en la mezcla de reacción de al menos 2.000 ppm de aluminio como un catalizador de bromación de ácido de Lewis basado en aluminio, o

40 en donde el aluminio resulta de la adición a la mezcla de reacción que contiene bromo líquido en exceso bien de aluminio metálico en una forma tal como papel de aluminio, polvo de aluminio, virutas de aluminio, limaduras de aluminio, etc., o bien de un haluro de aluminio en el que los átomos de halógeno son cloro y/o bromo, preferiblemente cloruro de aluminio o bromuro de aluminio.

Coordinando apropiadamente la temperatura de la mezcla de reacción, la concentración de catalizador y el tiempo de alimentación, se puede producir un producto de decabromodifeniletano de alto valor de ensayo derivado de una reacción coherentemente de serie en serie.

45 En una realización preferida, el procedimiento de esta invención proporciona producto de decabromodifeniletano derivado de una reacción que comprende al menos 99,5 por ciento del área de CG de decabromodifeniletano ($Br_{10}DPE$), consistiendo el resto en nonabromodifeniletano (Br_9DPE). En una realización más preferida, el procedimiento de esta invención proporciona producto de decabromodifeniletano derivado de una reacción que comprende al menos 99,7 por ciento del área de CG de decabromodifeniletano ($Br_{10}DPE$), consistiendo el resto en nonabromodifeniletano (Br_9DPE).

Las realizaciones y características anteriores y otras de esta invención serán aún más evidentes a partir de la descripción consiguiente y las reivindicaciones adjuntas.

EXPLICACIÓN DETALLADA ADICIONAL DE CARACTERÍSTICAS SUBYACENTES DE ESTA INVENCIÓN QUE PERMITEN UNA COORDINACIÓN APROPIADA DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN

Según se apunta anteriormente, para conseguir la preparación de un producto de decabromodifeniletano de alto valor de ensayo derivado de una reacción, se coordinan entre sí diversas variables de reacción de modo que den como resultado la producción de tal producto de un modo comercialmente factible. A fin de entender la interrelación entre estas variables de reacción, se han tenido en cuenta los siguientes conceptos subyacentes de acuerdo con esta invención, basándose en estudios de investigación intensivos:

En primer lugar, el ensayo del producto de decabromodifeniletano producido alimentando DPE y/o pb-DPE a una mezcla de reacción que contiene un gran exceso de bromo líquido y un catalizador basado en aluminio según se menciona anteriormente está controlado por la velocidad de bromación. Pero, debido a la solubilidad limitada de Br_{10}DPE y Br_9DPE en bromo, no se puede añadir simplemente todo a la vez y a continuación calentar la mezcla de reacción durante un periodo de tiempo. Una vez precipitados, tales materiales no se pueden redissolver en un tiempo razonable de 5-10 horas, esperando que se complete la bromación. En cambio, en cualquier momento, el bromo queda saturado en Br_{10}DPE . En el momento en el que se añade más DPE y/o pb-DPE y se broma hasta Br_9DPE y Br_{10}DPE , algo debe precipitar debido a la sobresaturación del bromo con Br_{10}DPE . Si hay mucho Br_9DPE presente cuando esto ocurre, puede coprecipitar y coprecipitará con el Br_{10}DPE dentro de la partícula, conduciendo a un producto de bajo valor de ensayo.

En segundo lugar, disminuyendo la velocidad de adición de DPE y/o pb-DPE, se disminuye la velocidad de precipitación (p. ej., kg/h (lb/h)). A continuación, hay más tiempo para que el Br_9DPE se bromo. Así, la velocidad de adición de DPE (siendo igual todo lo demás) tiene un efecto muy significativo sobre el ensayo del producto, cuanto más lenta sea la adición del DPE y/o pb-DPE, más alto será el valor de ensayo. Sin embargo, una adición lenta de DPE y/o pb-DPE frena la productividad de la planta. Para maximizar la producción de producto de decabromodifeniletano en una planta dimensionada comercialmente, el DPE y/o pb-DPE se debe añadir tan rápidamente como sea posible, preferiblemente en, a saber, aproximadamente dos horas, más o menos. Para resolver el problema de los ensayos de bajo valor, se ha encontrado necesario acelerar la bromación. De acuerdo con esta invención, esto se realiza:

1) añadiendo más catalizador basado en aluminio, es decir, efectuando el procedimiento con una concentración superior de catalizador basado en aluminio en la mezcla de reacción; y/o

2) incrementando la temperatura de la reacción. Por supuesto, esto puede requerir una presión mayor que la atmosférica, pero esto no constituye un problema significativo en el funcionamiento de una planta comercial.

Si se elige hacer una selección entre los enfoques 1) y 2), el enfoque de 2) se considera preferido debido al coste del catalizador y la retirada y la eliminación de las sales de aluminio resultantes. No obstante, el enfoque 1) es comercialmente factible y se puede utilizar. En efecto, es posible y se puede preferir más en el funcionamiento comercial utilizar una combinación de los enfoques 1) y 2) junto con una velocidad de alimentación de DPE y/o pb-DPE comercialmente factible a la mezcla de reacción comprendida por bromo en exceso en estado líquido y el catalizador basado en aluminio.

Según esto, el conjunto coordinado de condiciones de acuerdo con esta invención para producir un producto de decabromodifeniletano que comprende al menos 99,0 por ciento del área de CG de decabromodifeniletano (Br_{10}DPE), consistiendo el resto en nonabromodifeniletano (Br_9DPE), implica la utilización de lo siguiente:

1) una velocidad de alimentación mínima de dos horas en una bromación discontinua;

2) la presencia en la mezcla de reacción de al menos 2.000 ppm de aluminio como un catalizador de bromación de ácido de Lewis basado en aluminio resultante de la adición a la mezcla de reacción que contiene bromo líquido en exceso bien de aluminio metálico en una forma tal como papel de aluminio, polvo de aluminio, virutas de aluminio, limaduras de aluminio, etc., o bien de un haluro de aluminio en el que los átomos de halógeno son cloro y/o bromo, preferiblemente cloruro de aluminio o bromuro de aluminio; y

3) una temperatura de reacción de al menos 60°C durante la mayoría, si no la totalidad, del tiempo de reacción de bromación total.

DESCRIPCIÓN DETALLADA ADICIONAL DE REALIZACIONES DE ESTA INVENCIÓN

Según se utiliza en la presente, incluyendo las reivindicaciones:

1) El término "derivado de una reacción" significa que la composición del producto está determinada por la reacción y no es el resultado de la utilización de técnicas de purificación posteriores, tales como recristalización o

5 cromatografía o procedimientos similares que puedan afectar a la composición química del producto. La adición de agua o una base acuosa tal como hidróxido sódico a la mezcla de reacción para desactivar el catalizador y la retirada de impurezas no unidas químicamente mediante la utilización de lavados acuosos tal como con agua o bases acuosas diluidas no están excluidas por el término "derivado de una reacción". En otras palabras, los productos se producen directamente en el procedimiento de síntesis sin la utilización de ningún procedimiento subsiguiente para retirar o que retire nonabromodifeniletano (Br₉DPE) de decabromodifeniletano (Br₁₀DPE)..

10 2) A menos que se especifique otra cosa, el término "alto valor de ensayo" significa que el producto de decabromodifeniletano derivado de una reacción comprende al menos 99,0 por ciento del área de CG de decabromodifeniletano - (Br₁₀DPE) - consistiendo el resto en nonabromodifeniletano (Br₉DPE). Un producto de decabromodifeniletano derivado de una reacción preferido comprende al menos 99,5% de decabromodifeniletano y un producto de decabromodifeniletano derivado de una reacción más preferido comprende al menos 99,7% de Br₁₀DPE, en ambos casos consistiendo el resto esencialmente en nonabromodifeniletano (Br₉DPE).

15 3) El término "difeniletano" significa 1,2-difeniletano a menos que se especifique otra cosa. El 1,2-difeniletano también se conoce como dibencilo o bibencilo. El término "difeniletano parcialmente bromado que tiene un índice de bromo de menos de aproximadamente dos" significa que el difeniletano contiene una media de menos de dos átomos de bromo como sustituyentes del grupo o los grupos fenilo del compuesto.

4) El término "subsuperficial" indica que la alimentación se produce por debajo de la superficie de la fase líquida continua que contiene bromo de la mezcla de reacción.

20 En cada procedimiento de esta invención, el difeniletano y/o el difeniletano parcialmente bromado con un índice de bromo medio de menos de dos se alimenta a una mezcla de reacción que contiene una cantidad en exceso de bromo líquido y la cantidad apropiada de catalizador de bromación de ácido de Lewis basado en aluminio. La mezcla de reacción también puede contener un disolvente o diluyente orgánico inerte tal como un hidrocarburo halogenado (p. ej., bromoclorometano, dibromometano, 1,2-dibromoetano, 1,2-dicloroetano, 1,1-dibromoetano, tribromometano, o similares). Si se desea, tal disolvente o diluyente se puede añadir durante el transcurso de la reacción.

25 El difeniletano y/o difeniletano parcialmente bromado se puede alimentar de diversas formas. Por ejemplo, se puede alimentar mezclado con bromo líquido, como una solución en un disolvente o diluyente orgánico inerte tal como los mencionados anteriormente, o como una mezcla tanto con bromo como con disolvente o diluyente orgánico inerte tal como los mencionados anteriormente. Alternativamente, el difeniletano y/o difeniletano parcialmente bromado se puede alimentar en la forma de sólidos en partículas o en estado fundido.

30 Se utiliza bromo en exceso en la reacción de bromación catalizada por ácido de Lewis. Típicamente, la mezcla de reacción contendrá en el intervalo de al menos 14 moles de bromo por mol de difeniletano y/o difeniletano parcialmente bromado que se va a alimentar a la misma y, preferiblemente, la mezcla de reacción contiene en el intervalo de 16 a 25 moles de bromo por mol de difeniletano y/o difeniletano parcialmente bromado que se va a alimentar a la misma. Es posible utilizar más de 25 moles de bromo por mol de difeniletano, pero normalmente esto es innecesario.

35 Las alimentaciones utilizadas en la práctica de esta invención están compuestas por (i) difeniletano o (ii) difeniletano parcialmente bromado que tiene un índice de bromo medio de menos de dos, o (iii) tanto por (i) como por (ii). Cuando se utilizan como alimentaciones tanto difeniletano como difeniletano parcialmente bromado, estos componentes de las alimentaciones se pueden alimentar como una mezcla preformada o se pueden alimentar separadamente, bien simultáneamente o bien secuencialmente. Los componentes de tales mezclas o alimentaciones separadas pueden estar en cualesquiera proporciones unos con relación a otros.

40 Se utilizan en la práctica de esta invención catalizadores de bromación de ácido de Lewis basados en aluminio. El componente catalítico cuando se carga a la mezcla de reacción puede estar en la forma de aluminio metálico tal como en la forma de papel de aluminio, virutas de aluminio, escamas de aluminio, polvo de aluminio, u otras formas subdivididas de aluminio metálico. Alternativamente, el componente catalítico cuando se carga a la mezcla de reacción puede estar en la forma de un haluro de aluminio en el que los átomos de halógeno son átomos de cloro, átomos de bromo o una combinación de átomos de cloro y átomos de bromo. Una alimentación de cloruro de aluminio es deseable desde los puntos de vista de la economía y la fácil disponibilidad de ese material. Una alimentación de bromuro de aluminio es deseable desde el punto de vista de que es más soluble en bromo líquido que el cloruro de aluminio y así se puede alimentar a la zona de reacción junto con bromo líquido, que es un modo deseable de trabajar. La cantidad de catalizador basado en aluminio utilizada se ha mencionado anteriormente.

45 Por supuesto, la mezcla de reacción se debe mantener anhidra y libre de la exposición a la luz. La bromación se puede efectuar de forma discontinua, semicontinua o continua. La realización de la reacción de forma discontinua es más simple ya que típicamente permite la utilización de menores velocidades y tiempos de reacción más prolongados que otros modos de funcionamiento.

El procedimiento de CG para la utilización en la determinación de la composición de los productos de decabromodifeniletano, ya se formen mediante esta invención o de otro modo, es como sigue. La cromatografía de gases se realiza en un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard 5890 Series II equipado con un detector de ionización a la llama, una entrada directa en frío de temperatura y presión programables y capacidad de programación de temperatura. La columna es una columna capilar 12QC5 HTS, 12 metros, 0,15 m de grosor de la película, 0,53 mm de diámetro, disponible de SGE, Inc., número de pieza 054657. Las condiciones eran: temperatura del detector 350°C; temperatura de entrada 70°C; gas portador helio en 10 ml/min.; presión de entrada alrededor de $1,29 \times 10^5$ Pa (4,0 psig), incrementándose en 11,97 Pa (0,25 psi)/min. hasta alrededor de $1,63 \times 10^5$ Pa (9,0 psig) y manteniéndose en $1,63 \times 10^5$ Pa hasta el final de la prueba; temperatura del horno 60°C con calentamiento a 12°C/min. hasta 350°C y manteniéndose durante 10 min.; y modo de inyección directa en frío. Las muestras se prepararon disolviendo, con calentamiento, 0,003 gramos en 10 gramos de dibromometano e inyección de 2 microlitros de esta solución. La integración de los picos se llevó a cabo utilizando Target Chromatography Analysis Software de Thru-Put Systems, Inc. Sin embargo, se puede utilizar un programa informático distinto y disponible comercialmente para la utilización en la integración de los picos de un cromatograma. Thru-Put Systems, Inc. es actualmente propiedad de Thermo Lab Systems, cuya dirección es 5750 Major Blvd., Suite 200, Orlando, FL 32819. La dirección de SGE, Incorporated es 2007 Kramer Lane, Austin, TX 78758.

Los siguientes ejemplos se presentan con propósitos de ilustración. No pretenden limitar la invención solo a las operaciones y condiciones particulares utilizadas en la presente.

EJEMPLO 1 (comparativo)

El sistema de reacción utilizado estaba compuesto por un reactor de presión con camisa de 500 ml (disponible de Ace Glass) equipado con un alojamiento de termopar con termopar, agitador mecánico, tubo sumergido de alrededor de 0,08 cm (1/32 pulgadas) de D. I. y un condensador enfriado a 0°C, estando el último conectado a un regulador de contrapresión de polímero de Teflon por medio de un tubo de polímero de Teflon de alrededor de 0,64 cm (1/4 de pulgada) de D. E. Conectados a este tubo de polímero de Teflon de alrededor de 0,64 cm había una sonda de presión, elementos para añadir una pequeña purga de nitrógeno y una conexión con el espacio libre de una botella de presión. El reactor se calentó haciendo circular agua calentada, cuya temperatura se controlaba para dar la temperatura de reacción deseada, a través de la camisa.

El reactor se cargó con 2,06 gramos de cloruro de aluminio y 920 gramos de bromo. La botella de presión se cargó con 116 gramos de difeniletano (DPE) al 40% en peso en dibromometano. El bromo se roció con HBr gaseoso durante 10 minutos y a continuación se dejó reposar durante 2 horas. La mezcla se calentó hasta 82,7°C bajo presión y la alimentación de la solución de DPE a una velocidad constante comenzó en el tiempo 0. Se registraron los siguientes datos.

Tiempo, min.	Temperatura, °C	Presión, Pa
0	82,7	$2,88 \times 10^5$ Pa (27)
3	84,6	
6	86,9	$3,77 \times 10^5$ Pa (40)
10	85,5	$3,84 \times 10^5$ Pa (41)
13	84,6	$3,84 \times 10^5$ Pa (41)
22	83,6	$3,84 \times 10^5$ Pa (41)
36	84,2	$3,77 \times 10^5$ Pa (40)
40	84,2	$3,77 \times 10^5$ Pa (40)
49	84,5	$3,84 \times 10^5$ Pa (41)
58	84,7	$3,84 \times 10^5$ Pa (41)
71	84,3	

5 En el tiempo 71 minutos, se había alimentado toda la solución de DPE. El reactor se enfrió bajo presión hasta 35°C, se puso en comunicación con la atmósfera y se añadieron 150 ml de agua de hielo. El contenido del reactor se transfirió a un matraz de 1 litro preparado para la destilación, se añadieron 300 ml de agua, y el bromo se destiló hasta 100°C. La mezcla se enfrió hasta 40°C, se añadieron 40 gramos de NaOH al 25% y el sólido se recogió y se lavó con agua. Después del secado al horno, una muestra se analizó como 99,3 por ciento del área de decabromodifeniletano (Br₁₀DPE).

El siguiente ejemplo se presenta como un ejemplo comparativo no de esta invención. Este ejemplo comparativo muestra el efecto de una temperatura inferior, la utilización de una baja concentración de catalizador y una alimentación rápida de difeniletano (DPE).

10 EJEMPLO COMPARATIVO

15 El equipo utilizado en este ejemplo era un reactor de presión con camisa de 500 ml (disponible de Ace Glass) equipado como se describe en el Ejemplo 1. El reactor se cargó con 2,1 gramos de cloruro de aluminio y 925 gramos de bromo. Se presurizó hasta 1,70x10⁵ Pa (10 psig) con HBr. La botella de presión se cargó con 116 gramos de DPE al 40% en dibromometano. El bromo se calentó hasta 61,5°C y la alimentación de solución de DPE comenzó en el tiempo 0. Se registraron los siguientes datos.

Tiempo, min.	Temperatura, °C	Presión, Pa
0	61,5	3,15x10 ⁵ Pa (31)
10	63,7	3,36x10 ⁵ Pa (34)
15	60,3	3,15x10 ⁵ Pa (31)
30	60,6	3,15x10 ⁵ Pa (31)
45	61,0	3,50x10 ⁵ Pa (36)
62	60,8	3,36x10 ⁵ Pa (34)
75	60,9	3,50x10 ⁵ Pa (36)
86	61,2	33,43x10 ⁵ Pa (35)

En el tiempo 88 minutos, se había añadido toda la solución de DPE. Se agitó 6 minutos más y a continuación la mezcla se enfrió parcialmente y se puso en comunicación con la atmósfera. El tratamiento de la mezcla de reacción como en el Ejemplo 1 daba un producto que se analizaba como 96,8% de Br₁₀DPE, siendo el resto Br₉DPE.

20 El Ejemplo 2 ilustra la producción de un producto de decabromodifeniletano de alto valor de ensayo derivado de una reacción utilizando altas concentraciones de catalizador de bromación de ácido de Lewis basado en aluminio.

EJEMPLO 2

25 Se utilizó de nuevo el reactor de presión con camisa de 500 ml (disponible de Ace Glass) equipado como se describe en el Ejemplo 1. El reactor se cargo con 10,4 gramos de cloruro de aluminio y 924 gramos de bromo seco. Esto se roció con HBr anhidro según se calentaba hasta 50°C a lo largo de 10 minutos. La botella de presión se cargó con DPE al 40% en peso en dibromometano. El reactor se calentó hasta 60°C y una alimentación continua de la solución de DPE, a través del tubo sumergido que era subsuperficial al bromo, comenzaba en el tiempo 0 mediante la utilización de una bomba peristáltica. Se registraron los siguientes datos.

Tiempo, min.	Temperatura, °C	Presión, Pa
0	60	1,57x10 ⁵ Pa (8)
21	60,5	1,98x10 ⁵ Pa (14)
27	61,2	2,53x10 ⁵ Pa (22)
35	61,4	2,88x10 ⁵ Pa (27)
55	61,5	3,36x10 ⁵ Pa (34)
80	61,2	3,84x10 ⁵ Pa (41)
105	62,1	3,77x10 ⁵ Pa (40)
135	61,9	3,91x10 ⁵ Pa (42)
165	61,9	3,91x10 ⁵ Pa (42)
203	61,9	3,70x10 ⁵ Pa (39)
240	61,8	3,84x10 ⁵ Pa (41)
280	62,0	3,84x10 ⁵ Pa (41)
327	62,0	3,84x10 ⁵ Pa (41)
401	62,2	3,84x10 ⁵ Pa (41)
435	62,2	3,98x10 ⁵ Pa (43)
460	62,2	3,84x10 ⁵ Pa (41)

En el tiempo 477 minutos, la alimentación de DPE se interrumpió, momento en el cual se habían alimentado 95 gramos de solución. El reactor se enfrió parcialmente, se puso en comunicación con la atmósfera y se añadieron 150 ml de agua de hielo. El contenido del reactor se transfirió a una reactor de 1 litro preparado para destilación. Se añadieron 300 ml adicionales de agua y el bromo se destiló hasta 100°C. Después de enfriar hasta 55°C el sólido se recogió, se lavó con agua y se secó al horno a 125°C. El análisis de CG indicaba que el producto de decabromodifeniletano derivado de una reacción contenía 99,8% de Br₁₀DPE.

EJEMPLO 3 (comparativo)

Un matraz de Morton de 1 litro se equipó con una manta calentadora, un termopar, un agitador mecánico, dos condensadores de 0°C en serie y un tubo sumergido de alrededor de 0,64 cm (1/4 de pulgada) de D. E. con un orificio de alrededor de 0,16 cm (1/16 de pulgada) de D. I. en el extremo para alimentar solución de DPE mezclada con bromo. El condensado de bromo se recogió por medio de una trampa de Dean-Stark entre el condensador enfriado con agua y el reactor y se utilizó para diluir la solución de DPE en el tubo sumergido. Las dos alimentaciones al tubo de inmersión se alimentaron por medio de bombas peristálticas. La solución de DPE se alimentó descendientemente por un tubo de alrededor de 0,32 cm (1/8 de pulgada) de D. E. que se extendía casi hasta el fondo del tubo sumergido de 0,64 cm y el bromo se alimentó al espacio anular, de modo que los dos se mezclaran en el tubo sumergido inmediatamente antes de salir del orificio. El reactor se cargó con 10,0 gramos de AlCl₃ y 1.039 gramos de bromo. Un cilindro graduado se cargó con 82 ml (125 gramos) de una solución al 40% de DPE en dibromometano. El reactor se llevó hasta reflujo y la alimentación de bromo y solución de DPE comenzó al mismo tiempo. La solución de DPE se alimentó a una velocidad de aproximadamente 0,7 ml por minuto. El bromo se bombeó a 15-21 ml por minuto. Se recogieron los siguientes datos.

ES 2 445 627 T3

Tiempo, min.	Temperatura, °C
0	58,9
4	58,6
20	59,0
47	59,4
66	59,8
88	60,6
102	61,2
110	61,7
113	62,0

5 La mezcla se sometió a reflujo 5 min. más, se enfrió hasta 35°C y se añadieron 450 ml de agua. El reactor se preparó para destilación y el bromo se destiló hasta 100°C. La mezcla se enfrió hasta 40°C y el sólido se recogió y se lavó bien con agua y a continuación se secó al horno. El análisis por CG mostraba 99,8% de Br₁₀DPE, siendo el resto Br₉DPE.

EJEMPLO 4 (comparativo)

10 Un matraz de Morton de 1 litro equipado con un alojamiento de termopar y un termopar, un agitador mecánico, un tubo sumergido de alrededor de 0,08 cm (1/32 de pulgada) de D. I. y un condensador de Friedrichs enfriado a 0°C se cargó con 10 gramos de cloruro de aluminio y 982 gramos de bromo. Un cilindro graduado se cargó con 82 ml (125 gramos) de una solución al 40% de DPE en dibromometano. La solución de DPE se alimentó a través del tubo sumergido mediante la utilización de una bomba peristáltica. Se recogieron los siguientes datos.

Tiempo, min.	Temperatura, °C
0	59,3
10	64,2
30	54,6
50	55,1
65	55,5
80	56,0
102	57,0
110	57,2
116	57,6

15 En el tiempo 116 minutos, se había alimentado toda la solución de DPE. El conducto de alimentación se enjuagó añadiendo 2 ml de dibromometano. La mezcla se calentó hasta reflujo de 63°C a lo largo de 4 minutos y a continuación se enfrió, se añadieron 450 ml de agua y el bromo se destiló hasta 100°C. Se enfrió y el sólido se recogió y se lavó bien con agua. El análisis de una muestra presentaba 99,16% de Br₁₀DPE, siendo el resto Br₉DPE.

Se apreciará que en los Ejemplos 2, 3 y 4, las cantidades de catalizador de cloruro de aluminio utilizadas eran equivalentes a 2.276, 1.947 y 2.060 partes por millón de aluminio por millón de partes de bromo.

Para ayudar adicionalmente a comprender el concepto de coordinación de las variables de reacción que se especifica en la presente, el término "coordinar" o "coordinado" está destinado a indicar que el orden o la relación apropiados entre las variables de reacción especificadas se ha de efectuar o se ha efectuado de modo que las variables actúen en combinación para alcanzar el objetivo o los objetivos especificados. Otro modo de observar estos términos es que requieran una correlación adecuada de las variables con lo que el objetivo especificado, o los objetivos especificados, se alcance o alcancen a través de una relación mutua o recíproca o una conexión ordenada entre las variables.

Los productos de decabromodifeniletano de alto valor de ensayo derivados de una reacción formados en los procedimientos de esta invención (en lo sucesivo en la presente Producto de esta invención) se pueden utilizar como pirorretardantes en formulaciones virtualmente con cualquier material inflamable. El material puede ser macromolecular, por ejemplo, un material celulósico o un polímero. Polímeros ilustrativos son: polímeros olefínicos, reticulados y de otro modo, por ejemplo homopolímeros de etileno, propileno y butileno; copolímeros de dos o más de tales monómeros de alqueno y copolímeros de uno o más de tales monómeros de alqueno y otros polímeros copolimerizables, por ejemplo, copolímeros de etileno/propileno, copolímeros de etileno/acrilato de etilo y copolímeros de etileno/propileno, copolímeros de etileno/acrilato y copolímeros de etileno/acetato de vinilo; polímeros de monómeros olefínicamente insaturados, por ejemplo, poliestireno, p. ej. poliestireno de alta resistencia a los impactos, copolímeros de estireno, poliuretanos; poliamidas; poliimidas; policarbonatos; poliéteres; resinas acrílicas; poliésteres, especialmente poli(tereftalato de etileno) y poli(tereftalato de butileno); poli(cloruro de vinilo); materiales termoestables, por ejemplo, resinas epoxídicas; elastómeros, por ejemplo, copolímeros de butadieno/estireno y copolímeros de butadieno/acrilonitrilo; terpolímeros de acrilonitrilo, butadieno y estireno; caucho natural; caucho butílico y polisiloxanos. Cuando sea apropiado, el polímero se puede reticular por medios químicos o por irradiación. El producto de esta invención también se puede utilizar en aplicaciones textiles, tal como en retrovestimientos basados en látex.

La cantidad de Producto de esta invención utilizada en una formulación será la cantidad necesaria para obtener la pirorretardancia buscada. En general, la formulación y el producto resultante pueden contener de 1 a 30% en peso, preferiblemente de 5 a 25% en peso de Producto de esta invención. Las mezclas madre de polímero que contienen Producto de esta invención, que se combinan con cantidades adicionales de polímero que sirve como sustrato, contienen típicamente concentraciones aún mayores de Producto de esta invención, p. ej., hasta 50% en peso o más.

Es ventajoso utilizar el Producto de esta invención en combinación con materiales sinérgicos basados en antimonio, p. ej., Sb_2O_3 . Tal utilización se pone en práctica convencionalmente en todas las aplicaciones del decabromodifeniletano. Generalmente, el Producto de esta invención se utilizará con los materiales sinérgicos basados en antimonio en una relación en peso que varía de 1:1 a 7:1, y preferiblemente de 2:1 a 4:1.

Se puede utilizar cualquiera de varios aditivos convencionales utilizados en formulaciones termoplásticas, en sus cantidades convencionales respectivas, con el Producto de esta invención, p. ej., plastificantes, antioxidantes, cargas, pigmentos, estabilizantes frente a la radiación UV, etc.

Los artículos termoplásticos formados a partir de formulaciones que contienen un polímero termoplástico y Producto de esta invención se pueden producir convencionalmente, p. ej., mediante moldeo por inyección, moldeo por extrusión, moldeo por compresión y similares. El moldeo por soplado también puede ser apropiado en ciertos casos.

Los componentes mencionados por el nombre o la fórmula químicos en cualquier parte en la memoria descriptiva o las reivindicaciones de la misma, ya se mencionen en singular o en plural, se identifican como si existieran antes de entrar en contacto con otra sustancia mencionada por el nombre químico o el tipo químico (p. ej., otro componente, un disolvente, etc.). No importa qué cambios, transformaciones y/o reacciones químicos, si los hay, tengan lugar en la mezcla o solución resultante ya que tales cambios, transformaciones y/o reacciones son el resultado natural de poner en contacto los componentes especificados bajo las condiciones requeridas de acuerdo con esta divulgación. Así, los componentes se identifican como ingredientes que se van a poner en contacto en relación con la realización de una operación deseada o al formar una composición deseada. Además, aunque las reivindicaciones se puedan referir posteriormente en la presente a sustancias, componentes y/o ingredientes en sentido presente ("comprende", "es", etc.), la referencia es a la sustancia, el componente o el ingrediente como existía en el momento justo antes de que se pusiera en contacto, se combinara o se mezclara en primer lugar con una o más de otras sustancias, componentes y/o ingredientes según la presente divulgación. El hecho de que una sustancia, un componente o un ingrediente pueda haber perdido su identidad original a través de una reacción o transformación química durante el transcurso de la operación de contacto, combinación o mezcla, si se efectúa según esta divulgación y con la experiencia habitual de un químico, no es así de importancia práctica.

Excepto que se pueda indicar expresamente otra cosa, el artículo "un" o "uno(a)", si se utiliza y según se utiliza en la presente, no está destinado a limitar, y no se debe considerar que limite, una reivindicación a un solo elemento al que se refiere el artículo. En cambio, el artículo "un" o "uno(a)", si se utiliza y según se utiliza en la presente, pretende cubrir uno o más de tales elementos, a menos que el texto indique expresamente otra cosa.

- 5 Esta invención es susceptible de una variación considerable en su práctica. Por lo tanto, la descripción precedente no pretende limitar, y no se debe considerar que limite, la invención a las ejemplificaciones particulares presentadas anteriormente en la presente.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para producir un producto de decabromodifeniletano que comprenda al menos 99,0 por ciento del área de CG de decabromodifeniletano, consistiendo el resto en nonabromodifeniletano, procedimiento que comprende alimentar (i) difeniletano, (ii) difeniletano parcialmente bromado que tiene un índice de bromo menor de 2, o (iii) tanto (i) como (ii) subsuperficialmente a la fase líquida de una mezcla de reacción formada a partir de componentes que comprenden bromo líquido en exceso y un catalizador de bromación de ácido de Lewis basado en aluminio, y en donde el procedimiento se efectúa
- (a) como una bromación discontinua,
- 10 (b) a una temperatura de al menos 60°C durante la mayoría, si no la totalidad, del tiempo de reacción de bromación total, con los reaccionantes bajo una presión suficiente para mantener al menos el bromo en estado líquido, y
- (c) un tiempo de alimentación mínimo de dos horas, con presencia en la mezcla de reacción de al menos 2.000 ppm de aluminio como un catalizador de bromación de ácido de Lewis basado en aluminio,
- 15 en donde el aluminio resulta de la adición a la mezcla de reacción que contiene bromo líquido en exceso bien de aluminio metálico en una forma tal como papel de aluminio, polvo de aluminio, virutas de aluminio, limaduras de aluminio, etc., o bien de un haluro de aluminio en el que los átomos de halógeno son cloro y/o bromo, preferiblemente cloruro de aluminio o bromuro de aluminio.
2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el tiempo de alimentación mínimo es de dos a cuatro horas y la cantidad de catalizador de bromación de ácido de Lewis basado en aluminio presente en la mezcla de reacción es al menos 2.000 ppm de aluminio, y en el que la temperatura de reacción es 60°C.
- 20 3. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho catalizador de bromación de ácido de Lewis basado en aluminio cuando se carga al formar dicha mezcla de reacción es bromuro de aluminio.
4. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho catalizador de bromación de ácido de Lewis basado en aluminio cuando se carga al formar dicha mezcla de reacción es cloruro de aluminio.