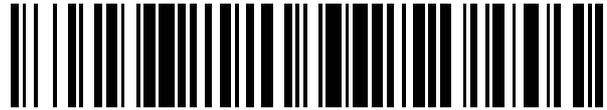


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 459 944**

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: **15.07.2010 E 10734624 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.04.2014 EP 2459506**

54 Título: **Preparación de un producto de decabromodifenilalcano de alta concentración con bajo contenido de bromo libre ocluido**

30 Prioridad:

27.07.2009 US 228865 P

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

13.05.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HUSSAIN, SAADAT y
MACK, ARTHUR G.**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 459 944 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 de un producto de decabromodifenilalcano de alta concentración con bajo contenido de bromo libre ocluido.

CAMPO TÉCNICO

- 5 Esta invención se refiere a la preparación de productos de decabromodifenilalcano de alta concentración que contienen cantidades reducidas de bromo libre ocluido, sin utilizar procedimientos sobre el producto en bruto para realizar la reducción del bromo libre ocluido.

ANTECEDENTES

10 El decabromodifeniletano de alta concentración, alias bis(pentabromofenil)etano, se fabrica actualmente mediante la bromación de 1,2-difeniletano en presencia de un gran exceso de bromo, utilizando cloruro de aluminio anhidro como catalizador. La razón principal para utilizar dicho gran exceso (normalmente, un exceso estequiométrico del 80 al 150%) es que el bromo no sólo actúa como reactivo sino asimismo como disolvente, lo cual es necesario para un
15 mezclado eficaz. El exceso de bromo se recupera después y se recicla para el siguiente lote. Sin embargo, la utilización de dicho gran exceso de bromo no sólo conduce a la formación de ciertas impurezas no deseadas, sino que tiene asimismo como resultado que una cantidad sustancial de bromo libre queda atrapada en el interior de las partículas durante la formación del producto. Este bromo libre que está atrapado en las partículas del producto, denominado habitualmente bromo libre ocluido, ha de ser extraído del producto en bruto antes de que éste se pueda utilizar como un retardante de llama en plásticos. Es preferible que en el decabromodifeniletano, tal como en otros retardantes de llama, no quede bromo libre en las partículas. Sin embargo, en la práctica queda siempre algo (de
20 200 a 300 ppm) en el producto acabado. Aunque el bromo atrapado se puede extraer eficazmente de las partículas utilizando recristalización a partir de los disolventes, dicho proceso es poco práctico comercialmente para materiales tales como el decabromodifeniletano, que tiene una solubilidad extremadamente pobre en casi todos los disolventes orgánicos. Por ejemplo, la solubilidad del decabromodifeniletano es de aproximadamente el 0,2% en peso en dibromometano a reflujo (98 °C), y aproximadamente del 0,9% en peso en clorobenceno a reflujo (130 °C). Otra
25 técnica conocida para reducir el contenido de bromo libre ocluido consiste en triturar, moler o bien pulverizar el producto, de manera que el bromo atrapado se pueda liberar y extraer mediante lavado con disolventes. Comercialmente, un retardante de llamas de alta fusión tal como el decabromodifeniletano, se calienta a altas temperaturas (280 a 300°C) para reducir sustancialmente la cantidad de bromo libre atrapado entre las partículas formadas. De hecho, el bromo libre está tan fuertemente ligado a las partículas de decabromodifeniletano que habitualmente es necesario un periodo prolongado de tiempo para reducir el contenido de bromo libre hasta la especificación deseada de menos de 300 ppm (p/p). El tratamiento a alta temperatura del producto de decabromodifeniletano en bruto, acoplado a una etapa de secado asociada, tiende a incrementar significativamente el coste global de la fabricación de este producto, y conduce asimismo a una degradación del color.

35 El documento US-A-5 003 117 A describe un proceso para preparar decabromodifenilmetano utilizando difenilmetano como compuesto inicial, bromo como agente de bromación, dibromometano como disolvente y cloruro de aluminio como catalizador, a temperaturas de 3 °C a -6 °C durante la adición del difenilmetano.

RESUMEN DE LA INVENCION

40 En un intento de reducir sustancialmente el coste de fabricación de un producto de decabromodifeniletano, se ha desarrollado un proceso de bromación nuevo y mejorado sustancialmente. Este proceso utiliza un disolvente adecuado tal como dibromometano como medio de bromación, junto con una cantidad máxima de exceso de bromo del 20 % molar (por ejemplo, del 10 al 20% o menos de exceso, en lugar del 80 al 100% de exceso utilizado
45 comercialmente) y en el que la temperatura de la mezcla de reacción de la bromación se mantiene en el intervalo de 45 a 98 °C, por lo menos durante el mezclado del bromo y el difenilalcano, y de modo que el producto de decabromodifenilalcano de alta concentración se prepara sin la utilización de procedimientos para reducir el contenido de bromo libre ocluido, a efectos de producir un producto de concentración adecuadamente alta, potencialmente con niveles reducidos de impurezas no deseables y un color mejor. No se requiere tratamiento térmico (envejecimiento en horno) dado que la cantidad de bromo atrapado en el interior de las partículas es ya muy baja y, por lo menos cuando el proceso se realiza a escala de laboratorio, puede estar perfectamente dentro de la especificación preferida de 300 ppm o menos. De hecho, se prevé que cuando se realice a escala de una planta
50 industrial, el proceso de esta invención producirá un contenido de bromo libre ocluido no mayor de 500 ppm o menos, y bajo condiciones optimizadas, de 300 ppm o menos. La sola eliminación de la etapa de tratamiento térmico se prevé que conduzca a una reducción de costes significativa. Este proceso se puede utilizar para la fabricación de retardantes de llama diferentes a los productos de decabromofenilalcano, tales como decabromodifeniléter y tetradecabromodifenobenceno.

Por lo tanto, esta invención da a conocer, entre otras cosas, un proceso para la preparación de un producto de decabromodifenilalcano de alta concentración que cuando se fabrica tiene un contenido de bromo libre ocluido no mayor de 500 ppm, proceso que comprende la bromación, en una mezcla de reacción en fase líquida, de por lo menos un difenilalcano de la fórmula $(C_6H_5)-R-(C_6H_5)$ en la que (C_6H_5) es un grupo fenilo y R es un grupo alquileo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, con bromo, en presencia de aluminio, haluro de aluminio o un catalizador de haluro férrico en el que los átomos halogenados de dichos haluros, cuando se utilizan en la formación de la carga de los mismos en dicha mezcla de reacción, son átomos de cloro, átomos de bromo o ambos, donde en el proceso se utiliza un exceso de bromo y la cantidad máxima de exceso de bromo utilizada en el proceso es del 20% molar con respecto a la cantidad estequiométrica necesaria para transformar el difenilalcano en un producto de decabromodifenilalcano, en el que la temperatura de la mezcla de la reacción de bromación se mantiene en el intervalo de 45 a 98 °C, por lo menos durante el mezclado del bromo y el difenilalcano, y de manera que se prepara un producto de decabromodifenilalcano de alta concentración sin la utilización de procedimientos para reducir el contenido de bromo libre ocluido. Habitualmente, el flujo de alimentación es una solución de dicho difenilalcano en un disolvente inerte adecuado, tal como un hidrocarburo halogenado en el que el halógeno es cloro y/o bromo.

15 DESCRIPCIÓN MÁS DETALLADA DE LA INVENCION

Tal como se utiliza en el presente documento, incluidas las reivindicaciones, el término "alta concentración" significa que el producto de decabromodifenilalcano, cuando se produce -sin la utilización de ningún procedimiento para reducir el contenido de bromo libre ocluido-, comprende como mínimo un 97% en área de decabromodifenilalcano, determinado mediante cromatografía de gases (GC, gas chromatography). Más adelante se describe un procedimiento para llevar a cabo dicho análisis GC.

Los difenilalcanos que son bromados en conformidad con esta invención pueden representarse por la fórmula:



donde C_6H_5 es un grupo fenilo y R es un grupo alquileo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono. Los grupos R preferidos son metileno, etileno y propileno (alias trimetileno), que proporcionan los reactivos preferidos difenilmetano; 1,2-difeniletano (denominado normalmente difeniletano); y 1,3-difenilpropano. De estos, 1,2-difeniletano y 1,3-difenilpropano son reactivos especialmente preferibles. Otros difenilalcanos sustituidos que pueden utilizarse incluyen 1,4-difenilbutano, 1,5-difenilpentano, y sus homólogos en los que el grupo alquileo contiene hasta 10 átomos de carbono.

Una característica clave de esta invención es la utilización de un exceso de bromo, en el que la cantidad máxima de exceso de bromo utilizada en el proceso es del 20% molar con respecto a la cantidad estequiométrica requerida en la formación del producto de decabromodifenilalcano. Por lo tanto, 10 moles de bromo (Br_2) por mol de difenilalcano constituyen la cantidad estequiométrica. Por consiguiente, la proporción molar de Br_2 :difenilalcano que se utiliza para llevar a cabo la reacción de bromación de esta invención no es mayor de 12:1 (es decir, la cantidad máxima de exceso de bromo utilizada en la realización de la reacción es el 20% molar con respecto a la cantidad estequiométrica necesaria para transformar la cantidad utilizada de difenilalcano en decabromodifenilalcano). Es deseable que este exceso máximo sea del 15% molar, e incluso más deseable que sea del 10% molar. De hecho, se considera posible llevar a cabo la reacción con solamente un exceso de bromo del 5% molar con respecto a la cantidad estequiométrica necesaria para transformar la cantidad utilizada de difenilalcano en decabromodifenilalcano.

Pueden utilizarse calidades comerciales de Br_2 en el proceso de esta invención. Si el Br_2 contiene impurezas que conducirían a un producto final descolorido, entonces el Br_2 se debería tratar para reducir su contenido en impurezas o bien se debería tratar el producto descolorido para mejorar su color. El Br_2 se trata convenientemente mediante técnicas simples de destilación. El producto descolorido se puede tratar lavándolo con un disolvente orgánico de lavado después de recuperar el producto desde la masa de reacción pero antes de su secado. El disolvente orgánico de lavado puede ser cualquier disolvente orgánico adecuado tal como bromuro de metileno, dicloruro de etileno, tetracloruro de carbono, xileno, tolueno, benceno, acetona, metanol, etc. Preferentemente, el disolvente utilizado como este disolvente orgánico de lavado debería ser el mismo disolvente que se esté utilizando como disolvente en el propio proceso de bromación.

El proceso de bromación de esta invención utiliza un catalizador de bromación adecuado, tal como un trihaluro de aluminio, en el que los átomos halógenos son átomos de bromo o átomos de cloro, o ambos. Pueden utilizarse formas activas de aluminio tales como virutas de aluminio, aluminio en polvo o papel de aluminio, pero en este caso la cantidad de bromo cargado en la reacción debería tener en cuenta la cantidad de bromo necesario para transformar el aluminio libre en dibromuro de aluminio. Pueden utilizarse otros catalizadores de bromación relativamente fuertes tales como bromuro férrico, pero debido a potenciales problemas con el color, se utiliza preferentemente tricloruro de aluminio y tribromuro de aluminio en la formación del catalizador cargado en el reactor. Si se desea, pueden utilizarse combinaciones de dichos catalizadores. La cantidad de catalizador cargado está

- comprendida habitualmente en el intervalo de 0,1 a 5% molar, basándose en los moles totales de bromo utilizados en el proceso. La utilización de cantidades de catalizador comprendidas en la parte superior del intervalo anterior, por ejemplo, de 0,75 a 2,0% molar basado en los moles totales de bromo utilizados en el proceso, es deseable dado que dichas altas cantidades tienen a mejorar la concentración del producto de decabromodifenilalcano. Otra cantidad preferida de catalizador está comprendida en el intervalo de 0,5 a 1,5 % molar, basándose en los moles totales de bromo utilizados en el proceso, cantidad de catalizador que minimiza la formación de impurezas no deseadas sin comprometer la concentración del producto deseado de difenilalcano decabromado. La otra cantidad preferida de catalizador es de 0,3 a 1,0 % molar, basándose en los moles totales de bromo utilizados en el proceso.
- Pueden utilizarse diversos disolventes inertes en la formación de los productos de difenilalcano decabromados de alta concentración. Si bien el dibromometano es un disolvente preferido debido a su capacidad demostrada para producir un producto de alta calidad y alta concentración, pueden utilizarse otros haloalcanos. Ejemplos de disolventes haloalcanos adecuados incluyen bromoclorometano, 1,2-dicloroetano, percloroetileno, 1,2-dibromoetano, o cualquier otro disolvente que se mantenga inerte durante esta bromación.
- Las temperaturas de bromación utilizadas en el proceso están comprendidas en el intervalo de 45 a 98 °C, y preferentemente en el intervalo de 60 a 95 °C. La bromación se lleva a cabo habitualmente en ausencia de luz.
- La bromación de difenilalcanos en conformidad con esta invención se realiza de manera que el producto de difenilalcano decabromado tiene una concentración GC de por lo menos el 97% en área, y preferentemente por lo menos el 98% en área, de decabromodifenilalcano. Es particularmente preferible llevar a cabo la bromación de tal modo que el producto final tenga una concentración GC por lo menos del 99% en área del decabromodifenilalcano deseado. Por lo tanto, la adición de esta solución de alimentación se producirá durante un periodo de tiempo suficiente para conseguir que el producto tenga dicha concentración bajo las condiciones de reacción y utilizándose los componentes y las cantidades de la misma. La velocidad de adición de la solución de alimentación depende de la escala de la reacción y de la capacidad de controlar la temperatura y de manejar la velocidad y el volumen de la evolución de bromuro de hidrógeno. A escala de laboratorio, la adición requiere habitualmente de 1 a 10 horas, mientras que a escala comercial el período de adición previsto de la solución de alimentación involucraría habitualmente de 4 a 12 horas, o más.
- Si bien pueden utilizarse varios modos de alimentación de los componentes de reacción a dicho reactor, dos métodos se consideran convenientes y asimismo eficaces. Uno de dichos modos de alimentación involucra cargar en el reactor la totalidad del exceso limitado de bromo y una parte del disolvente inerte. Habitualmente, el catalizador se carga junto con el bromo y una parte del disolvente inerte, o bien se añade al reactor después de completarse la carga del bromo y una parte del disolvente inerte. A continuación se inicia la alimentación del difenilalcano junto con el resto del disolvente, de manera deseable como una solución preformada.
- Otro modo de alimentación involucra la alimentación escalonada, de manera independiente y simultánea de (i) bromo y (ii) una solución de difenilalcano y una parte del disolvente inerte en un reactor o una zona de reacción que contiene el catalizador y el resto del disolvente inerte. De este modo, la relación molar de bromo frente a difenilalcano se puede controlar de tal modo que esté continuamente, sustancialmente en torno a la relación molar máxima de Br₂:difenilalcano seleccionada para utilizar en el proceso cuando estos componentes entran en contacto en la zona de reacción. La velocidad de estas alimentaciones y la cantidad de extracción de calor debería controlarse de tal modo que no se produzca un exceso de acumulación de calor y una evolución de HBr excesiva.
- Cualquiera que sea el modo de alimentación utilizado, la solución de alimentación del difenilalcano y el disolvente inerte contendrá generalmente del 95 al 55% en peso del disolvente, siendo el resto del difenilalcano. Como norma general, cuanto mayor sea el peso molecular del difenilalcano, mayor deberá ser el porcentaje de disolvente dentro del intervalo mencionado de tal modo que la mezcla de reacción se pueda seguir agitando.
- La reacción de bromación puede realizarse a altas presiones para ayudar a controlar la velocidad de reacción y para evitar la purga de una parte del bromo desde la zona de reacción, provocada por una velocidad excesiva de evolución de HBr, si esto se considera necesario o deseable en una situación dada.
- Habitualmente se dispone un periodo posterior a la reacción tras la finalización de la adición de la alimentación o alimentaciones al reactor o zona de reacción, para asegurar la consecución de un rendimiento elevado de producto de alta concentración. La duración de este periodo posterior a la reacción (alias, tiempo de recorrido) variará en función de la escala de la reacción. A escala de laboratorio, este periodo está comprendido normalmente en el intervalo de 0,5 a 1,5 horas. En una instalación comercial, en la que el proceso se realiza por lotes, el periodo posterior a la reacción estará habitualmente comprendido en el intervalo de 1 a 2 horas.
- Una bromación a escala de laboratorio habitual por medio del proceso de esta invención implica habitualmente cargar el reactor de bromación con un disolvente adecuado y bromo, seguido por la adición del catalizador. A continuación se alimenta una solución del 20 al 45% en peso de difenilalcano en un disolvente adecuado,

preferentemente dibromometano, al reactor por debajo de la superficie, a reflujo, seguido de un tiempo de reacción posterior a la alimentación (aproximadamente 30 minutos). La suspensión de reacción se enfría a temperatura ambiente, se lava con agua y se seca en el horno. Adicionalmente, no se realiza envejecimiento en horno a alta temperatura. Los disolventes adecuados para utilizar en el proceso son aquellos que son inertes y estables térmicamente en las condiciones de reacción, y que se pueden destilar o destilar al vapor respecto del producto de decabromodifenilalcano en bruto.

Cuando se realiza de manera adecuada para producir decabromodifeniletano de alta concentración, el producto es habitualmente de color blanco o casi blanco. Se prevé que otros productos de decabromodifenilalcano, especialmente 1,3-(pentabromofenil)propano (alias, decabromofenilpropano) de alta concentración, cuando se producen según esta invención, tendrán asimismo una coloración blanca o casi blanca.

Un método recomendado de cromatografía de gases para analizar los productos de decabromodifenilalcano, especialmente un producto de decabromodifeniletano producido en conformidad con esta invención es el siguiente: se realiza la cromatografía de gases en un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard 5890 Series II equipado con un detector de ionización de llama, una entrada "cool on-column" programable en temperatura y presión, y una instalación de programación de temperatura. La columna es una columna de capilaridad 12QC5 HTS, de 12 metros, espesor de película 0,15 μ , 0,53mm de diámetro, disponible en SGE, Inc., número de pieza 054657. Las condiciones fueron: temperatura del detector 350 °C; temperatura de entrada 70 °C; gas portador de helio a 10 ml/min.; presión de entrada 27,6 kPa (4,0 psi) aumentando a 1,72 kPa (0,25 psi) min, hasta 62,0 kPa (9,0 psi) y manteniéndose a 62,0 kPa (9,0 psi) hasta el final del ciclo; temperatura del horno 60 °C con calentamiento a 12°C/min, hasta 350 °C y mantenido durante 10 minutos; y un modo de inyección "cool on-column". Se prepararon muestras disolviendo, con calentamiento, 0,003 gramos en 10 g de dibromometano y una 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, puede utilizarse software diferente y disponible comercialmente, adecuado para su utilización en la integración de los picos de un cromatógrafo. 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 SAGE, Incorporated es 2007 Kramer Lane, Austin, TX 78758.

Se presentan los ejemplos siguientes con fines ilustrativos.

EJEMPLO 1

Preparación de decabromodifeniletano en un disolvente utilizando un exceso de bromo del 10%

Se montó un matraz de fondo redondo de 250 ml con un agitador mecánico, una sonda térmica digital, una manta calefactora, un condensador a reflujo de 0 °C y un tubo de inversión de resina Teflon® para alimentación por debajo de la superficie. El reactor se cargó aproximadamente con 72 ml de disolvente de dibromometano y 176 g (1,1 moles, 10% de exceso estequiométrico) de bromo. A continuación se añadió y se agitó bromuro de aluminio (1,8 g, 10% en peso basado en carga de 1,2-difeniletano (DPE), 0,61 % molar, basado en moles totales de bromo) para realizar una solución. A continuación, la solución se calentó a reflujo (73 °C). Se disolvió difeniletano (18,2 g, 0,1 mol) en 9 ml de dibromometano en un depósito independiente (matraz Erlenmeyer) y a continuación se alimentó, por debajo de la superficie, a la solución de catalizador Br₂, CH₂Br₂, AlBr₃ a reflujo, mediante una bomba peristáltica, durante un período de 200 minutos. A medida que se utilizó más bromo en la reacción, la temperatura de reacción se aproximó lentamente a la del disolvente de dibromometano (98 °C). Por lo tanto, durante la adición, la temperatura de reacción aumentó desde aproximadamente 73 °C al comienzo de la adición hasta 96 °C a la finalización de la adición. La suspensión de reacción se mantuvo a reflujo durante los siguientes 30 minutos, tiempo durante el cual la temperatura de reflujo aumentó hasta 98 °C, indicando que se había consumido todo el bromo. Aunque se utilizó un 10% de exceso de bromo en la reacción, se asume que el exceso se perdió lentamente en el depurador, desarrollándose HBr debido a que la temperatura de reacción fue de aproximadamente 36 a 38 °C por encima de la del punto de ebullición del bromo (59,9 °C). Esta clase de pérdida puede evitarse realizando la reacción a presión nominal. Se dejó enfriar y asentar a la mezcla rojiza durante la noche. Se añadió agua (100 ml) para disgregar el catalizador, seguida de una solución de aproximadamente 2,18 g de solución de óxido de sodio acuoso 50%, para disolver las sales de aluminio. La suspensión se filtró y se dejó secar la torta húmeda durante 48 horas a temperatura ambiente para proporcionar 92,9 g, un 95,5% del producto deseado. Después del análisis, el producto mostró un contenido de bromo libre de 130 ppm y un contenido de bromuro iónico de 967 ppm. Un análisis GC mostró una concentración del producto (medida por el contenido de Br-10) de 98,30% en área.

EJEMPLO 2

Preparación de decabromodifeniletano en un disolvente utilizando un exceso de bromo del 20%

Este ciclo se realizó de manera idéntica al del ejemplo 1 y utilizando el mismo equipo, excepto que la carga inicial en el reactor consistió en 72 ml de dibromometano y 62 ml (193,4 g, 1,20 moles, 20% de exceso) de bromo. A

5 continuación se añadió bromuro de aluminio (1,8 g, 0,56 % molar basado en los moles totales de bromo) y los contenidos se pusieron a reflujo a 73 °C. Se alimentó difeniletano (18,2 g, 0,1 moles, disueltos en 9 ml de bromuro de metileno), por debajo de la superficie a una solución de bromo/disolvente/catalizador a reflujo, a 73-95 °C, durante un período de 197 minutos. Esto fue seguido por reflujo durante otros 197 minutos, enfriamiento, tratamiento con agua y agentes corrosivos tal como antes, y a continuación aislamiento por filtrado. La torta se secó a 120 °C en un horno durante 2,5 horas, para proporcionar 94,7 g del producto final. El análisis mostró que la concentración de este producto era del 98,65% en área. El material tenía un contenido de bromo libre de 408 ppm y el iónico fue de 472 ppm.

EJEMPLO 3

10 Preparación de decabromodifeniletano en un disolvente utilizando un exceso de bromo del 20%

15 Este ciclo representa esencialmente una repetición del ciclo del ejemplo 1 anterior, excepto en que de nuevo se aumentó el catalizador hasta el 20% en peso (1,12% molar basado en los moles totales de bromo) manteniendo al mismo tiempo igual la cantidad de bromo. Se supuso que la cantidad aumentada de catalizador mejoraría la concentración. Realizada en el mismo equipo y de idéntica manera, la carga inicial del reactor consistió en 72 ml de disolvente de dibromometano, 62 ml de bromo y 3,6 g de catalizador de bromuro de aluminio. Se alimentó una solución DPE (18,2 g de DPE disueltos en 9 ml de disolvente de dibromometano) al reactor durante un período de 195 minutos, a 73-95 °C. Se realizó la elaboración habitual excepto que la torta, después del filtrado inicial, se lavó con dibromometano (2x20 mL), agentes corrosivos (120 de aproximadamente 8% de solución acuosa) y finalmente, con agua (2x100 mL). La torta se secó en aire durante 30 minutos, a continuación en el horno a 125 °C durante 20 cuatro horas, para proporcionar 94,5 g de un producto brillante de aspecto cristalino. Analizada mediante GC, la concentración este producto fue de 99,62% en área. Éste contenía 396 ppm de bromo libre y 159 ppm de bromuro iónico.

EJEMPLO 4

25 Preparación de decabromodifeniletano en un disolvente utilizando un 10% de exceso de bromo y un 10% en peso de catalizador.

30 Este ciclo se realizó de manera similar al del ejemplo 3 mediante mantener todo igual excepto reducir el catalizador al 10% en peso (0,56 % molar, basado en los moles totales de bromo) desde el 20% en peso utilizado en el ejemplo 3. La solución DPE se alimentó a 75-96 °C, durante un periodo de 185 minutos. La torta del filtro se lavó secuencialmente con dibromometano (3x25 mL), con una solución de 20 g de hidróxido de sodio acuoso al 50% en 100 ml de agua, y con agua (2x100 mL). El producto se secó en aire durante 30 minutos, a continuación en un horno a 125° durante cuatro horas, para proporcionar 92,2 g de producto que tuvo una concentración de 99,33% en área. Éste se analizó y contenía 228 ppm de bromo libre y 491 ppm de bromuro iónico.

Los resultados de los ejemplos 1 a 4 están resumidos en la tabla, en la que concentración "DDE" se refiere a la concentración del producto de decabromodifeniletano.

35 **TABLA: datos sobre producto DDE a partir del proceso de disolvente de esta invención**

Ejemplo	Exceso de Br ₂ , %	Catalizador, % en peso	Catalizador, % molar	Concentración de DDE, GC % en área	Br ₂ libre, ppm	Bromuro iónico, ppm
1	10	10	0,61	98,3	130	967
2	20	10	0,56	98,65	408	472
3	10	20	1,12	99,6	396	159
4	10	10	0,56	99,33	228	491

40 Los resultados enumerados en la tabla demuestran la utilidad de este proceso para fabricar productos de decabromodifeniletano de alta concentración, de color blanco, con un 98-99,6% de Br₁₀, y niveles aceptables de bromo libre, sin el tratamiento térmico de alta temperatura utilizado convencionalmente, y sin trituración u otras formas de pulverización para formar un producto que tiene un contenido de bromuro libre ocluido < 500 ppm y preferentemente < 300 ppm. Por lo tanto, puede apreciarse que entre las ventajas demostradas del proceso están que se reduce sustancialmente la utilización de bromo por lote, que se hacen innecesarios los procedimientos de

elaboración convencionales para reducir el bromo libre ocluido tal como tratamiento térmico y trituración, molido o similares, que puede reducirse la cantidad de impurezas tal como bromo libre y bromuro iónico, y que se mejora la eficacia del proceso para fabricar decabromodifenilalcanos.

5 Debe entenderse y apreciarse que aunque no se utiliza ningún procedimiento para reducir el contenido de bromo libre ocluido a un valor < 500 ppm y preferentemente < 300 ppm, una vez que el producto ha sido preparado con dicho contenido reducido de bromo libre ocluido, el producto se puede moler, triturar o pulverizar a continuación, a efectos de reducir el tamaño del producto, habiéndose completado ya la práctica de la presente invención mediante la fabricación del producto que tiene dicho contenido reducido de bromo libre ocluido sin la utilización de ningún procedimiento. Se debe asimismo entender y apreciar que el término "bromo libre ocluido" es sinónimo de "bromo elemental ocluido", o, simplemente, "bromo ocluido", donde bromo es Br₂.
10

Se considera que los componentes a que se hace referencia mediante nombre químico o fórmula en cualquier lugar de la descripción o las reivindicaciones de la misma, ya se mencionen singular o en plural, existen antes de entrar en contacto con otra sustancia a la que se hace referencia mediante nombre químico o tipo químico (por ejemplo, otro componente, un disolvente, etc.). No importa qué cambios químicos, transformaciones y/o reacciones, si las hay, tengan lugar en la mezcla o solución resultante dado que dichos cambios, transformaciones y/o reacciones son el resultado natural de reunir los componentes especificados bajo las condiciones exigidas en conformidad con esta invención. Por lo tanto, los componentes se identifican como ingredientes a reunir, en conexión con la realización de una operación deseada o de la formación de una composición deseada. Asimismo, aunque las reivindicaciones siguientes pueden referirse a sustancias, componentes y/o ingredientes, en el tiempo presente ("comprende", "es", etc.), la referencia es a la sustancia, componente o ingrediente tal como existía en el momento inmediatamente anterior a entrar en contacto, fusionarse o mezclarse por primera vez con una o varias sustancias, componentes y/o ingredientes diferentes, de acuerdo con la presente invención. El hecho de que la sustancia, componente o ingrediente pueda haber perdido su entidad original mediante una reacción química o transformación durante el curso de las operaciones de contacto, fusión o mezcla, si se realizan de acuerdo con esta invención y con la cualificación ordinaria de un químico, carece de importancia práctica.
15
20
25

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la preparación de un producto de decabromodifenilalcano de alta concentración que, cuando se produce, tiene un contenido de bromo libre ocluido de no más de 500 ppm, proceso que comprende la bromación, en una mezcla de reacción en fase líquida,
- 5 de por lo menos un difenilalcano de la fórmula $(C_6H_5)-R-(C_6H_5)$, en la que (C_6H_5) es un grupo fenilo y R es un grupo alquileo que contiene entre 1 y 10 átomos de carbono, con bromo,
- en presencia de un catalizador de aluminio, haluro de aluminio o un haluro férrico, en el que los átomos halógenos de dichos haluros, que se utilizan en la formación de la carga de los mismos en dicha mezcla de reacción, son átomos de cloro, átomos de bromo o ambos,
- 10 en el que se utiliza un exceso de bromo en el proceso, y en el que la cantidad máxima de exceso de bromo utilizado en el proceso es del 20% molar con respecto a la cantidad estequiométrica necesaria para transformar el difenilalcano en el producto de decabromodifenilalcano,
- en el que la temperatura de la mezcla de reacción de bromación se mantiene en el intervalo de 45 a 98 °C, por lo menos durante el mezclado del bromo y el difenilalcano, y
- 15 de manera que el producto de decabromodifenilalcano de alta concentración se prepara sin la utilización de procedimientos para reducir el contenido de bromo libre ocluido.
2. Un proceso acorde con la reivindicación 1, en el que una solución de difenilalcano en un disolvente inerte se alimenta en un reactor o zona de reacción que contiene dicho bromo, dicho catalizador y disolvente inerte.
3. Un proceso acorde con la reivindicación 1, en el que las alimentaciones de (i) una solución del difenilalcano en un disolvente inerte y (ii) de bromo, se alimentan de manera independiente y simultánea a un reactor o zona de reacción que contiene dicho catalizador y disolvente inerte.
- 20 4. Un proceso acorde con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el catalizador es un trihaluro de aluminio en el que los átomos halógenos son átomos de bromo, átomos de cloro o ambos, y en el que la cantidad de dicho catalizador está comprendida en el intervalo de 0,1 a 5 % molar, basada en el total de moles de bromo utilizados en el proceso.
- 25 5. Un proceso acorde con la reivindicación 4, en el que el difenilalcano seleccionado para utilizar en el proceso es 1,2-difeniletano o 1,3-difenilpropano, o ambos, en el que el catalizador seleccionado para utilizar en el proceso es cloruro de aluminio o bromuro de aluminio, o ambos, y en el que la cantidad de dicho catalizador está comprendida en el intervalo de 0,75 a 2,0% molar, basada en el total de moles de bromo utilizados en el proceso.
- 30 6. Un proceso según la reivindicación 4, en el que el difenilalcano seleccionado para utilizar en el proceso es 1,2-difeniletano o 1,3-difenilpropano, en el que el catalizador seleccionado para utilizar en el proceso es cloruro de aluminio o bromuro de aluminio, o ambos, y en el que la cantidad de dicho catalizador es de 0,3 a 1,0 % molar, basada en los moles totales de bromo utilizados en el proceso.