

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 501 443**

51 Int. Cl.:

C07C 17/12 (2006.01)

C07C 25/18 (2006.01)

C08K 5/03 (2006.01)

C07C 1/26 (2006.01)

C07C 17/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.08.2007 E 07841035 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.08.2014 EP 2132158**

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

30 Prioridad:

16.03.2007 US 895383 P

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

01.10.2014

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 2 501 443 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 ensayo

Campo técnico

5 Esta invención se relaciona con la preparación y provisión de productos de decabromodifeniletano derivados de la reacción de alto ensayo y su uso.

Antecedentes

El decabromodifeniletano es un retardante de llama a prueba de tiempo para usos en muchos materiales macromoleculares inflamables, por ejemplo, termoplásticos, termoestables, materiales celulósicos y aplicaciones de recubrimiento posteriores de muy alta calidad.

10 Agencias reguladoras gubernamentales tienden a alejarse de los análogos parcialmente bromados y más hacia compuestos perbromados como se evidencia por la reciente directiva EU RoHS (Restricción de Sustancias Peligrosas) (2002/95/EC) que se relaciona en parte con óxidos de difenil parcialmente bromados. Incluso con la exención del óxido de decabromodifenilo de la RoHS por 2005/717/EC, las regulaciones no han sido lo suficientemente claras en términos del contenido de óxido de nonabromodifenilo aceptable en los productos
15 eléctricos y electrónicos. Por lo tanto, algunos usuarios finales encuentran incómodo el uso del óxido de decabromodifenilo comercial en el cual existen cantidades significativas de óxido de nonabromodifenilo como impureza. Con el fin de cumplir con la interpretación más estricta de RoHS por los usuarios finales, una versión de alto ensayo de óxido de decabromodifenilo está siendo comercializada por Albemarle Corporation. En vista de la confusión concerniente a la presencia de pequeñas cantidades de impurezas bromadas inferiores en los productos retardantes de llamas, hay por lo tanto una necesidad en el mercado para retardantes de llama perbromados de alto
20 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 procesos de bromación que se describen en las Patentes de los Estados Unidos Nos. 6,518,468; 6,958,423; 6,603,049; 6,768,033; y 6,974,887. El
25 decabromodifeniletano ha sido producido comercialmente por el titular de esta solicitud durante muchos años utilizando un proceso estándar. Cada lote de producto se analizó mediante un procedimiento de GC. Una revisión del análisis de GC indicó que el contenido promedio de bromo de más de 4000 lotes de producto de decabromodifeniletano era el 97.57 por ciento de área con una precisión 3-sigma de ± 1.4 por ciento de área. El equipo utilizado para estos análisis no incluyó un sistema actual de recopilación de datos que pueda afinar electrónicamente los picos del cromatograma. En algunos casos, el análisis del producto de a partir de una ejecución dada proveyó ensayos de decabromodifeniletano en la región de aproximadamente de 99 por ciento de área y por encima de la misma, y en algunos otros casos se obtuvieron ensayos de GC significativamente más bajos. Las razones de esta variación no se pueden establecer a partir de la información disponible.

35 Análisis cromatográfico de gases de los productos decabromodifeniletano comerciales disponibles en el mercado de otros fabricantes también han dado, en algunos casos ensayos de un producto de decabromodifeniletano tan alto como 99.6 por ciento en área. En otros casos, análisis de GC de los productos decabromodifeniletano comerciales disponibles en el mercado han indicado la presencia de cantidades mucho más bajas de decabromodifeniletano en el producto. Si hay información sobre el método mediante el cual dichos productos de alto ensayo fueron producidos y los procedimientos de purificación utilizados, en general no está disponible para el público.

40 Por lo menos desde el punto de vista de proveer tecnología de procesos amigables para el medio ambiente, sería altamente deseable si se pudieran encontrar procesos comercialmente viables que produjeran en forma consistente un producto de decabromodifeniletano que comprenda al menos aproximadamente 99.50 por ciento de área de GC de decabromodifeniletano (Br10DPE), consistiendo el balance esencialmente de nonabromodifeniletano (Br9DPE). Dicho producto se denomina en lo sucesivo a menudo en la especificación y reivindicaciones de la misma como "producto de decabromodifeniletano de alto ensayo". Además, este producto de decabromodifeniletano de alto
45 ensayo es un producto "derivado de la reacción", término que, como se usa aquí incluyendo las reivindicaciones, significa que la composición del producto es reacción determinada y no el resultado de la utilización de técnicas de purificación corriente abajo, tales como recristalización o cromatografía, o como procedimientos que pueden afectar la composición química del producto. La adición de agua o una base acuosa tal como hidróxido de sodio a la mezcla de reacción para inactivar el catalizador, y eliminando por lavado de impurezas enlazadas no químicamente mediante el uso de lavados acuosos tales como con agua o bases acuosas diluidas no están excluidas por el término "derivado de la reacción". En otras palabras, los productos son producidos directamente en el proceso de síntesis sin el uso de cualquier procedimiento subsecuente para retirar o que elimina el nonabromodifeniletano del decabromodifeniletano.

55 La US 2004/0110996 A1 divulga generalmente un proceso para la manufactura de un producto de decabromodifeniletano, procedimiento que comprende: a) generar una mezcla de al menos bromo y difeniletano

fundido en una relación molar de bromo a difeniletano fundido de al menos 5:1, y b) alimentar dicha mezcla en una masa de reacción agitable que comprende bromo y un catalizador de bromación.

5 La EP 0 571 859 divulga un proceso para preparar un producto de decabromodifeniletano alimentando difeniletano a un nivel por debajo del nivel líquido del bromo a un recipiente de reacción que contiene bromo y un catalizador de bromación y haciendo reaccionar el difeniletano y el bromo a una temperatura en el rango de 15°C a reflujo. El difeniletano se pone en contacto con el bromo y catalizador de bromación a una rata suficiente para minimizar las reacciones secundarias, que es 50 a 800 cm/s.

10 Adicionalmente, la CA 2 094 469 divulga un proceso para preparar un producto predominante en decabromodifeniletano, proceso que comprenden la alimentación de difeniletano en un recipiente de reacción que contiene una mezcla de catalizador de bromación y el bromo líquido, en donde el difeniletano se alimenta (i) por debajo del nivel de líquido de bromo en el recipiente de reacción, (ii) a través de uno o más tubos de inmersión, teniendo cada uno un diámetro interior de tubo de desde 4.76 mm a 15.87 mm, y (iii) a la rata de alimentación en el rango de 50 a 800 cm/s.

Breve resumen de la invención

15 Se ha encontrado ahora un proceso que puede producir producto de decabromodifeniletano derivado de la reacción de alto ensayo que comprende al menos 99.50 por ciento de área de GC de decabromodifeniletano (Br₁₀DPE), y que tiene un contenido de nonabromodifeniletano (Br₉DPE) de 0.50 por ciento de área GC o menos, preferiblemente 0.30% o menos, y más preferiblemente, 0.10% o menos, siendo obtenidos estos criterios analíticos de GC utilizando la instrumentación analítica actual que afina electrónicamente los picos del cromatograma. En efecto, se ha
20 encontrado que es posible, con conformidad con esta invención, para producir un producto de decabromodifeniletano que tiene un ensayo de al menos 99.80 por ciento de área de GC de decabromodifeniletano (Br₁₀DPE) con el balance del ensayo que consiste esencialmente de nonabromodifeniletano (Br₉DPE). Además, los procesos de esta invención para la consecución de dicho producto de decabromodifeniletano derivado de la reacción de alto ensayo son considerados capaces de producir tales productos de decabromodifeniletano sobre una base
25 consistente.

Otra característica de esta invención es que, en tanto se conoce, no se ha sabido hasta ahora, cómo preparar en una base consistente un producto de decabromodifeniletano derivado de la reacción de alto ensayo que satisfaga los criterios anteriores. Solamente en unos pocos casos los análisis de ejecuciones previas en planta han generado
30 valores de GC por encima de 99.50 por ciento de área de GC de decabromodifeniletano (Br₁₀DPE) y estos resultados analíticos se obtuvieron usando un equipo que no contaba con un sistema actual de recopilación de datos que podría afinar los picos del cromatograma, y con base en los resultados promediados de más de 4000 de tales ejecuciones, es razonable concluir que aquellos pocos casos eran artefactos. Y en cualquier caso, incluso si los resultados de GC eran válidos dentro de las capacidades modernas de precisión, se desconocen las condiciones experimentales precisas que podría decirse han sido responsables de lograr tales resultados. Además, usando
35 incluso el viejo sistema de recolección de datos de GC con sus valores promediados relativamente bajos con la precisión en 3-sigma, ningún reporte de análisis mencionado anteriormente rindió un valor de decabromodifeniletano (Br₁₀DPE) tan alto como 99.80 por ciento de área.

Por lo tanto, consistente con el deseo de retardantes de llama de alto ensayo por razones amigables con el medio ambiente, esta invención provee en una de sus realizaciones un proceso para la producción producto de
40 decabromodifeniletano derivado de la reacción de alto ensayo. Este proceso comprende alimentar (i) difeniletano o (ii) difeniletano parcialmente bromado que tiene un número promedio de bromo menor que aproximadamente dos, o (iii) tanto de (i) y (ii), en los confines de líquido de una mezcla de reacción, cuya mezcla de reacción es:

a) formada a partir de componentes que comprenden bromo líquido en exceso y catalizador de bromación de ácido de Lewis basado en aluminio, y en la que al menos se alimenta (i), (ii) o (iii), y

45 b) mantenida en una, o en más de una, temperatura de reacción elevada en el rango de 45°C hasta 90°C, y al menos cuando es necesitada la presión elevada con el fin de mantener un estado líquido en la mezcla de reacción a la temperatura utilizada, la mezcla de reacción está a presión elevada suficiente para mantener un estado líquido en la mezcla de reacción a la temperatura utilizada, para que se produzca ar-bromación, la alimentación se lleva a cabo a una rata de no más de 0.5 g por minuto a través de cada tubo de inmersión en una escala de reacción de un litro a
50 una temperatura de reacción de 60°C para formar producto de decabromodifeniloetano derivado de la reacción de alto ensayo; y

d) en donde la alimentación está en la forma de dos o más alimentaciones espaciadas individuales en los confines de la mezcla de reacción a partir de chorros u orificios dispuestos en uno o más dispositivos de alimentación o tubos de inmersión de tal forma que cada uno de los dos o más flujos individuales resultantes de (i) difeniletano o (ii)
55 difeniletano parcialmente bromado que tiene un número promedio de bromo inferior a dos, o (iii) tanto de (i) y (ii) que emanan o surgen de estos chorros u orificios en la mezcla de reacción entra en contacto con el bromo en exceso y

catalizador basado en aluminio en una porción de la mezcla de reacción global lo cual evita la superposición de los flujos de difeniletano y/o difeniletano parcialmente bromado que tiene un número promedio de bromo de menos de dos del uno o más otros chorros u orificios de tal manera que dos o más zonas de reacción localizadas espaciadas individuales se crean y mantienen dentro de los confines de la mezcla de reacción.

- 5 Esta realización está basada en experimentos que han demostrado que cuanto más lenta la alimentación más alto el ensayo. El progreso de la reacción y el ensayo del producto de decabromodifeniletano pueden seguirse analíticamente mediante el uso de un procedimiento de GC tal como se describe aquí más adelante.

10 El hecho de que en el proceso anterior se emplea una rata de alimentación lenta se considera contrario a la intuición. En el proceso, el producto de decabromodifeniletano derivado de la reacción de alto ensayo se forma como partículas sólidas en el medio de bromo líquido caliente. El decabromodifeniletano es muy insoluble en solventes de bromo y de reacción de bromación común tales como bromuro de metileno. Puesto que las partículas sólidas se están formando en el medio líquido más lentamente durante un período de alimentación prolongado, se puede esperar que coproductos formados en la reacción queden atrapados dentro de estas partículas. Una vez formado, se esperaría que la gran mayoría de estas partículas se mantenga sin cambios debido a su pobre solubilidad en el
15 solvente de reacción. Así, para evitar una situación tal, parecería deseable alimentar el difeniletano rápidamente con el fin de lograr la bromación rápida y la formación del producto de decabromodifeniletano antes de que comience la precipitación, o al menos después de la formación de la precipitación tan poca como sea posible.

20 Los procesos de la realización anterior son muy adecuados para uso en operaciones de planta relativamente pequeñas donde no se requieren grandes volúmenes de producto. Sin embargo, debido a la utilización de una alimentación lenta que prolonga el tiempo de reacción para una cantidad dada de difeniletano y/o difeniletano parcialmente bromado que tiene un número promedio de bromo de menos de aproximadamente dos, el rendimiento o la productividad de una operación de proceso de mayor escala es menor de lo deseado. En otras palabras, desde una perspectiva de fabricación, las ratas de alimentación lenta requeridas para un producto de alto ensayo reduce significativamente el rendimiento de la planta por reduciendo el número de lotes fabricados. Para superar esta
25 situación, esta invención provee procesos que utilizan ratas de alimentación adecuadamente lentas, pero que al mismo tiempo puede incrementar significativamente el rendimiento de la planta y productividad del producto de decabromodifeniletano derivado de la reacción de alto ensayo. Esto se logra mediante el uso de dos o más dispositivos de alimentación tales como tubos de inmersión, inyectores de chorro, puertos de alimentación subterráneos, o similares.

30 Así, de acuerdo con esta invención, se provee como una realización preferida, un proceso de producción de productos de decabromodifeniletano derivado de la reacción de alto ensayo. Este proceso comprende alimentar (i) difeniletano (DPE) o (ii) difeniletano parcialmente bromado que tiene un número promedio de bromo menor que aproximadamente dos, o (iii) tanto de (i) y (ii), en los confines de líquido de una mezcla de reacción, cuya mezcla de reacción es:

35 a) formada a partir de componentes comprendidos de bromo líquido en exceso y catalizador de bromación de ácido de Lewis basado en aluminio, y en el que al menos se alimenta (i), (ii) o (iii), y

40 (b) mantenida en una, o en más de una, temperatura de reacción elevada en el rango de 45°C hasta 65°C, y al menos cuando se necesita la presión elevada con el fin de mantener un estado líquido en la mezcla de reacción a la temperatura utilizada, la mezcla de reacción está a suficiente presión elevada para mantener un estado líquido en la mezcla de reacción a la temperatura utilizada,

de tal manera que ocurra la ar-bromación, la alimentación se lleva a cabo a una rata de no más de 0.5 g por minuto a través de cada tubo de inmersión en una escala de reacción de un litro a una temperatura de reacción de 60°C para formar el producto de decabromodifeniletano derivado de la reacción de alto ensayo; y

45 d) en donde la alimentación está en la forma de dos o más alimentaciones espaciadas individuales en los confines de la mezcla de reacción a partir de chorros u orificios dispuestos en uno o más dispositivos de alimentación o tubos de inmersión de tal forma que cada uno de los dos o más flujos individuales resultantes de (i) difeniletano (DPE) o (ii) difeniletano parcialmente bromado que tiene un número promedio de bromo inferior a dos, o (iii) tanto de (i) y (ii) que emanan o surgen de estos chorros u orificios en la mezcla de reacción entra en contacto con el bromo en exceso y catalizador basado en aluminio en una porción de la mezcla de reacción global lo cual evita la superposición de los
50 flujos de difeniletano y/o difeniletano parcialmente bromado que tiene un número promedio de bromo de menos de dos del uno o más otros chorros u orificios de tal manera que dos o más zonas de reacción localizadas espaciadas individuales se crean y mantienen dentro de los confines de la mezcla de reacción al menos durante un tiempo suficiente para asegurar la bromación para lograr el ensayo deseado.

Así, puede ser visto que en esta realización:

1) el espaciado entre o en medio de dos o más corrientes o flujos individuales de DPE y/o DPE parcialmente bromado que tiene un número promedio de bromo de menos de 2 que emana de los chorros u orificios de alimentación es lo suficientemente grande;

5 2) la mezcla de reacción global se mantiene bajo condiciones que evitan la superposición de las respectivas alimentaciones y fluye desde las dos o más corrientes o flujos de DPE y/o DPE parcialmente bromado que tiene un número promedio de bromo de menos de 2 que emana de los chorros u orificios de alimentación de tal manera que cada una de tales corrientes o flujos continúa para mezclar con una porción del bromo y el catalizador basado en aluminio para formar una zona de reacción individual separada dentro de los confines de la mezcla de reacción; y

10 3) las reacciones que tienen lugar en las zonas de reacción individuales separados resultantes dentro de los confines de la mezcla de reacción global da como resultado la formación del producto de decabromodifeniletano derivado de alto ensayo antes de que tal producto de reacción se coentremezcle con producto de reacción de cualquier otra zona de reacción individual dentro de los confines de la mezcla de reacción global;

15 mediante el cual el producto de decabromodifeniletano derivado de alto ensayo es formado concurrente y progresivamente en dos o más zonas de reacción separadas creadas y mantenidas dentro de los confines de la mezcla de reacción en virtud de la disposición de las respectivas alimentaciones de DPE y/o DPE parcialmente bromado que tiene un número promedio de bromo de menos de 2 en la mezcla de reacción global, y las ratas apropiadamente lentas en las que tales alimentaciones respectivas entran en la mezcla de reacción global. Tales ratas apropiadamente lentas de las dos o más alimentaciones en los confines de la mezcla de reacción asegura que los reactivos tienen suficiente tiempo para reaccionar para formar el producto de decabromodifeniletano derivado de la reacción de alto ensayo en las respectivas zonas de reacción separadas localizadas dentro de los confines de la mezcla de reacción antes de que tales productos se combinen juntos dentro del cuerpo de la mezcla de reacción global.

20 El proceso de la invención da como resultado un producto de decabromodifeniletano derivado de la reacción que comprende (i) al menos 99.50% de área de GC decabromodifeniletano y (ii) nonabromodifeniletano en una cantidad que no excede de 0.50% de área de GC. En una realización preferida, dicho producto de decabromodifeniletano derivado de la reacción comprende (i) al menos 99.80 por ciento de área de GC de decabromodifeniletano y (ii) nonabromodifeniletano en una cantidad que no excede de 0.20% de área de GC. En una realización particularmente preferida es el producto de decabromodifeniletano derivado de la reacción comprende (i) al menos 99.90% de área de GC de decabromodifeniletano y (ii) nonabromodifenilo etano en una cantidad que no exceda del 0.10% de área de GC. Todos estos porcentajes tal como se utilizan aquí, incluyendo las reivindicaciones, son los porcentajes de área de GC utilizando el procedimiento analítico de GC actual descrito a continuación.

25 Aún otras realizaciones de esta invención se relacionan con composiciones retardadoras de llama en las que el producto de decabromodifeniletano de reacción derivada de alta ensayo es empleada como retardante de llama.

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

Breve descripción de los dibujos

35 La figura 1 ilustra esquemáticamente en vista lateral un recipiente de reacción equipado de conformidad con una realización preferida de esta invención con, en este caso, dos dispositivos de alimentación por debajo de la superficie y flujos no superpuestos sin diluir que salen de los dos dispositivos de alimentación dentro de los confines de la mezcla de reacción.

40 La Figura 2 ilustra esquemáticamente en vista lateral un recipiente de reacción equipado generalmente como en la Figura 1, excepto que los flujos no superpuestos sin diluir que salen de los dos dispositivos de alimentación se dirigen hacia abajo en lugar de lateralmente.

45 La figura 3 ilustra esquemáticamente en vista lateral un recipiente de reacción equipado de conformidad con una realización preferida de esta invención con, en este caso, un dispositivo de alimentación subterráneo provisto con una pluralidad de boquillas de alimentación dispuestos en oposición a diferentes elevaciones a lo largo del conducto principal del dispositivo de manera que una pluralidad de alimentaciones espaciadas entren en los confines de la mezcla de reacción.

50 La Figura 4 ilustra esquemáticamente en una vista superior un recipiente de reacción equipado de conformidad con una realización preferida de esta invención con, en este caso, dos dispositivos de alimentación, cada uno con una pluralidad flujos subterráneos no superpuestos dirigidos lateralmente de emisión de los mismos (representada por flechas) y en donde una placa deflectora o la pantalla se interpone entre estos dos dispositivos de alimentación.

La figura 5 ilustra esquemáticamente en vista superior un recipiente de reacción equipado de conformidad con una realización preferida de esta invención con, en este caso, tres dispositivos de alimentación, que tienen cada uno un

solo orificio o boquilla de alimentación y un flujo no superpuesto por debajo de la superficie de la misma emisión (representada por flechas), estos flujos no superpuestos que están separados entre sí por una placa deflectora o la pantalla interpuesta entre ellos.

Descripción detallada adicional de realizaciones de esta invención

5 El proceso para la producción de producto de decabromodifeniletano derivado de la reacción de alto ensayo comprende alimentar (i) difeniletano (DPE) o (ii) difeniletano parcialmente bromado que tiene un número promedio de bromo menor que aproximadamente dos, o (iii) tanto de (i) y (ii), en los confines líquidos de una mezcla de reacción, cuya mezcla de reacción es:

10 a) formada a partir de componentes comprendidos de bromo líquido en exceso y catalizador de bromación de ácido de Lewis basado en aluminio, y en el que al menos se alimenta (i), (ii) o (iii),

15 b) mantenida en una, o en más de una, temperatura de reacción elevada en el rango de 45°C hasta la temperatura de ebullición de la mezcla de reacción, y preferiblemente en el rango de 55°C hasta la temperatura de ebullición de la mezcla de reacción, cuya mezcla de reacción puede estar bajo presión superatmosférica de tal manera que la temperatura de ebullición usada está por encima de la temperatura de ebullición atmosférica normal de cualquier componente en la mezcla de reacción,

20 de tal manera que se produce la ar-bromación, siendo la alimentación conducida a una rata lo suficientemente lenta para formar el producto de decabromodifeniletano derivado de la reacción de alto ensayo. El trabajo experimental ha demostrado que para una cantidad dada de DPE y/o DPE parcialmente bromado que tiene un número promedio de bromo de menos de 2, cuanto más lenta es la rata de alimentación a la mezcla de reacción que contiene un exceso de bromo y catalizador basado en aluminio, mayor es el ensayo del producto de decabromodifeniletano formado. Mientras que varios factores auxiliares pueden afectar la rata a ser utilizada con el fin de lograr una producción del producto de decabromodifeniletano derivado de la reacción de alto ensayo (por ejemplo, la escala de reacción, temperatura de reacción, etc.), hablando en términos generales a una escala de reacción de un litro y a una temperatura de reacción de 60°C, una rata de alimentación de no más de 0.5 gramos por minuto a través de cada tubo de inmersión sirve como un buen punto de referencia para evaluar una rata de alimentación adecuada a una escala mayor de operación bajo condiciones de temperatura comparables. Así, si la rata de alimentación no se ha establecido para cualquier operación propuesta dada, unos pocos experimentos piloto utilizando el punto de referencia anterior deberían permitir la preparación del producto de decabromodifeniletano derivado de la reacción de alto ensayo a una escala diferente de operación. Esta realización se basa en experimentos llevados a cabo en una escala de 0.5 litros a 60°C los cuales han demostrado que cuanto más lenta es la alimentación, mayor será el ensayo. Como se señaló anteriormente, el progreso de la reacción y el ensayo de producto de decabromodifeniletano puede seguirse analíticamente mediante el uso de un procedimiento de GC tal como se describe aquí más adelante.

35 En el proceso de esta invención se hace uso de dos o más alimentos a veces denominadas aquí más adelante como realizaciones de alimentación múltiple de i) difeniletano o (ii) difeniletano parcialmente bromado que tiene un número promedio de bromo de menos de dos, o (iii) tanto de (i) y (ii) en los confines líquidos de una mezcla de reacción. Tal como se usa aquí, incluyendo las reivindicaciones, el término "confines líquidos" denota que la alimentación se produce por debajo de la superficie del líquido de la mezcla de reacción y es alimentado directa o indirectamente (por ejemplo, rebotando de una placa deflectora o pared del reactor) en una porción del cuerpo de la fase líquida continua de la mezcla de reacción.

40 Una de las características de la alimentación múltiple de esta invención es que el cada una de las dos o más alimentaciones de difeniletano y/o difeniletano parcialmente bromado se lleva a cabo a una rata lo suficientemente lenta como para permitir el flujo de DPE o DPE parcialmente bromado que tiene un número promedio de bromo de menos de 2 para reaccionar en una porción de la mezcla de reacción con bromo en la presencia de un catalizador basado en aluminio de tal manera que el producto de decabromodifeniletano derivado de la reacción de alto ensayo es producido por la reacción antes de que el producto entre en contacto con el flujo que emana de otra alimentación dentro de los confines de la mezcla de reacción. En resumen, los dispositivos de alimentación deben instalarse en el reactor de tal forma para que no se permita que las respectivas alimentaciones se mezclen juntas antes de que la bromación completa haya tenido lugar. El término "bromación completa" tal como se usa aquí incluyendo las reivindicaciones, no implica necesariamente bromación al el 100% a Br10DPE incluso aunque esto no se excluye del término. Así, si el ensayo deseado del producto es, digamos, 99.50 por ciento de área de GC, entonces en tal caso la bromación completa puede significar 99.50 por ciento de área de GC.

55 Otra de las características de la alimentación múltiple de esta invención es el mantenimiento de una mezcla de reacción bajo condiciones que equilibran la rata de las alimentaciones de DPE y/o DPE parcialmente bromado que tienen un número promedio de bromo de menos de 2, cada uno de los cuales entra en una zona de reacción, separada, espaciada localizada dentro de la mezcla de reacción tal que el contenido de las zonas de reacción localizadas dentro de la mezcla de reacción no son barridos entre sí antes de la formación del producto de

decabromodifeniletano derivado de la reacción de alto ensayo dentro de cada porción sucesiva de cada dicha zona de reacción formada continuamente.

5 Hablando en general, en cuanto más separados son los flujos que emanan de los respectivos dispositivos de alimentación, mayor puede ser la cantidad de movimiento del fluido, revolviendo, agitando, o sacudiendo dentro de la mezcla de reacción. Cada uno de tales flujos debe crear y mantener una zona de reacción localizada separada y aparte una de la otra zona de reacción localizada dentro de los confines de la fase líquida de la mezcla de reacción.

10 En la alimentación múltiple de esta invención, los flujos de dos o más alimentaciones separadas en y dentro de los confines de la fase líquida de la mezcla de reacción se dirigen de tal modo que no se intersecan o se superponen entre sí antes de las reacciones de bromación generalmente localizadas que tienen lugar en las diferentes porciones separadas respectivas de la mezcla de reacción en las cuales proceden las respectivas alimentaciones. Tales alimentaciones y flujos controlados se ilustran esquemáticamente, por ejemplo, en las figuras 1, 2, y 3.

15 Otra forma de prevenir la superposición de los flujos que emanan de cada uno de una pluralidad de dispositivos de alimentación subterráneos es proveer y mantener las pantallas o placas de deflector dentro de la zona de reacción que sirve para segregarse una de otra las alimentaciones sin diluir que emanan de los respectivos dispositivos de alimentación de tal manera que ningún flujo no diluido desde cualquiera de tales dispositivos impacte directamente contra un flujo no diluido desde cualquiera otro de tales dispositivos. Así, en este caso, cada dispositivo de alimentación es separado uno de otro dispositivo de alimentación por una tal pantalla o placa deflectora. Tales disposiciones de dispositivos de alimentación y pantallas o placas deflectoras se ilustran esquemáticamente en las figuras 4 y 5.

20 En la realización de los procesos de esta invención, la mezcla de reacción se mantiene a una o más temperaturas de reacción en el rango de 45°C a 90°C y la mezcla de reacción está a presión elevada suficiente para mantener el bromo y, si se usa, el solvente o diluyente orgánico, en el estado líquido a la temperatura utilizada, al menos cuando la presión elevada es necesaria con el fin de mantener el bromo y, si se usa, el solvente o diluyente en el estado líquido a la temperatura utilizada.

25 El incremento de la presión de reacción tiende a incrementar el grado de bromación. No obstante, de conformidad con esta invención, es posible operar a presiones atmosféricas, subatmosféricas y/o a superatmosféricas en el rango de 1 a 50 psig (ca. 1.08×10^5 a 4.46×10^5 Pa). Sin embargo, la presión es preferiblemente no más que la presión autógena en un sistema de reacción cerrado.

30 Tal como se usa aquí, incluyendo las reivindicaciones, el término "difeniletano" significa 1,2-difeniletano a menos que se indique lo contrario. 1,2-Difeniletano también se conoce como dibencilo o bibencilo.

35 Los alimentos usados en la práctica de esta invención están compuestos de (i) difeniletano o (ii) difeniletano parcialmente bromado que tienen un número promedio de bromo de menos de aproximadamente dos, o (iii) tanto de (i) y (ii). El número de bromo es el número promedio de átomos de bromo anillo sustituidos del anillo por molécula de difeniletano. Cuando el difeniletano y el difeniletano parcialmente bromados se utilizan como alimentación, estos componentes de alimentación pueden ser alimentados como una mezcla preformada o pueden ser alimentados por separado, o bien simultáneamente, o secuencialmente. Los componentes en tales mezclas o alimentaciones separadas pueden estar en cualesquiera proporciones uno respecto al otro.

40 El bromo en exceso se utiliza en la reacción de bromación catalizada por ácido de Lewis. Típicamente, la mezcla de reacción contendrá en el rango de al menos aproximadamente 14 moles de bromo por mol de difeniletano y/o difeniletano parcialmente bromado para ser alimentado a la misma, y preferiblemente, la mezcla de reacción contiene en el rango de aproximadamente 16 a aproximadamente 25 moles de bromo por mol de difeniletano y/o difeniletano parcialmente bromado para ser alimentado a la misma. Es posible utilizar más de 25 moles de bromo por mol de difeniletano pero normalmente esto no es necesario.

45 Catalizadores de bromación de ácido de Lewis basado en aluminio se utilizan en la práctica de esta invención. El componente catalizador tal como se carga a la mezcla de reacción puede estar en la forma de aluminio metálico tal como en la forma de lámina de aluminio, virutas de aluminio, escamas de aluminio, polvo de aluminio, u otras formas subdivididas de metal de aluminio. Alternativamente, el componente catalizador tal como 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 disponibilidad inmediata 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 en cloruro de aluminio y por lo tanto puede ser alimentado a la zona de reacción junto con bromo líquido, la cual es una forma deseable para operar. La cantidad de catalizador basado en aluminio utilizado debe ser suficiente para iniciar y mantener la reacción de bromación deseada. Hablando en general, las cantidades de catalizador de aluminio utilizadas deben proveer una relación molar de aluminio: bromo en el rango de 0.0054: 1 a 0.014: 1 y preferiblemente en el rango de 0.005:1 hasta 0.008:1.

55

La mezcla de reacción debe por supuesto mantenerse anhidra y libre de exposición a la luz. Si se desea, se puede utilizar un solvente orgánico inerte tal como un hidrocarburo halogenado (por ejemplo, bromoclorometano, dibromometano, 1,2-dibromoetano, 1,2-dicloroetano, 1,1-dibromoetano, tribromometano, o similar). Sin embargo, se prefiere el uso de un bromo líquido tal como el componente en fase líquida de la mezcla de reacción.

- 5 La bromación puede llevarse a cabo en un lote, de base semicontinua o continua. La realización de la reacción sobre una base por lotes es más simple, ya que típicamente permite el uso de alimentaciones lentas y tiempos de reacción más largos que otros modos de funcionamiento.

De acuerdo con esta invención, la bromación se lleva a cabo durante un período de tiempo o el tiempo de residencia promedio suficientemente largo y con la rata de alimentación siendo a una rata suficientemente lenta para formar un producto de decabromodifeniletano derivada de la reacción de alto ensayo. El período particular de tiempo o tiempo de residencia promedio utilizado para la bromación es dependiente de una serie de factores tales como la escala de operación, la temperatura a la cual está siendo llevada a cabo la reacción, la rata a la que el difeniletano y/o el difeniletano parcialmente bromado está siendo alimentado en la mezcla de reacción, la concentración del catalizador basado en aluminio presente en la mezcla de reacción, la cantidad de movimiento a la que la fase líquida de la mezcla de reacción está experimentando durante la alimentación, y así sucesivamente. Así, no existe un conjunto universal de ratas de alimentación y tiempos de reacción tal como las condiciones de funcionamiento pueden tener un efecto significativo sobre las variables de las ratas de alimentación y los tiempos de reacción. En cualquier situación donde una adecuada u óptima rata de alimentación y el tiempo de reacción no han sido establecidos, unos pocos experimentos piloto a mayor escala de operación adecuada deben ser suficientes para permitir la realización de los beneficios de la práctica de esta invención. En general, las operaciones de tipo por lotes de mayor escala deben llevarse a cabo con alimentación y tiempos de reacción de bromación total un poco más largos que aquellos dados en este apartado.

El coproducto en la reacción, bromuro de hidrógeno, se libera típicamente en parte en la forma de un vapor. Por razones de economía de la operación, es deseable recuperar el coproducto bromuro de hidrógeno por ejemplo pasando los vapores a un sistema de depuración en la cual el bromuro de hidrógeno se convierte bien sea a ácido bromhídrico utilizando agua como líquido de depuración, o en una sal de ácido bromhídrico utilizando una solución acuosa de base de metal tal como hidróxido de sodio acuoso como líquido de depuración.

Al término de la reacción de bromación, es deseable para inactivar el catalizador mediante el uso de un medio acuoso tal como agua o una solución acuosa de una base inorgánica soluble en agua tal como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio. El producto sólido se recupera entonces de la fase líquida por filtración, centrifugación, decantación, u otro procedimiento de separación física.

El producto separado se lava típicamente con agua o con bases acuosas diluidas con el fin de lavar las impurezas enlazadas no químicamente. El producto puede entonces ser sometido a operaciones de acabado, tales como calentamiento para eliminar bromo libre y molienda para convertir el producto a un tamaño de partícula uniforme antes del empaque.

Con el fin de determinar la composición del producto bromado formado en un proceso de esta invención, se utiliza un procedimiento de cromatografía de gases. La cromatografía de gases se lleva a cabo en un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard 5890 Serie II (o equivalente) equipado con un detector de ionización de llama, una temperatura fría en columna y una entrada de presión programable, y capacidad de programación de la temperatura. La columna es una columna capilar 12QC5 HTS, de 12 metros, de espesor de película de 0.15 μ , diámetro de 0.53 mm, disponible de SGE, Inc., número de parte 054657. Las condiciones son: temperatura del detector 350°C; temperatura de entrada de 70°C; calentamiento a 125°C/min hasta 350°C y manteniéndola a 350°C hasta el final de la ejecución; gas portador helio a 10 ml/min.; presión de entrada de 4.0 psig (ca. 1.29×10^5 Pa), incrementando a 0.25 psi/min., a 9.0 psig (ca. 1.63×10^5 Pa) y manteniéndola en 9.0 psig hasta el final de la ejecución; temperatura del horno 60°C con calentamiento a 12°C/min. a 350°C y manteniéndola durante 10 min; y el modo de inyección de fría en columna. Las muestras se preparan 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 lleva a cabo utilizando el Target Chromatography Analysis Software de Thru-Put Systems, Inc. Sin embargo, puede utilizarse otro software comercialmente disponible y adecuado para uso 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 SGE, Incorporated es 2007 Kramer Lane, Austin, TX 78758.

Con referencia ahora a los dibujos, figuras 1 y 2 ilustran el uso de al menos dos dispositivos de alimentación separados que alimentan **10,10** que alimentan DPE y/o DPE parcialmente bromados que tiene un número promedio de bromo de menos de 2 dentro de los confines de la mezcla de reacción 20. En la figura 1 los flujos **15,15** que emanan de los respectivos orificios o boquillas de los dispositivos de alimentación se hacen fluir en la mezcla de reacción en direcciones opuestas entre sí. En la figura 2 los flujos **15,15** son ambos dirigidos hacia abajo, lo que ilustra el hecho de que los flujos pueden ser causados a fluir en cualquier dirección adecuada dentro del cuerpo de la mezcla de reacción, mientras que no se intersecan o de otra forma entran en contacto uno con otro. Por

supuesto se apreciará que los flujos **15,15** como se ilustra no definen o circunscriben la forma o tamaño de los flujos que salen de los orificios o boquillas.

La figura 3 ilustra el uso de un dispositivo de alimentación sencillo 30 equipado con múltiples boquillas o puertos de alimentación. De nuevo se verá que los respectivos flujos **15,15,15,15** de las boquillas o puertos de alimentación proceden en direcciones que no se superponen entre sí.

Las figuras 4 y 5 ilustran en vista superior esquemática el uso de una o más placas deflectoras o pantallas para ayudar en mantener las zonas de reacción individuales separadas dentro del cuerpo de la mezcla de reacción. En la figura 4, una placa deflector o la pantalla 40 están dispuestas entre dispositivos de alimentación 45,45. El sistema ilustrado esquemáticamente en la figura 4 también incluye dos dispositivos de alimentación dispuestos verticalmente, tales como conductos verticales o tubos cerrados en su extremo inferior y que tiene puertos o boquillas alrededor de su circunferencia. Como se muestra por las flechas en la figura 4, los flujos desde los puertos o boquillas viajan en direcciones dispuestas angularmente hacia afuera alrededor de la circunferencia de los conductos o tubos. En el caso particular ilustrado en la figura 4, cinco flujos emanan radialmente desde cada conducto o tubo de modo que no se intersecan entre sí. En el sistema representado esquemáticamente en la figura 4, los cinco puertos o boquillas en cada dispositivo de alimentación pueden estar en la misma o a diferente elevación de tal manera que los respectivos flujos que emanan de cada conducto están o bien a la misma elevación o a diferentes elevaciones uno con respecto al otro. En la figura 5, se ilustran tres dispositivos de alimentación dispuestos verticalmente **50,50,50** tales como conductos verticales o tubos cerrados en su extremo inferior y que tienen puertos o boquillas alrededor de su circunferencia. Cada uno de estos dispositivos de alimentación es separado de sus dos dispositivos de alimentación adyacentes mediante una placa deflector o pantalla 40 que están conectados entre sí en sus extremos interiores. En la figura 5, las flechas individuales que emanan de cada conducto o tubo 50 ilustran el uso de un flujo único que emana de cada uno de dichos dispositivo de alimentación.

Los siguientes ejemplos se presentan para fines de ilustración. Estos ejemplos no pretenden limitar la invención a solamente las operaciones y condiciones particulares utilizadas la misma. Los ejemplos 1 y 3 ilustran los beneficios de conformidad con esta invención de la utilización de ratas de alimentación que son lo suficientemente lentas para permitir la preparación del producto de decabromodifeniletano derivado de la reacción de alto ensayo. Los ejemplos 2 y 4 son ejemplos de realizaciones preferidas de esta invención en las que se utilizaron dos tubos de inmersión adecuadamente espaciados utilizando la misma rata de alimentación relativamente lenta. Los flujos de estos dos tubos de inmersión no se intersecaron o se mezclaron uno con otro antes de completar la bromación.

EJEMPLO 1

Un matraz de fondo redondo de cuatro bocas de 500 ml SE EQUIPÓ con un agitador mecánico, un termómetro con un regulador de temperatura, un tubo de inmersión de polímero de teflón de diámetro interno de 1/16 pulgadas, un condensador de reflujo el cual se conectó a un depurador cáustico enfriado con hielo y una manta de calentamiento. El matraz se cargó con bromo (129 ml) y cloruro de aluminio anhidro (1.82 g). El contenido se agitó y se calentó a 55°C. Una solución de difeniletano (18.2 g, 0.1 moles) en dibromometano (18 mL, 29% en peso de solución de DPE) preparado anteriormente, fue alimentada entonces al reactor que contenía bromo y catalizador, por debajo de la superficie a través del tubo de inmersión usando una bomba peristáltica, a 55°C, durante un período de 6.5 horas. La mezcla de reacción se agitó entonces a reflujo (65°C) durante una hora adicional. El contenido se enfrió a temperatura ambiente. Se agregó ahora agua (250 mL) a la mezcla. Una trampa Barret se instaló entre el reactor y el condensador de reflujo y la mezcla de reacción se calentó para eliminar el exceso de bromo y solvente, mientras que recicla de forma continua el agua de vuelta al reactor. El bromo/dibromometano en exceso se eliminó mediante destilación de vapor hasta que la temperatura del vapor alcanzó una temperatura de 100°C. El producto separado como un polvo sólido en el agua. Esta suspensión se enfrió a temperatura ambiente y luego se agregó solución cáustica (hidróxido de sodio acuoso al 50%, 22 g). La suspensión se filtró y la torta del filtro se lavó con agua (3x150 mL). El sólido se retiró en un plato y se dejó secar en aire durante la noche. Esto dio un polvo sólido que pesa 102.1 g. Una pequeña muestra se sometió para análisis de GC lo cual mostró que la composición era decabromodifeniletano al 99.95% de área y el 0.05% de área de los componentes no identificados, los cuales se asumió era derivado de Br-9.

EJEMPLO 2

Esta reacción fue una repetición exacta del Ejemplo 1 excepto que se emplearon dos tubos de inmersión para alimentar la solución de DPE y la rata de alimentación fue la misma a través de cada tubo de inmersión. La alimentación fue a lo largo de 3.08 horas. El producto fue manipulado como anteriormente. Una pequeña muestra se analizó como de costumbre por GC lo cual mostró que esta muestra tenía un ensayo de 99,88% de área de GC, lo cual está muy cerca de la ejecución anterior en la que había sido empleado sólo un tubo de inmersión. Esta ejecución demostró que múltiples tubos de inmersión se pueden utilizar para acortar significativamente el tiempo de alimentación de DPE, sin afectar mucho el ensayo del producto.

EJEMPLO 3

Un matraz de fondo redondo de 1 L se equipó exactamente tal como en los ejemplos anteriores. El matraz se cargó con bromo (12.5 moles, 1997.5 g, 644.4 mL, 150% de exceso estequiométrico) y cloruro de aluminio anhidro (14 g, 15% en peso basado en la cantidad de DPE utilizado). La suspensión se agitó y se calentó a 55°C. Antes de esto, una solución DPE al 44.9% en peso se preparó disolviendo DPE (91.1 g, 0.5 moles) en dibromometano (45 mL). Esta solución fue ahora alimentada al reactor que contiene como de costumbre bromo y catalizador a 55°C, a través de un tubo de inmersión de teflón de diámetro interno de 1/16 pulgadas (ca. 0,16 cm), por debajo de la superficie al bromo, a 55°C. La alimentación fue a lo largo de 8 horas. La mezcla de reacción fue ahora calentada y agitada a refluo (63°C) durante 30 minutos adicionales. La mezcla de reacción se enfrió ahora a temperatura ambiente y se añadió agua (300 mL). El equipo se estableció para destilación de vapor de bromo y solvente mediante la instalación de una trampa de Barret. La mezcla de reacción y la suspensión en agua fue ahora calentada y bromo/solvente se eliminó por sobre la cabeza mientras que recicla de forma continua el agua de vuelta al reactor. Después de retirar aproximadamente 175 mL de bromo/solvente, se añadió un adicional de 200 mL de agua para reemplazar el volumen de bromo/solvente eliminado por sobre la cabeza. Después de que se ha eliminado aproximadamente un total de 375 mL de solvente y bromo, la temperatura del vapor había alcanzado 70°C y el producto comenzó la formación de espuma. Debido a que no había suficiente espacio en el reactor para manejar la espuma, se detuvo la destilación en este punto y la suspensión se enfrió y se añadió soda cáustica. (NaOH ac. al 50 %, 65 g). El producto se filtró y se lavó con agua (5 x 250 mL) y se dejó secar en aire durante la noche para dar 458.7 g. de un sólido color naranja. Se realizó un análisis de GC el cual dio un ensayo para este producto de 100% de área de GC (en comparación con el esperado 99,95% de área de GC). Esta ejecución demuestra que el incremento de nivel de catalizador también mejora el ensayo de decabromodifeniletano en algún grado.

EJEMPLO 4

Esta ejecución fue una repetición exacta del Ejemplo 3 excepto que se emplearon dos tubos de inmersión para alimentar la solución. El tiempo de alimentación fue, por lo tanto, reducida a 4 horas. La manipulación fue como de costumbre. El producto secado al aire pesaba 472.64 g. Una muestra analizada por GC mostró que el ensayo era 99.74% de área de GC de decabromodifeniletano. Después de calentar a 220°C durante 4 horas, la muestra mostró que el ensayo era 99.77% de área de GC. De nuevo, esta ejecución demuestra que el producto de ensayo similar se obtiene mediante el uso de múltiples tubos de inmersión como en el caso del proceso de tubo de inmersión individual correspondiente, con la ventaja de ser capaz de reducir significativamente el tiempo de alimentación de DPE.

La importancia de evitar la superposición o intersección de dos o más flujos de DPE en la mezcla de reacción es demostrado por un par de experimentos llevados a cabo en una manera similar a los procedimientos dados en los ejemplos anteriores. En un experimento, se utilizó un tubo de inmersión mientras que en otro, se utilizaron dos tubos de inmersión pero estaban una con otra demasiado cerca para la rata de alimentación utilizada, de tal modo que las alimentaciones se superpusieron la una a la otra antes de la terminación de la bromación. En la ejecución A en la que se utilizó un tubo de inmersión, la rata de alimentación de DPE fue 0.3 g/min mientras que en la ejecución B en la cual se utilizaron dos tubos de inmersión con alimentaciones superpuestas, la rata de alimentación de DPE fue de 0.6 g/min. El producto de decabromodifeniletano formado en la ejecución tenía un ensayo por GC de 91.20 por ciento de área. El producto formado en la ejecución B tenía un ensayo por GC de sólo el 87.08 por ciento de área.

Tal como se señaló anteriormente y como se usa aquí incluyendo las reivindicaciones:

1) El término "derivado de la reacción" significa que la composición del producto es determinada por la reacción y no es el resultado de la utilización de técnicas de purificación corriente abajo, tales como recristalización o cromatografía, o como procedimientos que pueden afectar la composición química del producto. La adición de agua o una base acuosa tal como hidróxido de sodio a la mezcla de reacción para inactivar el catalizador, y eliminando por lavado de impurezas enlazadas no químicamente mediante el uso de lavados acuosos tales como con agua o con bases acuosas diluidas no están excluidas por el término "derivada de la reacción". En otras palabras, los productos se producen directamente en el proceso de síntesis sin el uso de cualquier procedimiento subsecuente para eliminar o que elimina nonabromodifenil etano a partir de decabromodifenil etano.

2) A menos que se indique expresamente lo contrario, el término "alto ensayo" significa que el producto de decabromodifeniletano derivado de la reacción comprende al menos 99.50% de área de GC de decabromodifeniletano con el equilibrio que consiste esencialmente de nonabromodifeniletano.

Típicamente, el nonabromodifenietano está en la forma de al menos un isómero de nonabromodifeniletano y preferiblemente está en la forma de al menos dos isómeros de nonabromodifeniletano en una cantidad que no exceda de 0.50 por ciento de área de GC, preferiblemente que no exceda de 0.30 por ciento de área de GC, y aún más preferiblemente, que no exceda de 0.10 por ciento de área de GC. Los productos de decabromodifeniletano derivados de la reacción de alto ensayo especialmente preferidos de esta invención contienen una cantidad no detectable por el procedimiento de GC de octabromodifeniletano o cualquier otro polibromodifeniletano que tiene menos de 9 átomos de bromo por molécula.

Los productos de decabromodifeniletano derivados de la reacción de alto ensayo formados en procesos de esta invención son de color blanco o blancuzco. El color blanco es ventajoso, ya que simplifica la tarea a los usuarios finales de asegurar la consistencia de color en los artículos que son de llama retardada con tales productos.

5 Los productos de decabromodifeniletano formados en los procesos de esta invención se pueden usar como retardantes de llama en formulaciones con virtualmente cualquier material inflamable. El material puede ser macromolecular, por ejemplo, un material celulósico o un polímero. Polímeros ilustrativos son: polímeros de olefina, entrecruzados y de otra forma, 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 monómeros 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, por ejemplo, poliestireno de alto impacto, y copolímeros de estireno, poliuretano; poliamidas; poliimidaz; policarbonatos; poliéteres; resinas acrílicas; poliésteres, especialmente poli(etileno tereftalato) y poli(butileno tereftalato); cloruro de polivinilo; termoestables, por ejemplo, resinas epoxi; elastómeros, por ejemplo, copolímeros de butadieno/estireno y copolímeros de butadieno/acrilonitrilo; terpolímeros de acrilonitrilo, butadieno y estireno; goma natural, goma de butilo y polisiloxanos. El polímero puede ser, cuando sea apropiado, entrecruzado por medios químicos o por irradiación. Los productos de decabromodifeniletano formados en un proceso de esta invención también se pueden utilizar en aplicaciones textiles, tales como en recubrimientos traseros a base de látex.

20 La cantidad de un producto de decabromodifeniletano derivado de la reacción de alto ensayo formado conforme con esta invención (de aquí en adelante Producto de la invención) utilizado en una formulación será aquella cantidad necesaria para obtener el retardo buscado de la llama. En general, la formulación y el producto resultante pueden contener de 1 a 30% en peso, preferiblemente de 5 a 25% en peso del Producto de la invención. Los lotes maestros de polímero que contienen decabromodifeniletano, que se mezclan con cantidades adicionales de polímero de sustrato, típicamente contienen concentraciones aún más altas de decabromodifeniletano, por ejemplo, hasta 50% en peso o más.

Es ventajoso utilizar el Producto de la invención en combinación con agentes sinérgicos basados en antimonio, por ejemplo, Sb_2O_3 . Tal uso es convencionalmente practicado en todas las aplicaciones de decabromodifeniletano. Generalmente, el producto de la invención se puede utilizar con los sinérgicos basados en antimonio en una relación en peso que varía desde 1:1 a 7:1, y preferiblemente desde 2:1 a 4:1.

30 Cualquiera de varios aditivos convencionales utilizados en formulaciones termoplásticas puede utilizarse, en sus respectivas cantidades convencionales, con el Producto de la invención, por ejemplo, plastificantes, antioxidantes, agentes de relleno, pigmentos, estabilizadores de UV, etc.

35 Artículos termoplásticos formados a partir de formulaciones que contienen un polímero termoplástico y el Producto de la invención pueden ser producidos convencionalmente, por ejemplo, mediante moldeo por inyección, moldeo por extrusión, moldeo por compresión, y similares. El moldeo por soplado también puede ser apropiado en ciertos casos.

40 Los componentes denominados por su nombre o fórmula química en cualquier lugar de la especificación o reivindicaciones presentes, si son denominados en singular o en plural, son identificados como existen antes de entrar en contacto con otra sustancia denominada por su nombre químico o tipo químico (por ejemplo, otro componente, un solvente, o etc.). No importa qué cambios químicos, transformaciones y/o reacciones, si los hay, tienen lugar en la mezcla o solución resultante como tales cambios, transformaciones y/o reacciones son el resultado natural de traer los componentes especificados juntos bajo las condiciones requeridas de acuerdo a esta divulgación. Así se identifican los componentes como ingredientes para ser reunidos en conexión con la realización de una operación deseada o en la formación de una composición deseada. Además, incluso aunque de aquí en adelante las reivindicaciones se pueden referir a sustancias, componentes y/o ingredientes en tiempo presente ("comprende", "es", etc.), la referencia es a la sustancia, componente o ingrediente, tal como existía en el momento justo antes de que primero fuera puesta en contacto, combinada o mezclada con una o más de otras sustancias, componentes y/o ingredientes de acuerdo con la presente divulgación. El hecho de que una sustancia, componente o ingrediente pueda haber perdido su identidad original a través de una reacción o transformación química durante el curso del contacto, combinación o mezcla de operaciones, si se efectúan de acuerdo con esta divulgación y con la habilidad normal de un químico, no tiene así ninguna preocupación práctica.

Salvo que se indique expresamente lo contrario, el artículo "un" o "una" si y tal como se usa aquí no pretende limitar, y no debe ser interpretado como limitante, de una reivindicación de un solo elemento al que se refiere el artículo. En vez de esto, el artículo "un" o "una" si y como se usa aquí pretende abarcar uno o más de tales elementos, a menos que el texto indique expresamente lo contrario.

55 Esta invención es susceptible de variación considerable en su práctica. Por tanto, la descripción anterior no pretende limitar, y no debe interpretarse como una limitación de la invención a las ejemplificaciones particulares presentadas aquí anteriormente.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para producir producto de decabromodifeniletano derivado de la reacción de alto ensayo, procedimiento que comprende alimentar (i) difeniletano o (ii) difeniletano parcialmente bromado que tiene un número de bromo promedio de menos de dos, o (iii) tanto de (i) y (ii), en los confines de líquido de una mezcla de reacción, cuya mezcla de reacción es:
- a) formada a partir de componentes que comprenden bromo líquido en exceso y catalizador de bromación de ácido de Lewis basado en aluminio, y en la que al menos se alimenta (i), (ii) o (iii), y
- 10 b) mantenida en una, o en más de una, temperatura de reacción elevada en el rango de 45°C hasta 90°C, y al menos cuando se necesita la presión elevada con el fin de mantener un estado líquido en la mezcla de reacción a la temperatura utilizada, la mezcla de reacción está en la presión elevada suficiente para mantener un estado líquido en la mezcla de reacción a la temperatura utilizada,
- c) para que ocurra la ar-bromación, la alimentación se lleva a cabo a una rata de no más de 0.5 g por minuto a través de cada tubo de inmersión en una escala de reacción de un litro a una temperatura de reacción de 60°C para formar el producto de decabromodifeniletano derivado de la reacción de alto ensayo; y
- 15 d) en donde la alimentación está en la forma de dos o más alimentaciones espaciadas individuales en los confines de la mezcla de reacción a partir de chorros u orificios dispuestos en uno o más dispositivos de alimentación o tubos de inmersión de tal forma que cada uno de los dos o más flujos individuales resultantes de (i) difeniletano o (ii) difeniletano parcialmente bromado que tiene un número promedio de bromo inferior a dos, o (iii) tanto de (i) y (ii) que emanan o surgen de estos chorros u orificios en la mezcla de reacción entra en contacto con el bromo en exceso y catalizador basado en aluminio en una porción de la mezcla de reacción global lo cual evita la superposición de los flujos de difeniletano y/o difeniletano parcialmente bromado que tiene un número promedio de bromo de menos de dos del uno o más otros chorros u orificios de tal manera que dos o más zonas de reacción localizadas espaciadas individuales se crean y mantienen dentro de los confines de la mezcla de reacción.
- 20
2. Un proceso como en la Reivindicación 1 en donde dicha mezcla de reacción comprende además al menos un solvente o diluyente orgánico inerte.
- 25
3. Un proceso como en la Reivindicación 1 en donde dicha temperatura de reacción elevada está en el rango de 55°C a 65°C a presión atmosférica.
4. Un proceso como en la Reivindicación 1 en donde dicha alimentación es a partir de una pluralidad de dispositivos de alimentación espaciados hacia dichos confines líquidos y en donde cada uno de dichos dispositivos de alimentación espaciados están separados están separado al menos lo suficientemente lejos el uno del otro dispositivo de alimentación de tal manera que ningún flujo de cualquiera de dichos dispositivos impacte directamente contra un flujo de cualquier de otros dichos dispositivos antes de que la bromación completa ha tenido lugar.
- 30
5. Un proceso como en la Reivindicación 1 en donde dicha alimentación es desde un dispositivo único de alimentación del cual dichas dos o más alimentaciones espaciadas individuales son descargadas en dichos confines líquidos, y en donde cada uno de dichas alimentaciones espaciadas están al menos lo suficientemente lejos la una de la otra de tal manera que ninguno de tales flujos desde el dispositivo de alimentación impacte directamente contra otro flujo de dicho dispositivo de alimentación antes de que la bromación completa haya tenido lugar.
- 35
6. Un proceso como cualquiera de las Reivindicaciones 1-5, en donde inmediatamente antes de entrar en contacto con bromo, dicho catalizador de bromación de ácido de Lewis basado en aluminio comprende aluminio o haluro de aluminio en donde los átomos de halógeno son átomos de cloro, átomos de bromo, o una combinación de átomos de cloro y de bromo.
- 40
7. Un proceso como en cualquiera de las Reivindicaciones 1-5 en donde (i) el difeniletano o (ii) el difeniletano parcialmente bromado que tiene un número de bromo promedio de menos de dos, o (iii) tanto de (i) y (ii), es/son alimentados en la forma de (1) una solución en un solvente inerte, (2) una masa fundida capaz de fluir, o (3) una mezcla preformada con bromo líquido, cuya mezcla preformada se mantiene en ausencia de luz.
- 45
8. Un proceso como en cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 7 en donde el producto de decabromodifeniletano derivado de la reacción comprende (i) al menos 99.50% de área de GC de decabromodifeniletano y (ii) nonabromodifenilo etano en una cantidad que no excede de 0.50% de área de GC.
- 50
9. Un proceso como en la Reivindicación 8 en donde el producto de decabromodifeniletano derivado de la reacción comprende (i) al menos 99.80% de área de GC de decabromodifeniletano y (ii) nonabromodifenilo etano en una cantidad que no excede de 0.20% de área de GC.

10. Un proceso como en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende además la mezcla o la inclusión de una cantidad de retardante de llama del producto de decabromodifeniletano derivado de la reacción y un material macromolecular inflamable.
- 5 11. Un proceso como en la Reivindicación 10 en donde el material macromolecular es un termoplástico, un termoestable, o un recubrimiento trasero a base de látex.
12. Un proceso como en la Reivindicación 10 en donde el material macromolecular es un polímero termoplástico.
13. Un proceso como en cualquiera de las Reivindicaciones 10-12 en donde la cantidad de nonabromodifenilo etano en dicho producto de decabromodifeniletano derivado de la reacción antes de la mezcla con o inclusión en dicho material es una cantidad que no excede de 0.30% de área de GC.
- 10 14. Un proceso como en cualquiera de las reivindicaciones 10-12 en donde dicho producto de decabromodifeniletano derivado de la reacción antes de la mezcla con o inclusión en dicho material comprende (i) al menos 99.80% de área de GC de decabromodifeniletano y (ii) nonabromodifenilo etano en una cantidad que no excede de 0.20 área de GC.

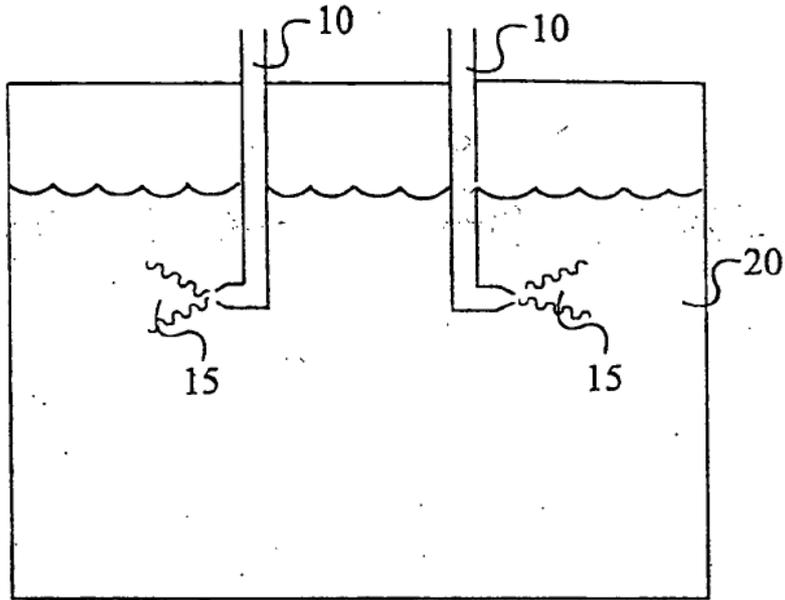


Fig. 1

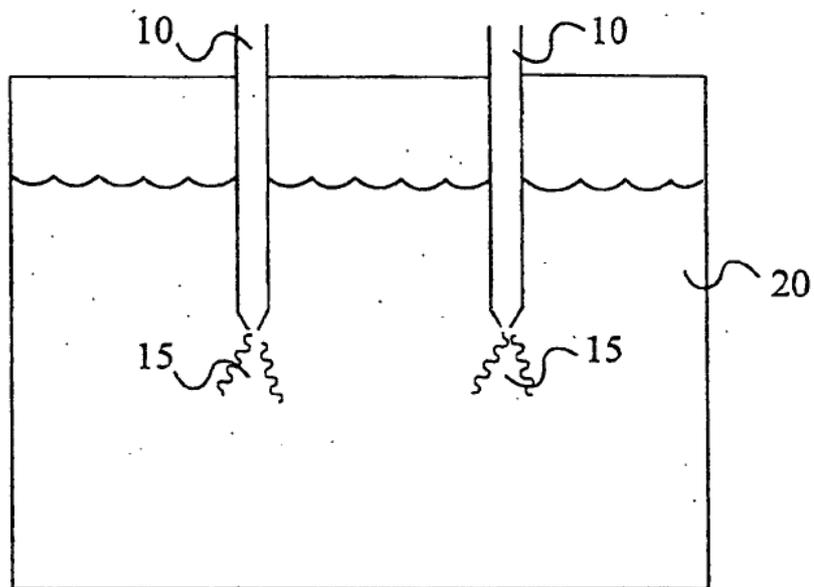


Fig. 2

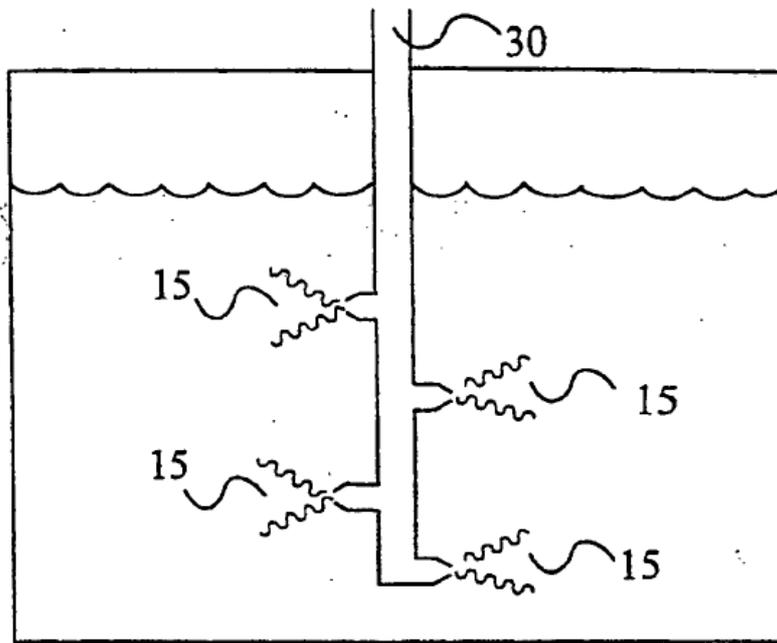


Fig. 3

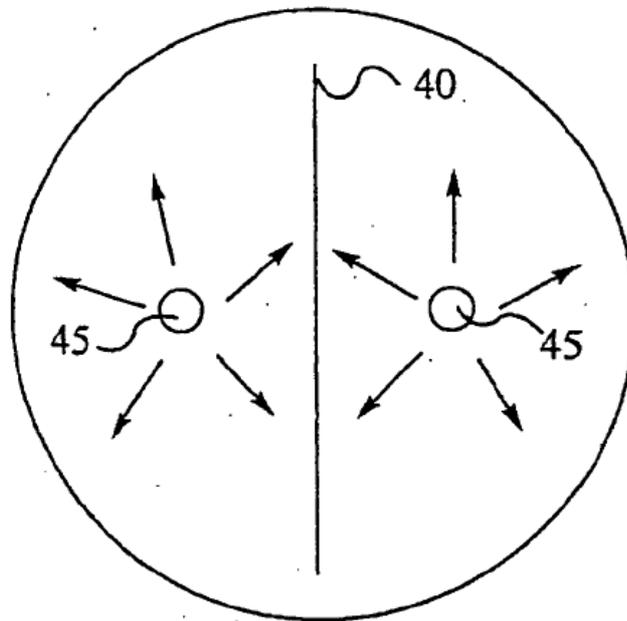


Fig. 4

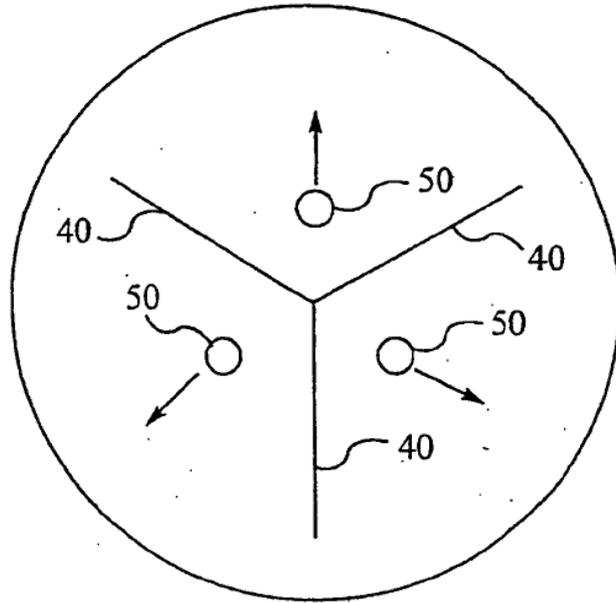


Fig. 5