

PATENTE DE INVENCION



=====  
File: A-6223.

208 F // 609 K

*Memoria Descriptiva*  
*sobre:*

700

PROCEDIMIENTO PARA CLOROBROMAR POLIISOPRENO

=====

*Solicitante:* DOVER CHEMICAL CORPORATION, entidad norteamericana, residente en 15th and Davis Streets, Dover, Ohio, EE.UU. de A.

=====

Esta invención se relaciona con la producción de poliisopreno halogenado y, más particularmente, con la producción de poliisopreno clorobromado.

5 La halogenación de poliisopreno, tanto por bromación como por cloración, ya es bien conocida pero hasta el



5 presente no se ha producido poliisopreno clorobromado que  
tenga un porcentaje relativamente alto de átomos de cloro y  
de bromo. Otros compuestos, tales como polietileno o benceno,  
han sido clorobromados a través de mecanismos de reacción de  
10 adición o sustitución, pero en cada caso el énfasis ha recaído  
sobre la producción de un producto con un porcentaje relativa-  
mente alto de átomos de bromo a expensas del contenido en áto-  
mos de cloro. Por ejemplo, la Patente USA No. 3.598.708 de  
Jackson describe la clorobromación superficial de un artículo  
15 conformado producido a partir de poliolefinas, tal como poli-  
etileno, pero el contenido en cloro, que es relativamente pe-  
queño, parece ser solo el resultado incidental de utilizar gas  
cloro para promover la sustitución por radicales libres de los  
átomos de bromo y evitar las condiciones extremas de reacción  
de una bromación recta. La memoria hace bien sobre el uso de  
una cantidad menor de cloro para incrementar la velocidad y  
grado de bromación y hace ver la necesidad de un exceso de  
bromo para efectuar una sustitución del mismo por radicales  
20 libres. Como resultado, y a pesar de que los productos de este  
tipo están caracterizados por un grado de ignifugacidad, su  
estabilidad a elevadas temperaturas es limitada.

25 La presente invención se relaciona con la producción  
de poliisopreno clorobromado que no solo exhibe ignifugacidad  
sino que también está caracterizado por una elevada estabili-  
dad a temperaturas altas. Estas propiedades son posibles me-  
diante la incorporación, en cada una de dos unidades molecula-  
res del poliisopreno, de por lo menos 3 átomos de halógeno se-  
leccionados entre bromo y cloro, dos de los cuales por lo menos  
son cloro y por lo menos uno de ellos es bromo, siendo el con-  
30 tenido en halógeno combinado de como mínimo un 55 % en peso del



total. Con el fin de llevar a cabo dicha halogenación mixta, el procedimiento de esta invención utiliza tanto los mecanismos de adición como de sustitución en la reacción del poliisopreno con cloruro de bromo.

5                   Por consiguiente, constituye un objeto principal de esta invención proporcionar un poliisopreno clorobromado térmicamente estable.

10                   Otro objeto de la presente invención consiste en proporcionar un poliisopreno que contiene una cantidad relativamente alta de átomos de cloro y bromo.

Otro objeto importante de esta invención, consiste en proporcionar un poliisopreno clorobromado, ignífugo, térmicamente estable.

15                   Otro objeto más de la invención consiste en proporcionar soluciones en disolventes de poliisopreno clorobromado, ignífugo, para su aplicación en la industria de los revestimientos.

20                   Todavía, otro objeto de la invención consiste en proporcionar un procedimiento para clorobromar poliisopreno utilizando tanto los mecanismos de reacción de adición como de sustitución.

Estos y otros objetos importantes de la presente invención, llegarán a ser evidentes a partir de la siguiente descripción y reivindicaciones anexas.

25                   En sus aspectos más amplios, la presente invención se dirige a la producción de poliisopreno clorobromado, del cual cada una de dos unidades moleculares contiene como mínimo 3 átomos de halógeno seleccionados entre cloro y bromo, 2 de los cuales por lo menos son cloro y uno de los cuales por lo menos es bromo, y teniendo un contenido en halógeno combina-

30



do de como mínimo un 55 %, con preferencia 60-80 %, en peso, del total. En una versión preferida, cada una de dos unidades moleculares contendrá aproximadamente 2,4 átomos de cloro y 1,25 átomos de bromo.

5 El poliisopreno usado en esta invención puede prepararse mediante procesos bien conocidos y documentados en la técnica y, en general, tendrá un peso molecular comprendido entre 500 y 500.000 aproximadamente, con preferencia 1.500 -  
10 200.000. Puesto que el poliisopreno deberá estar por lo menos parcialmente disuelto en solución, con el fin de efectuar la reacción más adelante descrita con cloruro de bromo, y para obtener rendimientos prácticos del producto proyectado, dicho poliisopreno deberá estar parcialmente despolimerizado. Para conseguir este resultado se puede emplear cualquier método  
15 convencional, incluyendo medios mecánicos tales como un molino de caucho; sin embargo, el empleo de agentes de peptización, tal como la sal de zinc de pentaclorotiofenol, ha resultado ser particularmente eficaz a este respecto. La cantidad de tales materiales, necesaria para efectuar la despolimerización, es de sobra conocida en la técnica.

20 La clorobromación del poliisopreno se efectúa haciendo reaccionar este último con cloruro de bromo, preferiblemente a una temperatura inicial del orden de 0 a 15°C aproximadamente, a presión atmosférica. El cloruro de bromo es un  
25 líquido inorgánico que tiene un punto de ebullición de 5°C. Este se puede producir por separado o in situ mezclando cantidades moleculares de bromo y cloro, líquidos o gaseosos, preferiblemente a una temperatura aproximada de 0-5°C y a presión atmosférica. Cuando ambos halógenos se emplean en forma gaseosa,  
30 ellos se mezclarán en una solución de un disolvente rela-



5                   tivamente inerte, tal como tetracloruro de carbono. Natural-  
mente, el disolvente inerte puede también emplearse cuando uno  
o ambos halógenos se encuentren en forma líquida. En otra  
versión, el cloruro de bromo se forma introduciendo cloro ga-  
seoso en una solución disolvente de bromo líquido o en el bro-  
mo líquido mismo. Alternativamente, se puede mezclar bromo lí-  
quido o cloro líquido o una solución disolvente de cloro en  
cantidades equimolares, para formar el cloruro de bromo. Sin  
embargo, independientemente del medio anterior seleccionado  
10                   para formar el cloruro de bromo, es importante mantener la  
mezcla de reacción a una temperatura dentro de la gama antes  
indicada, puesto que la desviación de la misma, una tempera-  
tura superior por ejemplo, retardará significativamente la  
formación del cloruro de bromo.

15                   A pesar de que el empleo de un disolvente relativa-  
mente inerte no es absolutamente esencial, tanto para la for-  
mación del cloruro de bromo como para la clorobromación del  
poliisopreno, su empleo como medio de reacción puede ser con-  
veniente para controlar la temperatura de la mezcla en el  
20                   transcurso de la reacción.

Entre los disolventes relativamente inertes que  
pueden emplearse en la presente invención, se incluyen hidro-  
carburos policlorados, tales como percloroetileno, cloroformo,  
tetracloruro de carbono, bromotriclorometano, 1,1,1-tricloro-  
etano, tricloroacetoniitrilo y hexacloroacetona.  
25

Generalmente, la reacción se efectúa mezclando entre  
sí cantidades estequiométricas de cloruro de bromo y poliiso-  
preno. En una versión preferida, la relación molar de cloruro  
de bromo a poliisopreno es de 6:1. Cuando el poliisopreno se  
añade al cloruro de bromo, la reacción inicial es significati-  
30



vamente exotérmica y, por lo tanto, será necesario el enfriamiento de la mezcla para mantener la temperatura deseada, preferiblemente entre 0 y 15°C. Sin embargo, una vez añadida la solución de poliisopreno, se detiene el enfriamiento, dejándose  
5 calentar la mezcla hasta temperatura ambiente, tras lo cual se calienta lentamente a una temperatura comprendida entre 18 y 50°C aproximadamente, si bien se pueden emplear temperaturas superiores. El tiempo de contacto o reacción varía algo en función de la temperatura, disolvente empleado, etc. Sin embargo, han resultado ser satisfactorios los tiempos de reac-  
10 ción de 1 a 6 horas aproximadamente. La reacción se efectuará preferiblemente a presión atmosférica, si bien se pueden emplear presiones superiores a la atmosférica. Se pueden añadir catalizadores, tal como cloruro de aluminio, para disminuir  
15 el tiempo de reacción, si bien se debe indicar que no son necesarios para llevar a cabo esta invención.

Igualmente, deberá observarse que cuando se hallan combinado cantidades equimolares de bromo y cloro, como hasta ahora se ha descrito para formar cloruro de bromo, el poliisopreno será halogenado a los niveles anteriormente indicados  
20 con una evolución concomitante de solo HCl sustancialmente puro. De este modo, en la producción del poliisopreno clorobromado, a escala comercial, se evita la necesidad de un proceso costoso para separar HBr y HCl.

El poliisopreno clorobromado, proporcionado según esta invención, ha resultado tener una excelente estabilidad térmica así como excelentes propiedades ignífugas. Por otra parte, los textiles, tales como género de algodón, revestidos en soluciones con disolvente del poliisopreno clorobromado  
25 obtenido según la invención, han demostrado tener unas propie-  
30



dades ignífugas significativas.

Los siguientes ejemplos ilustrarán adicionalmente la invención.

EJEMPLO 1

5                   Se digieren 25 g de grumos de caucho Hevea (principalmente cis-1,4-poliisopreno) con 475 g de tetracloruro de carbono conteniendo 1 g de pentaclorotiofenol como agente de peptización. Después de 6 semanas a temperatura ambiente, la masa estaba suficientemente despolimerizada para intentar la

10                   clorobromación. Como etapa inicial en este proceso, se formó cloruro de bromo añadiendo 34 g de gas cloro a 562 g de tetracloruro de carbono y, mientras se mantenía la temperatura de la solución en 4-6°C, se añadieron a la solución, con agitación, 77 g de bromo líquido. Se formó una solución al 5 % del caucho Hevea despolimerizado en tetracloruro de carbono y se

15                   añadieron lentamente, a la solución de cloruro de bromo, en un periodo de unos 35 minutos, 500 g de la solución resultante, manteniéndose la temperatura en 4-6°C. La velocidad de reacción se determinó mediante un análisis del pH efectuado

20                   captando los humos ácidos desprendidos en hidróxido sódico diluido. En este experimento, se consumieron 250 ml de una solución al 10 % de hidróxido sódico. Una vez añadida la solución de caucho, se detuvo el enfriamiento y se calentó el lote a una temperatura entre 35 y 50°C, en donde se mantuvo durante un periodo de 6 horas. La pérdida de peso, durante este periodo, debido al desprendimiento de HCl, fue de 37 g. El análisis de la solución de sal resultante de la absorción de todos los gases desprendidos en NaOH, demostró la ausencia de bromuros detectables, que hubieran sido detectables a niveles

25                   de 0,3 % ó más. Se añadió etileno para decolorar el caucho

30



5 clorobromado, añadiéndose 0,5 g de Epon-860 (Shell Chemical Corporation) para estabilizar la composición. El tetracloruro de carbono fue destilado entonces con vapor de agua, del lote, proporcionando un producto esponjoso, blanco, opaco, que fue  
10 secado entonces bajo vacío. El rendimiento fue de 113 g lo que representa una relación de rendimiento de 1 a 4,5, y el análisis dió un contenido en bromo de 39,47 % y en cloro de 20,12 %. El producto de reacción resultó ser soluble a temperatura ambiente en dicloruro de metileno, tricloroetileno, dimetilformamida, solamente ligeramente menos soluble en tolueno y dioxano y se hinchó en 1,1,1-tricloroetano. La película co-  
15 lada a partir de la solución era opaca, de color crema, tenaz pero flexible, y estaba dotada de propiedades de incombustibilidad hasta auto-extinguibilidad.

#### 15 EJEMPLO 2

Se añadieron lentamente 83 g de gas cloro a 527 g de tetracloruro de carbono y a continuación se añadieron 188 g de bromo líquido por debajo de la superficie del tetracloruro de carbono, con enfriamiento y agitación, para producir una  
20 solución de cloruro de bromo. Durante todo este proceso se mantuvo una temperatura de 0-5°C. A la solución de cloruro de bromo se añadieron entonces 560 g de una solución al 5 %, en tetracloruro de carbono de poliisopreno (Shell Chemical Corp., Isoprene ~~IR~~ IR309, despolimerizado a una viscosidad de 20 centipoises) y, como en el ejemplo 1, los humos desprendidos du-  
25 rante la reacción fueron captados en hidróxido sódico diluido. Después de 35 minutos, se había añadido la totalidad de la solución de isopreno y se consumieron 150 ml de solución al 10 % de hidróxido sódico para ajustar el pH a 7 aproximadamente.  
30 La temperatura se mantuvo en 0-6°C. Después de la adición del



5 poliisopreno, se detuvo el enfriamiento y se calentó el lote a 35-64°C, en donde se mantuvo durante un periodo de 6 horas. A continuación se destiló con vapor de agua para separar los halógenos en exceso y el tetracloruro de carbono, obteniéndose un producto esponjoso de color blanco nieve, que se secó entonces bajo vacío. El rendimiento fue en este caso de 96,5 g, representando una relación de incremento de peso de 1 a 3,7. El análisis ulterior indicó que el producto contenía 43,40 % de bromo y 31,84 % de cloro. El análisis de la solución de 10 sal resultante de la absorción en sosa cáustica de los gases efluentes durante la reacción, indicó 29,4 g/litro de cloro y 0,0 g/litro de bromo, confirmando con ello que durante la reacción habían tenido lugar simultáneamente la adición y sustitución del bromo y cloro sobre el poliisopreno. El producto de reacción resultó ser muy soluble en dicloruro de metileno, tricloroetileno y dimetilformamida, algo menos soluble en tolueno, xileno o dioxano y lentamente soluble en 1,1,1- 15 tricloroetano y dimetilsulfóxido. La estabilidad térmica del producto era buena. Cuando se colocó una muestra del producto en un horno calentado hasta 190°C, no se observó decoloración alguna; a 210°C, se observó una ligera coloración marrón y a 20 240°C se sinterizó y se volvió de color marrón oscuro, pero no existió descomposición y gasificación.

### EJEMPLO 3

25 Con el fin de ensayar la ignifugacidad y/o resistencia del producto del ejemplo 2, se efectuaron dos experimentos. En el primero, se incorporó una solución al 20 % del poliisopreno clorobromado en tricloroetileno, en un plastisol de PVC de baja temperatura de gelificación conteniendo aproximadamente 50 % de PVC y 48 % de ftalato de diheptilo, y se 30



curó durante 20 minutos a 125°C. La lámina resultante mostró buena compatibilidad, buena resistencia al fuego hasta el punto de auto-extinción, baja densidad de humo y poco goteo, en comparación con el PVC plastificado que no contenía un ignífugo.

En otro ensayo, se aplicó una solución al 20 % del producto del ejemplo 2 en dicloruro de metileno, a un género de algodón, encontrándose que se impartieron a este último propiedades de resistencia al fuego hasta auto-extinción, bien por el ensallo de la llama horizontal o bien vertical y, de modo casi igualmente importante no se afectó el tacto del género, todo ello en contraste con el caucho clorado que se quemó en un ensayo similar haciendo de este modo que el género sea más inflamable en lugar de ignífugo.

#### EJEMPLO 4

En este ejemplo se siguió el mismo procedimiento del ejemplo 2 excepto que se añadió una solución al 26,8 % de cloruro de bromo a la solución de poliisopreno en un exceso de cloruro de bromo, relación molar de unidades de isopreno, 12:1. La solución de cloruro de bromo se formó en primer lugar añadiendo lentamente 48 g de gas cloro a 433 g de tetracloruro de carbono, seguido por la adición de 108 g de bromo líquido bajo la superficie del tetracloruro de carbono con enfriamiento y agitación. Durante todo el proceso se mantuvo una temperatura de 4-6°C. La solución de cloruro de bromo se añadió entonces a 322 g de una solución al 5 % de poliisopreno en tetracloruro de carbono, pre-enfriada a 4°C, con agitación y enfriamiento externo con agua-hielo. Se desarrolló una reacción exotérmica muy fuerte de modo que en 30 minutos la temperatura subió a 15°C cuando se había añadido aproximadamen



te la mitad del cloruro de bromo. El resto del cloruro de bromo se añadió en 45 minutos, a 5-10°C, con ningún desprendimiento notable de humos ácidos. Sin embargo, cuando se aplicó calor se observó un fuerte desprendimiento de humos ácidos. En 70 minutos, la temperatura subió desde 6 a 52°C, consumiéndose 120 ml de NaOH al 10 %. El lote fue aireado para separar los humos ácidos y el exceso de cloruro de bromo y se destiló con vapor de agua para separar el disolvente y aislar el producto. Esta producción fue analizada, dando valores de 29,8 % de cloro y 39,6 % de bromo, representando una relación de incremento en peso de 1 a 4,3.

EJEMPLO 5

Se siguió nuevamente el procedimiento del ejemplo 2. Sin embargo, en este ejemplo se añadió a la mezcla de reacción un exceso de cloro. La solución de cloruro de bromo se formó en primer lugar añadiendo 35 g de cloro gaseoso a 259 de tetracloruro de carbono y añadiendo 39 g de bromo líquido por debajo de su superficie con la limitación de temperatura usual y con agitación. La cantidad de cloro añadido a la mezcla era aproximadamente de dos veces la cantidad necesaria. A continuación, se añadieron a la solución de cloruro de bromo 230 g de una solución al 5 % de poliisopreno y, siguiendo el procedimiento del ejemplo 2, se tradujo en una resina blanca cuando se secó en vacío. El rendimiento en este caso fue de 69 g, indicando una relación de incremento de peso de 1 a 6 y por análisis se obtuvieron valores de 31,5 % y 36,6 % de cloro y bromo respectivamente.

EJEMPLO 6

En este ejemplo, se añadieron 90 g de una solución al 5 % de poliisopreno a 340 g de tetracloruro de carbono en



5 donde se habían introducido 22 g de cloro gaseoso seguido por 16 g de bromo líquido. El contenido en cloro representó un exceso de 15 g y una relación de 1 Br<sub>2</sub> a 3 Cl<sub>2</sub>. Se utilizó la misma técnica de procesado que en el ejemplo 2, obteniéndose un rendimiento de 19 g de una resina de color blanco nieve que era muy soluble en cloruro de metileno y que por análisis resultó contener 42,55 % de cloro y 28,86 % de bromo. El rendimiento representó una relación de incremento en peso de 1 a 4,2.

10 EJEMPLO 7

15 El procedimiento de este ejemplo es en cierto grado el inverso del ejemplo 6 ya que se añadió la solución de cloruro de bromo conteniendo cloro en exceso a una solución al 5 % de poliisopreno. La solución de cloruro de bromo se formó a partir de 57 g de cloro gaseoso y 41,5 g de bromo líquido en 390 g de tetracloruro de carbono. Siguiendo el mismo procedimiento que en los ejemplos anteriores, se mezcló el cloruro de bromo con 233 g de una solución al 5 % de poliisopreno, obteniéndose 47 g de una resina conteniendo 42,7 % de cloro y 23,2 % de bromo. El rendimiento representó una relación de incremento en peso de 1 a 4.

20 EJEMPLO 8

25 Se siguió el procedimiento del ejemplo 4 excepto que la relación molar de cloruro de bromo a unidades poliisopreno se cortó en la mitad. La solución de cloruro de bromo se formó a partir de 39,5 g de cloro gaseoso y 90 g de bromo líquido en 443 g de tetracloruro de carbono, y a continuación se mezcló con 540 g de una solución al 5 % de poliisopreno, para dar 99 g de resina clorobromada. El análisis indicó un contenido en halógeno de 31,1 % de cloro y 33,5 % de bromo, siendo la relación

30



de incremento en peso de 1 a 3,7.

EJEMPLO 9

5 Este ejemplo implicó la introducción simultánea de cloro y bromo en una solución al 5 % de poliisopreno empleando las mismas proporciones que en el ejemplo 8. Se introdujeron simultaneamente 59 g de cloro gaseoso y 133 g de bromo líquido en 800 g de una solución al 5 % de poliisopreno, diluida con 200 g de tetracloruro de carbono. El rendimiento de 146 g de resina fibrosa, representó una relación de incremento en peso  
10 de 1 a 3,7, resultando contener, por análisis, 17,4 % de cloro y 41,1 % de bromo.

EJEMPLO 10

15 El producto obtenido en este ejemplo es algo similar al del ejemplo 9, ya que poseía una textura fibrosa. En la formación del producto de este ejemplo, se emplearon las mismas proporciones que en el ejemplo 8, excepto que se añadió primero una solución de cloro-tetracloruro de carbono (a 5-12°C) a una solución al 5 % de poliisopreno pre-enfriada (5°C), seguido por el bromo líquido. No se observaron humos. Cuando se aplicó  
20 calor, la temperatura subió en el espacio de 2 horas a 50°C. El lote se airó y se trabajó como en los otros ejemplos obteniéndose un rendimiento de 79 g de resina, una reacción de incremento en peso de 1 a 4,8. El análisis indicó un contenido en cloro de 24,3 % y en bromo de 33,2 %.

EJEMPLO 11

25 Se digirieron 25 g de Ameripol SN-600 (un caucho de poliisopreno de elevado contenido cis de B.F. Goodrich Chemical Company) en 475 g de tetracloruro de carbono conteniendo 250 mg de pentaclorotiofenato de zinc. Después de dos semanas a tem-  
30 peratura ambiente, la despolimerización se efectuó suficiente-



mente para permitir la clorobromación. Esta solución al 5 % de caucho se añadió a 770 g de una solución al 17 % de cloruro de bromo-tetracloruro de carbono, a 5°C, en el transcurso de 1 hora. Se produjo una reacción fuertemente exotérmica. Se eliminó el enfriamiento y se aplicó calor hasta una temperatura de 60°C. El tetracloruro de carbono fue separado por destilación con vapor de agua, obteniéndose un rendimiento de 110 g de caucho clorobromado. El análisis indicó un contenido en cloro de 24,8 % y en bromo de 40,8 %. El material es lentamente soluble en 1,1,1-tricloroetano, cloruro de metileno, dicloruro de etileno, pero muy ligeramente soluble en tetracloruro de carbono. La película colada a partir de la solución era transparente, tenaz, flexible y, según el ensayo de la llama vertical, era auto-extinguible con baja densidad de humo y ausencia de goteo. El producto se moltura fácilmente a un polvo fino.

Los productos clorobromados de esta invención pueden contener igualmente, desde luego, estabilizadores, productos sinérgicos o absorbedores de rayos UV, convencionales, los cuales se añaden durante varias etapas de la producción, mediante métodos conocidos en la técnica.

A pesar de que la descripción anterior ha sido limitada a la clorobromación de poliisopreno como tal, debe entenderse que pueden ser clorobromados de forma análoga los copolímeros de isopreno-butadieno y otros copolímeros de isopreno.

**N O T A**  
=====

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el in-



5      vento corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica con el No. de Ser. 374.370 de 28 de junio de 1973, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA CLOROBROMAR POLIISOPRENO; caracterizándose por lo siguiente:

10           1.- Procedimiento para clorobromar poliisopreno, al objeto de impartirle excelentes propiedades de estabilidad  
15           térmica e ignifugacidad, caracterizado porque comprende mezclar conjuntamente cantidades aproximadamente equimolares de bromo y cloro, a una temperatura entre 0 y 15°C aproximadamente, para formar cloruro de bromo; mezclar dicho cloruro de bromo con poliisopreno en cantidades estequiométricas, para proporcionar  
20           una mezcla de reacción de los mismos; y mantener dicha mezcla de reacción a una temperatura comprendida entre 0 y 50°C aproximadamente, durante un periodo de tiempo suficiente para efectuar la adición y sustitución de por lo menos un 55 % en peso de los átomos de cloro y bromo en la estructura molecular de dicho poliisopreno, de modo que cada dos unidades moleculares del poliisopreno contengan como mínimo tres átomos de halógeno elegidos entre cloro y bromo, de los cuales dos por lo menos son átomos de cloro y de los cuales uno por lo menos es un átomo de bromo.

25           2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dichas cantidades estequiométricas de cloruro de bromo y poliisopreno, se mezclan en un disolvente sustancialmente inerte.

30           3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el cloruro de bromo se forma añadiendo cloro



