

3. 371A

PATENTE DE INVENCION

Ref: Le A 15 842-Sp.

Int. Cl.: C07C // C09K

Memoria Descriptiva

sobre:

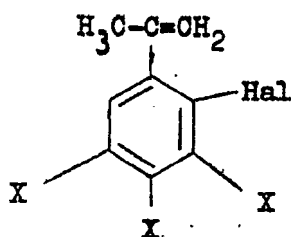
Procedimiento para la obtención de o-halógeno-iso
propenilbencenos.

CONCEDIDA
21 ENE. 1977

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, resi-
dente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Ale-
mana.

=====

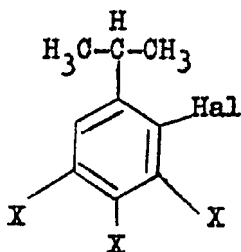
El objeto de la invención es un procedi-
miento para la obtención de o-halógeno-isopropenil-
bencenos de fórmula



5

donde Hal significa cloro ó bromo y X significa hidrógeno, cloro o bromo, como mínimo uno de los restos X es cloro o bromo y como mínimo uno de los restos Hal y X significa bromo, que se caracteriza porque cumoles de fórmula

10



15

donde Hal y X tienen los significados arriba indicados se α -halogenan y después el hidrógeno halogenado se disocia de la cadena lateral.

20

Los α -halógeno-isopropenilbencenos de fórmula I se emplean como comonómeros en la preparación de polímeros resistentes a la inflamación.

25

Los cumoles de fórmula II empleados como productos de partida para la obtención de los α -halógeno-isopropenilbencenos de la presente invención son en parte conocidos. Se pueden obtener por halogenación de cumol ó por alquilación de halogenobencenos [vease Quist, Acta Acad. Abo 10, No 5 (1936) 3, 27; Pajeau, Compt. rend. 204 (1937), 1202-4; Kolpakčiči y otros, Z. Fiz. Chim. 44 (1970), 69-74; Turova-Poljak y otros, Z. Obšč. Chim. 31 (1961), No. 6, 1982-85; Mamedaliev

30

y otros, Doklady Akad. SSR 140 (1961), No. 2, 381-3; Turova-Poljak y otros, Ibid. 126 (1959), No. 6, 1289-92; Kiersnióki y otros, Roczniki Chem. 44 (1970), No. 5, 1049-52 7.

5 Productos de partida especialmente preferentes son el 2,4,5-tribromocumol, 2,3,4-tribromocumol, 2,4-dibromocumol, 2,5-dibromocumol y 2,3,4,5-tetrabromocumol. También son adecuadas las mezclas, especialmente de dibromocumoles. Estas mezclas pueden contener también 3,4-dihalógenocumoles.

10 De estos cumoles de fórmula II se pueden obtener los o-halógeno-isopropenilbencenos por α -halogenación y ulterior disociación de hidrógeno halogenado. El método es en sí conocido.

15 La α -halogenación se efectúa en forma continua o discontinua, con o sin el empleo de disolventes, con o sin el empleo de formadores de radicales como iniciadores, y con o sin gasificación de las mezclas de reacción mediante el empleo de reactivos formadores de radicales de halógeno en general conocidos (vease Fieser, Reagents for Organic Synthesis, Volumen 1 y Volumen 2).

20 Preferentemente se trabaja en disolventes. Como disolventes, ó como mezclas de disolventes, se pueden emplear, por ejemplo, hidrocarburos clorados, tales como cloruro metilénico, tetraclorocarbono, dicloroetano, tricloroetano, tetracloroetano, pentacloroetano, tricloroetileno, tetracloroetileno, alcanos bromados, tales como dibromoetileno, dibromoetano, tribromoetileno, tribromoetano, tetrabromoetileno, tetrabromoetano y clorobromoalcanos mixtos, aromatos halogenados, tales como clorobenceno, bromobenceno, diclorobencenos, dibromobencenos, clorobromobencenos, triclorobencenos, bromo-diclorobencenos, dibromo-clorobencenos, bifenilos clorados,

25

30

5 SO₂, ácidos carboxílicos, tales como, por ejemplo, ácido acético y otros disolventes conocidos, por ejemplo, de la clase de los ésteres, éteres, amidas, nitrilos, sulfonas, sulfóxidos y alcoholes. Con preferencia se emplea el tetraclorocarbóno como disolvente.

10 La α -halogenación se efectúa en fase líquida o gaseosa, preferentemente en fase líquida, en la zona de temperaturas entre -50 y +400° presentándose en la zona entre aproximadamente 80 a 100°C una disociación térmica de hidrógeno halogenado bajo formación de los α -halógeno-isopropenilbencenos deseados. Con preferencia se trabaja en la zona entre -30 y 100°C y, con especial preferencia, entre -20 y +80°C.

15 En la iniciación fotoquímica se trabaja preferentemente en la zona de -30 a +50°C y con especial preferencia en la zona entre -20 y +40°C.

20 En la iniciación química se trabaja en la zona de preferentemente +30 a +100°C y con especial preferencia entre +40 y +80°C. En la realización térmica de la reacción sin el empleo de iniciadores se trabaja entre +40 y +400°C, preferentemente entre +50 y +250°C, con especial preferencia entre +50 y +100°C.

25 La iniciación fotoquímica se efectúa con luz ultravioleta, y/o visible, y/o ultrarroja. Si la α -halogenación se efectúa con cloro, entonces se emplea preferentemente luz ultravioleta para la formación de radicales; al emplear bromo o bromocloro se emplea preferentemente luz visible o simultáneamente, y con especial preferencia, luz visible y ultravioleta.

30 En la iniciación química se emplean, como formadores de radicales compuestos peróxido inorgánicos, tales como,

por ejemplo, H_2O_2 , persulfatos o peroxodisulfatos, o peróxidos orgánicos, tales como, por ejemplo, peróxido benzofílico, peróxido m-cloro-benzofílico, ácido peroxoazético, ácido peroxopropiónico, peróxido cumólico, peróxido dibenzofílico, hidropéroxido cumólico, peróxido t-butílico o compuestos azóicos, tales como, por ejemplo, azo-bis-isobutironitrilo.

El hidrógeno halogenado formado durante la reacción como producto secundario se retira en forma continua a través de un disolvente, reactante y sistema de refrigeración retenedor de productos. Para ello se puede conducir, en un servicio por tandas, ventajosamente una corriente de gas continua, preferentemente de aire o de nitrógeno, a través del preparado.

Como reactivos para la α -halogenación se emplean preferentemente cloro (Cl_2), bromo (Br_2), mezclas de cloro y bromo con una proporción de mezcla arbitraria, bromocloro ($BrCl$) y mezclas arbitrarias de bromocloro, cloro y/o bromo, así como cloruro sulfurílico.

Preferentemente se presentan el cumol bromado en el núcleo y, en caso dado, disolvente y después se dosifica el agente de halogenación en forma gaseosa, líquida o disuelta.

Al trabajar en forma continua y en forma discontinua se tendrá cuidado de que, en el preparado, la proporción molar entre el cumol y el agente de halogenación hacia el final de la reacción sea en lo posible $\geq 0,1$ y al comienzo de la reacción de ≥ 3 , preferentemente ≥ 10 y con especial preferencia de ≥ 50 . El agente de halogenación se dosifica ulteriormente en tales cantidades como se consume. Generalmente se hacen reaccionar 0,9 a 1,1, preferentemente 0,95 a 1,05

y, con especial preferencia, 0,99 a 1,01 equivalentes de agente de halogenación.

5 En la iniciación fotoquímica se irradia la mezcla de reacción hasta que el cumol empleado esté α -halogenado casi cuantitativamente. En la iniciación química se dosifica el formador de radicales en forma sólida o disuelta en forma 10 continua o en tandas, de manera que durante toda la reacción esté presente en el preparado formador de radicales sin consumir. La proporción molar entre cumol y formador de radicales se encuentra en la zona entre 10.000 a 1, preferentemente entre 100 y 5 y especialmente preferente entre 500 y 10, y depende del agente de halogenación empleado.

15 La reacción se efectúa generalmente a presión atmosférica, en caso dado, sin embargo, también a presión ligeramente más reducida o ligeramente más elevada, aproximadamente en la zona entre 10 y 5.000 mbar.

Se puede trabajar en forma discontinua o continua. Se da preferencia a la forma de trabajo discontinua.

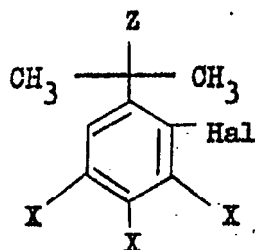
20 Terminada la reacción se retira del preparado el agente de halogenación, en caso dado en exceso, a temperaturas inferiores a 100°C, preferentemente entre 10 y 80°C y con especial preferencia entre 20 y 70°C, por ejemplo, mediante una corriente de nitrógeno o de aire conducida a través o bajo separación destilativa simultánea de un disolvente, en caso dado bajo presión más reducida.

25 Los productos intermedios α -halogenados se obtienen en forma disuelta o - si se desea - en forma cristalina. La cristalización se efectúa, por ejemplo, con amplia eliminación del disolvente, tal como de CCl_4 . Una ulterior purificación por recristalización generalmente no es necesaria

30

ya que los productos se obtienen con suficiente limpieza.

Estos corresponden a la fórmula



5

10

donde Z significa restos de bromo o de cloro, y Hal y X tienen los significados ya indicados.

En caso de que el producto de partida contenga 3,4-dihalógenocumoles se forma al mismo tiempo también el correspondiente compuesto 3,4-dihalógeno.

15

20

25

Si para la α -halogenación se emplea por ejemplo Br_2 , entonces Z es bromo; empleando BrCl Z es casi exclusivamente bromo; si se emplean mezclas de bromo-cloro, cloro puro o cloruro sulfúrico, entonces Z es, en parte, igual a bromo, en parte, igual a cloro. En los últimos de los casos se presenta en el núcleo parcialmente una sustitución del bromo por cloro. El bromo expulsado del núcleo se halla de nuevo en la cadena lateral. Mediante selección adecuada de la proporción cloro/bromo en el agente de halogenación, y adicionalmente mediante la temperatura de reacción y la forma de la iniciación, se pueden preparar mezclas de reacción en cuales estén contenidos, uno al lado del otro, productos intermedios bromados en el núcleo y productos intermedios clorados y bromados en forma mixta en el núcleo.

30

El grado de la sustitución y la posición de los sustituyentes del núcleo se determinan por la selección de los compuestos de partida. De los productos intermedios de

la fórmula III se preparan, en caso dado sin aislamiento intermedio, por disociación térmica de hidrógeno halogenado, los o-halógeno-isopropenilbencenos de fórmula I.

En caso dado se agregan catalizadores ácidos o catalizadores neutros. Como catalizadores sirven los ácidos orgánicos e inorgánicos, o bien sus sales de metal alcalino o alcalino-térreo, tales como por ejemplo, NaI, KI, H_2SO_4 , $NaHSO_4$, $KHSO_4$, Na_2SO_4 , H_3PO_4 , $NaHPO_4$, Na_2HPO_4 , $NaPO_4$; las sales de los ácidos oligo- y polifosfóricos y del ácido bórico; el ácido toluenosulfónico y bencenosulfónico, los ácidos sulfónicos en general aromáticos y sus sales; los ácidos carboxílicos y sus sales. Con preferencia se emplea $NaHSO_4$ ó $KHSO_4$. La temperatura de reacción se encuentra entre 50 y $500^{\circ}C$, con preferencia entre 60 y $350^{\circ}C$ y con especial preferencia entre 70 y $300^{\circ}C$. La reacción se desarrolla también a presión ligeramente más elevada. Preferentemente se trabaja a presión normal y con especial preferencia a presión más reducida entre unos 0,1 y 760 mm Hg. Se puede trabajar en presencia de un disolvente o de diluyentes gaseosos. El hidrógeno halogenado formado se separa lo más rápidamente posible y cuantitativamente de la mezcla de reacción o bien del producto o de la mezcla de productos. Generalmente se extrae el hidrógeno halogenado en forma gaseosa a través de un refrigerador. Pero también puede ser conveniente extraer el hidrógeno halogenado total o parcialmente por un lavado con un agente de lavado alcalino, tal como por ejemplo, lejía sódica, solución de sosa o lechada de cal.

Frecuentemente se emplea un producto intermedio que contiene disolvente. Como disolvente se emplean, por ejemplo, los compuestos ya mencionados. Según la volaticidad

de los disolventes se separan estos ya junto con el hidrógeno halogenado. En caso dado se deben retirar el disolvente restante por destilación fraccionada. La separación de los catalizadores se efectúa por destilación fraccionada, filtración o por extracción con agua, lejía o ácido.

5

Con este procedimiento de obtención se logran altos rendimientos. Prácticamente no se forman productos residuales, ya que el hidrógeno halogenado disociado se vuelve a oxidar al halógeno y se puede volver a emplear de nuevo. Lo especialmente esencial es que el número y la posición de los sustituyentes de halógeno en el núcleo bencénico no se varían por esta reacción.

10

Según este procedimiento se pueden obtener en especial los siguientes compuestos:

15

2,4-dibromo-isopropenilbenceno,

2,5-dibromo-isopropenilbenceno,

2-cloro-4-bromo-isopropenilbenceno,

4-cloro-2-bromo-isopropenilbenceno,

2-cloro-5-bromo-isopropenilbenceno,

20

5-cloro-2-bromo-isopropenilbenceno,

2,4,5-tribromo-isopropenilbenceno,

2-cloro-4,5-dibromo-isopropenilbenceno,

4-cloro-2,5-dibromo-isopropenilbenceno,

5-cloro-2,4-dibromo-isopropenilbenceno,

25

2,4-dicloro-5-bromo-isopropenilbenceno,

2,5-dicloro-4-bromo-isopropenilbenceno,

4,5-dicloro-2-bromo-isopropenilbenceno,

2,3,4-tribromo-isopropenilbenceno,

2-cloro-3,4-dibromo-isopropenilbenceno,

30

3-cloro-2,4-dibromo-isopropenilbenceno,

4-cloro-2,3-dibromo-isopropenilbenceno,
2,3-dicloro-4-bromo-isopropenilbenceno,
2,4-dicloro-3-bromo-isopropenilbenceno,
3,4-dicloro-2-bromo-isopropenilbenceno,
5 2,3,4,5-tetrabromo-isopropenilbenceno,
2-cloro-3,4,5-tribromo-isopropenilbenceno,
3-cloro-2,4,5-tribromo-isopropenilbenceno,
4-cloro-2,3,5-tribromo-isopropenilbenceno,
5-cloro-2,3,4-tribromo-isopropenilbenceno,
10 2,3-dicloro-4,5-dibromo-isopropenilbenceno,
2,4-dicloro-3,5-dibromo-isopropenilbenceno,
2,5-dicloro-3,4-dibromo-isopropenilbenceno,
3,4-dicloro-2,5-dibromo-isopropenilbenceno,
3,5-dicloro-2,4-dibromo-isopropenilbenceno,
15 4,5-dicloro-2,3-dibromo-isopropenilbenceno,
2,3,4-tricloro-5-bromo-isopropenilbenceno,
2,4,5-tricloro-3-bromo-isopropenilbenceno,
3,4,5-tricloro-2-bromo-isopropenilbenceno.

Tienen especial preferencia los dibromo-isopropenilbencenos, tribromo-isopropenilbencenos, 2,3,4,5-tetrabromo-isopropenilbencenos y sus mezclas, que en caso dado también contienen 3,4-dihalógeno-isopropenilbencenos.

Los o-halógeno-isopropenilbencenos de la presente invención se pueden transformar según procedimientos conocidos, por ejemplo, por polimerización en masa, en solución, 25 en suspensión o emulsión, en homo- o copolímeros.

En la preparación de los copolímeros entran en consideración, como comonomeros, por ejemplo:

a) aromatos de vinilo, tales como, por ejemplo, estireno, α -metilestireno, p-terobutilestireno y otros, por ejemplo, 30

halógenocestirenos;

- 5 b) los ésteres del ácido acrílico o bien metacrílico, comprendiendo su resto alcohólico 1 a 8 átomos de carbono, los nitrilos del ácido acrílico o bien metacrílico, así como sus amidas;
- c) los compuestos de divinilo, por ejemplo, butadieno, isopreno, divinilbenceno,
- 10 d) pentadienos, hexadienos, heptadienos, octadienos, trivinilciclohexano y otros compuestos trivinílicos, ácido maléico y sus ésteres, amidas y nitrilos.

Naturalmente, también es posible preparar terpolímeros que, además de los o-halógeno-isopropenilbencenos de la presente invención contengan un monómero del grupo c) y un monómero del grupo a) ó b) ó, sin embargo, también solo monómeros de los grupos a) y b).

15

Con preferencia se preparan terpolímeros de 20 a 80 partes en peso de o-halógeno-isopropenilbenceno y 80 a 20 partes en peso de una mezcla de estireno y acrilonitrilo, en una proporción en peso de 90 a 50 hasta 10 a 50,

20

mediante polimerización por emulsión.

Aquí se pueden emplear los emulsionantes aniónicos usuales y de fácil obtención, tales como los sulfonatos alquílicos con 10 a 20 átomos de carbono en el resto alquilo, los alquilarilsulfonatos con 10 a 20 átomos de carbono en el resto alquilo, las sales alquílicas del ácido abiético desproporcionado, o las sales alcalinas de ácidos grasos de cadena larga, saturados o insaturados.

25

Como iniciador de la polimerización se emplea con preferencia peroxodisulfato dipotásico, pero sin embargo, es

30

sin más posible emplear otros formadores de radicales inorgánicos u orgánicos, tales como por ejemplo, azo-bis-isobutironitrilo o peróxido benzóico.

5 La polimerización se efectúa preferentemente en la zona de temperaturas entre 50 a 80°C. En principio, sin embargo, también es posible seleccionar otros márgenes de temperaturas al emplear sistema Redox.

10 La graduación de los pesos moleculares de los homo-, co- y terpolímeros deseados se puede realizar a través de la adición de sustancias de efecto regulador, tales como, por ejemplo, mercaptanos de cadena larga o también hidrocarburos insaturados, tales como, por ejemplo, isobutileno o terpinoles.

15 La polimerización se puede realizar también en presencia de un caucho que se presenta en forma de un latex o como solución en monómeros conteniendo o-halógeno-isopropenolbenceno, como polimerización en emulsión, o bien en masa o en masa perlada. En tales casos se obtienen copolímeros de injerto que contienen copolimerizados en las cadenas laterales los o-halógeno-isopropenilbencenos.

20

Los polímeros, así obtenidos, se pueden mezclar con otros homo- y copolímeros, así como copolímeros de injerto para lograr propiedades industrialmente interesantes. Con preferencia se emplean copolímeros de injerto con ramales de injerto de estireno/acrilonitrilo. Tales mezclas se preparan en especial para obtener masas de moldeo con tenacidad mejorada.

25

La mezcla de los polímeros se puede efectuar a través de un latex cuando se preparan en emulsión, o también en forma sólida en laminadores o mezcladores internos.

30

Las masas de moldeo, así obtenidas, tienen propiedades mecánicas que son comparables a las de las masas que, en lugar de los o-halógeno-isopropenilbencenos, contienen estireno o α -metilestireno. Adicionalmente, estas masas de moldeo son de difícil inflamación y autobextinguibles. Según una forma de ejecución preferente se aumenta aun considerablemente esta propiedad especial mediante la adición de un 2 % a 10 % de óxido de antimonio III.

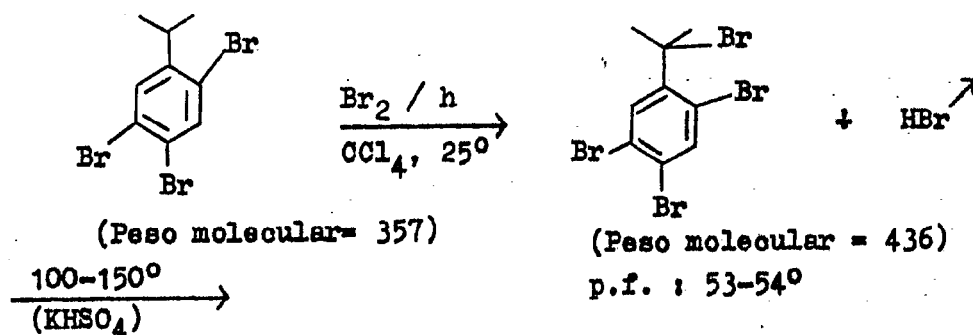
En los ejemplos a continuación las partes sin siempre partes en peso.

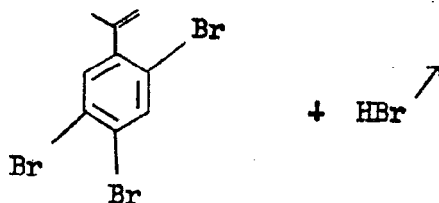
Ejemplo 1

α -bromo-cumoles bromados en el núcleo; síntesis y reacción a isopropenilbencenos bromados en el núcleo.

Todos los α -bromo-cumoles, mencionados en la tabla 3, se obtienen por fotobromación bajo condiciones comparables. En general se empleó la solución de α -bromo-cumol correspondiente en tetraclorocarbano sin purificación intermedia ni aislamiento de los productos para la síntesis de los isopropenilbencenos bromados en el núcleo. A continuación se da para el α ,2,4,5-tetrabromocumol y 2,4,5-tribromo-isopropenilbenceno una instrucción exacta según la cual se pueden obtener también los demás isopropenilbencenos. Algunos detalles experimentales adicionales se indican en las tablas 3 y 4.

2,4,5-tribromo- α -metil-estireno





5

(Peso molecular = 355)

p.f.: 31-32°, p.eb.: 108°/0,4 Torr.

n_D^{20} . 1,6389

10

Preparado: 1.071 g (3 moles) de 2,4,5-tribromo-cumol

2,4 l de tetraclorocarbano

480 g (3 moles) de bromo

10 g de hidrogenosulfato potásico

0,25 l de lejía sódica al 10 %

15

Aparatos:

Aparato agitador de 4 litros de capacidad con agitador gasificador para la introducción de nitrógeno, termómetro interior, refrigerador intenso, embudo goteador de alcance hasta el fondo, 2 lámparas infrarrojo Osram 250 W, 1 lámpara de cuarzo Hereaus, tipo S80, baño de hielo.

20

Fotobromación:

2,4,5-tribromo-cumol y tetraclorocarbano se introducen en el reactor. Se conduce una corriente de nitrógeno constante, moderada, a través de la mezcla de reacción y bajo irradiación a 25°C (max. 30°C) se dosifica bromo. El HBr saliente se absorbe en agua o lejía sódica acuosa. La dosificación del bromo se efectúa de manera que la tonalidad de color del preparado sea siempre amarilla hasta amarillo-naranja. Al final de la dosificación del Br₂ se sigue agitando bajo irradiación hasta que el color del preparado (amari-

25

30

llo claro) y el cese del desarrollo de HBr indiquen la terminación de la reacción. La fotobromación se desarrolla en 3½ horas prácticamente en forma cuantitativa.

Criterios analíticos:

5 Cromatografía de gas: permite la demostración de productos secundarios mas altamente bromados.

Espectroscopia de resonancia nuclear (60 MHz): La reacción cuantitativa se aprecia en la desaparición del dublet de grupos metílicos en $\delta = 1,23$ (grupo isopropilo).

10 En una transformación incompleta, debido al bromo arrastrado, se debiera dosificar ulteriormente la cantidad de bromo calculada.

Rendimiento: 98 - 100 % de $\alpha,2,4,5$ -tetrabromo-cumol, disuelto en CCl_4 .

15 Disociación de HBr:

Se sigue introduciendo N_2 . A 150 Torr y máx. 40°C de temperatura interior se extrae 1 litro de tetraclorocarb_o no para retirar del preparado el bromo eventualmente sin reaccionar. Después de agregar 10 g de KHSO_4 se separa a presión normal y temperatura del pie de la columna creciente, rápidamente por destilación, tetraclorocarbono a través de una columna de 20 cm (ϕ 2,5 cm, cuerpos de relleno anillos de Raschig de vidrio 5 x 5 cm). A unos $90 - 100^\circ\text{C}$ de temperatura en el pie de la columna comienza la disociación de HBr (unos 2 litros de CCl_4 se han separado en total por destilación). Mediante aumento continuo de la temperatura del pie de la columna y destilación simultánea del CCl_4 restante se realiza la disociación de HBr lo más rápidamente posible. La temperatura del pie de la columna se aumenta en 90 minutos de 100

25

30 a $150 - 160^\circ\text{C}$ y se mantiene durante 20 minutos a 160°C . Median

te una fuerte corriente de N_2 se separa el HBr lo más cuantitativamente posible. Terminada la disociación de HBr se enfría rápidamente (el cromatograma de gas y el espectro de RMN indican una transformación cuantitativa).

5 Se mezcla con 110 cc de cloruro metilénico y con 200 mg de terc.butilpirocatequina, se agita con 250 cc de lejía sódica al 10 % y se lava neutro con agua (\sim pH 9). La fase orgánica inferior se seca durante la noche con 100 g de Na_2SO_4 bajo adición de 200 mg de terc.butil-pirocatequina y, después de separar por succión, nuevamente durante 2 horas
10 con 50 g de Na_2SO_4 . Se separa por succión. El Na_2SO_4 se lava, en cada caso, cuidadosamente cada vez con 2 x 50 cc de cloruro metilénico. El material orgánico se reúne y con el evaporador rotativo se extrae CH_2Cl_2 . Los últimos restos de CH_2Cl_2 se eliminan mediante aplicación de un vacío 200 Torr
15 \rightarrow 1 Torr): Rendimiento: 1026 g de residuo libre de disolvente.

(Análisis por cromatografía de gas: 2,1 % de producto previo, 97,9 % de 2,4,5-tribromo-isopropenilbenceno; rendimiento calculado, referido a producto de partida al 98,5 %: 95,6 % de la teoría, rendimiento en bruto: 97,7 % de la teoría).

20 Se destila fraccionadamente a 1 Torr a través de una columna de 40 cm (\emptyset 2,5 cm, anillos Raschig de vidrio 5 x 5 mm), retorno/salida = 1,1. El rendimiento de la destilación asciende a un 90 - 95 % de la teoría.

25 Rendimiento puro: 994 g de 2,4,5-tribromo-isopropenilbenceno (pureza 99,5 %).

El destilado se estabiliza con 0,01 % de terc.butil-pirocatequina.

Ejemplo 2

Obtención de un terpolímero de estireno, acrilonitrilo y 2,4,5-tribromo- α -metilestireno.

5 En un recipiente de reacción de vidrio, dotado de agitador, termómetro, refrigerador de reflujo y embudo goteador, se introducen 180 partes de agua, 3,0 partes de emulsificante (sulfonato alquílico), 0,01 partes de sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético y 0,5 partes de peroxodisulfato potásico.

10 En el transcurso de 2 horas se gotean 40 partes de 2,4,5-tribromo- α -metilestireno, 43,2 partes de estireno y 16,8 partes de acrilonitrilo. La temperatura de la mezcla de reacción se mantiene en 70°C. Después de la adición de los monómeros se sigue agitando aún durante 4 horas a 70°C para terminar la polimerización.

15 El latex obtenido se coagula, después de agregar 0,1 partes de agente contra el envejecimiento di-terc.butil-p-cresol, mediante introducción y agitación en dos veces su cantidad de una solución al 2 % de sulfato de magnesio y calentamiento a 90°C. El coagulado se separa por filtración, se lava y se seca. El análisis del producto da un contenido en bromo de un 26,4 % así como una viscosidad específica $\eta_{\text{spec.}} / c$ ($c = 5 \text{ g/l}$ de DMF a 20°C de 75,2 cm^2/g . El rendimiento asciende a un 98,6 %.

25 Ejemplo 3

30 Como descrito en el ejemplo 2 se prepara un terpolímero con la diferencia de que se emplea una proporción en monómeros de 30 partes de 2,4,5-tribromo- α -metilestireno, 46,2 partes de estireno y 23,8 partes de acrilonitrilo así como un alquilarilsulfonato con 8-12 átomos de carbono.

Se obtiene, en un rendimiento del 98,2 %, un producto con un contenido en bromo de un 19,7 % y una viscosidad específica $\eta_{\text{spec.}} / c$ ($c = 5 \text{ g/l de DMF}$) de $73,2 \text{ cm}^2/\text{g}$.

Ejemplo 4

5 Como descrito en el ejemplo 2 se prepara un terpolímero con la diferencia de que se emplea una proporción en monómeros de 50 partes de 2,4,5-tribromo- α -metilestireno, 40 partes de estireno y 10 partes de acrilonitrilo.

10 Se obtiene, en un rendimiento del 97,8 %, un producto con un contenido en bromo de un 32,7 % y una viscosidad específica $\eta_{\text{spec.}} / c$ ($c = 5 \text{ g/l de DMF}$) de $69,9 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Ejemplo comparativo A

15 En el aparato descrito en el ejemplo 2 (con 2 embudos goteadores) se introducen 125 partes de agua, 0,1 partes de alquilsulfonato, 0,3 partes de peroxodisulfato potásico y 0,05 partes de sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético. A una temperatura de reacción de 70°C se gotean 69 partes de α -metilestireno, 31 partes de acrilonitrilo, y, aquí disueltos, 0,22 partes de terc.dodecilmercaptano así como 2,3
20 partes de alquilsulfonato en 25 partes de agua, en el transcurso de 4 horas.

25 Después se sigue actuando como en el ejemplo 2. Se obtiene el producto en un rendimiento del 98,9 % con una viscosidad específica $\eta_{\text{spec.}} / c$ ($c = 5 \text{ g/l de DMF}$) de $79,1 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Ejemplo comparativo B

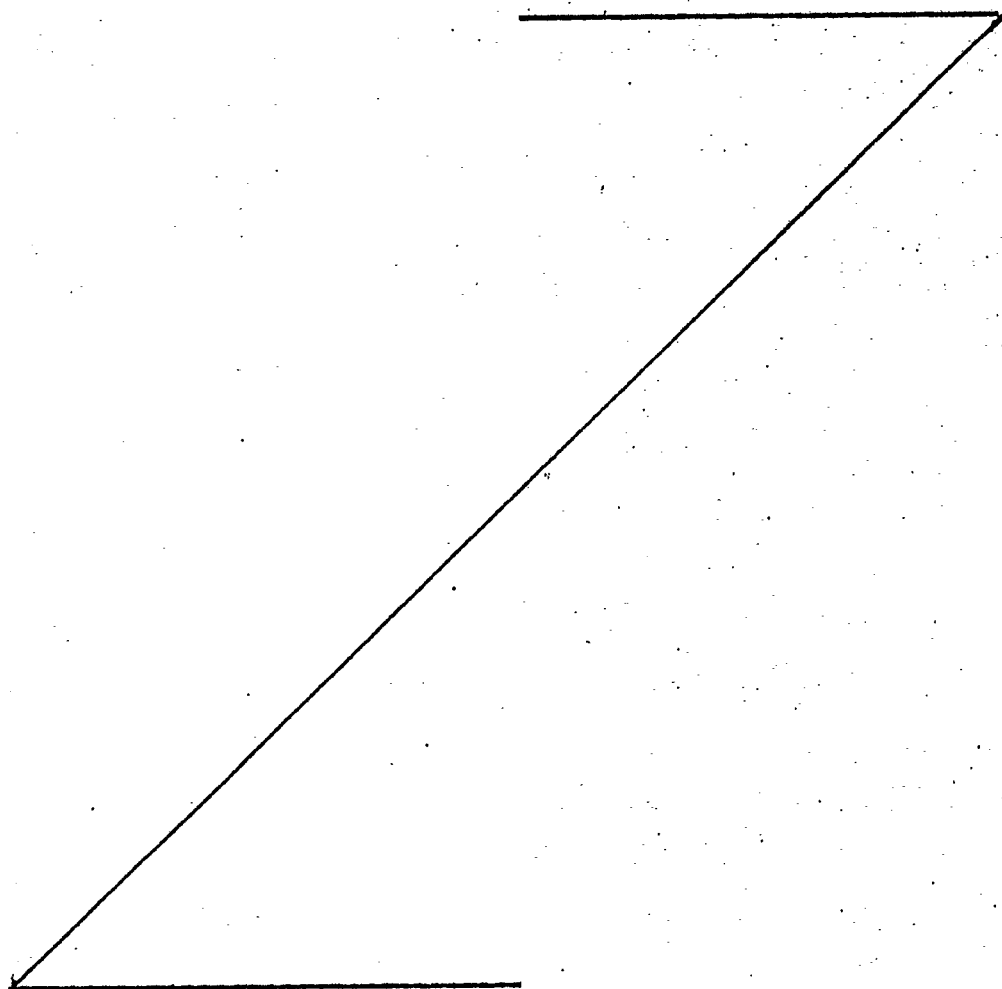
30 Como en el ejemplo comparativo A se preparan 95 partes de agua, 0,1 partes de emulsionante (sal sódica de un ácido abietínico desproporcionado), 0,3 partes de peroxodisulfato potásico y 0,01 partes de sal disódica de ácido etilen-

diamintetraacético. A una temperatura de reacción de 65°C se gotean 72 partes de estireno y 28 partes de acrilonitrilo con 0,23 partes de terc.dodecilmercaptano así como 25 partes de agua con 1,9 partes de emulsionante, en el plazo de 4 horas.

5

Después se procede como en el ejemplo 2. Se obtiene el producto en un rendimiento del 98,5 % con una viscosidad específica η_{spc} / c ($c = 5$ g/l de DMF) de 76,8 cm³/g. Las propiedades de los polímeros - resistencia al impacto (DIN 53 453), dureza H₀ 30" (DIN 53 456), estabilidad de forma bajo calor según Vicat (DIN 53 460) y combustibilidad según ASTM D 635-63 y UI subj. 94 - se indican en la tabla 1.

10



T A B L A I

Polímero según el ejemplo	2	3	4	A	B	50 % A	75 % A 25 % B
Contenido en Br (%)	26,4	19,7	32,7	0	0	12,6	18,9
η spec /o (o=5 g/l DMF)	75	73	70	79	77	-	-
σ_{11} (kp/cm ²)	16	17	15	16	17	16	17
H_K 30" (kp/cm ²)	1450	1460	1390	1360	1680	1570	1530
Vicat (°C)	99	101	98	116	99	105	99
ASTM D 635-63 +)				5,3	4,3	4,2	0
UL subj. 94	SEII	SE II	SE II	br	br	br	SE II

+) Velocidad de quemado (cm/min)

++) Autoextinguible después de (cm) de quemado

**POOR
QUALITY**

T A B L A I

Polímero según el ejemplo	2	3	4	A	B	50 % 50 %
Contenido en Br (%)	26,4	19,7	32,7	0	0	12,6
$\eta_{\text{spec}} / \text{o}$ (c=5 g/l DMF)	75	73	70	79	77	-
a_n (kp cm/cm ²)	16	17	15	16	17	16
H_k 30" (kp/cm ²)	1450	1460	1390	1360	1680	1570
Vicat (°C)	99	101	98	116	99	105
ASTM D 635-63 †)				5,3	4,3	4,2
‡‡)	o	o	o			
UL subj. 94	SEII	SE II	SE II	br.	br	br

†) Velocidad de quemado (cm/min)

‡‡) Autoextinguible después de (cm) de quemado

**POOR
QUALITY**

B	50 % 2 50 % A	75 % 2 25 % B
0	12,6	18,9
77	-	-
17	16	17
680	1570	1530
99	105	99
4,3	4,2	o
br	br	SE II

Ejemplo 5

Se mezclan 30 partes de un polímero de injerto, que se compone de 50 partes de polibutadieno, 35 partes de estireno y 15 partes de acrilonitrilo, con 70 partes del polímero del ejemplo 2.

5

Ejemplo 6

Se mezclan 30 partes del polímero de injerto (como en el ejemplo 5) con 46,3 partes del polímero del ejemplo 2 y 23,7 partes del polímero del ejemplo comparativo B.

10

Ejemplo 7

Se mezclan 30 partes del polímero de injerto (como en el ejemplo 5) con 46,3 partes del polímero del ejemplo 2 y 23,7 partes del polímero del ejemplo comparativo B.

15

Ejemplo 8

Se mezclan 30 partes del polímero de injerto (como en el ejemplo 5) con 30,9 partes del polímero del ejemplo 2 y 39,1 partes del polímero del ejemplo comparativo B.

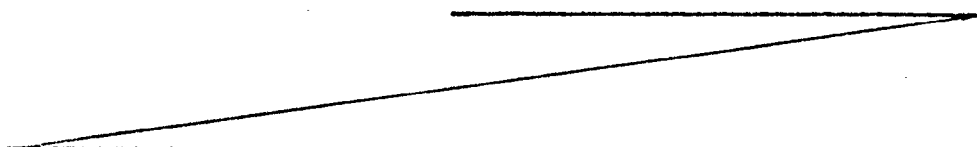
Ejemplo comparativo C

Se mezclan 30 partes del polímero de injerto (como en el ejemplo 5) con 70 partes del polímero del ejemplo comparativo B.

20

Las propiedades de los productos de los ejemplos 5 a 8 y ejemplo comparativo C, sin y con un 4 % y un 7 % de óxido de antimonio III, la resistencia al impacto en pieza entallada a_k (DIN 53 453), dureza H_c 0" (DIN 53 456) y combustibilidad (ASTM D 635-63) se mencionan en la tabla 2.

25



T A B L A 2

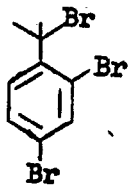
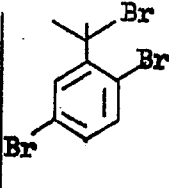
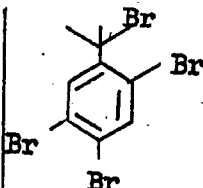
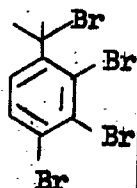
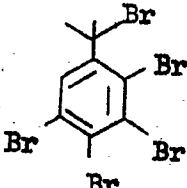
Ejemplos	Sb ₂ O ₃ (%)	Br (%)	a _k (k _p cm/cm ²)	H ₀ 30" (k _p /cm ²)	ASTM D 635-63 (cm/min) o bien (cm) +)	++)
0	0	0	10,7	1045	6,0	
	4		9,3	990	6,5	
	7		8,5	980	6,9	
5	0	18,5	9,8	1025	3,5	
	4		9,4	980		0,2
	7		8,7	985		0
6	0	15	10,2	995	4,2	
	4		9,7	975		0,4
	7		9,0	980		0
7	0	12	10,5	990	4,8	
	4		10,2	985	3,4	
	7		9,5	970		0,6
8	0	8	10,4	935	5,4	
	4		10,6	930	3,9	
	7		9,7	945		0,5

+) Velocidad de quemado (cm/min)

++) Autoextinguible después de (cm) de quemado

T A B L A 3

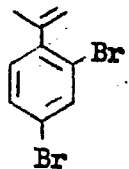
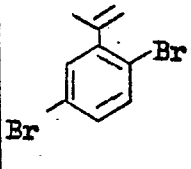
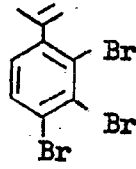
Productos intermedios bromados en el núcleo

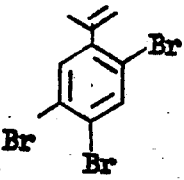
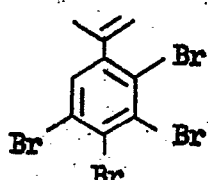
	Estructura				
					
Transformación 1)					
aprox. %	70	95	100/99	93	95
Rendimiento 2)					
aprox. %	80	100	100/100	96	93
Método 3)	A	B	B/C	B	A
NMR (en CCl ₄ , valores δ) 4)					
-CH ₃	2,28	2,32	2,27	2,28	2,30
H-3	7,83 d	7,57 d	7,89 s	-	-
H-4	-	7,25 m	-	-	-
H-5	7,50	-	-	7,54 d	-
H-6	7,33	7,73 d	7,76 s	7,34 d	7,81 s

- 1) En la realización de la α-bromación a unos 25° en CCl₄ bajo irradiación con luz infrarroja y ultravioleta.
- 2) Rendimiento en α-bromo-cumol incluyendo eventualmente el carbinol y α-metilestireno demostrable en huellas.
- 3) A: sin gasificación; B: gasificación con aire; C: gasificación con N₂.
- 4) La adjudicación de los protones del núcleo en parte sin asegurar.

T A B L A 4

Isopropilbencenos bromados en Estructura

	 $C_9H_8Br_2$ (276,0)	 $C_9H_8Br_2$ (276,0)	 $C_9H_7Br_3$ (354,9)
Aislamiento 2)	PGC D	D	PGC D
Pureza (GC) %	98,5	97,9	86,2/99
Análisis hallado. C	39,3	39,5	31,4
H	2,9	3,4	2,5
Br	57,4	57,4	66,6
Calculado C	39,2	39,2	30,5
H	2,9	2,9	2,0
Br	57,9	57,9	67,5
Espectro de masas (Br M=79)	M = 274	M = 274	M = 352
NMR (en CCl ₄ , valores)			
-CH ₃	2,05 m	2,06 m	2,05 m
-H ¹	4,91 m	4,92 m	4,89 m
-H ²	5,20 m	5,13 m	5,18 m
H-2	-	-	-
H-3	7,69 d	7,39 d	-
H-4	-	7,20 m	-
H-5	7,35 m	-	7,53 d
H-6	7,0 d	7,27 d	6,96 d
n_D^{20}	1,5970	1,5961	1,6326
p.eb. °C/Torr	94/2,5	78-79/0,45	~128-130/1,5
IR (Bandas características)	11,04	9,21	11,03
	11,53	9,72	12,17
	12,17	11,0	12,46
	12,86	12,33	13,92

	
$C_9H_7Br_3$ (354,9)	$C_9H_6Br_4$ (433,8)
D, K	K
99,7/100	99,8
30,9	25,0
2,0	1,6
66,4	74,2
30,5	24,9
2,0	1,4
67,5	73,7
M = 352	M = 430
2,06 m	2,07 m
4,97 m	4,94 m
5,23 m	5,21 m
-	-
7,79 m	-
-	-
-	-
7,44 m	7,44 m
1,6319	
108/0,4 p.f. 29-30°C	p.f. 38 -41°C (Metanol)
8,96	7,53
9,62	7,88
11,02	8,56
11,28	9,63

Referencia a la tabla 4

1) Obtención:

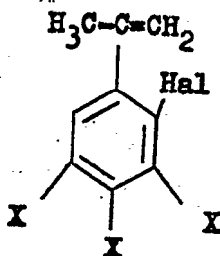
Del correspondiente α -bromocumol por disociación de HBr a unos 80 a 130°C con tolueno/MgO (2,4-dibromo- α -metilestireno, 2,3,4-tribromo- α -metilestireno, 2,4,5-tri-bromo- α -metilestireno), ácido acético glacial/acetato de Na (2,3,4,5-tetrabromo- α -metilestireno), KHSO_4 (2,4,5-tri-bromo- α -metilestireno), NaOH acuoso al 10 % y ulterior destilación de la mezcla de α -metilestireno/carbinol a través de KHSO_4 (2,5-dibromo- α -metilestireno).

2) Aislamiento por destilación (D), cromatografía de gas preparativa (PGC) o cristalización (K).

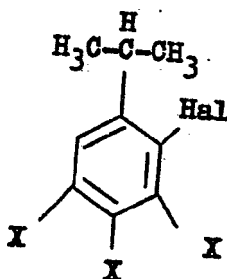
- N O T A -

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo 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 invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 28 de junio de 1974, bajo el número P 24 31 144.2, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE O-HALOGENO-ISOPROPENILBENCENOS; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento para la obtención de o-halógeno-isopropenilbencenos de fórmula



5 donde Hal significa cloro ó bromo y X significa hidrógeno, cloro o bromo, como mínimo uno de los restos X es cloro o bromo y como mínimo uno de los restos Hal y X significa bromo, caracterizado porque cumoles de fórmula



10 donde Hal y X tienen los significados arriba indicados se α -halogenan, preferentemente en presencia de un disolvente, en fase líquida o gaseosa, a temperaturas entre -50 y $+400^{\circ}\text{C}$, con presencia entre -30 y $+100^{\circ}\text{C}$; y después el hidrógeno halogenado se disocia de la cadena lateral, a temperaturas entre 10 y 80°C .

15 2.- Procedimiento para la obtención de o-halógeno-isopropenilbencenos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 28 hojas escritas a máquina

por una sola cara.

Madrid, 13 ENE. 1977

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

L. ROMEZ ACEBU Y ROSA
p. p. Firmador L. Geste Fernández

