

441,800

PATENTE DE INVENCION

O. Z. 30 897

Int. ... CO7C//CO8F

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS
CONTENIENDO GRUPOS TRIBROMOMETILO.

Solicitante: BASF AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana,
residente en 6700 Ludwigshafen, Republica
Federal Alemana.

- 2 DIC. 1976

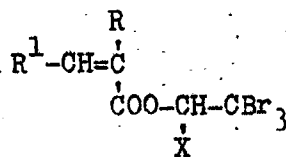
CONCEDIDA

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de compuestos etilénicamente insaturados, conteniendo grupos tribromometilo, que son apropiados como monómeros para la obtención de homo y copolimerizados.

- 5 En la publicación de solicitud de patente alemana DOS 2 252 908 se describe la preparación y polimerización del éster 1,2,2,2-tetracloroetilico del ácido acrílico. Sin embargo, hasta la fecha no se ha logrado obtener compuestos vinílicos con grupos tribromometilo lo suficientemente puros para la polimerización.
- 10 En la mayoría de los casos tampoco se ha logrado hasta la fecha obtener sustancias de elevado peso molecular a partir de los compuestos conocidos, ya que por el fuerte efecto de transferencia de cadena de los átomos de bromo solamente se forman compuestos de un peso molecular relativamente bajo.
- 15 El cometido de la presente invención consistió en presentar un procedimiento para la obtención de compuestos conteniendo grupos tribromometilo que a su vez son apropiados para obtener homo y copolimerizados. El procedimiento ha de ser simple y económico y los compuestos conteniendo grupos tribromometilo

se han de obtener en un elevado rendimiento y han de poseer una pureza elevada.

Los compuestos obtenidos conforme a la invención son compuestos etilénicamente insaturados, conteniendo grupos tribromo-
5 metilo de la fórmula general



en la que

X significa cloro o bromo

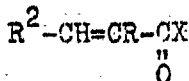
R significa hidrógeno o un grupo metilo y

10 R¹ es hidrógeno o un grupo de fórmula



Por lo tanto, dichos compuestos son los ésteres 1-cloro-2,2,2-tribromoetilicos o bien 1,2,2,2,tetrabromoetilicos del ácido acrílico, metacrílico, maleico o fumárico.

15 Para realizar el procedimiento conforme a la invención se hacen reaccionar los cloruros o bien bromuros de los ácidos arriba mencionados con cantidades equimolares de tribromoacetaldehído. Los cloruros o bien bromuros de ácido tienen la fórmula general



20

en la que X significa cloro o bromo, R significa hidrógeno o un grupo metilo y R² es hidrógeno o un grupo -COX-. La reacción se lleva a cabo en presencia de 0,1 a 10 por ciento en peso de un ácido Lewis, preferentemente, AlBr₃ o FeBr₃, a temperaturas de entre 0 y 80°C y en el curso de 1 a 10 horas, preferentemente, 2 a 3 horas. La reacción se efectúa en ausencia de disolventes o, ventajosamente, en solución al 50 por ciento aproximadamente en un disolvente alifático, cicloalifático o aromático, inerte, como por ejemplo mezclas de hexano u octano, ciclohexano o tolueno. Para lograr un buen rendimiento y, al mismo tiempo, un elevado grado de pureza de los compuestos conformes a la invención resulta conveniente mezclar la mezcla de reacción antes de la destilación con 0,1 a 10 por ciento en peso de óxido de magnesio o extraerla con solución de bicarbonato sódico, acuosa. Los compuestos conformes a la invención son líquidos, incoloros, aceitosos que se pueden destilar en el vacío de bomba de difusión en forma inseparada y obtener en forma pura.

Intentando obtener los compuestos conteniendo grupos tribromomati-
lo conformes a la invención bajo las condiciones procesuales
descritas en la DOS 2 252 908, se obtienen los productos sola-
mente en un rendimiento reducido y en su mayoría con una pu-
reza insuficiente. No era de prever que estos compuestos pu-
diesen obtenerse bajo las condiciones procesuales de la inven-
ción en la pureza deseada y en un rendimiento satisfactorio.
Al mismo tiempo se ha encontrado sorprendientemente que los

compuestos conformes a la invención pueden polimerizarse dando sustancias de elevado peso molecular no obstante el efecto de transferencia de cadena y regulador de cadena de los átomos de bromo. Los compuestos conteniendo grupos $-CBr_3-$ se poli-
5 merizan, en caso dado, conjuntamente con otros monómeros olefinicamente insaturados, según las reglas generalmente conocidas para la polimerización de monómeros vinílicos iniciada por radicales.

Comonómeros olefinicamente insaturados, apropiados son ole-
10 finas, tales como etileno, butadieno, isopreno, estireno y estirenos sustituidos, tales como el α -metilestireno, el p-cloroestireno y el p-metilestireno; ésteres acrílicos y metacrílicos que se derivan de alcoholes con 1 a 18 átomos de
15 carbono, preferentemente 1 a 8 átomos de carbono, por ejemplo, el éster acrílico o metacrílico del metanol, etanol, butanol o etilciclohexanol; amida de ácido acrílico y metacrílico y las amidas N sustituidas correspondientes, tales como la
20 N-metilolacrilamida, la N-metilolmetacrilamida y sus éteres, tales como el butiléter de N-metilolacrilamida, el metiléter de N-metilolmetacrilamida; acrilonitrilo y metacrilonitrilo;
ésteres vinílicos, tales como el vinilacetato y vinilpropionato; éteres vinílicos, tales como el metil, etil o alquil-
viniléter con radicales alquilo con 3 a 6 átomos de carbono; además el ácido fumárico, maleico e itacónico, así como los

éteres y anhídridos de dichos ácidos. De los compuestos arriba mencionados también se pueden copolimerizar 2 ó más simultáneamente con los compuestos conteniendo grupos tribromometilo.

- 5 Para obtener los copolimerizados, la proporción de los compuestos conteniendo grupos tribromometilo en la mezcla de monómeros puede variar en un amplio margen de, por ejemplo 1 y 99, especialmente 10 y 90 por ciento en peso.

- 10 Para iniciar la polimerización se utilizan los iniciadores usuales que forman radicales. Iniciadores apropiados son, por ejemplo, peróxido de hidrógeno, hidroperóxidos orgánicos y peróxidos, tales como peróxido de caproilo, peróxido de lauroilo, terc.-butilperbenzoato, peróxido de dicumilo, hidroperóxido de p-metano, hidroperóxido de cumol, peróxido de
- 15 ácido succínico; además los compuestos azo alifáticos que se descomponen en radicales bajo las condiciones de polimerización, tales como el 2,2'-azo-bis-2,4-dimetilvaleronitrilo, el 2,2'-azo-bis-isobutironitrilo y azo-nitrilos análogos, tal y como se describen en J. Hine, "Reaktivität und Mechanismus in der organischen Chemie", editorial Georg Thieme,
- 20 Stuttgart (1950), página 412; así como los sistemas catalíticos redox usuales, como por ejemplo los sistemas de sulfato de potasio o amonio y ácido ascórbico, hidrosulfito sódico o sales de hierro II.

Además, son apropiados los quelatos de metales transitorios conocidos como formadores de radicales, en especial aquellos en los cuales el metal posee una valencia poco usual, tales como los quelatos del manganeso (III) cobalto (III), cobre (II) y cerio (IV). Por lo general se utilizan como formadores de 5 quelato los compuestos 1,3-dicarbonílicos. Como ejemplos sea mencionado el acetilacetonato de manganeso (III) y el acetato de cobalto (III).

Los iniciadores se emplean, generalmente, en una cantidad de 10 0,05 a 5 por ciento en peso, referido a la cantidad de monómeros. La cantidad óptima y el iniciador óptimamente eficiente se pueden determinar fácilmente mediante ensayos.

La polimerización se puede llevar a cabo en ausencia de disolventes, pero ventajosamente se trabaja en presencia de disolventes o diluyentes. Se prestan, por ejemplo, los alcoholes, 15 tales como metanol, etanol, propanol, butanol; las cetonas, tales como metil, etil o metilpropilcetona; los éteres, tales como tetrahidrofurano o dioxano; los hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, tales como heptano, hexano, ciclo- 20 hexano o benceno; así como formamida y dimetilformamida. Resulta especialmente ventajoso en muchos casos, utilizar agua como diluyente.

Los procedimientos de polimerización en suspensión, solución o emulsión usuales en el caso de otros monómeros también se 25 prestan para los compuestos conteniendo grupos tribromometilo.

También en cuanto a los aditivos que, en caso dado, se emplean, tales como sustancias tampón, dispersantes, coloides, protectores etc., el procedimiento de polimerización no se diferencia de los procedimientos conocidos.

- 5 La polimerización puede realizarse en un amplio margen de temperatura, por ejemplo, entre 0 y 150°C, preferentemente entre 50 y 120°C. Por lo general se trabaja bajo presión atmosférica, pudiéndose, sin embargo, también aplicar presiones más bajas o más elevadas, por ejemplo, de hasta 3 000
- 10 atmósferas de sobrepresión. Especialmente en el caso de utilizar comonómeros de bajo punto de ebullición se trabaja a presiones más elevadas para lograr una concentración satisfactoria del comonómero en la mezcla de reacción.

- 15 La copolimerización de los compuestos insaturados con etileno o butadieno se puede efectuar, ventajosamente, en emulsión, introduciendo los monómeros copolimerizables entre sí en una emulsión saponificada que contiene un iniciador, un sistema tampón y, en caso dado, un coloide protector, y polimerizándolos bajo presión elevada. La copolimerización con ésteres
- 20 acrílicos se realiza, convenientemente, en hidrocarburos aromáticos o alifáticos bajo las condiciones conocidas para la polimerización de ésteres acrílicos.

Los polimerizados se pueden utilizar, por ejemplo, para obtener cuerpos de moldeo, recubrimientos o adhesivos también en mez-

cla con otras sustancias plásticas, por ejemplo con polietileno, polipropileno o con copolimerizados a partir de etileno y vinilacetato. Tales productos son ininflamables. Por sus propiedades tensioactivas, los polimerizados obtenidos según
5 la invención son apropiados para el acabado de papel y materiales textiles y permiten efectuar reacciones secundarias, ulteriores por medio de los grupos tribromometilo.

Las partes y los por cientos mencionados en los ejemplos se refieren al peso. Los valores K constituyen una medida para
10 el peso molecular medio. Se determinan en cada caso en solución de dimetilformamida al 1 por ciento y según la prescripción de H. Fikentscher descrita en "Cellulosechemie" 11 (1932), página 58.

EJEMPLO 1

15 A 90,5 partes de cloruro de ácido acrílico, 281 partes de tribromoacetaldehído y 200 partes de benceno se agrega cuidadosamente en el curso de 10 minutos 1 parte de cloruro de hierro III anhidro en porciones. El calor de reacción se regula mediante refrigeración con hielo de tal forma que la
20 temperatura en el recipiente no sobrepase los 70°C. Se agita ulteriormente por 4 horas a 70°C y, a continuación, se añaden 2 partes de cloruro de magnesio. La solución bencénica se concentra y se destila al vacío a 0,1 a 0,2 Torr y 77 a 81°C a través de una columna de 20 cm (anillos Raschig de 5 mm).

Se obtienen 265 partes del 1-cloro-2,2,2-tribromoetiléster del ácido acrílico, lo que corresponde a un rendimiento de un 71,4 por ciento. El contenido en bromo asciende a un 64,4 por ciento (teoría: 64,6 por ciento).

5

EJEMPLO 2

10

10,0 partes del éster $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{CHCl}-\text{CBr}_3$ preparado en el ejemplo 1 se calientan en 90 partes de benceno bajo atmósfera de nitrógeno y agitación con 0,1 parte de azobisisobutironitrilo por 4 horas a 60°C . Después de destilar el benceno, lavar con metanol y secar se obtienen 9,0 partes de un polímero del valor K de 92,6, que posee una temperatura de transición vítrea (T_G) de $+63^\circ\text{C}$ y un índice de refracción de $n_D^{20} = 1,5293$.

EJEMPLOS 3 a 13

15

20

25

A 104,5 partes de cloruro de ácido metacrílico, la cantidad equimolar de tribromoacetaldehído y 200 partes de benceno se introducen a 0°C en el curso de 10 minutos 25,3 partes de bromuro de aluminio. La temperatura sube a hasta 10°C (refrigeración con hielo). A continuación, se agregan 300 partes de benceno. Se agita ulteriormente por 6 horas y la solución de reacción se calienta a 30°C . La solución de reacción se elabora como en el ejemplo 1. Se obtiene el 1-cloro-2,2,2-tribromoetiléster del ácido metacrílico en un rendimiento de un 45,4 por ciento. El contenido en bromo asciende a un 62,1 por ciento (teoría: 62,3 por ciento).

Dicho éster y etiléster de ácido acrílico se mezclan en las proporciones cuantitativas indicadas en la tabla 1, se agrega cada vez 0,1 por ciento de azobisisobutironitrilo y se calienta en presencia de 100 partes respectivamente de benceno por 2 horas a 70°C. Después de eliminar el benceno en un evaporador rotatorio se secan los comonomeros en un secadero de vacío por 10 horas a 60°C y 12 Torr. Los resultados se aprecian en la tabla 1.

Tabla 1

10	Nº	etiléster de ácido acrílico cantidad	derivado de $-CBr_3-$ en partes	trans-formación %	valor K	proporción del derivado de bromo en el copolimerizado en % en peso
	3	9,9	0,1	90,0	76,5	1,0
15	4	9,5	0,5	86,5	86,5	4,5
	5	9,0	1,0	87,0	83,0	8,9
	6	8,5	1,5	87,0	84,0	14,1
	7	8,0	2,0	87,5	81,0	18,2
	8	7,0	3,0	88,0	89,5	27,7
20	9	6,0	4,0	92,0	88,5	37,4
	10	5,0	5,0	94,5	88,0	44,7
	11	4,0	6,0	98,0	88,0	51,2
	12	2,5	7,5	97,5	88,0	70,1
	13	1,0	9,0	99,5	90,0	81,0

25

EJEMPLOS 14 a 17

Trabajando como en el ejemplo 10, empleando, sin embargo, como compuesto de $-CBr_3-$ uno de los siguientes compuestos, se

obtienen los resultados que figuran en la tabla 2.

Tabla 2

Nº	valor K	T _G °C	tipo
14	76	+ 88	$\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{COO} - \text{CHBr} - \text{CBr}_3$
5 15	43,5	+ 26	$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH} \\ \text{COOR} \quad \text{COO} - \underbrace{\text{CHCl} - \text{C} \text{Br}_3}_{= \text{R}} \end{array}$
16	34	+ 33	$\begin{array}{c} \text{ROOC} \\ \text{CH} = \text{CH} \\ \text{COOCHCl} - \text{CBr}_3 \end{array}$
17	78	+ 70,5	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOCHBr} - \text{CBr}_3$

EJEMPLOS 18 a 21

10 Trabajando como en el ejemplo 2, pero utilizando adicionalmente uno o varios comonómeros, se obtienen los siguientes resultados (tabla 3).

Tabla 3

Nº	valor K	T _G °C	clase	comonómero y cantidad
18	34	+ 68	estireno	10 partes
15 19	43	+ 88	estireno/ ácido acrílico	70 partes 20 partes
20	65	- 11	n-butiléster de ácido acrílico	10 partes
21	69	+ 64	acrilonitrilo	5 partes

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 invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Alemania, bajo el número P 24 49 214.6 de fecha 16 de Octubre de 1974, 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 OBTENCIÓN DE COMPUESTOS CONTENIENDO GRUPOS TRIBROMOMETILO; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la obtención de compuestos conteniendo grupos tribromometilo, caracterizado porque se hacen reaccionar haluros de ácidos insaturados de fórmula general



en la que X significa cloro o bromo, R significa hidrógeno o un grupo metilo y R^2 es hidrógeno o un grupo $-COX-$, en presencia de ácidos Lewis y a temperaturas entre 0 y 80°C, con

cantidades equimolares de tribromoacetaldehído.

2.- Procedimiento para la obtención de compuestos
conteniendo grupos tribromometilo, tal y como queda sustan -
cialmente descrito en la presente Memoria,

5 Esta Memoria consta de 13 hojas escritas a máquina
por una sólo cara.

Madrid, 15 OCT. 1975

BASF AKTIENGESELLSCHAFT

L. GOMEZ ACEBO Y CROCKET
S. P. Elmador L. Gosta Fernández

