



ESPAÑA

19 ES	11 21	NUMERO <b>449706</b>	10 A1
	22	FECHA DE PRESENTACION 9.7.76	

PATENTE DE INVENCION

P.- 63.434  
D-1436-I

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
594.690	10.7.75	EE.UU.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C//C08K	
63 TITULO DE LA INVENCION		
"UN METODO MEJORADO PARA BROMAR CINAMALACETOFENONA"		
71 SOLICITANTE (S)		
CHEMETRON CORPORATION		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
111 East Wacker Drive, Chicago, Illinois 60601, Estados Unidos de América		
72 INVENTOR (ES)		
Lowell Don Grinninger		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ		

20 OCT. 1977

### Fundamento del invento

Las propiedades autoextinguibles se imparten a las composiciones polímeras orgánicas normalmente susceptibles de quemarse, incorporando una ariliden-cetona bromada en dichas composiciones, de acuerdo con las enseñanzas de Howell y otros en la patente de EE.UU. nº 3.766.136. Entre los aditivos retardadores de llama más eficaces recogidos en la patente de Howell y otros está el tetrabromuro de cinamalacetofenona.

El método descrito en el Ejemplo VIII de dicha patente para la preparación de tetrabromuro de cinamalacetofenona es sin embargo comercialmente insatisfactorio debido a los bajos rendimientos del producto bruto y a la necesidad de purificar dicho producto para eliminar las impurezas que imparten un color indeseable al producto.

Por lo tanto sigue necesitándose un método económico para la bromación de cinamalacetofenona y es un objeto de este invento proporcionar dicho método.

### Resumen del invento

Se ha descubierto que la bromación de cinamalacetofenona puesta en suspensión en un hidrocarburo líquido alifático lineal saturado o cicloalifático transcurre de una forma sorprendentemente satisfactoria para producir el tetrabromuro junto con pequeñas cantidades de dibromuro y hexabromuro. El color del producto, como se aísla de la mezcla de reacción, varía desde blanco a un amarillo verdoso pálido, permitiendo así el empleo del producto en composiciones plásticas blancas sin purificación adicional. Se obtienen rendimientos tan elevados como alrededor del 92% del teórico y el rendimiento medio es aproximadamente 80%.

1 Descripción detallada del invento

Los hidrocarburos alifáticos lineales saturados empleados en el medio de reacción son de cadena lineal y pueden tener desde aproximadamente 6 hasta aproximadamente 12 átomos de carbono. Sin embargo, preferiblemente el número de átomos de carbono será desde aproximadamente 6 hasta aproximadamente 8. Son especialmente preferidos el hexano y heptano entre los hidrocarburos lineales así definidos.

Los hidrocarburos cicloalifáticos saturados son los medios de reacción preferidos y pueden tener desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 8 átomos de carbono. Especialmente preferido es el ciclohexano. Una carga de este hidrocarburo puede emplearse repetidamente sin rectificación en la bromación por tandas de cinamalacetofenona. Además, puede utilizarse dicha ventaja en una operación con

15 títua del método de este invento.  
Será fácilmente evidente para los expertos en la técnica que pueden emplearse mezclas de los hidrocarburos antes designados.

20 La temperatura a la que la reacción de bromación se lleva a cabo en el medio de hidrocarburo puede variar desde aproximadamente 0°C hasta aproximadamente 80°C, pero el intervalo preferido es desde aproximadamente 20°C hasta aproximadamente 60°C. Cuando se emplea ciclohexano como medio de reacción la temperatura preferida es desde aproximadamente 20°C hasta aproximadamente 30°C.

25 Las cantidades relativas del medio de reacción y de la cinamalacetofenona pueden ajustarse para facilitar la mezcla de la suspensiones encontradas pero es generalmente satisfactoria una relación en peso del hidrocarburo al reac

tivo dentro del intervalo de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 20:1.

Se ha hecho un descubrimiento adicional en relación con la recirculación de un medio de reacción de ciclohexano como aguas madres en la preparación de tandas subsiguientes del producto bromado, a saber, puede emplearse desde aproximadamente 98% hasta aproximadamente 99,5% en peso, de la cantidad estequiométrica de bromo (cantidad que se combina con cinamalacetofenona para formar el tetrabromuro de cinamalacetofenona) en tandas alternativas dando rendimientos excelentes y reproducibles del producto que tienen un elevado punto de fusión y en particular buen color. Así, puede emplearse una cantidad estequiométrica de bromo en las tandas impares de una serie mientras se emplea la cantidad reducida en las tandas pares. El fin de las cantidades reducidas de bromo es compensar el bromo no reaccionado que pueda permanecer en las aguas madres de una tanda anterior y así se entenderá que no es siempre necesario una adhesión estricta a la rutina alternativa. La observación de las aguas madres puede indicar que el contenido de bromo es tal que la rutina debe interrumpirse hasta que se restablezcan las condiciones óptimas. Sin embargo se prefiere la rutina alternativa debido a su simplicidad y consistencia en proporcionar buenos resultados.

El tiempo asignado para la etapa física de introducción del bromo en una suspensión de cinamalacetofenona en el hidrocarburo no es particularmente crítico pero se completa generalmente en aproximadamente 0,5 horas. De igual modo, el tiempo de permanencia después de que todo el bromo ha sido introducido no es crítico; puede estar influen-

1 ciado por el color de la mezcla de reacción pero es generalmente suficiente un período desde 45 minutos a una hora.

5 El invento se ilustra además por los ejemplos siguientes en los que se emplean partes en peso a menos que se indique otra cosa.

#### EJEMPLO 1

Se añade cinamalacetofenona (35,1 partes, 0,15 moles) a aproximadamente 200 partes de heptano y la suspensión resultante se agita mientras se calienta a aproximadamente 55°C antes de que comience la introducción de 48 partes (0,3 moles) de bromo. La exotermia de la reacción de bromación aumenta la temperatura hasta aproximadamente 60°C durante el período de introducción de 23 minutos. La mezcla se agita a 50-60°C durante aproximadamente 80 minutos y luego se enfría y filtra. La torta del filtro y el recipiente de reacción se lavan con alrededor de 70 partes de heptano. Después de secar, se recuperan 63,1 partes (76% del teórico) de un producto satisfactorio. El producto amarillo verdoso pálido funde a 161,5-167,5°C.

#### EJEMPLO 2

Se pone en suspensión cinamalacetofenona (35,1 partes, 0,15 moles) con aproximadamente 230 partes de ciclohexano a 55°C mientras se comienza la introducción de 48 partes (0,3 moles) de bromo. Se mantiene una temperatura de aproximadamente 50°C hasta aproximadamente 60°C por la exotermia de la bromación. Después de que se ha introducido aproximadamente la mitad del bromo, la mezcla de reacción llega a ser una solución transparente pero poco después ocurre una precipitación. La introducción de bromo se

1 completa en un tiempo total de aproximadamente 40 minutos.  
Se obtiene una suspensión espesa de partículas finas pero  
se continua agitando durante aproximadamente una hora. La  
suspensión se enfría y filtra y la torta del filtro se la-  
5 va una vez con aproximadamente 100 partes de ciclohexano.  
La torta del filtro se seca dando 57,5 partes (69% del teó-  
rico) de un producto satisfactorio que funde a 159,5-165,5°C.  
El análisis infrarrojo indica que aproximadamente el 88%  
del producto es el tetrabromuro y el resto está constitui-  
10 do de aproximadamente partes iguales de dibromuro y hexabro-  
muro. El análisis elemental del producto muestra que con-  
tiene 57,27% de bromo mientras que el valor teórico para  
el tetrabromuro es 57,7%.

#### EJEMPLOS 3-6

15 Se preparan una serie de tandas de cinamalaceto-  
fenona bromada de acuerdo con el procedimiento general del  
Ejemplo 2 excepto que la temperatura se mantiene en el in-  
tervalo de 20°C a 30°C durante la reacción, el medio de  
reacción (550 partes de ciclohexano en el Ejemplo 3) se re-  
20 circula como aguas madres después de ajustar por las pérdi-  
das, y el peso del bromo en los Ejemplos 4 y 6 es 1% menos  
que la cantidad estequiométrica (48 partes) empleada en los  
Ejemplos 3 y 5. Los rendimientos, colores y puntos de fu-  
sión de los productos se dan en la Tabla 1.

TABLA I

<u>Ejemplo nº</u>	<u>Rendimiento (%)</u>	<u>Color</u>	<u>P. de F. (°C)</u>
3	65,8	ligeramente blancuzco	167-169
4	81,7	débilmente verdoso- blanco	155-165
5	82,0	débilmente amarillento- blanco	162-168
6	85,4	débilmente amarillento- blanco	162-168
Media	78,7	.....	.....

EJEMPLO 7

Una suspensión de 35,1 partes (0,15 moles) de cinamalacetofenona en aproximadamente 550 partes de ciclohexano se agita mientras comienza la introducción de 48 partes (0,3 moles) de bromo. La temperatura de la mezcla de reacción se mantiene entre 20°C y 30°C durante 0,5 horas mientras se introduce el bromo. Cuando se ha introducido aproximadamente la mitad del bromo, la mezcla de reacción se vuelve una solución roja transparente; la solución se siembra con 0,25 partes de tetrabromuro de cinamalacetofenona y el resto del bromo se carga en el recipiente de reacción. La precipitación comienza poco después y la suspensión se agita durante aproximadamente 30 minutos antes de filtrarse. El recipiente y la torta de filtración se lavan dos veces con porciones de 40 partes de ciclohexano. Después de secar, se obtienen 48,6 partes (58,4% del teórico) de cristales amarillentos-blancos que funde a 163-168°C.

EJEMPLOS 8-16

El procedimiento general del Ejemplo 7 se repite en una serie de preparaciones pero las aguas madres de cada tanda anterior se emplean como medio de reacción en la tanda siguiente en lugar de ciclohexano "virgen", por ejemplo las aguas madres del Ejemplo 7 es el medio de reacción en el Ejemplo 8. Los rendimientos y puntos de fusión de los productos se recogen en la Tabla II.

TABLA II

<u>Ejemplo nº</u>	<u>Rendimiento (%)</u>	<u>P. de F. (°C)</u>
8 <sup>¶</sup>	71,9	155,5-158,5
9 <sup>¶</sup>	76,6	160-164
10 <sup>¶</sup>	79,7	153-161
11 <sup>¶</sup>	91,6	148,5-153,5
12	90,5	150-155
13 <sup>¶</sup>	102,0 <sup>¶¶</sup>	146,5-156,5
14 <sup>¶</sup>	79,8	154-158
15 <sup>¶</sup>	74,4	144-152
16 <sup>¶</sup>	91,8	148,5-159,5

<sup>¶</sup> El Br<sub>2</sub> empleado es 99% de la cantidad estequiométrica del Br<sub>2</sub> requerida para el tetrabromuro

<sup>¶¶</sup> El rendimiento aparentemente anómalo es originado por precipitación de una cantidad extraordinaria de di y hexabromuros cuando las aguas madres llegan a estar supersaturadas con el soluto.

Los rendimientos de la cinamalacetofenona bromada de los Ejemplos 7 al 16 son por término medio 81,7% y una mezcla de los productos funde a 151-158°C.

1 El índice de oxígeno limitante (I.O.L.) (ASTM  
D2863-70) de una composición de poliestireno que contiene  
el producto del procedimiento de este invento es 30,0 mien-  
tras que una composición que contiene una cantidad igual de  
5 tetrabromuro de cinamalacetofenona en lugar del producto  
preparado por el procedimiento presente tiene un I.O.L. de  
29,5.

Las realizaciones del invento ilustradas y des-  
critas en la presente memoria son meramente ilustrativas  
10 y las variaciones que pueden diferir en detalles, pero no  
en sustancia serán sugeridas fácilmente por los expertos  
en la técnica. El alcance del invento no intenta ser defi-  
nido por las realizaciones ilustradas, sino que el objeto  
que la solicitante considera como su invento se recoge par-  
15 ticuilarmente en las reivindicaciones siguientes:

#### 20 REIVINDICACIONES

25 Los puntos de invención propia y nueva, que se  
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Paten-  
te de Invención en España, por VEINTE años, son los que se  
recogen en las reivindicaciones siguientes:

30 1ª.- Un método mejorado para bromar cinamalaceto-  
fenona que comprende mezclar bromo con cinamalacetofenona

1 en un medio de reacción, en el que la mejora consiste esen-  
cialmente en emplear al menos un hidrocarburo alifático sa-  
turado seleccionado del grupo que consiste en hidrocarburos  
lineales que tienen desde aproximadamente 6 hasta aproxi-  
5 madamente 12 átomos de carbono e hidrocarburos cicloalifá-  
ticos que tienen desde aproximadamente 5 hasta aproximada-  
mente 8 átomos de carbono como medio de reacción.

2ª.- El método mejorado de la reivindicación 1ª,  
en el que se mezclan bromo y cinamalacetofenona a una tem-  
10 peratura desde aproximadamente 0°C hasta aproximadamente  
80°C.

3ª.- El método mejorado de la reivindicación 2ª,  
en el que la temperatura es desde aproximadamente 20°C has-  
ta aproximadamente 60°C.

15 4ª.- El método mejorado de la reivindicación 1ª,  
en el que el medio de reacción es un hidrocarburo cicloali-  
fático saturado que tiene desde aproximadamente 5 hasta  
aproximadamente 8 átomos de carbono.

20 5ª.- El método mejorado de la reivindicación 4ª,  
en el que la temperatura es desde aproximadamente 0°C has-  
ta aproximadamente 80°C.

6ª.- El método mejorado de la reivindicación 4ª,  
en el que el hidrocarburo cicloalifático saturado es ciclo-  
hexano.

25 7ª.- El método mejorado de la reivindicación 6ª,  
en el que la temperatura es desde aproximadamente 20°C has-  
ta aproximadamente 30°C.

30 8ª.- El método mejorado de la reivindicación 6ª,  
caracterizado además porque el método se practica en una  
forma discontinua o por tandas y el medio de reacción de

1. ciclohexano de una primera tanda se recircula a una tanda subsiguiente como aguas madres.

5 9ª.- El método mejorado de la reivindicación 8ª, caracterizado además porque se introduce una cantidad de bromo que es estequiométrica en la preparación de tetrabromuro de cinamalacetofenona en dicha primera tanda y desde aproximadamente 98% hasta aproximadamente 99,5% en peso, de dicha cantidad estequiométrica se introduce en una tanda subsiguiente.

10 10ª.- El método mejorado de la reivindicación 9ª, en el que la cantidad estequiométrica de bromo se introduce en las tandas impares de una serie y cantidades menores que las estequiométricas se introducen en las tandas pares.

15 11ª.- Un método mejorado para bromar cinamalacetofenona.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

20 Esta Memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 16. ACO. 1977  
P.A.

Alberte de Elzabur  
Por Poder,

