



ESPAÑA

10	ES	11	NUMERO	451975	17	A 1
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION-	30.9.76		

**PATENTE DE INVENCION**

P.- 62.408

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 25 43 722.3	1.10.75	Rep.Fed.Al.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO7C	
24 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DIESTERES DE TETRABROMOXI LILENO"		
71 SOLICITANTE (S)		
DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
521 Troisdorf, Bez. Köln, República Federal Alemana		
72 INVENTOR (ES)		
Dr. Georg Blumenfeld, Dr. Egon Norbert Petersen, Dr. Hermann Richtzenhain, Dr. Wilhelm Vogt y Dr. Norbert Vollkommer		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ		

P.- 62.408

HA Patente OZ 75 095

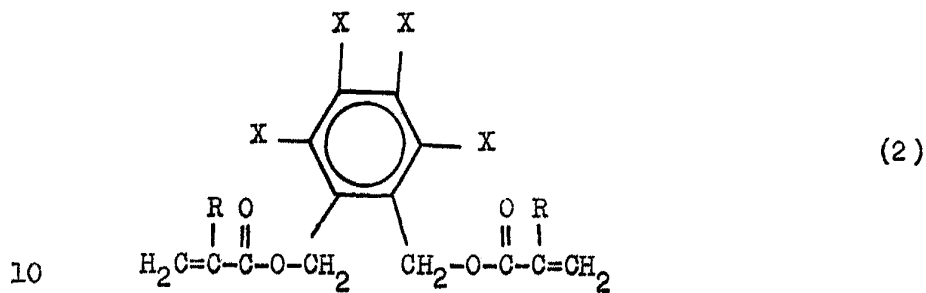
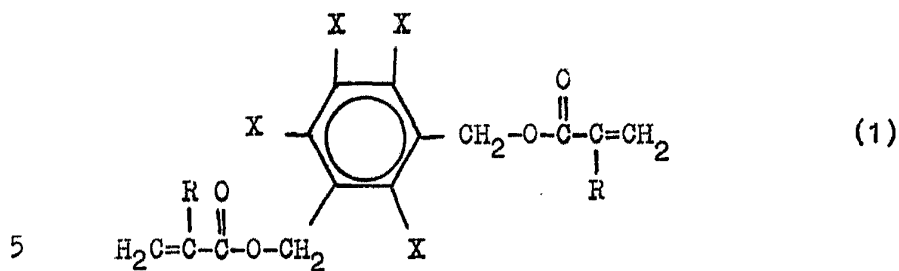
Dr. Lg/Ro

La solicitud de patente alemana P 25 08 468.8, describe, entre otros compuestos, diacrilato y dimetacrilato de tetrabromo-para-xilileno así como un procedimiento para su preparación.

5 Se ha manifestado ahora como posible preparar también el diacrilato o el dimetacrilato de tetrabromo-meta-xilileno (fórmula estructural 1) así como también el diacrilato o el dimetacrilato de tetrabromo-orto-xilileno (fórmula estructural 2). La preparación  
10 ción de los ésteres insaturados se hace posible por reacción de los isómeros meta u orto de dicloruro de tetrabromoxilileno con las sales de metales alcalinos de ácido acrílico o de ácido metacrílico en disolventes polares, miscibles con agua al menos en pequeño  
15 grado.

Son objeto del presente invento diésteres de tetrabromoxilileno de las fórmulas (1) y (2)

20



en donde los R significan hidrógeno o un grupo metilo.

15 Otro objeto del invento es un procedimiento para la preparación de compuestos de las fórmulas (1) y (2), que está caracterizado porque el ácido acrílico o el ácido metacrílico son transformados en sus sales de metales alcalinos en un disolvente polar, después de lo cual el dicloruro de meta-tetrabromoxilileno u orto-te-

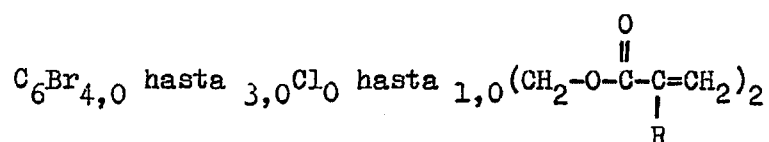
20 trabromoxilileno es hecho reaccionar con un exceso sobre la cantidad estequiométrica de 1 a 10% en moles de la sal de metal alcalino del ácido en presencia de un inhibidor de la polimerización a 50 hasta 150°C, para formar ésteres de las fórmulas (1) ó (2).

25 Las sustancias de partida pueden obtenerse por

bromación del núcleo y cloración de la cadena lateral de meta- o de orto-xililol o de mezclas de éstos.

5 En tal caso resultan sustancias habituales exclusivamente con bromo como sustituyente en el núcleo, pero en parte también se obtienen sustancias en las cuales una parte del bromo fijado en el núcleo aromático había sido reemplazado por cloro, siendo tomado en cuenta este hecho por utilización del sustituyente X. La cantidad del cloro no es en general  
10 más de 1 Cl por molécula, de modo que se obtienen como producto bisésteres de meta- u orto-xilileno de la fórmula empírica:

15



20

los cuales pueden ser utilizados de igual modo.

La reacción para formar las nuevas sustancias se efectúa por reacción con ácido acrílico o con ácido metacrílico.

25

En un disolvente orgánico polar son transformados los ácidos carboxílicos insaturados en las

sales de metales alcalinos por adición, por ejemplo, de carbonatos o bicarbonatos de metales alcalinos, o de hidróxidos de metales alcalinos, o de aminas terciarias tales como trietilamina o tributilamina. Entre los compuestos de metales alcalinos se prefieren grandemente los carbonatos así como los hidróxidos, pero pueden encontrar utilización también los bicarbonatos o eventualmente los alcoholatos de metales alcalinos, sobre todo los metilatos. Después de ello se añade dicloruro de tetrabromoxilileno con un exceso sobre la cantidad estequiométrica de 1 a 10% en moles de la sal de metal alcalino del ácido carboxílico insaturado y usualmente en presencia de un inhibidor de la polimerización, a 50 hasta 150°C, para formar el éster.

La formación de sales entre ácido (met)acrílico y carbonato de metal alcalino o hidróxido de metal alcalino se efectúa en general en el margen de temperaturas de 10 a 80°C, preferiblemente a la temperatura ambiente, añadiéndose el carbonato de metal alcalino con agitación, en porciones, al ácido dispuesto previamente en el disolvente, tras añadir el inhibidor de la polimerización, con el fin de evitar una formación excesiva de espuma (desprendimiento de CO<sub>2</sub>). En el caso de la utilización de hidróxido de metal alcali-

no, éste es añadido preferiblemente en forma de solución acuosa concentrada. Tras incorporar el dicloruro de tetrabromoxilileno se calienta a la temperatura de reacción en el margen de 50° hasta 150°C, preferiblemente de 80° hasta 130°C y se deja reaccionar hasta un grado de conversión prácticamente total. El tiempo de reacción se encuentra entre 0,5 y 5 horas. La reacción puede ser vigilada mediante determinación cuantitativa del cloruro de metal alcalino resultante, por ejemplo mediante determinación de cloruro según Mohr.

Como disolventes polares son apropiados, por ejemplo, alcoholes desde C<sub>1</sub> hasta C<sub>4</sub>, glicoles, éteralcoholes, tetrahidrofurano, dioxano, dimetoxietano, dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metil-pirrolidona y dimetilsulfóxido. Preferiblemente se emplea etilenglicolmonometiléter.

Como inhibidores son apropiados hidroquinona, para-benzoquinona, pirocatequina, 4-ter.butil-pirocatequina, hidroquinonmonometiléter, 2,4,6-tri-ter.-butilfenol. Preferiblemente se emplea hidroquinona. Como carbonato de metal alcalino se utiliza preferiblemente Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ó K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; como hidróxido de metal alcalino se utiliza preferiblemente NaOH ó KOH.

El exceso sobre la cantidad estequiométrica de 1 a 10% en moles de la sal de metal alcalino del ácido con respecto al dicloruro de tetrabromoxilileno debe garantizar un grado de transformación total de los productos de partida mencionados en último término. Las cantidades en exceso de acrilato o metacrilato de metal alcalino pueden ser separadas con facilidad junto con el cloruro de metal alcalino resultante durante el tratamiento de la carga.

El carbonato de metal alcalino o el hidróxido de metal alcalino y el ácido insaturado pueden ser empleados en cantidades mutuamente equivalentes, pero en atención a la evitación de la formación de subproductos indeseables tales como aductos del etilenglicolmonometiléter, que sirve como disolvente, con el doble enlace C=C del ácido acrílico o metacrílico, o polímeros, que se forman por polimerización vinílica ya durante la esterificación, ha mostrado ser ventajoso utilizar el ácido insaturado en un pequeño exceso sobre la cantidad estequiométrica con respecto a los carbonatos de metales alcalinos utilizados para la formación de sales, de manera que la mezcla de reacción manifiesta una reacción ácida durante la formación de sales y después de haberse efectuado ésta. De este modo se impide la reacción por adición de metilglicol

con el doble enlace del ácido, catalizada por un álcali, y pasa a actuar suficientemente el inhibidor fenólico.

Después de terminarse la reacción, los productos de reacción, con excepción del cloruro de metal alcalino así como pequeñas porciones, ya polimerizadas o reticuladas, de los ésteres de ácido acrílico o metacrílico, se encuentran en solución. Por filtración o centrifugación se puede separar de los productos no disueltos. Al enfriar el producto filtrado se separan por cristalización en general los ésteres de las fórmulas 1 y 2 con elevados rendimientos y suficiente pureza. Estos son separados, lavados con agua hasta quedar libres de cloruro y preferiblemente secados a la temperatura ambiente. Para el aislamiento de los ésteres también se puede verter en agua la solución de reacción, eventualmente tras separar las porciones no disueltas en caliente, y de este modo se pueden precipitar los productos de reacción. Tal modo de trabajo puede aconsejarse en el caso del dimetacrilato de tetrabromoxilileno que se separa por cristalización con algo mayor lentitud.

Los ésteres insaturados de las fórmulas 1 y 2 según el invento pueden ser empleados como agen

tes de reticulación reactivos de compuestos insaturados.

5 Las nuevas sustancias preparadas de este modo son sustancias cristalinas, que son caracterizadas por sus puntos de fusión.

10 Los ésteres de acuerdo con el invento son utilizables como agentes de reticulación reactivos de compuestos insaturados. Poseen valiosas propiedades como aditivos inhibidores de la combustión a polímeros, encontrando utilización como tales o preferiblemente en forma de polímeros o copolímeros según la  
solicitud de patente simultánea P..... (OZ: 75 094 (2509). Junto a un buen efecto protector de la combustión, los polímeros y copolímeros se destacan por una  
15 pronunciada consolidación en los polímeros lo cual se produce evidentemente por porciones moleculares polares así como también por entrelazamiento de los polímeros y copolímeros a través de las posiciones orto o meta de los sustituyentes orgánicos que unen las  
20 cadenas.

#### Ejemplo 1

En un matraz de tres bocas, provisto de agitador y refrigerante de reflujo, se disuelven 18,08  
25 g (0,21 moles) de ácido metacrílico y 0,8 g de hidro-

quinona como inhibidor de la polimerización en 200 ml de metilglicol, y a la solución se añaden, de una sola vez, con agitación, 8 g (0,2 moles) de hidróxido de sodio, disueltos en 8 g de agua. Tras añadirse  
5 49,1 g (0,1 moles) de dicloruro de tetrabromo-metaxilileno se calienta a 110°C y se deja reaccionar a 110°C durante una hora. La determinación de cloruro según Mohr indicó un grado de transformación de 93%. Después de 30 minutos más a 110°C se separa de pequeñas porciones no disueltas mediante filtración en estado caliente y se deja enfriar la solución de reacción.  
10

Se separó un precipitado cristalino blanco, que fue filtrado con succión, lavado 1 vez con metilglicol y a continuación varias veces con agua.  
15

Se secó en vacío a la temperatura ambiente sobre P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hasta obtener constancia de peso.

El rendimiento fue de 46 g de bismetacrilato de tetrabromo-metaxilileno, lo cual corresponde a  
20 79,9% de la teoría. Punto de fusión: 98-99°C. La determinación del contenido de dobles enlaces de acuerdo con Beesing indicó un grado de pureza del bismetacrilato de 97,2%.

25 Ejemplo 2

A una solución de 15,2 g de ácido acrílico y 1,4 g de hidroquinona en 100 ml de metilglicol se añaden en porciones con agitación, en el espacio de 30 minutos, a la temperatura ambiente, 11,3 g de carbonato de sodio anhidro.

A continuación se añaden 49,1 g de dicloruro de tetrabromo-meta-xilileno y se calienta a 110°C durante 2,5 horas.

La mezcla de reacción es filtrada en caliente y a continuación se deja enfriar en un baño de hielo.

El precipitado cristalino es filtrado con succión, lavado 1 vez con metilglicol frío y a continuación varias veces con agua. Se seca en vacío a la temperatura ambiente sobre  $P_2O_5$  hasta obtener constancia de peso.

Se obtienen 42,3 g de bisacrilato de tetrabromo-meta-xilileno, lo cual corresponde a 75,5% de la teoría. Punto de fusión = 105-108°C.

20

### Ejemplo 3

A una solución de 18,08 g (0,21 moles) de ácido metacrílico y 1,2 g de hidroquinona en 200 ml de metilglicol se añaden con agitación 8 g (0,2 moles) de hidróxido de sodio en forma sólida (pequeñas pasti-

25

llas). A la temperatura ambiente, el NaOH ha pasado a disolución en el espacio de 1,5 horas con formación de sal. Se añaden 49,1 g (0,1 moles) de dicloruro de tetrabromo-orto-xilileno y se calienta la mezcla de reacción a 110°C. Después de 1,5 horas a 110°C se hace cesar la reacción, se filtra en caliente y el producto filtrado se enfría en un baño de hielo. La papilla cristalina es filtrada con succión, lavada 1 vez con metilglicol y varias veces con agua (hasta que el producto filtrado esté libre de Cl<sup>-</sup>).

Después de secado hasta obtener constancia de peso se obtienen 38,6 g de bismetacrilato de tetrabromo-orto-xilileno, lo cual corresponde a 67% de la teoría. Punto de fusión: 64-66°C. Contenido de dobles enlaces según Beesing 98,1%.

#### Ejemplo 4

Según el modo de procedimiento del Ejemplo 3, a partir de los componentes de reacción, 15,2 g de ácido acrílico, 8 g de NaOH en calidad de agente formador de sales en forma de una solución acuosa al 50%, 1,2 g de hidroquinona como inhibidor de la polimerización, 49,2 g de dicloruro de tetrabromo-orto-xilileno, así como 200 ml de metilglicol en calidad de disolvente, se obtienen en un tiempo de reacción de 2

horas a 110°C 34,4 g de bisacrilato de tetrabromo-orto-xilileno, lo cual corresponde a un rendimiento de aproximadamente 61% de la teoría. Punto de fusión 100-103°C.

5                   A partir de las aguas madres se puede aislar mediante adición de agua (600 ml) un aceite de color amarillo claro, muy viscoso, que se solidifica durante el subsiguiente secado para formar una masa córnea. Rendimiento: 14,3 g, correspondiente a 25,5% de la teoría. Margen de fusión 92-99°C. Contenido de dobles enlaces según Beesing 91,7%.

10

15

- REIVINDICACIONES -

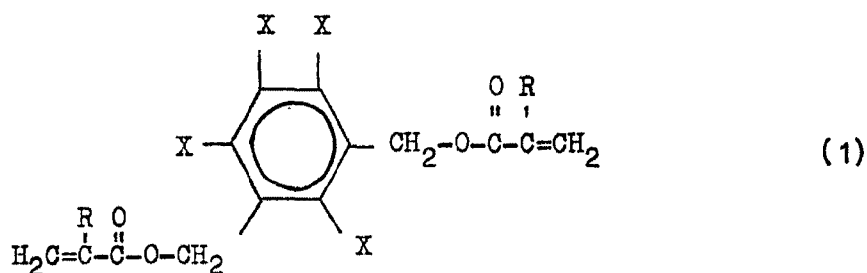
20

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

25

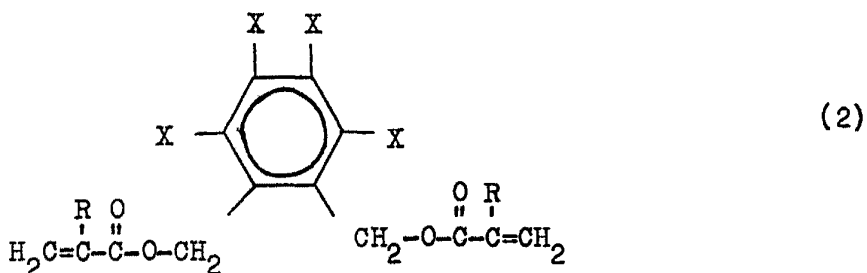
1ª.- Procedimiento para la preparación de diés-  
 teres de tetrabromoxilileno de las fórmulas (1) y (2)

5



10

15



20

25

en donde los R significan hidrógeno o un grupo metilo, ca-  
 racterizado porque el ácido acrílico o el ácido metacríli-  
 co son transformados en sus sales de metales alcalinos en  
 un disolvente polar, después de lo cual se hace reaccionar  
 dicloruro de meta- u orto-tetrabromoxilileno con un exceso  
 sobre la cantidad estequiométrica de 1 a 10% en moles de  
 la sal de metal alcalino del ácido, en presencia de un inhi

*Handwritten signature*

bidor de la polimerización a 50 hasta 150°C, para formar ésteres de las fórmulas (1) ó (2).

5 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque en calidad de disolventes polares se pueden utilizar alcoholes desde C<sub>1</sub> hasta C<sub>4</sub>, éteralcoholes, glicoles, tetrahidrofurano, dimetoxietano, dioxano, dimetil formamida, dimetilacetamida, metilpirrolidona y dimetilsul fóxido.

10 3ª.- Procedimiento para la preparación de diésteres de tetrabromoxilileno.

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

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

15

Madrid, 30.SET.1976

P.A.

Alberto de Elizaburu  
Por Poder



24.4.76  
IAG/

