

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

454790

10 ES	11 NUMERO	16 A1
21	FECHA DE PRESENTACION	
22	4-1-77	

P.- 64.663
PAT/BI
6102 VO

PATENTE DE INVENCION

A1 454.790

780101

C07C 39/24

50 PRIORIDADES:		
51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
P 26 01 681.9	17-1-76	Rep.Fed.Alemana
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C	
54 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE 4,4'-ISOPROPILIDON-BIS (2,6-DIBROMOFENOL) PURO"		
71 SOLICITANTE (S)		
DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHEIDEANSTALT VORMALS ROESSLER		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Weissfrauenstrasse 9. Frankafurt (Main), República Federal Alemana.		
72 INVENTOR (ES)		
Dr. Peter Kleinschmit, Dr. Eberhard Walter, Helmut Mechler, Günter Theis y Brigitte Meiners.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ		

1 La invención se refiere a un procedimiento para
la preparación de 4,4'-isopropiliden-bis(2,6-dibromofenol)
puro por reacción de 4,4'-isopropiliden-difenol con un agen-
te de bromación, en presencia de agua y de un líquido orgá-
5 nico inerte. El 4,4'-isopropiliden-bis(2,6-dibromofenol)
sirve como agente ignífugo. Para este fin es añadido, por
ejemplo, a materiales sintéticos. Para que los materiales
sintéticos no resulten coloreados de un modo indeseado, se
necesita la utilización de un 4,4'-isopropiliden-bis(2,6-di-
10 bromofenol) sin ningún efecto colorante, adecuadamente puro.

Es conocido producir 4,4'-isopropiliden-bis(2,6-
-dibromofenol) por bromación de 4,4'-isopropiliden-difenol.
Como agente de bromación se utiliza bromo. La reacción se
lleva a cabo en presencia de dos fases líquidas, a saber,
15 de agua y de un líquido orgánico poco miscible con agua. El
4,4'-isopropiliden-bis(2,6-dibromofenol) formado se obtiene
por filtración a partir de la mezcla de reacción. Las aguas
madres resultantes como producto filtrado son utilizadas
como medio de reacción para una siguiente carga de reacción
20 (memoria de patente alemana 1.768.444).

También es conocido realizar la bromación con adi-
ción de agentes oxidantes. Como agentes oxidantes se utili-
zan principalmente cloro, cloratos o bromatos de metales -
alcalinos (memoria de patente de los Estados Unidos - - -
25 3.546.302) o peróxido de hidrógeno (DT-OS 2.227.439).

En el caso de los procedimientos conocidos, es
desventajoso el hecho de que se forman en grado considera-
ble productos secundarios con efecto colorante. El 4,4'-
isopropiliden-bis-(2,6-dibromofenol) que se ha de separar
30 de la mezcla de reacción contiene tales impurezas en canti-

1 dades indeseadas. En especial cuando las aguas madres se
utilizan repetidamente como medio de reacción, el 4,4'-iso-
propiliden-bis(2,6-dibromofenol) resulta en estado intensa-
mente impurificado. Ciertamente es posible purificar la -
5 sustancia, pero con ello se reduce considerablemente el ren-
dimiento.

Se ha encontrado ahora un procedimiento para la
preparación de 4,4'-isopropiliden-bis(2,6-dibromofenol) pu-
ro, por reacción de 4,4'-isopropiliden-difenol con un agen-
10 te de bromación, en presencia de agua y de un líquido orgá-
nico inerte, que está caracterizado porque, en calidad de
agente de bromación, se utiliza bromuro de hidrógeno o bro-
muro de hidrógeno que contiene hasta aproximadamente 1 mol
de bromo libre por cada mol de bromuro de hidrógeno, en mez-
15 cla con peróxido de hidrógeno. Sorprendentemente, en este
procedimiento se forman sólo en extensión muy pequeña pro-
ductos secundarios con efecto colorante. El 4,4'-isopropi-
liden-bis(2,6-dibromofenol) se separa directamente desde la
mezcla de reacción con una pureza muy elevada. Incluso aun-
20 que se utilicen unas aguas madres que ya hayan servido va-
rias veces como medio de reacción, se obtiene un 4,4'-iso-
propiliden-bis(2,6-dibromofenol) sobresalientemente puro,
que es utilizable sin más como agente ignífugo para todos
los sectores habituales de utilización. El rendimiento de
25 sustancia pura que se produce con el procedimiento según la
invención, es por lo menos tan grande como el rendimiento
de sustancia impura logrado en el caso de los procedimientos
conocidos.

Para la realización del procedimiento según la in-
30 vención, en calidad de agente de bromación se utiliza bromu-

1 ro de hidrógeno en mezcla con peróxido de hidrógeno. En lu-
gar de bromuro de hidrógeno se puede utilizar una mezcla de
bromo libre con bromuro de hidrógeno, que contiene hasta -
aproximadamente 1 mol de bromo libre por cada mol de bromu-
5 ro de hidrógeno. La reacción del 4,4'-isopropiliden-difenol
se realiza en presencia de agua y de un líquido orgánico,
que es limitadamente miscible con agua, de modo que están
presentes dos fases líquidas.

10 Como líquido orgánico entran en consideración sus-
tancias orgánicas que son líquidas en las condiciones de -
reacción y que se comportan de un modo inerte. Son especial-
mente adecuados hidrocarburos halogenados, alifáticos o aro-
máticos. Preferentemente se utilizan tetracloroetileno o
clorobenceno.

15 El agua y el líquido orgánico pueden ser dispues-
tos previamente como tales, o ser incorporados total o par-
cialmente por soluciones de las sustancias de partida en -
agua o en el líquido orgánico. Las proporciones cuantitati-
vas en las que se utilizan el agua y el líquido orgánico se
20 ajustan esencialmente al tipo del líquido orgánico. En ge-
neral es ventajoso elegir las cantidades de forma que por
una parte en volumen de fase acuosa haya aproximadamente 1
a 20, en especial 1 a 10, partes en volumen de fase orgáni-
ca formada a partir del líquido orgánico.

25 Por cada mol de 4,4'-isopropiliden-difenol son ne-
cesarios según la estequiometría 4 átomos gramo de bromo.
Es conveniente no utilizar esencialmente menos agente de bro-
mación que el que corresponde a esta proporción estequiomé-
trica. Por lo general es ventajoso tomar en exceso el agen-
30 te de bromación. De preferencia se utilizan, por cada mol

1 de 4,4'-isopropiliden-difenol, aproximadamente 4,0 a 4,2 -
átomos gramo, en especial 4,0 a 4,1 átomos gramo, de bromo.
Según la invención se utiliza bromuro de hidrógeno o bromu-
ro de hidrógeno que contiene bromo libre. Puesto que para
5 la bromación se debe utilizar tanto el bromuro de hidróge-
no empleado, como también el bromuro de hidrógeno formado
en la bromación, según la estequiometría por cada mol de -
bromuro de hidrógeno empleado es necesario un mol de peró-
xido de hidrógeno, y por cada mol de bromo libre empleado
10 es asimismo necesario 1 mol de peróxido de hidrógeno. Por
consiguiente, por cada mol de bromuro de hidrógeno empleado
o de bromo libre empleado se utilizan convenientemente al
menos aproximadamente 1,0 moles, de preferencia aproxima-
damente 1,0 a 1,2 moles, en especial 1,0 a 1,1 moles, de pe-
15 róxido de hidrógeno.

El bromuro de hidrógeno o la mezcla de bromuro de
hidrógeno y bromo se emplean convenientemente como solucio-
nes acuosas. Aunque pueden ser utilizadas soluciones diluí-
das en cualquier grado, es ventajoso tomar soluciones con
20 contenidos de aproximadamente 30 a 65 por ciento en peso de
bromuro de hidrógeno. También es posible, por ejemplo, dis-
poner previamente el agua e incorporar en forma de gas bro-
muro de hidrógeno, y eventualmente el bromo. Asimismo, el
peróxido de hidrógeno se añade convenientemente como solu-
25 ción acuosa. La solución puede tener cualquier concentra-
ción. Sin embargo, han de preferirse soluciones con un con-
tenido de aproximadamente 30 a 70 por ciento en peso. Pue-
de ser ventajoso utilizar el peróxido de hidrógeno como so-
lución en ácido mineral diluído, por ejemplo en un ácido -
30 sulfúrico o fosfórico al 1 hasta 5 por ciento en peso.

1 Es ventajoso añadir el peróxido de hidrógeno y el
bromuro de hidrógeno, o la mezcla de bromuro de hidrógeno
y bromo, de modo que en la mezcla de reacción esté presente
siempre más peróxido de hidrógeno que el que corresponde a
5 la cantidad de bromo presente, según la estequiometría. De
preferencia el exceso de peróxido de hidrógeno frente al -
bromuro de hidrógeno o al bromo, debe ser de 2 a 10 por -
ciento en moles.

La reacción se realiza por lo general a tempera-
10 turas entre 0 y 100°C aproximadamente. De preferencia el
intervalo de temperaturas está aproximadamente entre 10 y
90°C. Aunque la presión puede ser elegida ampliamente a -
voluntad, es ventajoso no desviarse esencialmente de la pre-
sión normal, para que puedan ser utilizados aparatos senci-
15 llos. A causa de la volatilidad del bromuro de hidrógeno y
del bromo puede ser conveniente trabajar a una presión ele-
vada correspondiente a la temperatura.

Para la obtención del 4,4'-isopropiliden-bis(2,6-
dibromofenol) a partir de la mezcla de reacción es conve-
20 niente, por lo general, separar las fases, lavar la fase or-
gánica primero con agua caliente, hasta que manifieste reac-
ción neutra, después enfriarla, separar por filtración el
4,4'-isopropiliden-bis(2,6-dibromofenol) separado de este
modo, y secar.

25 El producto filtrado remanente puede ser utiliza-
do directamente como medio de reacción para una carga de -
reacción subsiguiente.

Un modo de trabajo especialmente preferido es: se
dispone previamente un líquido orgánico, de preferencia te-
30 tracloroetileno o clorobenceno, saturado con 4,4'-isopropi

1 liden-bis(2,6-dibromofenol). A esta fase orgánica se añaden, eventualmente de modo gradual en porciones, 4,4'-isopropiliden-difenol como sustancia sólida, y peróxido de hidrógeno como solución acuosa en ácido sulfúrico o fosfórico.

5 A esta mezcla se añade con agitación vigorosa, eventualmente de modo gradual en porciones, el bromuro de hidrógeno o la mezcla de bromo y bromuro de hidrógeno, como solución acuosa. Esta adición se realiza en una medida tal que siempre esté presente peróxido de hidrógeno en exceso frente al

10 bromuro de hidrógeno o al bromo. Además, las concentraciones se ajustan de modo tal a la temperatura de reacción, que no esté presente 4,4'-isopropiliden-difenol disuelto, excepto hacia el final de la reacción. La fase orgánica que queda después de la separación del 4,4'-isopropiliden-

15 -bis(2,6-dibromofenol), que está saturada con 4,4'-isopropiliden-bis(2,6-dibromofenol), es devuelta al circuito y utilizada como medio de reacción para una carga de reacción subsiguiente.

20 En los siguientes ejemplos, los tantos por ciento significan siempre tantos por ciento en peso.

Ejemplo 1

Se dispusieron previamente 3 litros de clorobenceno, que estaba saturado con 4,4'-isopropiliden-bis(2,6-dibromofenol). En esta solución se incorporaron 0,5 kg de

25 4,4'-isopropiliden-difenol como sustancia sólida, así como 0,63 kg de solución acuosa al 50 por ciento de peróxido de hidrógeno y 0,04 kg de ácido sulfúrico acuoso al 50 por ciento. Las sustancias se mezclaron íntimamente entre sí. Después se añadieron, en el curso de dos horas, 1,83 kg de

30 un ácido bromhídrico acuoso al 40 por ciento. Mientras tan-

1 to y a continuación, la mezcla se mantuvo durante otra me-
dia hora a temperaturas de como máximo 30°C. Finalmente se
elevó la temperatura a 80°C, en el curso de una media hora.

5 Mientras que la temperatura se había mantenido a
80°C, la fase orgánica fue separada de la fase acuosa, y a
continuación lavada con agua a igual temperatura, hasta que
tuviera un valor de pH neutro. Luego fue enfriada lentamen-
te a 20°C con agitación. El 4,4'-isopropiliden-bis(2,6-di-
bromofenol) separado fue aislado de las aguas madres por -
10 centrifugación, y después secado. Se obtuvieron 1,16 kg de
4,4'-isopropiliden-bis(2,6-dibromofenol), correspondientes
a 98 % de rendimiento, referido al 4,4'-isopropiliden-dife-
nol utilizado. El 4,4'-isopropiliden-bis(2,6-dibromofenol)
tenía un punto de fusión de 180 a 181°C, y un contenido de
15 bromo de 58,6 %, frente al 58,8 % teórico.

Las aguas madres que quedaron después de la cen-
trifugación, que estaban saturadas con 4,4'-isopropiliden-
bis(2,6-dibromofenol), fueron llevadas a un volumen de 3 li-
tros por adición de 300 ml de clorobenceno, y utilizadas co-
20 mo medio de reacción para una carga de reacción subsiguien-
te. Después de volver a utilizar durante diez veces las -
aguas madres, el 4,4'-isopropiliden-bis(2,6-dibromofenol)
entonces obtenido fue ensayado en cuanto a su coloración.
En una solución al 50 por ciento del producto en acetona se
25 determinó el índice de color Hazen según la norma DIN 53.409.
Este correspondía al de una solución patrón de 35 mg de Pt.

Ejemplo 2

Se procedió como en el ejemplo 1, pero se utiliza-
ron 0,42 kg de solución acuosa al 50 por ciento de peróxido
30 de hidrógeno, y se añadieron 1,83 kg de un ácido bromhídrico

1 acuoso, que junto a 0,24 kg de bromuro de hidrógeno conté-
nía 0,49 kg de bromo libre. El rendimiento de 4,4'-isopro-
pílidén-bis(2,6-dibromofenol) fue de 1,16 kg, correspondien-
tes a 98 %, referido al 4,4'-isopropilidén-difenol utiliza-
5 do. El 4,4'-isopropilidén-bis(2,6-dibromofenol) tenía un
punto de fusión de 181 a 182°C, y un contenido de bromo de
58,7 %, frente al 58,8 % teórico. Después de volver a uti-
lizar durante diez veces las aguas madres, el producto en-
tonces obtenido tenía un índice de color Hazen que corres-
10 pondría al de una solución patrón de 35 mg de Pt.

Ejemplo 3

Se procedió como en el ejemplo 1, pero se dispu-
sieron previamente 4 litros de tetracloroetileno que a 20°C
estaba saturado con 4,4'-isopropilidén-bis(2,6-dibromofenol).
15 La temperatura se mantuvo al principio a 30°C, y finalmente
se subió a 90°C. La separación de fases y el lavado con -
agua se realizaron a 90°C. Se obtuvieron 1,17 kg de 4,4'-
isopropilidén-bis(2,6-dibromofenol), correspondientes a 98
% de rendimiento, referido al 4,4'-isopropilidén-difenol -
20 utilizado. El 4,4'-isopropilidén-bis(2,6-dibromofenol) té-
nía un punto de fusión de 180 a 181°C, y un contenido de -
bromo de 58,7 %, frente al 58,8 % teórico. Después de vol-
ver a utilizar durante diez veces las aguas madres, el pro-
ducto entonces obtenido tenía un índice de color Hazen que
25 correspondía al de una solución patrón de 30 mg de Pt.

Ejemplo de comparación

Se procedió como en el ejemplo 1, pero se utiliza-
ron 0,32 kg de solución acuosa al 50 por ciento de peróxido
de hidrógeno. En lugar de bromuro de hidrógeno se empleó
30 bromo elemental, a saber 0,72 kg. Después de volver a uti-

1 lizar dos veces las aguas madres, el producto entonces obte-
nido tenía un índice de color Hazen que correspondía al de
una solución patrón de 30 mg de Pt. Después de volver a -
utilizar tres veces las aguas madres, el producto estaba -
5 claramente coloreado de amarillo, por lo que no era adecua-
do, por ejemplo, para el empleo como agente ignífugo.

10

REIVINDICACIONES

15

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

20 1ª.- Procedimiento para la preparación de 4,4'-
isopropiliden-bis(2,6-dibromofenol) puro por reacción de
4,4'-isopropiliden-difenol con un agente de bromación, en
presencia de agua y de un líquido orgánico inerte, caracte-
rizado porque como agente de bromación se utiliza bromuro
de hidrógeno o bromuro de hidrógeno que contiene hasta apro-
25 ximadamente 1 mol de bromo libre por cada mol de bromuro de
hidrógeno, en mezcla con peróxido de hidrógeno.

30 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,
caracterizado porque por cada mol de 4,4'-isopropiliden-di-
fenol se utilizan aproximadamente 4,0 a 4,2 átomos gramo de
bromo.

