



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 276 765**

51 Int. Cl.:  
**C07D 233/82** (2006.01)  
**C07D 251/36** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01906581 .2**  
86 Fecha de presentación : **17.01.2001**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1250327**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **23.10.2002**

54 Título: **Procedimiento para producir compuestos orgánicos halógenos en N.**

30 Prioridad: **18.01.2000 US 484844**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.07.2007**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.07.2007**

73 Titular/es: **ALBEMARLE CORPORATION**  
**451 Florida Street**  
**Baton Rouge, Louisiana 70801-1765, US**

72 Inventor/es: **Elnagar, Hassan, Y.;**  
**Peters, Bruce, C.;**  
**Spielman, Edgar, E., Jr. y**  
**Thomas, Dustin, H.**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

**Aviso:** En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para producir compuestos orgánicos halogenados en N.

5 **Campo técnico**

Esta invención se refiere a nuevos procedimientos altamente eficaces para la preparación de amidas o imidas halogenadas en N tales como hidantoínas, succinamidas, succinimidas, ftalamidas, ftalimidas, ácidos cianúrico y glicolurilos halogenados en N. Aspectos preferidos de esta invención se refieren a nuevos procedimientos altamente eficaces para la preparación de 1,3-dihalo-5,5-dimetilhidantoínas. Según se usan aquí, términos tales como halógeno, halogenado y halo se refieren a bromo y/o cloro.

**Antecedentes**

15 Diversas amidas e imidas halogenadas en N son de utilidad conocida como productos intermedios químicos, como agentes halogenantes en síntesis orgánicas y como agentes biocidas. Véanse, por ejemplo, las Patentes de EE.UU. N° 2.868.787, 2.920.997 y 2.971.959.

20 Las 1,3-dihalo-5,5-dialquilhidantoínas, especialmente 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína, 1,3-dicloro-5,5-dimetilhidantoína, 1-bromo-3-cloro-5,5-dimetilhidantoína y 1-cloro-3-bromo-5,5-dimetilhidantoína, o mezclas de dos o más de ellas, son agentes biocidas para usar en el tratamiento de agua. Estos compuestos son, en general, poco solubles en agua. Cada uno de estos compuestos, excepto la 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína, se ha suministrado en formas sólidas compactadas tales como gránulos, tabletas o briquetas, y se ha aportado al agua que se trata por medio de un flujo de agua a través de un alimentador de erosión. Por lo que se sabe, el polvo de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína no se ha convertido en una forma compactada para tal uso.

A lo largo de los años se ha empleado un esfuerzo considerable en la búsqueda de métodos mejorados para producir amidas o imidas halogenadas en N. En la Patente de EE.UU. N° 2.971.960 se forman compuestos bromados en N, tales como 5,5-di-alkil(inferior)-hidantoínas bromadas en N, tratando la alquilhidantoína con bromo en una solución acuosa ácida que contiene hipoclorito, preferiblemente a un pH entre 1 y 4. Sin embargo, el método de elección ha sido la halogenación de la alquilhidantoína en un medio acuoso básico. Casi invariablemente, el halógeno se ha introducido en, o formado *in situ* en, el medio acuoso que contiene la alquilhidantoína. Véanse en relación con esto las Patentes de EE.UU. N° 2.398.598, 2.779.764, 2.868.787, 2.920.997, 2.971.959, 3.121.715, 3.147.259, 4.532.330, 4.560.766, 4.654.424, 4.677.130, 4.745.189, WO 97/43264, publicada el 20 de noviembre de 1997; Orazi y Meseri, *Anales Assoc. Quim. Argentina*, **1949**, 37, 192-196; Orazi y Meseri, *Anales Assoc. Quim. Argentina*, **1950**, 38, 5-11; Corral y Orazi, *J. Org. Chem.*, **1963**, 23, 1100-1104; Jolles, *Bromine and its Compounds*, Ernest Benn, Londres, **1966**, p. 365 y Markish y Arrad, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1995**, 34, 2125-2127.

40 Las desventajas de procedimientos anteriores para la halogenación en N de amidas e imidas incluyen el requisito de un control cuidadoso de la temperatura (particularmente para evitar exotermias repentinas), largos tiempos de reacción, espumación debida al desprendimiento de gases procedente de la descomposición de reaccionantes y/o productos de reacción, y productos de calidad variable.

45 En el caso de las 1,3-dihalo-5,5-dimetilhidantoínas, el suministro de un procedimiento capaz de producir el producto como partículas relativamente grandes es un objetivo deseable. U.S. 4.745.189 se refiere a la formación de productos de N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoína que comprenden partículas relativamente grandes. Sin embargo, desgraciadamente, el procedimiento requiere la halogenación de dimetilhidantoína en un medio acuoso bajo condiciones alcalinas en presencia de un compuesto orgánico alicíclico halogenado tal como diclorometano.

50 Sería una ventaja considerable que pudiera encontrarse un nuevo modo para producir amidas o imidas halogenadas en N mientras que se evitara o al menos se minimizara la extensión de las desventajas mencionadas anteriormente. También sería una gran ventaja que pudiera encontrarse un modo para producir 1,3-dihalo-5,5-dimetilhidantoínas que tuvieran un tamaño de partícula medio mayor que las producidas mediante métodos conocidos hasta ahora. También sería una ventaja considerable que pudiera efectuarse la producción de un producto de tamaño de partícula medio mayor sin la necesidad de usar un disolvente orgánico halogenado en la mezcla de reacción.

Se considera que esta invención cumple estos objetivos de una manera más eficaz y eficiente.

**Sumario de la invención**

60 De acuerdo con esta invención se proporcionan procedimientos que se caracterizan por alta eficacia, coherencia de producto uniforme, buen color del producto y utilización eficaz de reaccionantes. Además, esta invención hace posible efectuar reacciones de halogenación en N exotérmicas sin el uso de refrigeración costosa. Por otra parte, los procedimientos de esta invención pueden realizarse en un modo discontinuo, en un modo semicontinuo o en un modo continuo, y en cualquiera de tales modos es posible, cuando se producen productos carentes de grupos cromóforos, obtener altos rendimientos de producto muy claro hasta productos blancos casi puros. Y no se requiere disolvente o codisolvente haloorgánico de ningún tipo en los procedimientos de esta invención.

Por otra parte, esta invención hace posible la producción de 1,3-dihalo-5,5-dimetilhidantoínas con tamaños de partícula medios grandes sin el uso de ningún disolvente o codisolvente halogenado en el procedimiento. Por ejemplo, 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína con un tamaño de partícula medio de al menos 175 micras puede ahora formarse fácilmente de acuerdo con esta invención. De hecho, se ha producido 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína con un tamaño de partícula medio de más de 300 micras usando un procedimiento de esta invención. Como se observará posteriormente aquí, medidas llevadas a cabo sobre muestras de varias 1,3'-dibromo-5,5-dimetilhidantoínas disponibles comercialmente obtenidas de diferentes fuentes comerciales mostraban que el mayor tamaño de partícula medio de estos productos comerciales era solo aproximadamente 162 micras.

Una de las modalidades de esta invención es un procedimiento para la halogenación en N de un compuesto que tiene en la molécula al menos un átomo de nitrógeno amídico o imídico halogenable. El procedimiento comprende, simultáneamente o de forma substancialmente simultánea, alimentar (a) un compuesto que tiene en la molécula al menos un átomo de nitrógeno amídico o imídico halogenable en N, (b) una base inorgánica, (c) un agente de bromación y/o un agente de cloración, y (d) agua, donde (a), (b), (c) y (d) se alimentan individualmente y/o en cualquier combinación o combinaciones, con lo que las alimentaciones entran en contacto en la zona de reacción. Además, (a), (b), (c) y (d) se alimentan en proporciones tales que al menos uno de tales átomos de nitrógeno amídicos o imídicos sea substituido por un átomo de bromo o cloro, formando de ese modo un producto que precipita en una mezcla de reacción acuosa, y de modo que el pH de la mezcla de reacción acuosa se mantenga continuamente o de forma substancialmente continua en el intervalo de 5,5 a 8,5 durante todo o substancialmente todo el tiempo en el que se está produciendo tal alimentación.

Otra modalidad que implica la halogenación en N de un compuesto que tiene en la molécula al menos un grupo funcional amido o imido halogenable es otro procedimiento de alimentación simultáneo. En este caso, existen dos alimentaciones separadas pero simultáneas o substancialmente simultáneas al reactor. Una de tales alimentaciones es un agente de bromación o un agente de cloración. Una o más de otras alimentaciones separadas aportan al reactor un compuesto que tiene en la molécula al menos un átomo de nitrógeno amídico o imídico halogenable en N, una base inorgánica y agua. Un procedimiento preferido de esta modalidad comprende alimentar simultáneamente a una zona de reacción:

A) alimentaciones separadas de (i) una solución o suspensión acuosa formada a partir de una base inorgánica y un compuesto que tiene en la molécula al menos un átomo de nitrógeno amídico o imídico halogenable, y (ii) un agente de bromación y/o un agente de cloración; o

B) al menos tres alimentaciones separadas, una de las cuales es un agente de bromación y/o un agente de cloración, y al menos dos de otras alimentaciones, al menos una de las cuales se selecciona de (a) y (b); y al menos una de las cuales se selecciona de (c) y (d), en donde

(a) es una solución o suspensión acuosa formada a partir de una base inorgánica,

(b) es una solución o suspensión acuosa formada a partir de una base inorgánica y un compuesto que tiene en la molécula al menos un átomo de nitrógeno amídico o imídico halogenable,

(c) es un compuesto que tiene en la molécula al menos un átomo de nitrógeno amídico o imídico halogenable, y

(d) es una solución o suspensión acuosa formada a partir de un compuesto que tiene en la molécula al menos un átomo de nitrógeno amídico o imídico halogenable;

en proporciones tales que al menos uno de tales átomos de nitrógeno amídicos o imídicos se substituye por un átomo de bromo o cloro, formando de ese modo continuamente o de modo substancialmente continuo producto que precipita en una mezcla de reacción acuosa continuamente o de forma substancialmente continua, durante todo o substancialmente todo el tiempo en el que se está produciendo la alimentación simultánea, y de modo que el pH de la mezcla se mantiene continuamente o de forma substancialmente continua en el intervalo de 5,5 a 8,5 durante todo o substancialmente todo el tiempo en el que se está produciendo la alimentación simultánea.

Otro procedimiento preferido para la halogenación en N de un compuesto que tiene al menos un grupo funcional amido o imido halogenable en la molécula es uno en el que hay en esencia dos alimentaciones separadas para efectuar la reacción deseada. Tal procedimiento comprende alimentar simultáneamente alimentaciones separadas a una zona de reacción de modo que las alimentaciones formen, o continúen formando, una mezcla de reacción. Estas alimentaciones separadas están compuestas por (i) una solución o suspensión acuosa formada por una base inorgánica y un compuesto que tiene en la molécula al menos un átomo de nitrógeno amídico o imídico halogenable, y (ii) un agente de bromación y/o un agente de cloración en proporciones tales que al menos uno de tales átomos de nitrógeno amídicos o imídicos sea substituido por un átomo de bromo o cloro y el producto resultante precipite continuamente o de forma substancialmente continua en una mezcla de reacción acuosa durante todo o substancialmente todo el tiempo en el que se está produciendo la alimentación simultánea, y de modo que el pH de la mezcla se mantenga continuamente o de forma substancialmente continua en el intervalo de 6,5 a 8,5.

Un grupo particularmente preferido de reaccionantes usados en la práctica de esta invención está comprendido por las 5-hidrocarbilo- y especialmente las 5,5-dihidrocarbilo-hidantoínas. De estos reaccionantes, las 5,5-dialquilhidantoínas son aún más preferidas. De acuerdo con esto, otra modalidad preferida más de esta invención es un procedimiento para la producción de una 1,3-dihalo-5,5-dimetilhidantoína, procedimiento que comprende alimentar simultáneamente en contacto entre sí corrientes de alimentación de (i) agua, base inorgánica y 5,5-dimetilhidantoína, alimentándose estas separadamente y/o en cualquier combinación o combinaciones, y (ii) una alimentación separada de un agente de bromación y/o un agente de cloración, en proporciones tales que se forme 1,3-dihalo-5,5-dimetilhidantoína en una mezcla de reacción acuosa en la que el pH de tal mezcla se mantiene continuamente o de forma substancialmente continua en el intervalo de 6,5 a 8,5, y donde la 1,3-dihalo-5,5-dimetilhidantoína precipita durante todo o substancialmente todo el tiempo en el que se está produciendo la alimentación simultánea.

Otro procedimiento preferido de esta invención es un procedimiento en el que la halogenación en N se efectúa sobre una base semicontinua o más preferiblemente sobre una continua. Tal procedimiento comprende:

- I) alimentar simultáneamente y continuamente a un reactor que contiene una mezcla de reacción acuosa:
    - A) alimentaciones separadas de (i) una solución o suspensión acuosa formada a partir de una base inorgánica y un compuesto que tiene en la molécula al menos un átomo de nitrógeno amídico o imídico halogenable, y (ii) un agente de bromación y/o un agente de cloración; o
    - B) al menos tres alimentaciones separadas, una de las cuales es un agente de bromación y/o un agente de cloración, y al menos dos de otras alimentaciones, al menos una de las cuales se selecciona de (a) y (b); y al menos una de las cuales se selecciona de (c) y (d), en donde
      - (a) es una solución o suspensión acuosa formada a partir de una base inorgánica,
      - (b) es una solución o suspensión acuosa formada a partir de una base inorgánica y un compuesto que tiene en la molécula al menos un átomo de nitrógeno amídico o imídico halogenable,
      - (c) es un compuesto que tiene en la molécula al menos un átomo de nitrógeno amídico o imídico halogenable, y
      - (d) es una solución o suspensión acuosa formada a partir de un compuesto que tiene en la molécula al menos un átomo de nitrógeno amídico o imídico halogenable;
- en proporciones tales que al menos uno de tales átomos de nitrógeno amídicos o imídicos se sustituya por un átomo de bromo o cloro y un precipitado del producto resultante precipite en una mezcla de reacción acuosa durante todo o substancialmente todo el tiempo en el que se está produciendo la alimentación simultánea, y de modo que el pH de la mezcla de reacción se mantenga continuamente o de forma substancialmente continua en el intervalo de 5,5 a 8,5; y

II) retirar periódicamente o continuamente precipitado y una porción de la mezcla de reacción de reactor.

Cuando se usa un agente de bromación en cualquiera de los procedimientos anteriores, es posible de acuerdo con esta invención recuperar los índices de bromo producidos como bromuro en el procedimiento. Tal operación puede mejorar la economía del procedimiento global. Una de tales modalidades de la invención comprende:

- a) alimentar simultáneamente a un reactor (i) agua, base inorgánica y un compuesto que tiene en la molécula al menos un átomo de nitrógeno amídico o imídico halogenable, alimentándose estos componentes separadamente y/o en cualquier combinación o combinaciones, y (ii) una alimentación separada de un agente de bromación, en proporciones tales que (iii) al menos uno de tales átomos de nitrógeno amídicos o imídicos se sustituya por un átomo de bromo, (iv) el producto precipite continuamente o de forma substancialmente continua en una mezcla de reacción acuosa en la que el pH se mantiene continuamente o de forma substancialmente continua en el intervalo de 5,5 a 8,5, y (v) se forme una solución acuosa de sal de bromuro inorgánico como coproducto;
- b) separar el precipitado de la solución acuosa; y
- c) oxidar la sal de bromuro inorgánico obtenida como coproducto en la solución para formar bromo elemental.

Preferiblemente, el pH en cada una de las modalidades anteriores se mantiene en el intervalo de 6,5 a 8,5. Se prefiere particularmente efectuar los procedimientos anteriores mientras se mantiene el pH dentro del intervalo de 6,8 a 7,2, especialmente cuando el reaccionante halogenable en N es una hidantoína.

Según se apunta anteriormente, cada procedimiento de esta invención puede efectuarse de un modo discontinuo, de un modo semicontinuo o de un modo continuo.

Otras modalidades y características de la invención se harán aún más evidentes a partir de la descripción resultante y las reivindicaciones adjuntas.

### Descripción detallada adicional

Esta invención es aplicable a la halogenación en N de una amplia variedad de compuestos que tienen al menos un átomo de nitrógeno amídico o imídico halogenable en la molécula. Así, el compuesto puede contener solo una funcionalidad halogenable o puede contener una pluralidad de tales grupos funcionales halogenables. Por otra parte, el compuesto puede contener tanto una funcionalidad amido halogenable como una funcionalidad imido halogenable en la molécula. Entre los compuestos halogenables en N típicos que pueden utilizarse en el procedimiento de esta invención están tipos de compuestos tales como hidantoínas, succinamidas, succinimidas, ftalamidas, ftalimidas, ácido cianúrico, glicolurilos, oxazolidinonas, sulfonamidas, barbituratos, imidazolinonas, ureas y oxazoles. Para facilidad de referencia tales compuestos se denominan a veces posteriormente aquí compuestos halogenables en N.

A lo largo de esta descripción el término “halogenable en N” con referencia a reacciones que implican grupos amido (donde el átomo de nitrógeno puede tener dos átomos de hidrógeno como substituyentes en el mismo) se refiere a la retirada del átomo de nitrógeno de un átomo de hidrógeno cualquiera o ambos átomos de hidrógeno que se someten a desprotonación y halogenación, a no ser que el contexto indique expresamente que solo uno de tales átomos de hidrógeno ha de retirarse o que ambos de tales átomos de hidrógeno han de retirarse.

En la mayoría de los casos los procedimientos de esta invención se aplicarán a la halogenación en N de amidas halogenables en N, especialmente amidas cíclicas, o la halogenación en N de imidas halogenables en N, especialmente imidas cíclicas. Sin embargo, de los compuestos halogenables en N, se prefieren las hidantoínas. Se prefieren más 5-hidrocarbíl- y 5,5-dihidrocarbíl-hidantoínas. Hidantoínas particularmente preferidas son las 5-alquíl- y 5,5-dialquíl-hidantoínas, especialmente aquellas en las que cada grupo alquilo contiene hasta aproximadamente 6 átomos de carbono. Se prefieren aún más 5,5-dialquílhidantoínas en las que cada grupo alquilo contiene, independientemente, hasta 3 átomos de carbono. La más especialmente preferida es la 5,5-dimetilhidantoína.

Una amplia variedad de bases inorgánicas son adecuadas para el uso en el procedimiento de esta invención. Típicamente, estas son sales u óxidos básicos solubles en agua de un metal alcalino o un metal alcalinotérreo. Bases preferidas incluyen óxido sódico, hidróxido sódico, carbonato sódico, bicarbonato sódico, óxido potásico, hidróxido potásico, carbonato potásico, bicarbonato potásico, óxido cálcico, hidróxido cálcico o una mezcla de dos o más de ellos.

Las reacciones de acuerdo con esta invención pueden llevarse a cabo con diversas proporciones de agua, base inorgánica y compuesto halogenable en N. Cuando la base inorgánica tiene un catión monovalente, las alimentaciones deben controlarse y mantenerse de modo que, por litro de agua que se alimenta, haya de 0,5 a 2,5 moles de átomos de nitrógeno amídicos y/o imídicos halogenables que han de desprotonarse y de 0,5 a 2,5 moles de la base. Por otra parte, cuando la base inorgánica tiene un catión divalente, las alimentaciones deben controlarse y mantenerse de modo que, por litro de agua que se alimenta, haya de 0,5 a 2,5 moles de átomos de nitrógeno amídicos y/o imídicos halogenables que han de desprotonarse y de 0,25 a 1,25 moles de la base.

En modalidades preferidas las proporciones entre el agua, la base inorgánica y el compuesto halogenable en N que se alimentan son como sigue:

A) cuando la base inorgánica tiene un catión monovalente, hay, por litro de agua, de 1,0 a 1,5 moles de átomos de nitrógeno amídicos y/o imídicos halogenables y de 1,0 a 1,5 moles de la base; y

B) cuando la base tiene un catión divalente, hay, por litro de agua, de 1,0 a 1,5 moles de átomos de nitrógeno amídicos y/o imídicos halogenables y de 0,5 a 0,75 moles de la base.

Cuando se efectúan las modalidades preferidas de esta invención que implican el uso de una 5,5-dialquílhidantoína, particularmente 5,5-dimetilhidantoína, las proporciones de agua, base inorgánica y 5,5-dimetilhidantoína que se alimentan deben ser tales que cuando se use una base inorgánica que tiene un catión monovalente, pueda haber de 0,5 a 2,5 moles de 5,5-dimetilhidantoína y de 1,0 a 5,0 moles de la base, por litro de agua que se alimenta, y preferiblemente de 1,0 a 1,5 moles de 5,5-dimetilhidantoína y de 2,0 a 3,0 moles de la base, por litro de agua que se alimenta. Cuando se usa una base inorgánica que tiene un catión divalente, puede haber de 0,5 a 2,5 moles de 5,5-dimetilhidantoína y de 0,5 a 2,5 moles de la base, por litro de agua que se alimenta, y preferiblemente de 1,0 a 1,5 moles de 5,5-dimetilhidantoína y de 1,0 a 1,5 moles de la base, por litro de agua que se alimenta.

Para alcanzar los mejores resultados, la cantidad de base usada es la cantidad estequiométrica, o es substancialmente la cantidad estequiométrica, requerida teóricamente para desprotonar el átomo de nitrógeno de al menos un grupo imido de los compuestos halogenables en N, o para desprotonar totalmente o parcialmente el átomo de nitrógeno de al menos un grupo amido de tales compuestos. Así, si el compuesto halogenable en N tiene solo un grupo imido halogenable en la molécula (y no tiene grupo amido halogenable), la cantidad de la base usada será suficiente para desprotonar completamente el átomo de hidrógeno de ese grupo imido. De forma similar, en el caso de un compuesto halogenable en N que tiene dos o más grupos imido halogenables en la molécula, la cantidad de base usada será suficiente para desprotonar tantos átomos de nitrógeno de tales grupos imido como se desee. En el caso de un compuesto

halogenable en N que tiene un solo grupo amido halogenable en la molécula (es decir, un compuesto de la fórmula  $-\text{CONH}_2$ ), la cantidad de la base usada puede ser la cantidad suficiente para desprotonar parcialmente tal átomo de nitrógeno (con lo que se alcanza monohalogenación sobre el átomo de nitrógeno) o para desprotonar completamente tal átomo de nitrógeno (con lo que se alcanza dihalogenación sobre el átomo de nitrógeno). Con compuestos halogenables en N que tienen dos o más grupos amido halogenables en la molécula, la cantidad de la base usada puede ser tal que se desprotonen hasta la extensión deseada uno o más de tales átomos de nitrógeno amídicos. Cuando el compuesto halogenable en N contiene al menos un grupo amido halogenable y al menos un grupo imido halogenable (por ejemplo, como en el caso de una hidantoína), es posible desprotonar selectivamente el átomo de nitrógeno del grupo imido sin afectar significativamente al grupo amido. Esto se efectúa empleando una cantidad de la base estequiométricamente requerida para desprotonar el átomo de nitrógeno del grupo imido (es decir, el grupo funcional que tiene la mayor acidez). Alternativamente, es posible desprotonar el átomo de nitrógeno del grupo imido y el átomo de nitrógeno del grupo amido mediante el uso de una cantidad de base suficiente para desprotonar los átomos de nitrógeno de ambos de tales grupos.

El agua, la base inorgánica y el compuesto halogenable en N pueden alimentarse individualmente o en cualquier combinación o mezcla. Sin embargo, es ventajoso alimentar la base inorgánica como una solución acuosa bien con o bien sin la copresencia del compuesto halogenable en N. De este modo, la generación de calor que se produce cuando se disuelve una base en agua tiene lugar antes de la introducción de tal solución de base acuosa en la zona de reacción. Lo más preferiblemente, se forma una solución acuosa de la base inorgánica, y a esta solución se añade el compuesto halogenable en N. Tal procedimiento no solo salvaguarda contra la generación de calor excesiva que de otro modo podría afectar adversamente al compuesto halogenable en N, sino que simplifica la operación de alimentación y el control de las proporciones que se alimentan. Para mejores resultados, es deseable emplear soluciones de alimentación que tienen en el intervalo de 0,5 a 2,5 moles del compuesto halogenable en N por litro de agua. Al formar tales soluciones, se prefiere el uso de soluciones alcalinas acuosas en el intervalo de 0,5 a 5,0 moles de base por litro de agua.

En la práctica de esta invención, la halogenación del compuesto halogenable en N se efectúa mediante el uso de un agente de bromación y/o un agente de cloración. Así, puede hacerse uso de bromo, cloro, cloruro de bromo, bromo y cloro, una sal de bromuro y cloro y/o una fuente de anión hipoclorito, o un agente de bromación orgánico o un agente de cloración orgánico tal como N-bromosuccinimida, N-clorosuccinimida o tribromuro de piridinio. De estos agentes halogenantes, se prefieren bromo, cloro, cloruro de bromo, bromo y cloro, una sal de bromuro y cloro y/o una fuente de anión hipoclorito. Particularmente preferidos son bromo y mezclas de bromo y cloro (que incluirán o consistirán en cloruro de bromo). Sin desear limitarse por consideraciones teóricas, se cree que la especie real que lleva a cabo la halogenación en la mezcla de reacción acuosa puede incluir, por ejemplo, uno o más de  $\text{Br}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{BrCl}$ ,  $\text{OBr}^-$ ,  $\text{OCl}^-$ ,  $\text{Br}_3^-$ ,  $\text{BrCl}_2^-$ ,  $\text{Cl}_3^-$ ,  $\text{Cl}^+$  y  $\text{Br}^+$ . Siempre que pueda existir la especie halogenante real, lo importante es alimentar a la mezcla de reacción acuosa un agente halogenante adecuado que dé como resultado la halogenación en N de al menos un átomo de nitrógeno de un grupo amido o imido del compuesto que se halogena.

Si se usan tanto bromo como cloro, pueden alimentarse como alimentaciones separadas. Alternativamente, pueden premezclarse en cualesquiera proporciones deseadas con lo que la mezcla que se alimenta contendrá cloruro de bromo, y si se mezclan en proporciones molares distintas de 1:1, también contendrá el halógeno usado en exceso. En lugar de cloro, puede usarse un hipoclorito de metal alcalino o alcalinotérreo como la fuente de cloro. Típicamente, la sal de hipoclorito se alimentará en forma de una solución o suspensión acuosa. Sin embargo, también es posible alimentar una sal de hipoclorito sólida tal como hipoclorito cálcico directamente a la mezcla de reacción acuosa. Cuando se desea la bromación, la alimentación puede ser un bromuro de metal alcalino o un bromuro de metal alcalinotérreo y una fuente de cloro, tal como cloro o una solución o suspensión acuosa de un hipoclorito de metal alcalino o alcalinotérreo, tal como solución de hipoclorito sódico, en cantidades suficientes para generar bromo *in situ*. También es posible alimentar una sal de hipoclorito sólida tal como hipoclorito cálcico a la mezcla de reacción acuosa para generar el bromo *in situ*. Habitualmente, las alimentaciones de este tipo darán como resultado la formación de productos que contienen tanto bromo como cloro en la molécula. Aunque en principio pueden usarse otras fuentes de bromo o cloro, tales como compuestos orgánicos que contienen bromo o cloro escasamente unido, el uso de tales agentes halogenantes orgánicos no se prefiere ya que su uso puede complicar las operaciones de tratamiento y recuperación de productos. Por otra parte, tales agentes halogenantes orgánicos tienden a ser más costoso que fuentes tales como bromo o cloro o bromuro sódico y cloro.

El bromo o el cloro deben alimentarse subsuperficialmente a la fase acuosa en la zona de reacción a fin de asegurar un contacto íntimo con el compuesto halogenable en N que se usa. Cuando se usa un bromuro de metal alcalino o un bromuro de metal alcalinotérreo y cloro para generar bromo *in situ*, la sal de bromuro puede alimentarse como una alimentación separada, típicamente como una solución en agua, o puede alimentarse junto con una solución o suspensión acuosa formada a partir de la base soluble en agua y el compuesto halogenable en N. En cualquiera de tales casos, el cloro usado con la misma debe alimentarse subsuperficialmente a la fase acuosa en la zona de reacción.

El cloro se alimentará típicamente a la mezcla de reacción como un líquido, pero puede alimentarse en estado de vapor, si se desea. El bromo puede alimentarse a la mezcla de reacción bien como un gas o bien como un líquido. Preferiblemente, el bromo se alimenta en estado de vapor subsuperficialmente a la fase líquida de la mezcla de reacción acuosa, y es deseable alimentar así el bromo gaseoso mezclado con un gas inerte tal como nitrógeno o argón.

Aunque es deseable y se prefiere alimentar halógenos diatómicos ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{BrCl}$  o mezclas de los mismos y, cuando el propio  $\text{Cl}_2$  se está usando como el agente de cloración o se está usando en combinación con una fuente de bromo tal como un bromuro de metal alcalino y/o un bromuro de metal alcalinotérreo) subsuperficialmente a la fase líquida de la mezcla de reacción acuosa, pueden usarse otros modos para efectuar la alimentación. Otro modo es alimentar halógeno diatómico en forma de vapor a un espacio libre de un reactor mientras se pulveriza mezcla de reacción acuosa y/o se pulveriza o nebuliza agua en contacto íntimo con tales vapores dentro del reactor. Otros modos para establecer contacto íntimo del halógeno diatómico con el resto de los componentes a partir de los cuales se forma la mezcla de reacción acuosa incluyen alimentar el halógeno como un líquido y/o como una solución a la mezcla de reacción acuosa, y en tal caso el halógeno puede alimentarse por encima de la superficie de la mezcla de reacción acuosa, si se desea. En resumen, esta invención contempla la alimentación del halógeno de cualquier modo concebible que consiga el objetivo de poner los componentes en contacto íntimo entre sí de modo que se produzca la reacción de halogenación en N pretendida. En todos los casos, es ventajosa la agitación de la mezcla de reacción acuosa.

Debe apuntarse que cuando se usa el término “subsuperficial” en cualquier parte de este documento, incluyendo las reivindicaciones, el término no indica que debe haber un espacio libre en la zona de reacción. Por ejemplo, si la zona de reacción está completamente llena con la mezcla de reacción acuosa (con velocidades iguales de flujos de entrada y salida), el término “subsuperficial” significa en este caso que la substancia que se alimenta subsuperficialmente está alimentándose directamente a la masa de la mezcla de reacción acuosa, estando la superficie de la misma definida por las paredes de envuelta de la zona de reacción.

En relación con esto, en una de las modalidades de esta invención, el compuesto halogenable en N, la base inorgánica, el agente de bromación y/o el agente de cloración y el agua pueden alimentarse individualmente y/o en cualquier combinación o combinaciones, incluyendo una combinación de todos estos componentes. Si todos estos componentes se alimentan en combinación unos con otros, esto puede dar como resultado que estos componentes entre en contacto fuera de un reactor o un recipiente de reacción típico. Al poner en práctica tal alimentación, los componentes pueden ponerse inicialmente en contacto unos con otros en un dispositivo de mezcladura próximo a, pero apartado de, tal reactor o recipiente de reacción. Dispositivos de mezcladura adecuados incluyen un mezclador estático, un conducto (preferiblemente un conducto en el que hay un flujo turbulento) o un mezclador de chorro que produce una corriente efluente de alta velocidad. En todos estos casos, el propio dispositivo de mezcladura en que todos los componentes precedentes entran en contacto unos con otros en primer lugar es parte de la zona de reacción.

Los procedimientos de esta invención pueden efectuarse en cualquiera de una variedad de modos de operación. Por ejemplo, los procedimientos pueden llevarse a cabo en un modo discontinuo, en un modo semicontinuo con sobreflujo constante, en un modo semicontinuo sin sobreflujo o en un modo continuo. Los detalles de ingeniería relativos a tales modos de operación del procedimiento son bien conocidos en la técnica, según testifica, por ejemplo, *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, 4ª Edición, McGraw-Hill, derecho de autor 1963.

En una operación continua, habitualmente y preferiblemente, el efluente procedente del dispositivo de mezcladura en el que todos los componentes precedentes se reúnen en primer lugar se alimenta a un reactor o recipiente de reacción de mayor volumen que contiene una masa de la mezcla de reacción acuosa. Puesto que la reacción empezará esencialmente tan pronto como los componentes precedentes entren en contacto unos con otros, la reacción habitualmente comenzará en tal dispositivo de mezcladura y continuará en la mezcla de reacción acuosa en el reactor o recipiente de reacción, que por supuesto también es parte de la zona de reacción. Así, es deseable colocar el dispositivo de mezcladura, cuando se usa un dispositivo de mezcladura, en estrecha proximidad con el reactor o recipiente de reacción de volumen mayor y mover los componentes rápidamente hacia, a través de y desde el dispositivo de mezcladura y hacia un gran volumen de mezcla de reacción acuosa en el reactor o recipiente de reacción mayor. De este modo, el tiempo entre el contacto inicial entre todos los componentes y el tiempo en el que la mezcla de reacción acuosa entra en contacto con un volumen mayor de la mezcla de reacción acuosa se mantiene suficientemente corto para que la temperatura de la mezcla de reacción en cualquier fase de la operación no supere aproximadamente  $90^\circ\text{C}$ , y preferiblemente no supere aproximadamente  $70^\circ\text{C}$ . Si se desea, el dispositivo de mezcladura, si se usa, puede enfriarse mediante intercambio de calor indirecto con un fluido de enfriamiento o refrigerado.

Cuando se usa un conducto con flujo turbulento en el mismo como dispositivo de mezcladura, tal conducto puede constituir él mismo todo el reactor o recipiente de reacción en una operación continua. En otras palabras, el propio reactor o recipiente de reacción puede ser un reactor tubular de longitud y volumen suficiente para que la reacción y la formación de precipitado se produzcan en el mismo.

Preferiblemente, los reaccionantes se alimentan simultáneamente a una zona de reacción compuesta por al menos un reactor en el que todos los componentes -ya se alimenten individualmente o en cualesquiera subcombinación o subcombinaciones- se reúnan todos por primera vez y en el que la reacción de halogenación en N se inicie y se lleve a cabo.

Preferiblemente, las alimentaciones simultáneas en los procedimientos de esta invención son alimentaciones continuas. También es preferible que las alimentaciones sean coalimentaciones - es decir, se utilizan dos alimentaciones, a saber (i) una solución o suspensión acuosa formada por una base inorgánica de un compuesto que tiene en la molécula al menos un átomo de nitrógeno amídico o imídico halogenable y (ii) un agente de bromación y/o agente de cloración. Sin embargo, también está dentro del alcance de esta invención efectuar un procedimiento de tres alimentaciones u otros de múltiples alimentaciones. En efecto, es posible utilizar, por ejemplo, tanto una coalimentación como una

alimentación triple aunque tal operación no ofrece una ventaja particular. En todos los casos, las alimentaciones se proporcionan de modo que al menos un átomo de nitrógeno amídico o imídico de la molécula sea substituido por un átomo de bromo o cloro. La formación de producto se produce casi inmediatamente cuando los componentes de reacción entran en contacto unos con otros, y si no se usan residuos que contienen sólidos o aguas madres libres de sólidos procedentes de una reacción previa, la precipitación comienza poco después. Una vez que ha comenzado la precipitación, la formación de producto y la precipitación se producen continuamente o de forma substancialmente continua durante las alimentaciones simultáneas. Cuando se usan residuos que contienen sólidos o aguas madres libres de sólidos procedentes de una reacción previa, la precipitación comienza casi inmediatamente y continúa produciéndose continuamente o de forma substancialmente continua durante las alimentaciones simultáneas. Las alimentaciones se proporcionan de modo que el pH en la mezcla de reacción acuosa se mantenga o se mantenga de forma substancialmente continua en el intervalo de 5,5 a 8,5, preferiblemente en el intervalo de 6,5 a 8,5 y lo más preferiblemente en el intervalo de 6,8 a 7,2. Al efectuar el procedimiento, los materiales de las alimentaciones simultáneas deben entrar rápidamente en contacto íntimo unos con otros. Así, se prefiere producir las alimentaciones separadas pero simultáneas en proximidad estrecha o relativamente estrecha unas con otras y proporcionar suficiente agitación para provocar tal contacto íntimo rápido y la interacción resultante entre los componentes que se alimentan.

Al efectuar los procedimientos de esta invención, las observaciones hasta la fecha indican que la reacción y la formación del precipitado son extremadamente veloces. Cuando no se usan residuos que contienen sólidos o aguas madres libres de sólidos procedentes de una reacción anterior, se cree que el ligero retraso en el comienzo de la formación de precipitado al principio de las alimentaciones simultáneas es simplemente el tiempo requerido para que la mezcla de reacción acuosa se sature adecuadamente con el producto. Cuando se usan residuos que contienen sólidos o aguas madres libres de sólidos procedentes de una reacción previa, se produce poco o ningún retraso en el comienzo de la formación de precipitado al principio de las alimentaciones simultáneas. Debido a la rapidez de la reacción, al terminar las alimentaciones simultáneas, la precipitación puede continuar produciéndose en la mezcla de reacción acuosa durante solo un período de tiempo muy corto.

El uso del término “simultáneo” no excluye la posibilidad de que tengan lugar interrupciones sin consecuencias durante las alimentaciones. Tampoco este término implica que las alimentaciones deban comenzar exactamente en el mismo momento. En el caso de un procedimiento de coalimentación, las dos alimentaciones pueden iniciarse con un intervalo de tiempo entre tal inicio con tal de que el intervalo sea suficientemente bajo para no provocar un efecto adverso substancial sobre el procedimiento global. Asimismo, en el caso de una operación de tres alimentaciones o múltiples alimentaciones, puede haber uno o dos intervalos de tiempo diferentes entre las alimentaciones respectivas, de nuevo con tal de que los intervalos de tiempo sean de duración suficientemente corta para no provocar ningún efecto adverso substancial sobre el procedimiento global.

Los procedimientos de esta invención, ya se realicen de un modo discontinuo, semicontinuo o continuo, se efectúan preferiblemente de modo que cosas tales como las alimentaciones, la reacción, la formación de precipitado y el mantenimiento de pH especificado se produzcan “continuamente” durante la reacción. Sin embargo, no puede asegurarse lo bastante para que se obtenga la impresión de que no puede producirse una interrupción sin consecuencias en una o más de tales cosas. Las interrupciones que no afectan substancialmente a la ejecución del procedimiento no se excluyen del alcance de esta invención. Para salvaguardar frente a la interpretación hipertécnica del mundo legal, se ha considerado prudente emplear términos tales como “de forma substancialmente continua” al describir esta invención. Pero cualesquiera que sean los términos usados, el procedimiento debe efectuarse como un experto normal en la técnica llevaría a cabo los procedimientos después de una lectura imparcial a fondo de toda esta descripción y al mantener el espíritu de la invención obtenido de tal lectura.

Cuando se efectúa de un modo discontinuo o cuando se inicia un procedimiento semicontinuo o continuo, se prefiere, aunque no se requiere, cargar inicialmente al reactor vacío o bien un residuo que contiene sólidos de una mezcla de reacción procedente de una reacción previa en la que el producto que ha de formarse se ha formado o bien aguas madres libres de sólidos procedentes de tal reacción previa. Tales residuo o aguas madres típicamente tienen un pH en el intervalo de 6 a 7 y habitualmente contienen hasta 2% del producto y/o un precursor del mismo. A continuación, se inician las alimentaciones simultáneas adecuadamente proporcionadas, típicamente a temperatura ambiente, y la formación de precipitado comienza casi inmediatamente, y en cualquier caso en unos pocos minutos. En una operación discontinua, las alimentaciones se continúan típicamente hasta que el reactor se ha, o hasta que los reactores se han, llenado hasta el nivel deseado. Habitualmente, en este punto, las alimentaciones se terminan y el producto halogenado en N que se ha formado y ha precipitado se recupera, típicamente mediante filtración, centrifugación o decantación. Puesto que la reacción es exotérmica y rápida, normalmente son innecesarios períodos de larga duración al final de la alimentación.

Cuando se trabaja de un modo continuo y una vez que se han iniciado las alimentaciones continuas, las alimentaciones pueden ajustarse con una graduación fina de la operación a fin de establecer y mantener las condiciones de trabajo deseadas para la operación en estado estacionario. Tal operación típicamente puede efectuarse sin contratiempo durante períodos de tiempo largos entre paradas, por ejemplo para el mantenimiento de la planta.

Por lo tanto, puede observarse, ya sea el funcionamiento en un modo discontinuo, un modo semicontinuo o en un modo continuo, que la iniciación de la reacción con la utilización de residuo o aguas madres permite el logro más rápido de una operación eficaz en estado estacionario que si no se emplearan residuo o aguas madres.



## ES 2 276 765 T3

Cuando se alimenta el agente de bromación y/o el agente de cloración al reactor, los mejores resultados se alcanzan cuando tal fuente de halógeno se introduce directamente en la masa de líquido dentro del reactor, es decir, por debajo de la superficie del residuo o las aguas madres cuando comienza la reacción y por debajo de la superficie de la mezcla de reacción acuosa una vez que la reacción ha comenzado. Esto minimizará la posibilidad de que algo de halógeno permanezca en el espacio libre del reactor y así no participe en la reacción. Además, las alimentaciones subsuperficiales a la fase líquida del contenido del reactor evitan salpicaduras que pueden producirse cuando, por ejemplo, el bromo líquido choca con la superficie de una mezcla acuosa.

En una operación discontinua, la mezcla de reacción acuosa se crea en gran parte y se incrementa en volumen mediante las alimentaciones. En operaciones efectuadas de modo discontinuo, semicontinuo o continuo, es altamente deseable agitar vigorosamente la mezcla de reacción para asegurar la mezcladura a fondo de los componentes de reacción.

Debido a los tiempos de reacción y precipitación cortos que son características de los procedimientos de esta invención, es posible, y en efecto preferido, efectuar los procedimientos de un modo semicontinuo y más preferiblemente de un modo continuo. Esto es una rareza en sí mismo, ya que la bibliografía sobre la halogenación en N de amidas o imidas está repleta de enseñanzas que implican solo operaciones discontinuas. En el modo continuo, el tamaño del reactor puede reducirse substancialmente sin una pérdida en el rendimiento de producto.

Si la reacción se realiza en un reactor de tamaño suficiente, el volumen del contenido del reactor puede someterse a ciclos entre volúmenes bajos y altos predeterminados con iniciación de drenaje rápido cuando el volumen alcanza el volumen alto del contenido del reactor, y con drenaje interrumpido una vez que el volumen alcanza el volumen bajo del contenido del reactor. Sin embargo, se prefiere efectuar el procedimiento de modo que el volumen del contenido del reactor y el volumen del precipitado y la porción de la mezcla de reacción retirada del reactor sean iguales o substancialmente iguales, con lo que el volumen del contenido del reactor permanece constante o substancialmente constante. De este modo, pueden emplearse reactores con volúmenes más pequeños.

Así, una vez que se han alcanzado condiciones de estado estacionario en un reactor continuo, las alimentaciones separadas pueden alimentarse en proporciones apropiadas sobre una base continua, y el contenido del reactor mantenerse bajo las condiciones de reacción apropiadas durante períodos de tiempo virtualmente ilimitados. Simultáneamente, una porción de la mezcla de reacción que incluye precipitado (mezcla que típicamente está en la forma de una suspensión) se está retirando, habitualmente y preferiblemente de forma continua, de la mezcla de reacción de modo que el volumen del contenido del reactor permanezca más o menos constante.

Otra característica de esta invención es que el coproducto es una solución salina acuosa relativamente pura, minimizando así problemas medioambientales y de eliminación. Por otra parte, cuando se usa bromo como el halógeno y una sal u óxido de metal alcalino o alcalinotérreo como la base en el procedimiento, el coproducto resultante es una solución acuosa de bromuro de metal alcalino o alcalinotérreo a partir de la cual puede recuperarse bromo mediante oxidación de ion bromuro hasta bromo elemental, por ejemplo mediante el tratamiento de la solución con cloro.

En operaciones discontinuas típicas efectuadas apropiadamente, durante al menos aproximadamente 80% del período de tiempo que las alimentaciones separadas se están alimentando simultáneamente, y preferiblemente durante al menos aproximadamente 90% del período de tiempo precedente, se está formando un precipitado que típicamente es de forma esencial producto puro (por ejemplo, con una pureza de al menos aproximadamente 97% y a menudo tanto como 99,9% de pureza). Además, típicamente, el producto deseado se forma con un rendimiento de al menos aproximadamente 80% y a menudo tan alto como 94% o más, basado en la cantidad del compuesto que tiene al menos un átomo de nitrógeno amídico o imídico halogenable usado en la reacción. En operaciones continuas típicas efectuadas apropiadamente, una vez que se ha alcanzado la operación en estado estacionario, se está formando continuamente precipitado que (a) también tiene típicamente una pureza de al menos aproximadamente 96% y a menudo tanto como 99% y (b) típicamente se forma con un rendimiento substancialmente continuo de al menos aproximadamente 85% basado en la cantidad del compuesto que tiene al menos un átomo de nitrógeno amídico o imídico halogenable que se alimenta como un reaccionante en el procedimiento.

Cuando se efectúan apropiadamente, los procedimientos de esta invención pueden producir 1,3-dihalo-5,5-dimetilhidantoínas con un tamaño de partícula medio de al menos aproximadamente 200 micras y a menudo significativamente mayores que esto.

Si ha de generarse bromo *in situ*, esto se efectúa mejor mediante la reacción entre un oxidante adecuado, preferiblemente cloro, y una fuente de bromo tal como bromuro de metal alcalino o alcalinotérreo soluble en agua.

Los procedimientos de esta invención pueden llevarse a cabo de diversos modos, tales como en un modo discontinuo, en un modo semicontinuo o, preferiblemente, en un modo continuo. Cuando se efectúa una operación continua, es deseable diseñar la operación de modo que el tiempo de permanencia esté dentro del intervalo de 15 a 100 minutos y preferiblemente en el intervalo de 30 a 60 minutos. Como con todos los intervalos numéricos dados aquí, las desviaciones de los mismos son permisibles siempre que se considere necesario o deseable, con tal solamente de que tales desviaciones no perjudiquen substancialmente a la eficacia y la efectividad del procedimiento.

Una característica importante de esta invención es la alimentación simultánea de las alimentaciones separadas mencionadas anteriormente. Ha de enfatizarse de nuevo que el término “simultáneo” no implica que las alimentaciones deban comenzar exactamente en el mismo momento o que deban detenerse exactamente en el mismo período de tiempo. En cambio, el término se usa en el sentido de que substancialmente durante todo el período de reacción, las alimentaciones deseadas se están manteniendo. También debe entenderse que mientras estas alimentaciones simultáneas sean alimentaciones simultáneas preferiblemente continuas, son aceptables ligeras interrupciones en la alimentación con tal de que la duración de la interrupción sea suficientemente pequeña para que no provoque una perturbación substancial en la reacción. Así, según se usa aquí, debe considerarse que los términos “simultáneo” y “continuo” abarcan las desviaciones menores ya mencionadas. Naturalmente, los expertos en la técnica se afanarán por utilizar las alimentaciones simultáneas con tan poca falta de simultaneidad como sea posible. Asimismo, los expertos en la técnica buscarán por supuesto mantener las alimentaciones continuas con tan pocas interrupciones como sea posible bajo las circunstancias dadas en las que se está efectuando la operación. Sin embargo, debido a que las mezclas de reacción son generalmente capaces de aguantar días sin cambio substancial en la composición, es posible interrumpir una operación no completada (ya se efectuó de un modo discontinuo, de un modo semicontinuo o de un modo continuo) durante largos períodos de tiempo si esto se hace necesario.

Otra característica altamente importante de esta invención es el mantenimiento del pH correcto en la mezcla de reacción acuosa a lo largo de substancialmente todo el período de reacción. Aquí, de nuevo, es posible que se produzcan ligeras desviaciones en el pH, particularmente al comienzo de la reacción. Tales separaciones están dentro del ámbito de esta invención con tal de que, por supuesto, no se encuentren efectos adversos substanciales como resultado de tales desviaciones. Según se apunta anteriormente, los procedimientos de esta invención se efectúan típicamente a un pH dentro del intervalo de 5,5 a 8,5 y preferiblemente en el intervalo de 6,5 a 8,5. Sin embargo, para mejores resultados, el pH se mantiene lo más preferiblemente dentro del intervalo de 6,8 a 7,2.

Para mantener el pH deseado en la mezcla de reacción acuosa, las velocidades de las alimentaciones de la base y el agente halogenante representan un papel importante. En particular, el halógeno debe alimentarse o generarse *in situ* a una velocidad insuficiente para disminuir el pH por debajo del nivel deseado (por ejemplo, 5,5 o preferiblemente 6,5 o lo más preferiblemente 6,8). En otras palabras, la alimentación de halógeno o la generación de halógeno *in situ* no deben ser tales que disminuyan el pH (que incrementen la acidez) de la mezcla de reacción hasta un pH significativamente por debajo de aproximadamente 5,5 durante un período de tiempo substancial. Asimismo, la base, ya se alimente individualmente, como una solución acuosa de base o mezclada con agua y el compuesto halogenable en N, debe alimentarse a una velocidad insuficiente para incrementar el pH por encima del nivel deseado (por ejemplo, 8,5 o preferiblemente 7,2). Así, las alimentaciones deben coordinarse adecuadamente a fin de mantener el pH de la mezcla de reacción dentro de los intervalos especificados aquí.

Sin embargo, sobre la materia del control del pH, merece la pena considerar algunos puntos adicionales. En primer lugar, las operaciones a pH bajo (es decir, en el intervalo de 5,5 a 6,5), aunque son técnicamente factibles, son menos deseables desde un punto de vista económico debido a que una cantidad innecesariamente excesiva del halógeno está presente en la mezcla de reacción. Además, es posible que pueda encontrarse alguna depreciación en la calidad del producto bajo tales condiciones más ácidas. Por otra parte, las operaciones en las que el pH se separa por encima de aproximadamente 8,5 durante un espacio de tiempo significativo no son deseables debido a que en general la solubilidad del producto deseado en la mezcla de reacción acuosa tiende a incrementarse bajo tales condiciones de pH elevado. Bajo condiciones de operación idealizadas, que, raramente, si alguna vez, pueden alcanzarse en operaciones a escala de planta, el procedimiento se efectuaría precisamente a un pH de 7,0. Sin embargo, como un asunto práctico, la desviación de tal condición ideal se encontrará inevitablemente. Así, al ajustar finamente una operación utilizando un procedimiento de esta invención, hay que afanarse en proporcionar a lo largo de al menos la mayoría del tiempo de reacción un exceso estequiométrico muy ligero de la fuente de halógeno con relación al compuesto halogenable en N para asegurar una obtención de la halogenación completa hasta el nivel deseado. Por ejemplo, si se desea la monohalogenación de un compuesto halogenable en N que tiene más de un átomo de nitrógeno halogenable, es preferible mantener en la mezcla de reacción durante substancialmente todo el tiempo que se están llevando las alimentaciones ligeramente más de un equivalente del halógeno con relación al compuesto halogenable en N. De forma similar, si se desea la multihalogenación de un compuesto halogenable en N que tiene más de un átomo de nitrógeno halogenable, para minimizar la subhalogenación, debe emplearse ligeramente más del número de equivalentes de átomos de halógeno que han de introducirse en el compuesto halogenable en N, y deben mantenerse en la mezcla de reacción durante substancialmente todo el tiempo que se lleven a cabo las alimentaciones.

Las proporciones de agente de bromación y/o agente de cloración con relación al compuesto halogenable en N deben ser tales que haya en el intervalo de 1,9 a 2,1 átomos del halógeno por átomo de nitrógeno amídico o imídico halogenable que ha de halogenarse. Así, en el caso de 5,5-dihidrocarbilihantoinas tales como 5,5-dimetilhidantoina, las proporciones que se alimentan simultáneamente a la zona de reacción son tales que haya en el intervalo de 3,8 a 4,2 átomos de halógeno por molécula de la 5,5-dialquilhidantoina. Según se apunta previamente, bajo condiciones ideales, el número de átomos de halógeno por átomos de nitrógeno amídicos o imídicos que han de halogenarse debe ser precisamente la cantidad requerida para producir el producto deseado sin ninguna desviación en absoluto de la estequiometría seleccionada. El hecho de que los intervalos precedentes caigan por debajo y se extiendan por encima de tal relación ideal simplemente refleja el hecho de que bajo las condiciones de operación en planta a gran escala reales puede trabajarse ligeramente por debajo de la relación ideal o ligeramente por encima de la relación ideal sin un efecto adverso substancial con relación a los resultados óptimos que pueden alcanzarse bajo tales condiciones. Hasta la extensión posible, es preferible trabajar con un ligero exceso del halógeno con relación al compuesto halogenable en

N en la mezcla de reacción (es decir, en el intervalo de 2,0 a 2,1 átomos de halógeno por átomo de nitrógeno amídico o imídico halogenable que ha de halogenarse) en vez de trabajar continuamente en el intervalo de 2,0 a 1,9. Esto asegura una halogenación completa hasta la extensión deseada sin el uso de halógeno en exceso y pérdidas consiguientes de materias primas.

5

Así, cuando se usa bromo o se genera bromo *in situ* y se forma un producto de coloración blanca tal como 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína, un modo conveniente de verificar el grado de adición o generación de bromo es alimentar o generar el bromo a una velocidad tal que el color de la mezcla de reacción sea de amarillo claro a amarillo rojizo. La aparición de una mezcla de reacción que tiene una coloración rojiza indicaría que está presente una cantidad excesiva de bromo. Si se desea, pueden usarse otros modos de controlar el halógeno presente, tales como mediante el uso de pH-metros, indicadores de pH químicos y/o similares. Además, la alimentación o generación de halógeno puede verificarse mediante combinaciones de cualesquiera dos o más métodos adecuados para determinar el pH, tales como una combinación de observaciones de color como las descritas previamente en este párrafo, y el uso de uno o más pH-metros, simultáneamente o secuencialmente, o de cualquier otra manera adecuada. Si se usa una combinación de dos o más modos para medir el pH, y si por casualidad resultan medidas de pH dispares, debe confiarse en el método previamente determinado en la práctica real para dar los resultados más exactos y reproducibles. Se cree actualmente que el uso de pH-metros disponibles comercialmente cuidadosamente calibrados es uno de los modos más fiables para determinar el pH, pero no se pretende que el alcance de esta invención se limite al uso de pH-metros.

10

15

20

Otra característica más de esta invención es que la alimentación simultánea de los componentes permite el mantenimiento dentro del reactor de una mezcla de reacción acuosa de concentración suficientemente baja para que la reacción pueda efectuarse a temperaturas elevadas (por ejemplo, de 40 a aproximadamente 90°C) sin descomposición substancial de la mayoría de los compuestos halogenables en N o los productos halogenados en N de los mismos, dependiendo por supuesto de la temperatura de descomposición térmica del compuesto particular que se utilice. En brusco constante, ha sido frecuente hasta ahora enfriar el reactor hasta temperaturas tan bajas como aproximadamente 5°C para mitigar el problema de la descomposición debido a la presencia de base excesiva en el sistema al que se añade el halógeno. De acuerdo con este método, se prefiere cuando se trabaja en un modo continuo alimentar los componentes a partir de los cuales está compuesta la mezcla de reacción acuosa en cantidades tales que la relación de (i) el volumen de la mezcla de reacción acuosa en litros a (ii) los moles de compuesto halogenable en N que se alimenta a la mezcla de reacción por minuto esté en el intervalo de 10 a 100 litros por mol por minuto, preferiblemente en el intervalo de 30 a 60 litros por mol por minuto. De forma similar, cuando se trabaja en un modo discontinuo en el que las alimentaciones son a al menos un reactor, hasta que el volumen de la mezcla de reacción alcanza 50 por ciento del volumen total del reactor o los reactores, las alimentaciones a la mezcla de reacción se mantienen de modo que la relación de (i) el volumen de la mezcla de reacción en litros a (ii) los moles de compuesto halogenable en N que se alimenta a la mezcla de reacción por minuto esté en el intervalo de 10 a 100 litros por mol por minuto, y preferiblemente en el intervalo de 20 a 80 litros por mol por minuto. Entonces, cuando el volumen de la mezcla de reacción es 50 por ciento o más del volumen total del reactor o los reactores, las alimentaciones a la mezcla de reacción son tales que la relación de (i) el volumen de la mezcla de reacción en litros a (ii) los moles del compuesto halogenable en N que se alimenta a la mezcla de reacción por minuto esté en el intervalo de 30 a 600 litros por mol por minuto. Trabajando en un procedimiento continuo, semicontinuo o discontinuo usando las relaciones precedentes, el compuesto halogenable en N y el derivado halogenable del mismo son menos susceptibles a condiciones de pH esencialmente neutro (por ejemplo, 6,8-7,2) a la descomposición térmica procedente del calor de reacción.

30

35

40

45

Al efectuar los procedimientos de esta invención, las temperaturas de reacción pueden variarse dentro de un intervalo razonable. Típicamente, la temperatura de reacción estará dentro del intervalo de 0 a 90°C, aunque algunas desviaciones de las condiciones de este intervalo de temperatura pueden resultar aceptables bajo circunstancias particulares. A menudo, temperaturas en el intervalo de 20 a 80°C o 90°C se encontrarán más eficaces. Sin embargo, las temperaturas dentro del intervalo de 30 a 70°C se prefieren generalmente por cuanto que las reacciones realizadas a estas temperaturas tienden a producir productos con los rendimientos más altos. Se prefiere más realizar la reacción a temperaturas en el intervalo de 40 a 60°C, especialmente cuando se utiliza una hidantoína tal como 5,5-dimetilhidantoína y bromo como la fuente de halógeno. Las temperaturas en el intervalo de 40 a 60°C son las más preferidas debido a que las operaciones efectuadas dentro de este intervalo producen un producto de mayor tamaño de partícula con un alto rendimiento a velocidades de reacción rápidas y de la manera más económica. Cuando se efectúa la reacción de halogenación en N a temperaturas por encima de la temperatura de ebullición del halógeno que se alimenta, es deseable alimentar el halógeno subsuperficialmente a la fase líquida de la mezcla de reacción acuosa. En tal caso, es particularmente deseable alimentar el halógeno diluido con un gas inerte.

50

55

60

Típicamente, las mezclas de reacción acuosas de esta invención se formarán, en esencia, a partir de cuatro tipos de componentes, a saber, el compuesto halogenable en N, el agente de bromación y/o el agente de cloración, la base inorgánica y agua. Aunque es preferible minimizar el número de componentes en la mezcla de reacción acuosa, es posible incluir uno o más componentes adicionales en tales mezclas, con tal de que, por supuesto, tales otros componente o componentes no provoquen un efecto perjudicial substancial sobre la reacción o la formación de precipitado. Por ejemplo, aunque no se recomienda normalmente, es posible incluir ciertos disolventes orgánicos, especialmente disolventes orgánicos miscibles con agua, en la mezcla de reacción acuosa. Tales disolvente o disolventes orgánicos deben estar en proporciones que no den como resultado que una cantidad desproporcionadamente grande del producto final halogenado en N deseado permanezca en solución, a no ser, por supuesto, que el disolvente se retire subsiguientemente, por ejemplo mediante destilación. Al menos un uso potencialmente beneficioso de un disolvente orgánico implica incluir periódicamente uno o más disolventes orgánicos en las alimentaciones a la zona de reacción del procedimiento que se

65

efectúa de un modo continuo para disolver o separar incrustaciones de precipitado que pueden haberse acumulado en la zona de reacción. Si ha de incluirse un disolvente orgánico en la mezcla de reacción acuosa, además de no afectar adversamente de forma excesiva a la reacción de halogenación en N pretendida, en la situación habitual el disolvente no debe consumir bromo o cloro. Además, el disolvente no debe reaccionar con el producto de halogenación en N pretendido, no debe interferir con la generación *in situ* de bromo (si se está usando éste) y no debe dar como resultado la formación de un precipitado difícil de manejar o excesivamente pastoso o pegajoso o, en general, tener ningún otro efecto adverso substancial sobre la realización o la realización adicional del procedimiento. Unos pocos ejemplos de disolventes orgánicos que pueden considerarse para el uso son N,N-dimetilformamida, dimetilsulfóxido, uno o más alcoholes C<sub>1-4</sub>, tetrahidrofurano u otros éteres saturados, o similares. Por lo tanto, a no ser que se indique otra cosa expresamente, el término “mezcla de reacción acuosa”, según se usa en cualquier parte de este documento, incluyendo las reivindicaciones, no excluye la presencia de uno o más disolventes orgánicos, con tal de que no se provoque un efecto adverso substancial sobre la reacción o la formación de precipitado o las características del producto por la presencia de tal disolvente o disolventes en la cantidad en la que están presentes con relación a la cantidad total de la mezcla de reacción global.

Los componentes de la mezcla de reacción deben agitarse hasta un punto suficiente para evitar concentraciones localizadas de halógeno o base. Así, por ejemplo, en operaciones a escala de laboratorio, velocidades de remoción en el intervalo de 300-600 rpm se han encontrado deseables para alcanzar buena mezcladura dentro del recipiente de reacción. En operaciones a escala de planta, se recomienda así el uso de un reactor continuamente removido.

Otra característica más de esta invención es el hecho de que los procedimientos pueden efectuarse adiabáticamente sin reducción substancial en el rendimiento del reactor. Así, aun cuando el procedimiento se efectúe sin añadir energía térmica a la mezcla de reacción y sin recurrir a la refrigeración o al uso de un agente de transferencia térmica líquido fluido, u otros modos de enfriamiento (excepto, posiblemente, transferencia térmica no asistida normal a través de las paredes del reactor hacia la atmósfera circundante). La acumulación de calor desde la reacción exotérmica puede controlarse fácilmente sin reducir substancialmente las velocidades de alimentación. Tal control puede alcanzarse manteniendo una mezcla de reacción acuosa diluida, por ejemplo, trabajando en un procedimiento continuo, semicontinuo o discontinuo usando las relaciones de volumen de mezcla de reacción a moles de compuesto halogenable en N que se alimenta por minuto como las descritas posteriormente aquí. A pesar de tal dilución, la reacción y la formación de precipitado pueden avanzar sin embargo rápidamente bajo tales condiciones adiabáticas.

Aun cuando sea posible la operación adiabática, cuando se efectúan los procedimientos de esta invención, especialmente de un modo continuo, se prefiere utilizar un flujo de agua de enfriamiento u otro líquido de intercambio térmico para el intercambio térmico indirecto con el contenido del reactor para asegurar un mantenimiento de condiciones de temperatura en estado estacionario en la mezcla de reacción. Sin embargo, si se desea, los procedimientos de esta invención pueden efectuarse usando refrigeración.

A partir de lo precedente, puede observarse que esta invención implica una interrelación entre variables de reacción controlables que dan como resultado la producción de productos de alta calidad con alto rendimiento en reacciones rápidas. Así, esta invención presenta, entre otras cosas, alimentaciones simultáneas de los componentes de reacción con control especificado de pH por medio de las velocidades de alimentación. En modalidades preferidas, el ajuste y el control de la temperatura permiten una formación rápida de producto con alto rendimiento y con gran tamaño de partícula. Además, la utilización de mezclas de reacción en condiciones altamente diluidas contribuye substancialmente, en modalidades preferidas, a altos rendimientos y permite una mayor flexibilidad en las temperaturas de trabajo. Por otra parte, la rápida formación de precipitado bajo condiciones en estado estacionario hace posible el uso de tiempos de permanencia cortos en operaciones continuas y así contribuye substancialmente a un rendimiento de la planta mejorado.

Como puede observarse fácilmente a partir de los Ejemplos posteriores, esta invención hace posible el suministro de 1,3-dihalo-5,5-dimetilhidantoínas con tamaños de partícula medios grandes. Por ejemplo, mediante el uso de esta invención, es posible ahora producir sólidos en partículas de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína que tienen un tamaño de partícula medio de al menos aproximadamente 175 micras. De hecho, sólidos en partículas de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína que tienen tamaños de partícula medios de más de 200, 300 e incluso tanto como más de 500 micras se han obtenido mediante el uso de la tecnología del presente procedimiento. Por lo que se sabe, a pesar de la capacidad para producir algunos compuestos de hidantoína comprendidos por partículas grandes, no se había producido hasta ahora 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína con un tamaño de partícula medio de 175 micras o más. Por otra parte, las 1,3-dihalo-5,5-dimetilhidantoínas producidas mediante los procedimientos de esta invención carecen de trazas de residuos de disolvente de organohaluro en tanto que estos productos se forman en presencia de disolvente orgánico halogenado tal como cloruro de metileno.

Debido a que esta invención permite la producción directa de productos de reacción de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína en los que los sólidos en partículas de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína recuperados tienen un tamaño de partícula medio de al menos 175 micras, se hacen posibles varios avances muy substanciales en la técnica. Por ejemplo, se ha descubierto que sólidos en partículas de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína que tienen tamaños de partícula medios por encima de 175 micras:

- a) son mucho más fáciles de manejar debido a sus tendencias a la reducción a polvo muy inferiores;

## ES 2 276 765 T3

- b) tienen propiedades de flujo a través de las tuberías y conductos y desde las tolvas que son muy superiores;
- c) podrían compactarse por presión en tabletas que retienen la conformación sin el uso de un aglutinante y sin que se produjera rotura, mientras que las muestras de sólidos en partículas de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoínas disponibles comercialmente procedentes de varias fuentes diferentes no podrían convertirse en tabletas de la misma manera sin que se produjera rotura.

Los siguientes Ejemplos se presentan para ilustrar la práctica de, y las ventajas hechas posibles por, esta invención. Estos Ejemplos no pretenden limitar, y no debe considerarse que limiten, el alcance de esta invención a las operaciones o condiciones particulares descritas aquí. En cada experimento de los Ejemplos 1-10 y el Ejemplo 13, el pH se verificó mediante el uso de un pH-metro y se usó bromo usando una unidad computarizada Cole-Parmer Masterflex y un cabezal de bomba Easy-Load®. Cuando se efectúan las operaciones continuas de los Ejemplos 9 y 10, la suspensión de reacción resultante se recogió manualmente e intermitentemente del fondo del reactor. Cada fracción se recogió en un matraz de 500 ml.

### Ejemplo 1

Se disuelven 235 gramos de NaOH (5,85 moles) en 1800 g de agua y se añaden a la solución de NaOH 375 g de 5,5-dimetilhidantoína (2,93 moles). Hay 935 g de Br<sub>2</sub> (5,85 moles) en el depósito de bromo. Un matraz con camisa de 1 litro al que se alimentan Br<sub>2</sub> y la solución de 5,5-dimetilhidantoína/NaOH se mantiene a 25°C con un baño de enfriamiento. La solución de 5,5-dimetilhidantoína/NaOH se coalimenta al matraz de reacción simultáneamente con, pero separadamente de, el Br<sub>2</sub>. La alimentación de la solución de 5,5-dimetilhidantoína/NaOH se inició poco antes (por ejemplo, 3-4 minutos) de la iniciación de la alimentación de Br<sub>2</sub>. La velocidad de alimentación de la solución de 5,5-dimetilhidantoína/NaOH es 10 ml/minuto y la velocidad de alimentación del Br<sub>2</sub> es 1,60-1,70 ml/minuto. La mezcla de reacción se remueve con un removedor mecánico a una velocidad de 350-400 rpm. Durante la reacción, el pH variaba de 7,4 a 7,9. La suspensión que se forma a medida que la reacción avanza se recoge a una velocidad tal que el nivel de la solución en el matraz de reacción permanece constante. Se recogen fracciones de 500 ml de producto a través del fondo del matraz de reacción, en un tiempo medio de 30 minutos por fracción. Cuando la alimentación de solución de 5,5-dimetilhidantoína/NaOH se acaba, quedan 86 g de Br<sub>2</sub> (0,54 mmoles) en el depósito de bromo.

Cada fracción de producto se filtra y se lava con tres porciones de 500 ml de agua y el sólido se seca a continuación bajo una corriente de nitrógeno. El rendimiento aislado de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína es 673 g, un rendimiento de 80% basado en la 5,5-dimetilhidantoína, o un rendimiento de 89% basado en el Br<sub>2</sub>. El contenido de bromo activo es al menos 99%, según se determina mediante valoración yodométrica.

### Ejemplo 2

Se disuelven 44 gramos de NaOH (1,1 moles) en 338 g de agua y se añaden a la solución de NaOH 70,4 g de 5,5-dimetilhidantoína (0,55 moles). Hay 175,1 g de Br<sub>2</sub> (1,1 moles) en el depósito de bromo. El matraz de reacción al que se alimentan el Br<sub>2</sub> y la solución de 5,5-dimetilhidantoína/NaOH se mantiene a 35°C con un baño de calentamiento. El matraz de reacción se carga con 200 ml de residuos (238 g) de un filtrado de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína (aguas madres). La solución de 5,5-dimetilhidantoína/NaOH se coalimenta al matraz de reacción simultáneamente con, pero separadamente de, el Br<sub>2</sub>. La mezcla de reacción se remueve con un removedor mecánico a una velocidad de 400 rpm. Durante la reacción, el pH variaba de 6,9 a 8,2. La temperatura de reacción se estabilizaba a 37°C durante el tiempo de adición de 0,5 horas. Cuando la adición de reactivos se acaba, la suspensión naranja se filtra a 35°C y se lava con 650 ml de agua. El sólido blanco resultante se seca durante la noche bajo una corriente de nitrógeno. El rendimiento derivado de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína es 147,6 g, un rendimiento de 94%, el contenido de bromo activo de la 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína es 55,1% en peso (98,6% del valor teórico), según se determina mediante valoración yodométrica.

### Ejemplo 3

Se disuelven 44 gramos de NaOH (1,1 moles) en 338 g de agua y se añaden a la solución de NaOH 70,4 g de 5,5-dimetilhidantoína (0,55 moles). Hay 172,0 g de Br<sub>2</sub> (1,07 moles) en el depósito de bromo. El matraz de reacción al que se alimentan el Br<sub>2</sub> y la solución de 5,5-dimetilhidantoína/NaOH se mantiene a 67°C con un baño de calentamiento. El matraz de reacción se carga con ~200 ml de residuos (238 g) de un filtrado de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína (aguas madres). La solución de 5,5-dimetilhidantoína/NaOH se coalimenta al matraz de reacción simultáneamente con, pero separadamente de, el Br<sub>2</sub>. El bromo se diluye con nitrógeno y se alimenta por debajo de la superficie de la solución en el matraz de reacción. La mezcla de reacción se remueve con un removedor mecánico a una velocidad de 400 rpm; el pH variaba de 6,7 a 7,1 durante la reacción. Durante el tiempo de adición de 0,5 horas, la temperatura de reacción se estabilizaba a 67°C. Cuando la adición del reaccionante se acaba, la suspensión naranja se descarga del matraz de reacción a un vaso de precipitados y se deja enfriar lentamente. La suspensión se filtra a ~45°C y se lava con dos porciones de 500 ml de agua. El sólido blanco resultante se seca durante la noche bajo una corriente de nitrógeno. El rendimiento aislado de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína es 130,5 g, un rendimiento de ~83% basado en la 5,5-dimetilhidantoína, o un rendimiento de ~85% basado en el Br<sub>2</sub>. El contenido de bromo activo de la 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína es 55,9% en peso (100% de rendimiento del valor teórico), según se determina mediante valoración yodométrica. Los datos del tamaño de partícula en el producto de 1,3-dibromo-3,5-dimetilhidantoína formado en esta operación basada en una muestra secada representativa del producto se resumen en la Tabla 1.

TABLA 1

Categoría del Tamaño de Partícula	Tamaño de Partícula del Producto
Medio	237,5 $\mu$
10% es mayor que	371,6 $\mu$
25% es mayor que	309,8 $\mu$
50% es mayor que	239,1 $\mu$
75% es mayor que	165,6 $\mu$
90% es mayor que	99,81
Intervalo	0,040-541,9 $\mu$

## Ejemplo 4

Se disuelven 354 gramos de NaOH (8,85 moles) en 2700 g de agua. Se añaden a la solución de NaOH 562 g de 5,5-dimetilhidantoína (4,386 moles). El matraz de reacción se carga con 500 ml de residuos de un filtrado de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína (aguas madres). La solución de 5,5-dimetilhidantoína/NaOH se coalimenta al matraz de reacción con camisa, no se aplica calentamiento o enfriamiento simultáneamente con, sino separadamente de, el Br<sub>2</sub>. La velocidad de alimentación de la solución de 5,5-dimetilhidantoína/NaOH es 10 ml/minuto y la velocidad de alimentación del Br<sub>2</sub> es inicialmente 1,70 ml/minuto, pero se ajusta más tarde hasta 1,68 ml/minuto para mantener el pH de la mezcla de reacción a ~7,0. La mezcla de reacción se remueve con un removedor mecánico a una velocidad de 400 rpm y la temperatura de reacción se estabiliza a aproximadamente 42°C. La suspensión que se forma a medida que la reacción avanza se recoge a una velocidad tal que el nivel de la solución en el matraz de reacción permanece constante. Se recogieron ocho fracciones de 500 ml de producto a través del fondo del matraz de reacción, en un tiempo medio de 30 minutos por fracción. Se añade un total de 1374,5 g de Br<sub>2</sub> (8,59 moles) durante la reacción.

Cada fracción de producto se filtra y se lava con una porción de 500 ml de agua; los sólidos se secan a continuación durante la noche a 50°C en un horno de vacío. El rendimiento aislado total de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína es 1152 g, un rendimiento de 92% basado en la 5,5-dimetilhidantoína, o un rendimiento de 94% basado en el Br<sub>2</sub>. El contenido de bromo activo de la 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína varía de 55,4% en peso a 55,7% en peso (de 99,1% a 99,7% del valor teórico), según se determina mediante valoración yodométrica. El tamaño de partícula medio de la 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína es mayor que 150  $\mu$ .

## Ejemplo 5

Se disuelven 89 gramos de NaOH (2,2 moles) en 676 g de agua y se añaden a la solución de NaOH 141 g de 5,5-dimetilhidantoína (1,1 moles). Hay 350 g de Br<sub>2</sub> (2,2 moles) en el depósito de bromo. El matraz de reacción al que se alimentan el Br<sub>2</sub> y la solución de 5,5-dimetilhidantoína/NaOH se mantiene a 67°C con un baño de calentamiento. El matraz de reacción se carga con ~400 ml de residuos (483 g) de un filtrado de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína (aguas madres). La solución de 5,5-dimetilhidantoína/NaOH se coalimenta al matraz de reacción simultáneamente con, pero separadamente de, el Br<sub>2</sub>. La mezcla de reacción se remueve con un removedor mecánico a una velocidad de 400 rpm. Durante la reacción, el pH variaba de 6,8 a 7,1. La temperatura de reacción se estabilizaba a 67°C durante el tiempo de adición de 66 minutos. Cuando la adición de reaccionante se acaba, la suspensión naranja se filtra a 43°C y se lava con 1000 ml (2 x 500 ml) de agua. El sólido blanco resultante se seca durante la noche bajo una corriente de nitrógeno. Se han alimentado 307,3 gramos de Br<sub>2</sub> (1,92 moles) al matraz de reacción. El rendimiento aislado de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína es 212,5 g, un rendimiento de 77% basado en Br<sub>2</sub>, y 68% basado en 5,5-dimetilhidantoína; el contenido de bromo activo de la 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína es 55,9% en peso (100% del valor teórico), según se determina mediante valoración yodométrica.

## Ejemplo 6

Se disuelven 88 gramos de NaOH (2,2 moles) en 338 g de agua y se añaden a la solución de NaOH 140,8 g de 5,5-dimetilhidantoína (1,1 moles). Hay 352 g de Br<sub>2</sub> (2,2 moles) en el recipiente de bromo. El matraz de reacción al que se alimentan el Br<sub>2</sub> y la solución de 5,5-dimetilhidantoína/NaOH se mantiene a 69°C con un baño de calentamiento. El matraz de reacción se carga con ~200 ml de residuos (240 g) de un filtrado de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína (aguas madres). La solución de 5,5-dimetilhidantoína/NaOH se coalimenta al matraz de reacción simultáneamente con, pero separadamente de, el Br<sub>2</sub>. La mezcla de reacción se remueve con un removedor mecánico a una velocidad de 400 rpm. Durante la reacción, el pH variaba de 6,8 a 7,0. La temperatura de reacción se estabilizaba a 68-69°C durante el tiempo de adición de 39 minutos. Cuando se acaba la adición de reaccionantes, la suspensión naranja se filtra a 40°C

## ES 2 276 765 T3

y se lava con 500 ml de agua. El sólido blanco resultante se seca durante la noche bajo una corriente de nitrógeno. Se han alimentado al matraz de reacción 285,5 gramos de  $\text{Br}_2$  (1,78 moles). El rendimiento aislado de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína es 186,8 g, un rendimiento de 73% basado en  $\text{Br}_2$ , y 60% basado en 5,5-dimetilhidantoína; el contenido de bromo activo de la 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína es 53,4% en peso (96% del valor teórico), según se determina mediante valoración yodométrica.

La Tabla 2 resume los datos de tamaño de partícula para los productos de los Ejemplos 5 y 6.

TABLA 2

Categoría del Tamaño de Partícula	Tamaño de Partícula del Producto - Ejemplo 5	Tamaño de Partícula del Producto - Ejemplo 6
Media	210,4 $\mu$	293,6 $\mu$
10% es mayor que	381,7 $\mu$	451,2 $\mu$
25% es mayor que	298,3 $\mu$	349,6 $\mu$
50% es mayor que	196,8 $\mu$	256,3 $\mu$
75% es mayor que	115,3 $\mu$	174,9 $\mu$
90% es mayor que	56,86 $\mu$	110,6 $\mu$
Intervalo	0,040-594,9 $\mu$	0,040- >2000 $\mu$

### Ejemplo 7

Se disuelven 44,2 gramos de NaOH (1,1 moles) en 338 g de agua y se añaden a la solución de NaOH 70,4 g de 5,5-dimetilhidantoína (0,55 moles). Hay 173 g de  $\text{Br}_2$  (1,08 moles) en el depósito de bromo. El matraz de reacción al que se alimentan el  $\text{Br}_2$  y la solución de 5,5-dimetilhidantoína/NaOH se mantiene a 57°C con un baño de calentamiento. El matraz de reacción se carga con ~200 ml de residuos (244 g) de un filtrado de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína (aguas madres). La solución de 5,5-dimetilhidantoína/NaOH se coalimenta al matraz de reacción simultáneamente con, pero separadamente de, el  $\text{Br}_2$ . La mezcla de reacción se remueve con un removedor mecánico a una velocidad de 400 rpm. Durante la reacción, el pH variaba de 6,8 a 7,2. El mantenimiento del pH deseado se efectuó ajustando la velocidad de alimentación de bromo. La temperatura de reacción se estabilizaba a 57°C durante el tiempo de adición de 33 minutos. Cuando la adición de reaccionantes se acaba, la suspensión naranja se filtra a 38°C y se lava con 500 ml de agua. El sólido blanco resultante se seca durante la noche bajo una corriente de nitrógeno. El rendimiento aislado de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína es 139,8 g, un rendimiento de 91% basado en  $\text{Br}_2$ , y 89% basado en 5,5-dimetilhidantoína; el contenido de bromo activo de la 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína es 55,7% en peso (99,7% del valor teórico), según se determina mediante valoración yodométrica.

### Ejemplo 8

Se disuelven 44,2 gramos de NaOH (1,1 moles) en 338 g de agua y se añaden a la solución de NaOH 70,3 g de 5,5-dimetilhidantoína (0,55 moles). Hay 172 g de  $\text{Br}_2$  (1,08 moles) en el depósito de bromo. El matraz de reacción al que se alimentan el  $\text{Br}_2$  y la solución de 5,5-dimetilhidantoína/NaOH se mantiene a 48°C con un baño de calentamiento. El matraz de reacción se carga con ~200 ml de residuos de un filtrado de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína (aguas madres). La solución de 5,5-dimetilhidantoína/NaOH se coalimenta al matraz de reacción simultáneamente con, pero separadamente de, el  $\text{Br}_2$ . La mezcla de reacción se remueve con un removedor mecánico a una velocidad de 400 rpm. Durante la reacción, el pH variaba de 6,8 a 7,2. El mantenimiento del pH deseado se efectuó ajustando la velocidad de alimentación de bromo. La temperatura de reacción se estabilizaba a 48°C durante el tiempo de adición de 34 minutos. Cuando la adición de reaccionantes se acaba, la suspensión naranja se filtra a 38°C y se lava con 500 ml de agua. El sólido blanco resultante se seca durante la noche bajo una corriente de nitrógeno. El rendimiento aislado de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína es 144,8 g, un rendimiento de 94% basado en  $\text{Br}_2$ , y 92% basado en 5,5-dimetilhidantoína; el contenido de bromo activo de la 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína es 55% en peso (98,4% del valor teórico), según se determina mediante valoración yodométrica.

Los datos de tamaños de partícula para los productos de los Ejemplos 7 y 8 se resumen en la Tabla 3.

TABLA 3

Categoría del Tamaño de Partícula	Tamaño de Partícula del Producto - Ejemplo 7	Tamaño de Partícula del Producto - Ejemplo 8
Media	231,2 $\mu$	178,4 $\mu$
10% es mayor que	338,3 $\mu$	281,1 $\mu$
25% es mayor que	285,0 $\mu$	230,9 $\mu$
50% es mayor que	228,8 $\mu$	175,7 $\mu$
75% es mayor que	177,8 $\mu$	125,0 $\mu$
90% es mayor que	133,0 $\mu$	79,14 $\mu$
Intervalo	0,040-493,6 $\mu$	0,040-409,6 $\mu$

## Ejemplo 9

El procedimiento de este Ejemplo se efectuó de un modo continuo. Se formó una solución de alimentación de 5,5-dimetilhidantoína/NaOH añadiendo 5,5-dimetilhidantoína a una solución de NaOH al 9% en peso, de modo que la concentración de 5,5-dimetilhidantoína fuera aproximadamente 1,1 M. La solución de 5,5-dimetilhidantoína/NaOH se coalimentó al matraz de reacción simultáneamente con, pero separadamente de, el Br<sub>2</sub>. El matraz se suspendió en un baño de calentamiento. La mezcla de reacción se removió con un removedor mecánico a una velocidad de 500 rpm. La mezcla de reacción se mantuvo a un pH de aproximadamente 7,0  $\pm$  0,2 y la temperatura de reacción se mantuvo a 55°C. Diez fracciones de producto se recogieron en un tiempo medio de 30 minutos por fracción. El rendimiento aislado de la 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína era 90% basado en la 5,5-dimetilhidantoína y 92% basado en el Br<sub>2</sub> añadido. La pureza de la 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína, un producto cristalino blanco, era 99,8%, basado en el contenido de bromo teórico. Las fracciones 5-10 representan el tamaño de partícula del producto que se forma durante las condiciones de operación en estado estacionario. La Tabla 4 resume los datos de tamaño de partícula medio y los datos de distribución de tamaños de partícula que se refieren a las fracciones 5-10 basándose en las muestras de cada una de tales fracciones tomadas durante la operación en estado estacionario del procedimiento continuo. Las determinaciones mostraban que se ha producido una distribución bimodal del producto. El tamaño de partícula medio global del producto era 512,3 micras.

TABLA 4

Tamaño de Partícula	Fracción 5	Fracción 6	Fracción 7	Fracción 8	Fracciones 9+10
Media	371,7 $\mu$	445,6 $\mu$	535,5 $\mu$	560,3 $\mu$	545,9 $\mu$
10% es mayor que	530,7 $\mu$	626,0 $\mu$	724,7 $\mu$	805,0 $\mu$	952,1 $\mu$
25% es mayor que	462,2 $\mu$	550,9 $\mu$	643,3 $\mu$	729,3 $\mu$	833,4 $\mu$
50% es mayor que	386,0 $\mu$	474,5 $\mu$	559,7 $\mu$	641,8 $\mu$	676,7 $\mu$
75% es mayor que	256,8 $\mu$	369,6 $\mu$	447,8 $\mu$	436,1 $\mu$	149,6 $\mu$
90% es mayor que	94,76 $\mu$	134,4 $\mu$	150,3 $\mu$	94,5 $\mu$	76,02 $\mu$
Intervalo	0,791-786,9 $\mu$ ; 1255-1512 $\mu$	4,241-786,9 $\mu$ ; 1143-1255 $\mu$	3,519-863,9 $\mu$ ; 1143-1512 $\mu$	3,519-8,639 $\mu$ ; 1143-1512 $\mu$	0,721-409,6 $\mu$ ; 493,6-1255 $\mu$



## Ejemplo 10

Otra operación continua se efectuó de una manera similar a la del Ejemplo 9. La solución de alimentación se formó disolviendo 355 g (8,87 moles) en 3550 g de agua. Se añadieron a esto 560 g (4,37 moles) de 5,5-dimetilhidantoína. Las alimentaciones simultáneas se ajustaron para mantener el pH de la mezcla de reacción acuosa a  $7,0 \pm 0,2$ . La temperatura se mantuvo a 55°C. La cantidad total de alimentación de bromo ( $\text{Br}_2$ ) era 1359,4 g (8,50 moles). Como en el Ejemplo 9, se recogieron diez fracciones de la mezcla de reacción. Sin embargo, en esta operación, las velocidades de adición se ajustaron de modo que el tiempo de permanencia medio fuera aproximadamente 1 hora por fracción. El rendimiento aislado total de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína era 88% basado en la 5,5-dimetilhidantoína usada y 90% basado en el bromo añadido. El producto de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína se obtuvo como un sólido cristalino blanco. La Tabla 5 resume los datos del tamaño de partícula medio y los datos de distribución de producto con relación al producto formado en esta reacción. Las fracciones 5-10 representan el tamaño de partícula del producto que se forma durante las condiciones de operación en estado estacionario. Como en el Ejemplo 9, el producto formado era bimodal. En la Tabla 5 "n.d." indica que la determinación del tamaño de partícula para la fracción de tamaño de partícula mayor no se determinaba; el instrumento usado no podía medir partículas que midieran un tamaño de partícula mayor que 2000 micras. El tamaño de partícula medio global del producto era al menos 455,5 micras.

TABLA 5

Tamaño de Partícula	Fracción 5	Fracción 6	Fracción 7	Fracción 8	Fracciones 9+10
Media	421,2 $\mu$	478,6 $\mu$	494,0 $\mu$	536,6 $\mu$	631,9 $\mu$
10% es mayor que	606,5 $\mu$	699,1 $\mu$	781,7 $\mu$	1063 $\mu$	1438 $\mu$
25% es mayor que	532,1 $\mu$	623,4 $\mu$	681,5 $\mu$	813,9 $\mu$	995,7 $\mu$
50% es mayor que	452,3 $\mu$	535,0 $\mu$	548,5 $\mu$	546,7 $\mu$	522,8 $\mu$
75% es mayor que	340,0 $\mu$	372,2 $\mu$	176,6 $\mu$	150,3 $\mu$	160,7 $\mu$
90% es mayor que	140,8 $\mu$	112,8 $\mu$	68,94 $\mu$	72,93 $\mu$	81,68 $\mu$
Intervalo	2,423-786,9 $\mu$ ; n.d.	2,423-863,9 $\mu$ ; n.d.	1,520-863,9 $\mu$ ; 1255-1512 $\mu$	0,04-2000 $\mu$ ; n.d.	0,04->2000 $\mu$ ; n.d.

## Ejemplo 11

Se obtuvieron muestras de N,N'-dihalo-5,5-dimetilhidantoínas disponibles comercialmente y se sometieron a procedimientos de prueba estándar para determinar su tamaño de partícula medio usando el analizador de tamaño de partícula Coulter® LS. La Tabla 6 resume los resultados de estas determinaciones del tamaño de partícula medio y también indica los datos obtenidos del mismo modo sobre una mezcla representativa del producto de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína de esta invención producido en el Ejemplo 4. La Tabla 7 resume los datos de distribución del tamaño de partícula sobre 1,3-dihalo-5,5-dimetilhidantoínas disponibles comercialmente. En la Tabla 7, se usan las siguientes abreviaturas: DCDMH es 1,3-dicloro-5,5-dimetilhidantoína; BCDMH es N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoína y DBDMH es 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína.

TABLA 6

N,N'-dihalo-5,5-dimetilhidantoína	Fuente	Tamaño de Partícula Medio
1,3-dicloro-5,5-dimetilhidantoína	Aldrich Chemical Co.	108,1 micras
N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoína	Aldrich Chemical Co.	323,8 micras
1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína	Aldrich Chemical Co.	162,1 micras
1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína	Albemarle Corporation	64,5 micras
1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína	Great Lakes Chemical Corporation	45,2 micras
1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína	El presente procedimiento	293,6 micras

TABLA 7

Tamaño de Partícula	DCDMH - Aldrich	BCDMH - Aldrich	DBDMH - Aldrich	DBDMH - Albemarle	DBDMH - Great Lakes
Media	108,1 $\mu$	323,8 $\mu$	162,1 $\mu$	64,59 $\mu$	45,23 $\mu$
10% es mayor que	195,3 $\mu$	877,9 $\mu$	359,2 $\mu$	162,7 $\mu$	78,76 $\mu$
25% es mayor que	134,4 $\mu$	409,9 $\mu$	177,6 $\mu$	90,12 $\mu$	49,76 $\mu$
50% es mayor que	80,07 $\mu$	173,9 $\mu$	86,03 $\mu$	39,21 $\mu$	34,68 $\mu$
75% es mayor que	45,99 $\mu$	65,39 $\mu$	47,37 $\mu$	26,85 $\mu$	23,25 $\mu$
90% es mayor que	27,19 $\mu$	29,35 $\mu$	27,67 $\mu$	17,91 $\mu$	13,90 $\mu$
Intervalo	0,04 - >2000 $\mu$	0,04 - >2000 $\mu$	0,04 - >2000 $\mu$	0,04- 309,6 $\mu$	0,04-409,6 $\mu$

## Ejemplo 12

Las características de color de muestras de las N,N'-dihalo-5,5-dimetilhidantoínas que contienen bromo mencionadas en el Ejemplo 6 se determinaron usando un instrumento Hunter Lab Color Quest Modelo 450. La prueba determinaba el Índice de Amarillez del Polvo usando el instrumento precedente que está aprobado para el uso de acuerdo con la prueba ASTM denominación E 313-96 "Práctica Estándar para Calcular los Índices de Amarillez y Blancura a partir de Coordenadas de Color Medidas Instrumentalmente". El instrumento incluye una estación para recibir un crisol cargado con el polvo que ha de probarse con respecto a sus características de color y un par de fuentes de luz dispuestas por encima del crisol. Una primera de tales fuentes de luz está espaciada y situada directamente por encima de la superficie del crisol y su contenido a fin de dirigir un haz de luz con un ángulo de 90° con relación a la superficie superior horizontal del contenido del crisol. La segunda de tales fuentes de luz está espaciada y situada a fin de dirigir un haz de luz con un ángulo de 45° con relación a la superficie superior horizontal del contenido del crisol. Un detector fotomultiplicador se sitúa directamente por encima de la primera de tales fuentes de luz a fin de recibir la luz reflejada de la superficie que recibe el haz de luz procedente de la primera fuente de luz. Otro detector fotomultiplicador se sitúa con un ángulo de 90° con relación al haz de luz que surge de la segunda fuente de luz a fin de recibir la luz reflejada desde la superficie que recibe el haz de luz de la segunda fuente de luz. Cada uno de tales fotomultiplicadores mide la longitud de onda y la cantidad del haz reflejado e introduce tales datos en un microproce-

## ES 2 276 765 T3

sador programado para calcular a partir de tales datos un valor del Índice de Amarillez del Polvo. Los resultados de estas evaluaciones en términos de tales Índices de Amarillez (YI) se resumen en la Tabla 9. Cuanto mayor es el valor numérico del Índice de Amarillez, más amarillo es el producto.

TABLA 8

N,N'-dihalo-5,5-dimetilhidantoína	Fuente	Índice de Amarillez
N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoína	Aldrich Chemical Co.	12,82
1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína	Aldrich Chemical Co.	37,82
1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína	Albemarle Corporation	31,22
1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína	Great Lakes Chemical Corporation	21,28
1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína	La presente invención	11,65

### Ejemplo 13

Se realizó otra operación continua usando un reactor de vidrio al que se alimentaban simultáneamente, sobre una base continua, una solución acuosa formada por 5,5-dimetilhidantoína y NaOH y una alimentación separada de bromo. La solución acuosa se elaboró añadiendo 5,5-dimetilhidantoína a una solución acuosa al 9% en peso de NaOH. Esta solución contenía aproximadamente 22,4% en peso de 5,5-dimetilhidantoína y 7% en peso de NaOH. Se usó un reactor de un litro con camisa, que tenía un diámetro interior de 82 milímetros, equipado con un agitador de ancla, con un diámetro externo de 72 milímetros y un fluido de silicona (fluido Rhodasil 4720V20; Rhone-Poulenc) si hizo circular a través de la camisa. La temperatura de la reacción se controló a 38°C. Ambas alimentaciones se controlaron mediante bomba; el caudal medio de la solución de 5,5-dimetilhidantoína/NaOH era 15,84 gramos/minuto a través de una bomba de desplazamiento positivo Prominent Gamma G/4A, y el caudal medio del bromo era 4,67 gramos/minuto a través de una bomba peristáltica Masterflex Easy-Load. La mezcla de reacción se removió a 400 rpm. El pH de la reacción se verificó midiendo el pH del efluente usando un pH-metro, y el pH variaba de 6,06 a 6,36 durante la reacción. La retirada del producto del reactor también se verificaba mediante una bomba. El tiempo de permanencia era, de media, 30 minutos por fracción; cada fracción era de aproximadamente 500 ml. Se obtuvo un rendimiento de 90,5% de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína, basado en la cantidad de 5,5-dimetilhidantoína alimentada al reactor. El contenido de bromo activo de la 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína era >55,3%, según se determinaba mediante valoración yodométrica estándar. Así, la pureza de este producto era mayor que 99,0%.

La Tabla 9 resume datos del tamaño de partícula en el producto de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína formado en la operación continua del Ejemplo 13. Estos datos son datos promediados basados en dos muestras tomadas en diferentes momentos durante la operación continua una vez que se han alcanzado condiciones de estado estacionario o esencialmente condiciones de estado estacionario.

TABLA 9

Categoría del Tamaño de Partícula	Tamaño de Partícula del Producto
Media	188,9 $\mu$
10% es mayor que	295,2 $\mu$
25% es mayor que	255,6 $\mu$
50% es mayor que	203,1 $\mu$
75% es mayor que	122,5 $\mu$
90% es mayor que	55,9 $\mu$
Intervalo	0,872 - 356,5 $\mu$

## ES 2 276 765 T3

Según se usa en este documento, el término “soluble en agua” significa que la substancia que se describe tiene al menos una solubilidad en agua suficiente para formar una solución acuosa que contiene al menos una cantidad suficiente de tal substancia disuelta (presumiblemente en forma ionizada) para permitir la operación en la que tal solución se está usando, que ha de llevarse a cabo bajo las condiciones particulares en las que se está empleando la solución. Naturalmente, es deseable que la substancia tenga una solubilidad mayor que esta en agua bajo tales condiciones. Sin embargo, el término no significa que la substancia deba disolverse en todas las proporciones en agua bajo tales condiciones.

Los compuestos mencionados por el nombre o la fórmula químicos en cualquier parte de este documento, ya se mencionen en singular o en plural, se identifican según existen antes de entrar en contacto con otra substancia mencionada por el nombre químico o el tipo químico (por ejemplo, otro componente o un disolvente). No importa qué cambios químicos preliminares, si los hay, tengan lugar en la mezcla o solución resultante, ya que tales cambios son el resultado natural de reunir las substancias específicas bajo las condiciones requeridas de acuerdo con esta descripción. Además, aun cuando las reivindicaciones puedan referirse a substancias en sentido presente (por ejemplo, “comprende” o “es”), la referencia es a la substancia según existe en el momento justo antes de que entre en contacto, se combine o se mezcle en primer lugar con una o más de otras substancias de acuerdo con la presente descripción.

Excepto cuando pueda indicarse de otro modo expresamente, el artículo “un” o “una”, siempre y cuando se use aquí, no pretende limitar, y no debe considerarse que limite, una reivindicación a un solo elemento al que el artículo se refiere. En cambio el artículo “un” o “una”, siempre y cuando se use aquí, pretende cubrir uno o más de tales elementos, a no ser que el texto indique expresamente otra cosa.

También se entenderá que los términos “substancial” y “substancialmente” indican que los procedimientos químicos normalmente no implican absolutos. Así, en lugar de describir una variable como un absoluto, es mucho más realista describir la variable estando en la vecindad substancial de la variable expresada. Por ejemplo, cuando se describe una cantidad estequiométrica, es mucho más realista referirse a la cantidad como una cantidad substancialmente estequiométrica ya que un experto en la técnica sabe bien que ligeras desviaciones de la estequiometría absoluta no producirán una diferencia apreciable en los resultados. Así, en cualquiera y en todos los aspectos, este documento debe leerse con la aplicación del sentido común.

Esta invención es susceptible de una variación considerable en su práctica. Por lo tanto, la descripción precedente no pretende limitar, y no debe considerarse que limite, la invención a las ejemplificaciones particulares presentadas anteriormente aquí. En cambio, lo que se pretende cubrir es lo que se indica en las reivindicaciones subsiguientes y los equivalentes de las mismas permitidos como una cuestión de ley.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la halogenación en N de un compuesto que tiene al menos un átomo de nitrógeno amídico o imídico halogenable en N en la molécula, procedimiento que comprende alimentar simultáneamente, o de forma substancialmente simultánea, (a) un compuesto que tiene en la molécula al menos un átomo de nitrógeno amídico o imídico halogenable en N, (b) una base inorgánica, (c) un agente de bromación y/o un agente de cloración y (d) agua, alimentándose dichos (a), (b), (c) y (d) individualmente y/o en cualquier combinación o combinaciones, con lo que las alimentaciones se reúnen en una zona de reacción, alimentándose dichos (a), (b), (c) y (d) en proporciones tales que al menos uno de dichos átomos de nitrógeno amídicos o imídicos se substituye por un átomo de bromo o cloro, formando de ese modo un producto que precipita en la fase líquida de una mezcla de reacción acuosa, y de modo que el pH de dicha fase líquida se mantiene continuamente o de forma substancialmente continua en el intervalo de 5,5 a 8,5 durante todo o substancialmente todo el tiempo en el que se está produciendo dicha alimentación.
2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho pH está en el intervalo de 6,5 a 8,5.
3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que al menos (a) y (b) se alimentan en la forma de una sola solución o suspensión acuosa preformada.
4. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que al menos (a) se alimenta en la forma de una solución o suspensión acuosa preformada separada y en el que al menos (b) se alimenta en la forma de una solución o suspensión acuosa preformada separada.
5. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que cuando se pone en marcha dicho procedimiento, dicha alimentación se inicia en un reactor que contiene (i) un residuo que contiene sólidos de una mezcla de reacción procedente de una reacción previa en la que se ha formado el producto que ha de formarse, o (ii) aguas madres libres de sólidos de una mezcla de reacción procedente de una reacción previa en la que se ha formado el producto que ha de formarse.
6. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha alimentación es inicialmente a un dispositivo de mezcladura que produce una corriente efluente formada a partir de (a) y (b), o (a) y (d), (b) y (d), o (c) y (d), o (a), (b) y (d), y en donde la corriente efluente se alimenta a un recipiente de reacción que contiene un volumen mayor de la mezcla de reacción acuosa; en donde dicha corriente se somete a dilución en la mezcla de reacción acuosa antes de que la temperatura de dicha corriente efluente supere aproximadamente 90°C; y en donde la temperatura de la mezcla de reacción acuosa se mantiene en el intervalo de 0 a 90°C durante todo o substancialmente todo el tiempo en el que se está produciendo dicha alimentación.
7. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que dicho dispositivo de mezcladura es un mezclador estático y en el que la corriente efluente procedente del mezclador se está alimentando subsuperficialmente a la fase líquida de la mezcla de reacción acuosa.
8. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que dicho dispositivo de mezcladura es un mezclador de chorro que produce una corriente de alta velocidad, corriente que se está alimentando subsuperficialmente a la fase líquida de la mezcla de reacción acuosa.
9. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicha mezcla de reacción acuosa está a una o más temperaturas en el intervalo de 0 a 90°C.
10. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que (a) es una 5,5-dialquilhidantoína en la que cada grupo alquilo tiene, independientemente, hasta aproximadamente tres átomos de carbono; en el que (b) es una sal o un óxido básicos de un metal alcalino o un metal alcalinotérreo soluble en agua; en el que la cantidad de tal base es la cantidad estequiométrica, o es substancialmente la cantidad estequiométrica, requerida teóricamente para desprotonar al menos un átomo de nitrógeno de dicha hidantoína; en el que (c) es (i) bromo, (ii) cloro, (iii) cloruro de bromo, (iv) un bromuro de metal alcalino o una solución acuosa del mismo, o un bromuro de metal alcalinotérreo o una solución acuosa del mismo, y cloro, o una sal de hipoclorito o una solución acuosa de hipoclorito en cantidades suficientes para generar bromo *in situ*, o (v) una combinación de cualesquiera dos o más de (i), (ii), (iii) y (iv); en el que al menos la totalidad o tal porción de (c) que está en estado de vapor, si existe, se alimenta subsuperficialmente a la fase líquida de la mezcla de reacción acuosa; en el que la temperatura de la mezcla de reacción acuosa está continuamente o de forma substancialmente continua en el intervalo de 30 a 90°C durante todo o substancialmente todo el tiempo en el que se está produciendo dicha alimentación; y en el que las proporciones de las alimentaciones son tales que la cantidad total de (c) que se alimenta para halogenar en N la 5,5-dialquilhidantoína que se alimenta son tales que hay en el intervalo de 3,8 a 4,2 átomos de halógeno por molécula de 5,5-dialquilhidantoína.
11. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 ó 9, en donde dicho procedimiento se efectúa de un modo continuo en el que, bajo condiciones de estado estacionario, dichas alimentación o alimentaciones se mantienen de modo que la relación de (i) el volumen de dicha mezcla de reacción en litros a (ii) los moles de dicho compuesto de (a) que se alimenta a la mezcla de reacción por minuto esté en el intervalo de 10 a 100 litros por mol por minuto.

12. Un procedimiento acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 ó 9, en el que dicho procedimiento se efectúa de modo discontinuo en al menos un reactor y en el que, hasta que el volumen de la mezcla de reacción alcance 50 por ciento del volumen total del reactor o los reactores, las alimentaciones a dicha mezcla de reacción se mantienen de modo que la relación de (i) el volumen de dicha mezcla de reacción en litros a (ii) los moles de dicho compuesto de (a) que se alimenta a la mezcla de reacción por minuto esté en el intervalo de 10 a 100 litros por mol por minuto; y en el que, cuando el volumen de la mezcla de reacción sea 50 por ciento o más del volumen total del reactor o los reactores, las alimentaciones a dicha mezcla de reacción se mantienen de modo que la relación de (i) el volumen de dicha mezcla de reacción en litros a (ii) los moles de dicho compuesto de (a) que se alimenta a la mezcla de reacción por minuto esté en el intervalo de 30 a 60 litros por mol por minuto.

13. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, procedimiento que comprende alimentar simultáneamente a una zona de reacción:

A) alimentaciones separadas de (i) una solución o suspensión acuosa formada a partir de una base inorgánica y un compuesto que tiene en la molécula al menos un átomo de nitrógeno amídico o imídico halogenable, y (ii) un agente de bromación y/o un agente de cloración; o

B) al menos tres alimentaciones separadas, una de las cuales es un agente de bromación y/o un agente de cloración, y al menos dos de otras alimentaciones, al menos una de las cuales se selecciona de (a) y (b); y al menos una de las cuales se selecciona de (c) y (d), en donde

(a) es una solución o suspensión acuosa formada a partir de una base inorgánica,

(b) es una solución o suspensión acuosa formada a partir de una base inorgánica y un compuesto que tiene en la molécula al menos un átomo de nitrógeno amídico o imídico halogenable,

(c) es un compuesto que tiene en la molécula al menos un átomo de nitrógeno amídico o imídico halogenable, y

(d) es una solución o suspensión acuosa formada a partir de un compuesto que tiene en la molécula al menos un átomo de nitrógeno amídico o imídico halogenable;

en proporciones tales que al menos uno de tales átomos de nitrógeno amídicos o imídicos se substituye por un átomo de bromo o cloro, formando de ese modo continuamente o de modo substancialmente continuo producto que precipita en la fase líquida de una mezcla de reacción acuosa durante todo o substancialmente todo el tiempo en el que se está produciendo dicha alimentación simultánea, y de modo que el pH de la mezcla se mantiene continuamente o de forma substancialmente continua en el intervalo de 5,5 a 8,5 durante todo o substancialmente todo el tiempo en el que se está produciendo dicha alimentación simultánea.

14. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, en el que dicho pH está en el intervalo de 6,5 a 8,5.

15. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, en el que dicho compuesto que tiene en la molécula al menos un átomo de nitrógeno amídico o imídico halogenable es una amida cíclica o una imida cíclica; y en el que dicho agente de bromación y/o agente de cloración es bromo, cloro, cloruro de bromo o una combinación de cualesquiera dos o los tres, y se alimenta subsuperficialmente a la fase líquida de dicha mezcla de reacción.

16. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, en el que dicho compuesto que tiene en la molécula al menos un átomo de nitrógeno amídico o imídico halogenable es una amida cíclica o una imida cíclica; y en el que dicho agente de bromación y/o agente de cloración es (i) un bromuro de metal alcalino o un bromuro de metal alcalinotérreo y (ii) cloro, una sal de hipoclorito o una solución acuosa de hipoclorito en cantidades suficientes para generar bromo *in situ*, y si (ii) es cloro, al menos el cloro se alimenta subsuperficialmente a la fase líquida de dicha mezcla de reacción.

17. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, en el que la base inorgánica es una sal o un óxido básicos solubles en agua de un metal o un metal alcalinotérreo, y en el que la cantidad de tal base es la cantidad estequiométrica, o es substancialmente la cantidad estequiométrica, requerida teóricamente para desprotonar al menos un grupo imido de dicho compuesto o para desprotonar completamente o parcialmente al menos un grupo amido de dicho compuesto.

18. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, en el que dicha mezcla de reacción acuosa está a una o más temperaturas en el intervalo de 0 a 90°C y en el que, si dicho agente de bromación y/o agente de cloración está en forma de vapor, dicho vapor se alimenta subsuperficialmente a la fase líquida de la mezcla de reacción.

19. Un procedimiento acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 13-16, en donde dicho procedimiento se efectúa de un modo continuo en el que, bajo condiciones de estado estacionario, dichas alimentación o alimentaciones se mantienen de modo que la relación de (i) el volumen de dicha mezcla de reacción en litros a (ii) los moles de dicho compuesto que tiene en la molécula al menos un átomo de nitrógeno amídico o imídico halogenable que se alimenta a la mezcla de reacción por minuto esté en el intervalo de 10 a 100 litros por mol por minuto.

20. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 13-16, en donde dicho procedimiento se efectúa de un modo discontinuo en al menos un reactor y en el que, hasta que el volumen de la mezcla de reacción alcance 50 por ciento del volumen total del reactor o los reactores, las alimentaciones a dicha mezcla de reacción se mantienen de modo que la relación de (i) el volumen de dicha mezcla de reacción en litros a (ii) los moles de dicho compuesto halogenable en N de (a) que se alimenta a la mezcla de reacción por minuto esté en el intervalo de 10 a 100 litros por mol por minuto; y en el que, cuando el volumen de la mezcla de reacción sea 50 por ciento o más del volumen total del reactor o los reactores, las alimentaciones a dicha mezcla de reacción se mantienen de modo que la relación de (i) el volumen de dicha mezcla de reacción en litros a (ii) los moles de compuesto halogenable en N que se alimenta a la mezcla de reacción por minuto esté en el intervalo de 30 a 60 litros por mol por minuto.

21. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, en el que dicho pH está en el intervalo de 6,8 a 7,2.

22. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 21, en el que dicho compuesto que tiene en la molécula al menos un átomo de nitrógeno amídico o imídico halogenable es una 5-alquilhidantoína o una 5,5-dialquilhidantoína; en el que la temperatura de dicha mezcla de reacción está en el intervalo de 20 a 80°C y en el que, si la totalidad o parte de dicho agente de bromación y/o agente de cloración está en forma de vapor, dicho vapor se alimenta subsuperficialmente a la fase líquida de dicha mezcla de reacción.

23. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, en el que las proporciones de agua, base inorgánica y dicho compuesto que se alimentan son tales que:

A) cuando la base inorgánica tiene un catión monovalente, hay de 0,5 a 2,5 moles de átomos de nitrógeno amídicos o imídicos halogenables y de 0,5 a 2,5 moles de la base, por litro de agua; y

B) cuando la base tiene un catión divalente, hay de 0,5 a 2,5 moles de átomos de nitrógeno amídicos o imídicos halogenables y de 0,25 a 1,25 moles de la base, por litro de agua.

24. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, en el que las proporciones de agua, base inorgánica y dicho compuesto que se alimentan son tales que:

A) cuando la base inorgánica tiene un catión monovalente, hay de 1,0 a 1,5 moles de átomos de nitrógeno amídicos o imídicos halogenables y de 1,0 a 1,5 moles de la base, por litro de agua; y

B) cuando la base tiene un catión divalente, hay de 1,0 a 1,5 moles de átomos de nitrógeno amídicos o imídicos halogenables y de 0,5 a 0,75 moles de la base, por litro de agua.

25. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, en donde el procedimiento se efectúa de un modo discontinuo.

26. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 25, en el que, durante al menos aproximadamente 80% del período de tiempo en el que se están llevando a cabo dichas alimentaciones separadas simultáneas, se está formando precipitado que tiene una pureza de al menos aproximadamente 97%.

27. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, en donde el procedimiento se efectúa de un modo continuo; en donde la temperatura de la mezcla de reacción acuosa está en el intervalo de 20 a 90°C; y en donde dicha base inorgánica y dicho compuesto que tiene en la molécula al menos un átomo de nitrógeno amídico o imídico halogenable se alimentan bien como soluciones o suspensiones separadas en agua o bien como una sola solución o suspensión en agua.

28. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 27, en el que, durante la operación en estado estacionario, se está formando continuamente precipitado que (a) tiene una pureza de al menos aproximadamente 97% y (b) se forma con un rendimiento continuo o substancialmente continuo de al menos aproximadamente 85% basado en la cantidad del compuesto que tiene al menos un átomo de nitrógeno amídico o imídico halogenable que se alimenta al reactor.

29. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, en el que dicho compuesto que tiene al menos un grupo funcional amido o imido en la molécula es una hidantoína en la que cada uno de los dos sustituyentes en la posición 5 es, independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbilo.

30. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 29, en el que dicha hidantoína es una 5-alquilhidantoína o una 5,5-alquilhidantoína.

31. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 30, en donde dicho procedimiento se efectúa de un modo continuo en el que, bajo condiciones de estado estacionario, dicha alimentación o alimentaciones se mantienen de modo que la relación de (i) el volumen de dicha mezcla de reacción en litros a (ii) los moles de dicha hidantoína que se alimenta a la mezcla de reacción por minuto esté en el intervalo de 10 a 100 litros por mol por minuto.

## ES 2 276 765 T3

32. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 31, en el que dicha relación está en el intervalo de 30 a 60 litros por mol por minuto.

33. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 30, en donde dicho procedimiento se efectúa de modo discontinuo en al menos un reactor y en el que, hasta que el volumen de la mezcla de reacción alcance 50 por ciento del volumen total del reactor o los reactores, las alimentaciones a dicha mezcla de reacción se mantienen de modo que la relación de (i) el volumen de dicha mezcla de reacción en litros a (ii) los moles de dicho compuesto de (a) que se alimenta a la mezcla de reacción por minuto esté en el intervalo de 10 a 100 litros por mol por minuto; y en el que, cuando el volumen de la mezcla de reacción sea 50 por ciento o más del volumen total del reactor o los reactores, las alimentaciones a dicha mezcla de reacción se mantienen de modo que la relación de (i) el volumen de dicha mezcla de reacción en litros a (ii) los moles de dicha hidantoína que se alimenta a la mezcla de reacción por minuto esté en el intervalo de 30 a 60 litros por mol por minuto.

34. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 33, en el que, hasta que el volumen de la mezcla de reacción alcance 50 por ciento del volumen total del reactor o los reactores, las alimentaciones a dicha mezcla de reacción se mantienen de modo que dicha relación esté en el intervalo de 20 a 80 litros por mol por minuto.

35. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, en el que dicho compuesto que tiene en la molécula al menos un átomo de nitrógeno amídico o imídico halogenables es una 5,5-dialquilhidantoína en la que cada grupo alquilo tiene, independientemente, hasta aproximadamente seis átomos de carbono; en el que dicha base inorgánica es una sal o un óxido básicos de un metal alcalino o un metal alcalinotérreo; en el que la cantidad de tal base es la cantidad estequiométrica, o es substancialmente la cantidad estequiométrica, requerida teóricamente para desprotonar al menos un átomo de nitrógeno de dicha hidantoína; en el que dicho agente de bromación y/o agente de cloración es (i) bromo, (ii) cloro, (iii) cloruro de bromo, (iv) un bromuro de metal alcalino o una solución acuosa del mismo o un bromuro de metal alcalinotérreo o una solución acuosa del mismo, y cloro, o sal de hipoclorito o solución acuosa de hipoclorito en cantidades suficientes para generar bromo *in situ*, o (v) una combinación de cualesquiera dos o más de (i), (ii), (iii) y (iv); en el que al menos la totalidad o tal porción de agente de bromación y/o agente de cloración que está en estado de vapor, si existe, se alimenta subsuperficialmente a la fase líquida de la mezcla de reacción acuosa; en el que la temperatura de la mezcla de reacción acuosa se mantiene continuamente o de forma substancialmente continua en el intervalo de 20 a 80°C durante todo o substancialmente todo el tiempo en el que se está produciendo dicha alimentación; y en donde dicho procedimiento se efectúa de un modo continuo en el que, bajo condiciones de estado estacionario, las alimentaciones a dicha mezcla de reacción se mantienen de modo que la relación de (i) el volumen de dicha mezcla de reacción en litros a (ii) los moles de dicha 5,5-dialquilhidantoína que se alimenta a la mezcla de reacción por minuto esté en el intervalo de 30 a 60 litros por mol por minuto.

36. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, en el que dicho compuesto que tiene en la molécula al menos un átomo de nitrógeno amídico o imídico halogenable es una 5,5-dialquilhidantoína en la que cada grupo alquilo tiene, independientemente, hasta aproximadamente seis átomos de carbono; en el que dicha base inorgánica es una sal o un óxido básicos de un metal alcalino o un metal alcalinotérreo; en el que la cantidad de tal base es la cantidad estequiométrica, o es substancialmente la cantidad estequiométrica, requerida teóricamente para desprotonar al menos un átomo de nitrógeno de dicha hidantoína; en el que dicho agente de bromación y/o agente de cloración es (i) bromo, (ii) cloro, (iii) cloruro de bromo, (iv) un bromuro de metal alcalino o un bromuro de metal alcalinotérreo, y cloro, una sal de hipoclorito o una solución acuosa de hipoclorito en cantidades suficientes para generar bromo *in situ*, o (v) una combinación de cualesquiera dos o más de (i), (ii), (iii) y (iv); en el que al menos la totalidad o tal porción de agente de dicho agente de bromación y/o agente de cloración que está en estado de vapor, si existe, se alimenta subsuperficialmente a la fase líquida de la mezcla de reacción acuosa; en el que la temperatura de dicha mezcla de reacción acuosa se mantiene continuamente o de forma substancialmente continua en el intervalo de 20 a 80°C durante todo o substancialmente todo el tiempo en el que se está produciendo dicha alimentación; en donde dicho procedimiento se efectúa de un modo discontinuo en al menos un reactor; en el que, hasta que el volumen de la mezcla de reacción alcance 50 por ciento del volumen total del reactor o los reactores, las alimentaciones a dicha mezcla de reacción se mantienen de modo que la relación de (i) el volumen de dicha mezcla de reacción en litros a (ii) los moles de dicha 5,5-dialquilhidantoína que se alimenta a la mezcla de reacción por minuto esté en el intervalo de 20 a 80 litros por mol por minuto; y en el que, cuando el volumen de la mezcla de reacción sea 50 por ciento o más del volumen total del reactor o los reactores, las alimentaciones a dicha mezcla de reacción se mantienen de modo que la relación de (i) el volumen de dicha mezcla de reacción en litros a (ii) los moles de dicha 5,5-dialquilhidantoína que se alimenta a la mezcla de reacción por minuto esté en el intervalo de 30 a 60 litros por mol por minuto.

37. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 35, en el que dicho pH está en el intervalo de 6,8 a 7,2.

38. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 36, en el que dicho pH está en el intervalo de 6,8 a 7,2.

39. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 35, en el que dicha 5,5-dialquilhidantoína es 5,5-dimetilhidantoína.

40. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 36, en el que dicha 5,5-dialquilhidantoína es 5,5-dimetilhidantoína.



## ES 2 276 765 T3

41. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 39, en el que dicho pH está en el intervalo de 6,8 a 7,2; en el que dicha temperatura está en el intervalo de 30 a 70°C; y en el que dicho agente de bromación y/o agente de cloración es bromo.

42. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 30, en el que dicho pH se mantiene continuamente o de forma substancialmente continua en el intervalo de 6,8 a 7,2 durante todo o substancialmente todo el tiempo en el que se está produciendo dicha alimentación; en el que dicha temperatura de la mezcla de reacción acuosa se mantiene en el intervalo de 30 a 70°C durante todo o substancialmente todo el tiempo en el que se está produciendo dicha alimentación; y en el que el agente de bromación y/o agente de cloración es bromo.

43. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, procedimiento que comprende alimentar simultáneamente a una zona de reacción alimentaciones separadas de (i) una solución o suspensión acuosa formada a partir de una base inorgánica de un compuesto que tiene en la molécula al menos un átomo de nitrógeno amídico o imídico halogenable y (ii) un agente de bromación y/o agente de cloración en proporciones tales que al menos uno de dichos átomos de nitrógeno amídicos o imídicos se substituye por un átomo de bromo o cloro y el producto resultante precipita en una fase líquida de una mezcla de reacción durante todo o substancialmente todo el tiempo en el que se está produciendo dicha alimentación simultánea, y de modo que el pH de dicha mezcla se mantenga continuamente o de forma substancialmente continua en el intervalo de 6,5 a 8,5 durante todo o substancialmente todo el tiempo en el que se está produciendo dicha alimentación simultánea.

44. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 43, en el que (ii) es bromo, cloro, cloruro de bromo una combinación de cualesquiera dos o los tres de ellos, y se alimenta subsuperficialmente a la fase líquida de la mezcla de reacción.

45. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 43, en el que (i) es un bromuro de metal alcalino o un bromuro de metal alcalinotérreo, y cloro, una sal de hipoclorito, o una solución acuosa de hipoclorito en cantidades suficientes para generar bromo *in situ*, y, si (ii) es cloro, dicho cloro se alimenta subsuperficialmente a la fase líquida de la mezcla de reacción.

46. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 43, en el que la base inorgánica es una sal o un óxido básicos solubles en agua de un metal alcalino o un metal alcalinotérreo, y en el que la cantidad de tal base es la cantidad estequiométrica, o es substancialmente la cantidad estequiométrica, requerida teóricamente para desprotonar al menos un grupo imido de dicho compuesto o para desprotonar totalmente o parcialmente al menos un grupo amido de dicho compuesto.

47. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 46, en el que dicha sal u óxido básicos consiste esencialmente en óxido sódico, hidróxido sódico, carbonato sódico, bicarbonato sódico, óxido potásico, hidróxido potásico, carbonato potásico, bicarbonato potásico, óxido cálcico, hidróxido cálcico o una mezcla de cualesquiera dos o más de ellos.

48. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 43, en el que dicho pH está en el intervalo de 6,8 a 7,2.

49. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 43, en el que la temperatura de dicha mezcla de reacción está en el intervalo de 0 a 90°C y en el que, si (ii) está en forma de vapor, (ii) se alimenta subsuperficialmente a la fase líquida de dicha mezcla de reacción.

50. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 43, en el que la temperatura de dicha mezcla de reacción está en el intervalo de 30 a 70°C y en el que, si (ii) está en forma de vapor, (ii) se alimenta subsuperficialmente a la fase líquida de dicha mezcla de reacción.

51. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 43, en el que las proporciones de agua, base inorgánica y dicho compuesto que se alimentan son tales que:

A) cuando la base inorgánica tiene un catión monovalente, hay de 0,5 a 2,5 moles de átomos de nitrógeno amídicos o imídicos halogenables y de 0,5 a 2,5 moles de la base, por litro de agua; y

B) cuando la base tiene un catión divalente, hay de 0,5 a 2,5 moles de átomos de nitrógeno amídicos o imídicos halogenables y de 0,25 a 1,25 moles de la base, por litro de agua.

52. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 43, en el que las proporciones de agua, base inorgánica y dicho compuesto que se alimentan son tales que:

A) cuando la base inorgánica tiene un catión monovalente, hay de 1,0 a 1,5 moles de átomos de nitrógeno amídicos o imídicos halogenables y de 1,0 a 1,5 moles de la base, por litro de agua; y

B) cuando la base tiene un catión divalente, hay de 1,0 a 1,5 moles de átomos de nitrógeno amídicos o imídicos halogenables y de 0,5 a 0,75 moles de la base, por litro de agua.

53. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 43, en donde dicho procedimiento se efectúa de modo discontinuo en al menos un reactor y en el que, hasta que el volumen de la mezcla de reacción alcance 50 por ciento del volumen total del reactor o los reactores, las alimentaciones a dicha mezcla de reacción se mantienen de modo que la relación de (i) el volumen de dicha mezcla de reacción en litros a (ii) los moles de dicho compuesto halogenable en N de (a) que se alimenta a la mezcla de reacción por minuto esté en el intervalo de 10 a 100 litros por mol por minuto; y en el que, cuando el volumen de la mezcla de reacción sea 50 por ciento o más del volumen total del reactor o los reactores, las alimentaciones a dicha mezcla de reacción se mantienen de modo que la relación de (i) el volumen de dicha mezcla de reacción en litros a (ii) los moles de dicho compuesto halogenable en N que se alimentan a la mezcla de reacción por minuto esté en el intervalo de 30 a 60 litros por mol por minuto.

54. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 43, en donde el procedimiento se efectúa de un modo continuo en el que, bajo condiciones de estado estacionario, dicha alimentación o alimentaciones se mantienen de modo que la relación de (i) el volumen de dicha mezcla de reacción en litros a (ii) los moles de compuesto halogenable en N que se alimenta a la mezcla de reacción por minuto esté en el intervalo de 10 a 100 litros por mol por minuto.

55. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 43, en el que dicho compuesto que tiene al menos un grupo funcional amido o imido en la molécula es una hidantoína en la que cada uno de los dos sustituyentes en la posición 5 es, independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbilo.

56. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 55, en el que dicha hidantoína es una 5-alkilhidantoína o una 5,5-dialquilhidantoína.

57. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 43, en el que, cuando se pone en marcha dicho procedimiento, dicha alimentación se inicia en un reactor que contiene (i) un residuo que contiene sólidos de una mezcla de reacción procedente de una reacción previa en la que se ha formado el producto que ha de formarse, o (ii) aguas madres libres de sólidos de una mezcla de reacción procedente de una reacción previa en la que se ha formado el producto que ha de formarse.

58. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, procedimiento que comprende alimentar simultáneamente a una zona de reacción (i) agua, base inorgánica y 5,5-dimetilhidantoína, alimentándose estas separadamente y/o en cualquier combinación o combinaciones, y (ii) una alimentación separada de un agente de bromación y/o un agente de cloración, en proporciones tales que durante todo o substancialmente todo el tiempo en el que se está produciendo la alimentación simultáneamente se forma 1,3-dihalo-5,5-dimetilhidantoína y precipita en la fase líquida de una mezcla de reacción acuosa, y en el que el pH de dicha fase líquida se mantiene continuamente o de forma substancialmente continua en el intervalo de 6,5 a 8,5 durante todo o substancialmente todo el tiempo en el que se está produciendo la alimentación simultánea.

59. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 58, en el que dicho pH está en el intervalo de 6,8 a 7,2.

60. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 58, en el que (ii) es bromo y se alimenta subsuperficialmente a la fase líquida de dicha mezcla de reacción.

61. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 58, en el que (ii) es cloro; una mezcla de bromo y cloro, alimentados separadamente o en combinación; o cloruro de bromo; y se alimenta subsuperficialmente a la fase líquida de dicha mezcla de reacción.

62. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 58, en el (ii) es un bromuro de metal alcalino o un bromuro de metal alcalinotérreo, y cloro, una sal de hipoclorito, o una solución acuosa de hipoclorito en cantidades suficientes para generar bromo *in situ*, y, si se usa cloro, se alimenta subsuperficialmente a la fase líquida de dicha mezcla de reacción.

63. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 58, en el que la temperatura de dicha mezcla de reacción acuosa está en el intervalo de 20 a 80°C.

64. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 58, en el que la temperatura de dicha mezcla de reacción acuosa está en el intervalo de 30 a 70°C.

65. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 58, en el que la temperatura de dicha mezcla de reacción acuosa está en el intervalo de 40 a 60°C.

66. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 58, en el que las proporciones de agua, base inorgánica y 5,5-dimetilhidantoína que se alimentan son tales que:

A) cuando la base inorgánica tiene un catión monovalente, hay de 0,5 a 2,5 moles de 5,5-dimetilhidantoína y de 1,0 a 5,0 moles de la base, por litro de agua; y

B) cuando la base tiene un catión divalente, hay de 0,5 a 2,5 moles de 5,5-dimetilhidantoína y de 0,5 a 2,5 moles de la base, por litro de agua.

## ES 2 276 765 T3

67. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 58, en el que las proporciones de agua, base inorgánica y 5,5-dimetilhidantoína que se alimentan son tales que:

A) cuando la base inorgánica tiene un catión monovalente, hay de 1,0 a 1,5 moles de 5,5-dimetilhidantoína y de 2,0 a 3,0 moles de la base, por litro de agua; y

B) cuando la base tiene un catión divalente, hay de 1,0 a 1,5 moles de 5,5-dimetilhidantoína y de 1,0 a 1,5 moles de la base, por litro de agua.

68. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 67, en el que (ii) es bromo; en el que dicho pH está en el intervalo de 6,8 a 7,2; en el que la temperatura de dicha mezcla de reacción acuosa está en el intervalo de 30 a 70°C; y en el que si dicha temperatura está por encima del punto de ebullición del bromo, el bromo se alimenta subsuperficialmente a la fase líquida de dicha mezcla de reacción.

69. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 67, en el que (ii) es bromo; en el que dicha base es hidróxido sódico, en el que dicho pH está en el intervalo de 6,8 a 7,2; en el que la temperatura de dicha mezcla de reacción acuosa está en el intervalo de 40 a 60°C; en el que si dicha temperatura está por encima del punto de ebullición del bromo, el bromo se alimenta subsuperficialmente a la fase líquida de dicha mezcla de reacción.

70. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 58, en el que el agua, la base inorgánica y la 5,5-dimetilhidantoína de (i) se introducen como una solución de alimentación formada a partir de los tres mezclando 5,5-dimetilhidantoína con una solución acuosa de base inorgánica.

71. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 70, en el que la base inorgánica usada al formar dicha solución de alimentación es una sal o un óxido básicos solubles en agua de un metal alcalino o un metal alcalinotérreo; y en el que dicho pH está en el intervalo de 6,8 a 7,2.

72. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 58, en el que la base inorgánica usada al formar dicha solución de alimentación consiste esencialmente en óxido sódico, hidróxido sódico, carbonato sódico, bicarbonato sódico, óxido potásico, hidróxido potásico, carbonato potásico, bicarbonato potásico, óxido cálcico, hidróxido cálcico o una mezcla de cualesquiera dos o más de ellos; y en el que la cantidad de tal base es la cantidad estequiométrica, o es substancialmente la cantidad estequiométrica, requerida teóricamente para desprotonar completamente la 5,5-dimetilhidantoína usada al formar dicha solución de alimentación.

73. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 58, en donde el procedimiento se efectúa de un modo discontinuo iniciando las alimentaciones simultáneas de (i) y (ii) a un reactor que contiene (a) un residuo que contiene sólidos de una mezcla de reacción procedente de una reacción previa en la que se ha formado la 1,3-dihalo-5,5-dimetilhidantoína que ha de formarse, o (b) aguas madres libres de sólidos de una mezcla de reacción procedente de una reacción previa en la que se ha formado la 1,3-dihalo-5,5-dimetilhidantoína que ha de formarse, e interrumpir las alimentaciones simultáneas de (i) y (ii) cuando el reactor se ha llenado hasta el nivel deseado.

74. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 70, en donde el procedimiento se efectúa de un modo discontinuo iniciando las alimentaciones simultáneas de (i) y (ii) al reactor que contiene (a) un residuo que contiene sólidos de una mezcla de reacción procedente de una reacción previa en la que se ha formado la 1,3-dihalo-5,5-dimetilhidantoína que ha de formarse, o (b) aguas madres libres de sólidos de una mezcla de reacción procedente de una reacción previa en la que se ha formado la 1,3-dihalo-5,5-dimetilhidantoína que ha de formarse, e interrumpir las alimentaciones simultáneas de (i) y (ii) cuando el reactor se ha llenado hasta el nivel deseado.

75. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1, 13, 14 ó 43, en el que las proporciones de dicho agente de bromación y/o agente de cloración y dicho compuesto que tiene en la molécula al menos un átomo de nitrógeno amídico o imídico halogenable que se alimentan son tales que hay en el intervalo de 1,9 a 2,1 átomos de halógeno por átomo de nitrógeno amídico o imídico halogenable que ha de halogenarse.

76. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 58, 59, 60, 61, 62 ó 69, en el que las proporciones del agente de bromación y/o el agente de cloración y la 5,5-dimetilhidantoína que se alimentan son tales que hay en el intervalo de 3,8 a 4,2 átomos de halógeno por molécula de 5,5-dimetilhidantoína.

77. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 56 ó 58, en el que (ii) es bromo y en el que la velocidad a la que se están alimentando (i) y (ii) es tal que el color de la mezcla de reacción es de amarillo a amarillo rojizo.

78. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, procedimiento que comprende:

I) alimentar simultáneamente y continuamente a un reactor que contiene una mezcla de reacción acuosa:

A) alimentaciones separadas de (i) una solución o suspensión acuosa formada a partir de una base inorgánica y un compuesto que tiene en la molécula al menos un átomo de nitrógeno amídico o imídico halogenable, y (ii) un agente de bromación y/o un agente de cloración; o

B) al menos tres alimentaciones separadas, una de las cuales es un agente de bromación y/o un agente de cloración, y al menos dos de otras alimentaciones, al menos una de las cuales se selecciona de (a) y (b); y al menos una de las cuales se selecciona de (c) y (d), en donde

(a) es una solución o suspensión acuosa formada a partir de una base inorgánica,

(b) es una solución o suspensión acuosa formada a partir de una base inorgánica y un compuesto que tiene en la molécula al menos un átomo de nitrógeno amídico o imídico halogenable,

(c) es un compuesto que tiene en la molécula al menos un átomo de nitrógeno amídico o imídico halogenable, y

(d) es una solución o suspensión acuosa formada a partir de un compuesto que tiene en la molécula al menos un átomo de nitrógeno amídico o imídico halogenable;

en proporciones tales que al menos uno de dichos átomos de nitrógeno amídicos o imídicos se substituye por un átomo de bromo o cloro y un precipitado del producto resultante precipita en la fase líquida de una mezcla de reacción acuosa durante todo o substancialmente todo el tiempo en el que se está produciendo dicha alimentación simultánea, y de modo que el pH de dicha mezcla se mantenga continuamente o de forma substancialmente continua en el intervalo de 5,5 a 8,5 durante todo o substancialmente todo el tiempo en el que se está produciendo dicha alimentación simultánea; y

II) retirar periódicamente o continuamente precipitado y una porción de la mezcla de reacción del reactor.

79. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 78, en el que el volumen de las alimentaciones a dicho reactor en I) y el volumen del precipitado y la porción de la mezcla de reacción retirados del reactor en II) son iguales o substancialmente iguales, de modo que el volumen del contenido del reactor permanezca constante o substancialmente constante.

80. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 78, en el que dicho pH está en el intervalo de 6,5 a 8,5.

81. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 78, en el que dicho pH está en el intervalo de 6,8 a 7,2.

82. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 78, en el que la temperatura de dicha mezcla de reacción acuosa está en el intervalo de 20 a 90°C y en el que si dicho agente de bromación y/o agente de cloración está en forma de vapor, dicho vapor se alimenta subsuperficialmente a la fase líquida de dicha mezcla de reacción en I).

83. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 80, en el que la temperatura de dicha mezcla de reacción acuosa está en el intervalo de 30 a 70°C y en el que, si dicho agente de bromación y/o agente de cloración está en forma de vapor, dicho vapor se alimenta subsuperficialmente a la fase líquida de dicha mezcla de reacción en I).

84. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 78, en el que las proporciones de agua, base inorgánica y dicho compuesto que se alimentan son tales que:

A) cuando la base inorgánica tiene un catión monovalente, hay de 0,5 a 2,5 moles de átomos de nitrógeno amídicos o imídicos halogenables y de 0,5 a 2,5 moles de la base, por litro de agua; y

B) cuando la base tiene un catión divalente, hay de 0,5 a 2,5 moles de átomos de nitrógeno amídicos o imídicos halogenables y de 0,25 a 1,25 moles de la base, por litro de agua.

85. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 78, en el que las proporciones de agua, base inorgánica y dicho compuesto que se alimentan son tales que:

A) cuando la base inorgánica tiene un catión monovalente, hay de 1,0 a 1,5 moles de átomos de nitrógeno amídicos o imídicos halogenables y de 1,0 a 1,5 moles de la base, por litro de agua; y

B) cuando la base tiene un catión divalente, hay de 1,0 a 1,5 moles de átomos de nitrógeno amídicos o imídicos halogenables y de 0,5 a 0,75 moles de la base, por litro de agua.

86. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 78, en el que dicho agente de bromación y/o agente de cloración es bromo, cloro, cloruro de bromo o una combinación de cualesquiera dos o los tres de ellos, y se alimenta subsuperficialmente a la fase líquida de la mezcla de reacción en I).

87. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 78, en el que dicho agente de bromación y/o agente de cloración es un bromuro de metal alcalino o un bromuro de metal alcalinotérreo y cloro, una sal de hipoclorito, o una solución acuosa de hipoclorito en cantidades suficientes para generar bromo *in situ*, y, si se usa cloro, dicho cloro se alimenta subsuperficialmente a la fase líquida de dicha mezcla de reacción acuosa en I).

## ES 2 276 765 T3

88. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 78, en el que dicho agente de bromación y/o agente de cloración es bromo y en el que bromo se alimenta subsuperficialmente a la fase líquida de la mezcla de reacción acuosa en I).

89. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 88, en el que el bromo se alimenta como una mezcla de vapor de bromo y al menos un gas inerte.

90. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 78, en el que dicha base inorgánica y dicho compuesto que tiene en la molécula al menos un átomo de nitrógeno amídico o imídico halogenable se alimentan bien como soluciones o suspensiones separadas en agua o bien como una sola solución o suspensión en agua.

91. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 90, en el que la base inorgánica usada al formar la solución, las soluciones, la suspensión y/o las suspensiones es una sal o un óxido básicos solubles en agua de un metal alcalino o un metal alcalinotérreo.

92. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 90, en el que la base inorgánica usada al formar la solución, las soluciones, la suspensión y/o las suspensiones consiste esencialmente en óxido sódico, hidróxido sódico, carbonato sódico, bicarbonato sódico, óxido potásico, hidróxido potásico, carbonato potásico, bicarbonato potásico, óxido cálcico, hidróxido cálcico o una mezcla de cualesquiera dos o más de ellos.

93. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 84, en el que dicho pH está en el intervalo de 6,8 a 7,2; en el que la temperatura de dicha mezcla de reacción acuosa está en el intervalo de 30 a 90°C; en el que si dicho agente de bromación y/o agente de cloración está en forma de vapor, dicho vapor se alimenta subsuperficialmente a la fase líquida de la mezcla de reacción en I); y en el que dicha base inorgánica y dicho compuesto que tiene en la fórmula al menos un átomo de nitrógeno amídico o imídico halogenable se alimentan bien como soluciones o suspensiones separadas en agua o bien como una sola solución o suspensión en agua.

94. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 93, en el que la base inorgánica usada al formar dicha solución o suspensión es una sal o un óxido básicos solubles en agua de un metal alcalino o un metal alcalinotérreo; en el que dicho agente de bromación y/o agente de cloración es bromo; y en el que el bromo se alimenta subsuperficialmente a la fase líquida de la mezcla de reacción acuosa en I).

95. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 94, en el que el bromo se alimenta como una mezcla de vapor de bromo y al menos un gas inerte.

96. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 85, en el que dicho pH está en el intervalo de 6,8 a 7,2; en el que la temperatura de dicha mezcla de reacción acuosa está en el intervalo de 30 a 70°C; en el que, si la totalidad o una porción de dicho agente de bromación y/o agente de cloración está en forma de vapor, al menos dicho vapor se alimenta subsuperficialmente a la fase líquida de dicha mezcla de reacción en I); y en el que dicha base inorgánica y dicho compuesto que tiene en la molécula al menos un átomo de nitrógeno amídico o imídico halogenable se alimentan bien como soluciones o suspensiones separadas en agua o bien como una sola solución o suspensión en agua.

97. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 96, en el que la base inorgánica usada es una sal o un óxido básicos solubles en agua de un metal alcalino o un metal alcalinotérreo; en el que dicho agente de bromación y/o agente de cloración es bromo; y en el que el bromo se alimenta subsuperficialmente a la fase líquida de la mezcla de reacción acuosa en I).

98. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 97, en el que el bromo se alimenta como una mezcla de vapor de bromo y al menos un gas inerte.

99. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 78, en el que dicho compuesto que tiene en la molécula al menos un átomo de nitrógeno amídico o imídico es una hidantoína en la que cada uno de los dos substituyentes en la posición 5 es, independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbilo.

100. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 99, en el que dicha hidantoína es una 5-alquilhidantoína o una 5,5-dialquilhidantoína.

101. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 99, en el que dicha hidantoína es 5,5-dimetilhidantoína y en el que dicho pH está en el intervalo de 6,8 a 7,2.

102. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 101, en el que la temperatura de dicha mezcla de reacción está en el intervalo de 20 a 80°C, y en el que, si la totalidad o una porción de dicho agente de bromación y/o agente de cloración está en forma de vapor, al menos dicho vapor se alimenta subsuperficialmente a la fase líquida de dicha mezcla de reacción en I).

103. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 102, en el que dicha temperatura está en el intervalo de 40 a 60°C.

## ES 2 276 765 T3

104. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 101, en el que las proporciones de agua, base inorgánica y 5,5-dimetilhidantoína que se alimentan son tales que:

A) cuando la base inorgánica tiene un catión monovalente, hay de 0,5 a 2,5 moles de 5,5-dimetilhidantoína y de 1,0 a 5,0 moles de la base, por litro de agua; y

B) cuando la base tiene un catión divalente, hay de 0,5 a 2,5 moles de 5,5-dimetilhidantoína y de 0,5 a 2,5 moles de la base, por litro de agua.

105. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 101, en el que las proporciones de agua, base acuosa y 5,5-dimetilhidantoína que se alimentan son tales que:

A) cuando la base inorgánica tiene un catión monovalente, hay de 1,0 a 1,5 moles de 5,5-dimetilhidantoína y de 2,0 a 3,0 moles de la base, por litro de agua; y

B) cuando la base tiene un catión divalente, hay de 1,0 a 1,5 moles de 5,5-dimetilhidantoína y de 1,0 a 1,5 moles de la base, por litro de agua.

106. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 101, en el que dicho agente de bromación y/o agente de cloración es bromo, cloro, cloruro de bromo o una combinación de cualesquiera dos o los tres de ellos, y se alimenta subsuperficialmente a la fase líquida de la mezcla de reacción acuosa en I).

107. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 101, en el que dicho agente de bromación y/o agente de cloración es un bromuro de metal alcalino o un bromuro de metal alcalinotérreo y cloro, sal de hipoclorito, o una solución acuosa de hipoclorito en cantidades suficientes para generar bromo *in situ*, y en el que, si se usa cloro, dicho cloro se alimenta subsuperficialmente a la mezcla de reacción acuosa en I).

108. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 101, en el que dicho agente de bromación y/o agente de cloración es bromo y en el que el bromo se alimenta subsuperficialmente a la mezcla de reacción acuosa en I).

109. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 108, en el que el bromo se alimenta como una mezcla de vapor de bromo y al menos un gas inerte.

110. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 101, en el que dicha base inorgánica y dicha 5,5-dimetilhidantoína se alimentan bien como soluciones o suspensiones separadas o bien como una sola solución o suspensión en agua.

111. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 110, en el que la base inorgánica usada al formar la solución, las soluciones, la suspensión y/o las suspensiones es una sal o un óxido básicos solubles en agua de un metal alcalino o un metal alcalinotérreo.

112. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 101, en el que la base inorgánica usada al formar la solución, las soluciones, la suspensión y/o las suspensiones consiste esencialmente en óxido sódico, hidróxido sódico, carbonato sódico, bicarbonato sódico, óxido potásico, hidróxido potásico, carbonato potásico, bicarbonato potásico, óxido cálcico, hidróxido cálcico o una mezcla de cualesquiera dos o más de ellos.

113. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 110, en el que la temperatura de dicha mezcla de reacción acuosa está en el intervalo de 40 a 60°C; en el que, si la totalidad o una porción de dicho agente de bromación y/o agente de cloración está en forma de vapor, al menos dicho vapor se alimenta subsuperficialmente a la fase líquida de la mezcla de reacción acuosa en I); y en el que las proporciones de agua, base inorgánica y 5,5-dimetilhidantoína que se alimentan son tales que:

A) cuando la base inorgánica tiene un catión monovalente, hay de 0,5 a 2,5 moles de 5,5-dimetilhidantoína y de 1,0 a 5,0 moles de la base, por litro de agua; y

B) cuando la base tiene un catión divalente, hay de 0,5 a 2,5 moles de 5,5-dimetilhidantoína y de 0,5 a 2,5 moles de la base, por litro de agua.

114. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 113, en el que dicho agente de bromación y/o agente de cloración es bromo y en el que el bromo se alimenta subsuperficialmente a la fase líquida de la mezcla de reacción acuosa en I).

115. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 114, en el que el bromo se alimenta como una mezcla de vapor de bromo y al menos un gas inerte.

116. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 113, en el que las proporciones de agua, base inorgánica y 5,5-dimetilhidantoína que se alimentan son tales que:

## ES 2 276 765 T3

A) cuando la base inorgánica tiene un catión monovalente, hay de 1,0 a 1,5 moles de 5,5-dimetilhidantoína y de 2,0 a 3,0 moles de la base, por litro de agua; y

B) cuando la base tiene un catión divalente, hay de 1,0 a 1,5 moles de 5,5-dimetilhidantoína y de 1,0 a 1,5 moles de la base, por litro de agua.

117. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 116, en el que dicho agente de bromación y/o agente de cloración es bromo y en el que el bromo se alimenta subsuperficialmente a la fase líquida de la mezcla de reacción acuosa en I).

118. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 117, en el que el bromo se alimenta como una mezcla de vapor de bromo y al menos un gas inerte.

119. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 78, en el que dicho compuesto que tiene en la molécula al menos un átomo de nitrógeno amídico o imídico halogenable es una amida cíclica o una imida cíclica.

120. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13 ó 78, en donde el procedimiento se efectúa adiabáticamente y con agitación de la mezcla de reacción acuosa.

121. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 100 ó 101, en el que el halógeno es bromo y en el que la velocidad a la que se están alimentando las alimentaciones es tal que el color de la mezcla de reacción es de amarillo a amarillo rojizo.

122. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 78, 93, 96 ó 119, en el que las proporciones de dicho agente de bromación y/o agente de cloración y dicho compuesto que tiene en la molécula al menos un átomo de nitrógeno amídico o imídico halogenable que se alimentan son tales que hay en el intervalo de 1,9 a 2,1 átomos de halógeno por grupo amido o imido halogenable que ha de halogenarse.

123. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 101, 102, 106, 107, 110, 113, 116 ó 117, en el que las proporciones de halógeno y 5,5-dimetilhidantoína que se alimentan son tales que hay en el intervalo de 3,8 a 4,2 átomos de halógeno por molécula de 5,5-dimetilhidantoína.

124. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, procedimiento que comprende:

a) alimentar simultáneamente a un reactor (i) agua, base inorgánica y dicho compuesto que tiene en la molécula al menos un átomo de nitrógeno amídico o imídico halogenable, alimentándose estos componentes separadamente y/o en cualquier combinación o combinaciones, y (ii) una alimentación separada de un agente de bromación, en proporciones tales que 1) al menos uno de dichos átomos de nitrógeno amídicos o imídicos se substituye por un átomo de bromo, 2) durante todo o substancialmente todo el tiempo en el que se está produciendo la precipitación, el producto precipita en la fase líquida de una mezcla de reacción acuosa en la que el pH se mantiene continuamente o de forma substancialmente continua en el intervalo de 5,5 a 8,5, y 3) se forma una solución acuosa de sal de bromuro inorgánica obtenida como coproducto;

b) separar el precipitado de dicha solución acuosa; y

c) oxidar la sal de bromuro inorgánica obtenida como coproducto en dicha solución para formar bromo elemental.

125. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 124, en el que dicha oxidación se efectúa usando cloro.

126. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 124, en el que dicho pH está en el intervalo de 6,5 a 8,5.

127. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 124-126, en el que dicho compuesto que tiene al menos un átomo de nitrógeno amídico o imídico halogenable es una 5,5-dialquilhidantoína; en el que dicha base inorgánica es una sal o un óxido básicos solubles en agua de un metal alcalino o un metal alcalinotérreo; y en el que dicho agente de bromación es bromo alimentado subsuperficialmente a la fase líquida de la mezcla de reacción acuosa.

128. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 124, en el que dicho compuesto que tiene en la molécula al menos un átomo nitrógeno amídico o imídico halogenable es 5,5-dimetilhidantoína; en el que dicho pH se mantiene en el intervalo de 6,8 a 7,2; y en el que la temperatura de dicha mezcla de reacción se mantiene en el intervalo de 40 a 60°C.

129. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 124, en el que en a) las alimentaciones se están alimentando de modo que el color de la mezcla de reacción acuosa sea de amarillo a amarillo rojizo.

130. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 13, 43 ó 58, en el que dicho agente de bromación y/o agente de cloración es un agente de bromación, con lo que se forma una solución acuosa de sal de

## ES 2 276 765 T3

bromuro inorgánica obtenida como coproducto; en el que el precipitado se separa de dicha solución acuosa; y en el que la sal de bromuro inorgánica obtenida como coproducto en dicha solución se oxida para formar bromo elemental.

- 5 131. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 78, en el que dicho agente de bromación y/o agente de cloración es un agente de bromación con lo que se forma una sal de bromuro inorgánica obtenida como coproducto en la mezcla de reacción acuosa; en el que la sal de bromuro inorgánica en la solución acuosa que queda después de que se haya retirado dicho precipitado de la misma se oxida para formar bromo elemental.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65