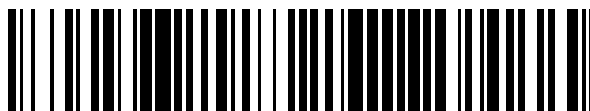


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 435 007**

51 Int. Cl.:

**C08K 5/03** (2006.01)

**B29B 9/10** (2006.01)

**C08F 8/20** (2006.01)

**C08L 25/18** (2006.01)

**C08F 8/22** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.04.2010 E 10717956 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2013 EP 2424930**

54 Título: **Composiciones de polímeros aromáticos bromados de bajo peso molecular en forma de pellas**

30 Prioridad:

**01.05.2009 US 174894 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**18.12.2013**

73 Titular/es:

**ALBEMARLE CORPORATION (100.0%)  
451 Florida Street  
Baton Rouge, LA 70801-1765, US**

72 Inventor/es:

**KUMAR, GOVINDARAJULU;  
LAYMAN, WILLIAM J. JR.;  
LIU, BO;  
LUTHER, DOUGLAS W. y  
MACK, ARTHUR G.**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 435 007 T3**

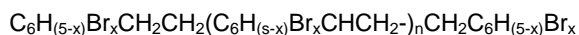
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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

Composiciones de polímeros aromáticos bromados de bajo peso molecular en forma de pellas

Antecedentes

5 En nuestros laboratorios se ha descubierto recientemente una nueva clase de composiciones de polímeros aromáticos bromados de bajo peso molecular altamente eficaz. Estas composiciones tienen la fórmula:



10 en la que n es un número promedio en el intervalo de 2,9 aproximadamente a 3,9 aproximadamente, en la que cada x es igual o diferente y es un número entero en el intervalo de 3 a 5, con el número medio de todos los x en la composición que está en el intervalo de 3,50 aproximadamente a 3,80 aproximadamente y el porcentaje en peso de bromo tal y como se determina mediante espectroscopia de fluorescencia de rayos X (XRF) en el polímero que está en el intervalo de 73,4 aproximadamente a 74,5 aproximadamente. Una descripción detallada de estas nuevas composiciones de polímeros aromáticos bromados y de su preparación y usos se presenta en la solicitud de patente provisional de propiedad común de Estados Unidos N° 61/119.289, presentada el 2 de diciembre de 2008, cuya descripción completa se incorpora en el presente documento como referencia.

15 Debido a los pesos moleculares relativamente bajos de los polímeros de la fórmula anterior (por ejemplo, un  $M_w$  en el intervalo de 3000 aproximadamente), no se esperaría que las composiciones de polímeros aromáticos bromados de bajo peso molecular anteriores presenten una resistencia intrínseca suficiente para convertirlas directamente en pellas sin la formación simultánea de cantidades considerables de co-producto en polvo, que incluye polvos en forma de polvos finos. La formación de polvo y polvo fino es, naturalmente, muy poco deseable, en particular si los polvos finos son arrastrados por el aire. Además, a menos que los polvos y polvos finos se recuperen para su reciclaje, su formación produciría la pérdida de producto deseable y la consiguiente pérdida económica.

25 La expectativa de que los polímeros de peso molecular relativamente bajo anteriores no tendrían una resistencia intrínseca suficiente para convertirse directamente en pellas sin la formación simultánea de cantidades considerables de producto en polvo, que incluye polvos en forma de polvos finos se basa en la experiencia real en nuestros laboratorios. Como se ha señalado en el documento de propiedad común WO 2008/011477, los polímeros de estireno aniónicos tales como poliestireno aniónico, un poliestireno formado mediante la utilización de un sistema aniónico inhibidor de la polimerización, tienen "propensión a formar cantidades sustanciales de partículas pequeñas y polvos cuando se intenta formar pellas con el producto. Parece que las pellas, a menos que estén unidas mediante un agente aglutinante exógeno o similar, tienden, durante la formación, manipulación, y/o envasado, a deshacerse y volver a convertirse en partículas pequeñas y polvo finamente dividido, normalmente denominados como "finos". Debido a esta característica, diversos procedimientos de formación de pellas o compactación convencionales no son adecuados para la producción de polímeros de estireno aniónicos bromados esencialmente libres de finos y que durante el transporte y la manipulación permanecen esencialmente libres de finos. Como se puede apreciar fácilmente, la existencia o formación de finos en un producto de este tipo no sólo es perjudicial para la apariencia del producto en forma de pellas sino que además es poco deseable para el consumidor."

35 En la medida en que la cita anterior se aplica a un tipo de polímero que tiene pesos moleculares ( $M_w$ ) normalmente en la región de 13.000 aproximadamente, se puede observar que con un polímero que tiene un  $M_w$  en la región de 3000 aproximadamente, la expectativa sería que no se podrían preparar pellas útiles sin un aglutinante o incluso si se utilizase un aglutinante, la cantidad de dicho aglutinante en un producto en forma de pellas sería de manera forzada relativamente elevada con el fin de mantener la cantidad de finos o partículas de polvos finos en un mínimo satisfactorio.

45 De hecho, sería una ventaja considerable si se pudiese encontrar una forma de convertir los polímeros en polvo del tipo mencionado anteriormente en pellas que, incluso si son susceptibles a la descomposición durante su manipulación o uso, formarían agregados más pequeños con poca formación simultánea, en caso de que se produzca, de polvos finos arrastrados por el aire.

Breve sumario no limitante de la invención

50 Contrariamente a estas expectativas, se ha encontrado de forma sorprendente que los polímeros de fórmula (I) a continuación se pueden convertir en pellas mediante el proceso tecnológico proporcionado por esta invención. Más en particular, se ha encontrado que mediante la formación de un fundido que consta de un fundido de una composición polimérica de fórmula (I) a continuación, y convirtiendo el fundido en pellas como se describe en el presente documento, es posible conseguir la formación de pellas que producen cantidades aceptablemente bajas de "finos" o polvos finos arrastrados por el aire durante la producción, manipulación, y uso. Como se verá en los datos experimentales presentados a continuación, de conformidad con esta invención se ha encontrado posible la

formación de pellas que cuando se someten a un ensayo de desgaste por volteo, sólo forman el 4,2% en peso de finos.

Esta invención proporciona esencialmente pellas blanquecinas sin polvos finos que son respetuosas con el medio ambiente, reciclables, y que se pueden mezclar fundidas. Las pellas tienen un contenido de bromo  $\geq 70\%$  en peso. Además, se considera que las pellas de esta invención tienen buenas propiedades mecánicas en general, buena estabilidad térmica, buena estabilidad del color, y buena eficacia como retardante de la llama. Estos y otros rasgos, características, y ventajas de esta invención serán aún más evidentes a partir de la descripción que sigue, los dibujos adjuntos, y las reivindicaciones adjuntas.

Breve descripción de los dibujos

Las Figuras 1A a 1D ilustran la manera de llevar a cabo el ensayo de desgaste por volteo para determinar los finos formados, en caso de que los hubiese, a partir de pellas de esta invención.

Descripción detallada adicional de la invención

Esta invención proporciona, entre otras cosas, un proceso para formar pellas de una composición de polímero aromático bromado de fórmula (I) a continuación, proceso que comprende la formación de un fundido fluido libre de aglutinante a partir de una composición de polímero aromático bromado de fórmula (I) representada y descrita a continuación (en lo sucesivo denominada con frecuencia como "CPAB" en singular y en plural), y la conversión de dicho fundido fluido en pellas solidificadas, el proceso que se caracteriza por que durante el proceso de formación de pellas, se suprime la formación de partículas finamente divididas y se reduce la formación de polvo fino que es arrastrado por el aire al menos hasta niveles aceptablemente bajos, y las pellas se caracterizan por que, si son susceptibles de deshacerse durante la manipulación o uso, se forman gránulos más pequeños junto con cantidades aceptablemente bajas de polvos finos que son arrastrados por el aire. En otras palabras, durante la formación de pellas, la manipulación de pellas, y la utilización de pellas, las pellas no están acompañadas, o producen la formación de, cantidades inaceptables de polvos finos que son arrastrados por el aire, incluso a pesar de que se pueden formar algunos gránulos más pequeños.

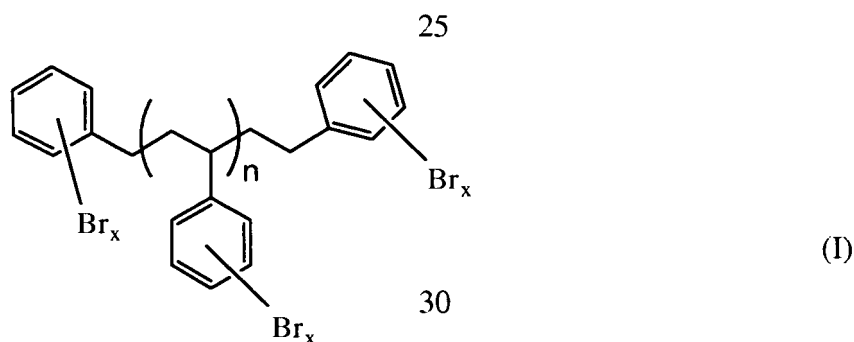
Cuando se utilizan en la formación del fundido fluido, las CPAB pueden estar en diversas formas tales como granos o gránulos pequeños, pero normalmente están en forma de polvo.

Entre los métodos deseables para producir pellas de conformidad con esta invención, se encuentra un proceso como se ha descrito anteriormente en el que la conversión de CPAB en un fundido fluido se realiza a una temperatura elevada en un dispositivo de extrusión que funciona en continuo tal como un extrusor de doble husillo, y en el que el extrudido procedente del extrusor forma pellas antes o después de que el extrudido solidifique o se haga solidificar. Se ha encontrado que la utilización de un equipo de formación de pellas como se describe en la publicación de la solicitud de patente de Estados Unidos 2007/1085280, publicada el 9 de agosto de 2007, es una forma eficaz de producir pellas de esta invención que tengan las propiedades de un bajo contenido en polvos finos.

Otro proceso deseable para la producción de pellas de conformidad con esta invención es un proceso como se ha descrito anteriormente en el que una solución o suspensión de viscosidad extrudible formada a partir de una CPAB y un disolvente se convierte en un extrusor de desgasificación (en lo sucesivo denominado con frecuencia como "extrusor de desgas") que funciona a una temperatura elevada en un fundido fluido, y en el que el extrudido procedente del extrusor de desgas forma pellas antes o después de que el extrudido solidifique o se haga solidificar. En la realización de dicho proceso, es particularmente deseable no sólo realizar la conversión de CPAB en un fundido fluido mediante la utilización de un extrusor de desgas, sino además recuperar el disolvente que se haya vaporizado de la solución o suspensión. Independientemente de si se utiliza la recuperación del disolvente o no, la cantidad de CPAB en la solución o suspensión normalmente está en el intervalo del 40% aproximadamente al 80% en peso aproximadamente, y el extrudido procedente del extrusor de desgas se sedimenta antes o después de que el extrudido solidifique o se haga solidificar. La utilización del equipo de formación de pellas como se describe en la publicación internacional número WO 2008/011477, publicada el 24 de enero de 2008, es una forma eficaz de producir pellas de esta invención que tengan las propiedades de bajo contenido en polvos finos.

En los métodos de formación de pellas de esta invención, un "fundido fluido" o un término de significado similar se denomina "flujo polimérico". Como se utiliza en el presente documento, incluyendo en las reivindicaciones, dichos términos se refieren al hecho de que la CPAB, cuando se procesa en dispositivos de extrusión tales como extrusores de un solo husillo o de doble husillo, extrusores de cruz, extrusores de desgas, etc., se convierten en una masa fundida y/o una masa suficientemente reblandecida que posteriormente avanzará (es decir, fluye) a través del resto del dispositivo (incluyendo cualquier extensión que se le pueda haber añadido) y un troquel dispuesto en el extremo de descarga de la máquina bajo el empuje proporcionado dentro de la máquina por sus husillo(s). No importa si, estrictamente hablando, se ha formado un verdadero fundido o si la CPAB simplemente se ha reblandecido hasta tal extremo que se hace fluir como se acaba de indicar.

Esta invención también proporciona una composición retardante de la llama libre de aglutinante sedimentado en la que el único componente de las pellas es la CPAB de la fórmula:



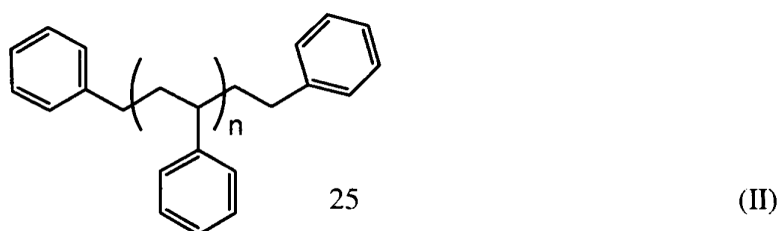
5 en la que  $n$  es un número promedio en el intervalo de 2,9 aproximadamente a 3,9 aproximadamente (que cuando se redondea a números enteros, se convierte en un número promedio en el intervalo de 3 aproximadamente a 4 aproximadamente), en la que cada  $x$  es igual o diferente y es un número entero en el intervalo de 3 a 5, con el número medio de todos los  $x$  en la composición que está en el intervalo de 3,50 aproximadamente a 3,80 aproximadamente y el porcentaje en peso de bromo tal y como se determina mediante espectroscopia de fluorescencia de rayos X (XRF) en el polímero que está en el intervalo de 73,4 aproximadamente a 74,5 aproximadamente. La CPAB puede contener cantidades traza de tolueno bromado, normalmente en el intervalo de 400 ppm aproximadamente (p/p) hasta por debajo del límite de detección de 20 ppm aproximadamente (p/p), y de 1,3-difenilpropano bromado, normalmente en el intervalo del 0,2 aproximadamente al 1,0% aproximadamente.

15 Se apreciará que la fórmula (I) anterior es la misma que la fórmula presentada al principio de esta divulgación, excepto porque la fórmula (I) anterior es una forma expandida que ilustra los enlaces entre los grupos de la molécula. También se debe entender que no se pretende que la fórmula (I) anterior ni la fórmula (II) siguiente representen la configuración espacial real de las moléculas. Más bien, la representación de estas fórmulas se hace meramente con el fin de facilitar una comprensión de la composición de las moléculas.

#### CPAB y sus precursores

20 Las CPAB constituyen esencialmente todo el componente de las mezclas que forman pellas de conformidad con esta invención.

Hasta la fecha, el único método conocido para producir estos nuevos CPAB es bromar una composición de polímeros aromáticos, es decir, una distribución de polímeros de estireno de bajo peso molecular de la fórmula:



25 en la que  $n$  es un número promedio en el intervalo de 2,9 aproximadamente a 3,9 aproximadamente con la condición de que el 1,3-difenilpropano, un compuesto de fórmula (II) en la que  $n$  es 0, opcionalmente está presente en esta distribución en una cantidad no superior a un 1% del área de la GPC, y con la condición adicional de que esta distribución además contiene opcionalmente tolueno en una cantidad no superior a un 0,1% del área de la GPC, y en el que esta distribución se caracteriza además por tener un  $M_w$  en el intervalo de 650 aproximadamente a 750 aproximadamente, un  $M_n$  en el intervalo de 500 aproximadamente a 600 aproximadamente, un  $M_z$  en el intervalo de 830 aproximadamente a 1120 aproximadamente, y una polidispersidad en el intervalo de 1,2 aproximadamente a 1,35 aproximadamente.

35 Cabe señalar de la fórmula (II) que las composiciones de polímeros aromáticos poseen un grupo terminal fenético característico en su estructura molecular. Por comodidad, las composiciones de polímeros aromáticos de fórmula (II) representadas y descritas anteriormente con frecuencia se denominan de aquí en lo sucesivo como "CPA" en singular y en plural.

A continuación se presentan detalles adicionales relativos a la preparación de las CPA de fórmula (II) y posteriormente a la bromación de una CPA para formar una CPAB de fórmula (I). Las CPA de fórmula (II) constituyen de esta forma los precursores para las CPAB de fórmula (I).

#### CPA

5 Para preparar las CPA de fórmula (II) anteriores, se introduce estireno en una mezcla de reacción agitada formada a partir de componentes que comprenden tolueno, alquil-litio, y N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina (TMEDA), a tasas de (i) moles de estireno/moles de tolueno/hora en el intervalo de 0,3 aproximadamente a 1,5 aproximadamente y (ii) moles de estireno/moles de alquil-litio/hora en el intervalo de 40 aproximadamente a 110 aproximadamente. La relación molar de estireno:tolueno está en el intervalo de 0,75 aproximadamente a 4 aproximadamente, la relación molar de estireno:alquil-litio está en el intervalo de 150 aproximadamente a 350 aproximadamente, y la relación molar de TMEDA:alquil-litio está en el intervalo de 2,2 aproximadamente a 8 aproximadamente. La temperatura de la mezcla de reacción se mantiene en el intervalo de 70 °C aproximadamente a 90 °C aproximadamente, y de forma deseable en el intervalo de 78 °C aproximadamente a 81 °C aproximadamente; con una agitación al menos suficiente para mantener un perfil de concentraciones sustancialmente homogéneo en la mezcla de reacción. Al término de la reacción, como indica, por ejemplo, la rápida reducción de la temperatura del proceso a un flujo térmico constante, la mezcla de reacción se inactiva, normalmente a una temperatura por debajo de 80 °C aproximadamente. La inactivación se realiza utilizando un disolvente prótico que, (i) si el agua es el disolvente de inactivación, produce al menos un corte de fase para separar las fases orgánica y acuosa, y (ii) si se utiliza un disolvente de inactivación que no sea agua, se añade agua de lavado para extraer el disolvente de inactivación y formar una fase orgánica y una fase acuosa que posteriormente se separan mediante un corte de fase. El TMEDA y el tolueno sin reaccionar se separan y se recuperan de la mezcla de reacción, normalmente por destilación o una operación de separación por arrastre, por lo que las últimas trazas de agua también se retiran azeotrópicamente de la mezcla de reacción. Preferentemente, la mezcla de TMEDA-tolueno se recupera y se recicla a la reacción después de secar por medios convencionales, que incluyen el paso a través de tamices moleculares o por calentamiento a reflujo con purga de nitrógeno seco, o cualquier otro método que preferentemente no elimine el TMEDA del tolueno. Si resulta que el método elimina el TMEDA, desde el punto de vista de la economía del proceso es deseable recuperar y reciclar el TMEDA, así como el tolueno. En la operación de inactivación y en los lavados posteriores, es especialmente deseable la utilización de agua desoxigenada debido a que suprime la formación de cuerpos de color en la distribución de los polímeros de estireno. La formación de esos cuerpos de color es muy poco deseable en tanto que la cantidad de esos cuerpos de color puede aumentar continuamente a medida que la unidad de producción comercial llega a la producción en estado estacionario. Una instalación de una planta comercial se puede hacer funcionar en modo discontinuo, semi-discontinuo, o en modo continuo utilizando alimentaciones equilibradas como se ha descrito anteriormente.

35 Al realizar el procesamiento anterior es deseable garantizar que los reactivos de la mezcla de reacción se dispersen de manera uniforme. Por lo tanto, se utiliza la combinación de agitación significativa y mezcla dispersiva de los reactivos en la mezcla de reacción. La agitación y mezcla utilizadas deben ser al menos suficientes para mantener un perfil de concentraciones sustancialmente homogéneo en la mezcla de reacción. Es decir, que los gradientes de concentración de todos los reactivos en el volumen total de la mezcla de reacción deben estar en un mínimo de tal manera que no haya una zona de reacción discreta (es decir, las concentraciones localmente altas de cualquiera de esos reactivos están en un mínimo). Como consecuencia de ello, la cinética de la reacción complementaria de transferencia de la cadena y propagación de la cadena se producen de manera uniforme por todo el volumen de la mezcla de reacción, proporcionando así las distribuciones de pesos moleculares uniformes obtenidas en la práctica de este proceso tecnológico. Al hacerlo, se eliminan sustancialmente las reacciones secundarias competitivas poco deseables que puedan dar lugar a ineficiencias del catalizador y la formación de impurezas.

45 En esta etapa del proceso general de formación de CPA, el producto residual de reacción del procesamiento realizado hasta esta etapa es un producto de reacción en bruto que requiere tratamiento adicional.

La mezcla de reacción en bruto que comprende una distribución de polímero de estireno que permanece después de la operación de separación mencionada anteriormente se somete a continuación a una operación de purificación selectiva que garantiza que el contenido de 1,3-difenilpropano, si lo hubiese, no sea superior al 1% del área de la GPC aproximadamente y que el contenido de tolueno libre, si lo hubiese, en la distribución del polímero de estireno es inferior al 0,1% del área de la GPC aproximadamente. Además, esta operación debe producir un producto que tiene un  $M_w$  en el intervalo de 650 aproximadamente a 750 aproximadamente, un  $M_n$  en el intervalo de 500 aproximadamente a 600 aproximadamente, un  $M_z$  en el intervalo de 830 aproximadamente a 1120 aproximadamente, y una polidispersidad en el intervalo de 1,2 aproximadamente a 1,35 aproximadamente. Debido a los bajos pesos moleculares y las características viscosas y térmicas de la mezcla de reacción en bruto, esta purificación selectiva normalmente se lleva a cabo usando evaporación de película renovada. El uso de una o dos pasadas a través de un evaporador de película renovada adecuado por lo general es suficiente para alcanzar estas especificaciones deseadas para las composiciones de polímeros aromáticos utilizadas como sustratos en la reacción de bromación sin degradación de la CPA que se mantiene como el producto deseado de esta operación general.

## Bromación de las CPA para formar las CPAB

Cualquier método conocido para la bromación de hidrocarburos aromáticos se puede emplear para la preparación de las CPAB que forman pellas de conformidad con esta invención. En general, las bromaciones aromáticas se llevan a cabo en ausencia de luz y utilizan preferentemente bromo elemental como agente de bromación. La bromación se lleva a cabo en condiciones anhidras, utilizando un catalizador de ácido de Lewis adecuado tal como un haluro de aluminio o un catalizador de haluro férrico. Para reducir al mínimo la bromación en átomos de carbono alifáticos, la reacción se lleva a cabo preferentemente a temperaturas por debajo de 25 °C aproximadamente. En el proceso normalmente se utiliza un disolvente de bromación.

En la práctica de esta invención se utilizó con éxito un proceso de bromación que supone la bromación de una CPA con bromo como agente de bromación en presencia de una cantidad catalítica de un catalizador de bromación de haluro de aluminio y un disolvente y en el que al menos sustancialmente toda la bromación se produce a una temperatura en el intervalo de -10 °C aproximadamente a 0 °C aproximadamente para formar una composición que tiene un contenido de bromo como se determina por XRF en el intervalo de 73,4 aproximadamente a 74,5 aproximadamente.

De manera deseable, la forma inicial del catalizador de haluro de aluminio utilizado en el proceso de bromación anterior es como  $AlCl_3$  o  $AlBr_3$ . Sin embargo, si se desea se puede utilizar una mezcla de estos. El  $AlCl_3$  se pone en suspensión de manera deseable en un diluyente adecuado. De manera alternativa, el  $AlCl_3$  se puede hacer reaccionar por medio de intercambio de cloruro-bromuro (trans-halogenación) para producir un trihaluro de clorobromo y aluminio mixto o parcialmente mixto con una mejor solubilidad en el diluyente líquido. Cuando se utiliza  $AlBr_3$ , es deseable disolverlo previamente en bromo. Los procesos de bromación se pueden llevar a cabo en forma de proceso discontinuo, semi-discontinuo o como un proceso continuo.

En términos generales, los procesos de bromación preferidos usados para formar las CPAB además se pueden caracterizar por tener que introducir la CPA en un reactor en forma de soluto en las cercanías y simultáneamente con alimentación(es) junto o por separado en el reactor del agente de bromación y del catalizador de haluro de aluminio. Estas alimentaciones se producen de manera deseable bajo la superficie del contenido líquido del reactor (por lo general un residuo disolvente líquido al comienzo de la alimentación y la masa de reacción en bruto después de que se haya iniciado la alimentación) y esas alimentaciones forman, con el contenido inicial del reactor, una masa de reacción en bruto que comprende al menos una CPAB, un catalizador de haluro de aluminio, y disolvente. La masa de reacción en bruto también puede contener agente de bromación sin reaccionar. Otra clase de impureza que probablemente estará presente son las N-bromoaminas, que se sospecha que dan lugar a cuerpos de color poco deseables y bromo térmicamente lábil. Estas N-bromoaminas se formarían a partir de los componentes amina o las impurezas que se sospecha están presentes en composiciones de polímeros aromáticos como derivados del promotor de la polimerización de transferencia de la cadena, el TMEDA.

El disolvente elegido para la alimentación de la CPA es preferentemente el mismo que el disolvente cargado previamente en el reactor antes de que comience la alimentación.

El disolvente utilizado con las CPA y las pre-cargas del reactor se puede seleccionar entre cualquiera de los siguientes ejemplos de disolventes; diclorometano, dibromometano, bromoclorometano, bromotriclorometano, cloroformo, 1,2-dibromoetano, 1,1-dibromoetano, 1-bromo-2-cloroetano, 1,2-dicloroetano, 1,1,2-tribromoetano, 1,1,2,2-tetrabromoetano, 1,2-dibromopropano, 1-bromo-3-cloropropano, 1-bromobutano, 2-bromobutano, 2-bromo-2-metilpropano, 1-bromopentano, 1,5-dibromopentano, 1-bromo-2-metilbutano, 1-bromohexano, 1-bromoheptano, bromociclohexano, e isómeros, homólogos o sus análogos, y mezclas líquidas de cualquiera de dos o más de los anteriores. Los disolventes preferidos son diclorometano, dibromometano, y 1,2-dicloroetano. El bromoclorometano es un disolvente particularmente preferido.

Independientemente del disolvente seleccionado, es importante asegurarse de que está relativamente libre de agua. El agua en el sistema de reacción durante la bromación afectará a la actividad catalítica del catalizador de haluro de aluminio, como es bien sabido en la técnica. En general, lo mejor es que el disolvente contenga menos de 50 ppm (peso/peso) de agua aproximadamente. En lo que se refiere al agua, todos los reactivos deben estar secos. El agente de bromación, por ejemplo bromo, no debe contener más de 30 ppm de agua aproximadamente. Las composiciones de polímeros aromáticos también deben estar lo suficientemente secas a fin de no introducir cantidades perjudiciales de agua en la bromación.

La cantidad de disolvente en la alimentación de las composiciones de polímeros aromáticos es aquella cantidad que, al menos, permite la formación de una solución fluida de baja viscosidad. En los casos en que la CPA se encuentra en estado líquido, se puede considerar el uso de una alimentación de la CPA libre de disolvente. Sin embargo, se ha encontrado que se prefiere el uso de un disolvente puesto que ayuda a diluir la alimentación de la CPA, de manera que se puede producir una bromación eficiente en la masa de reacción. Generalmente, cuando el disolvente es bromoclorometano, del 60 al 80% en peso aproximadamente (preferentemente del 65 al 75% en peso

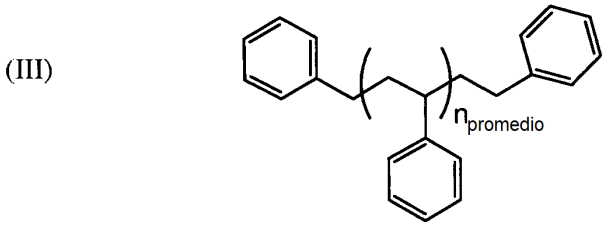
aproximadamente) de la alimentación de las CPA será disolvente. Es ventajoso retirar las especies polares de esas soluciones de CPA antes de la bromación. Esto se consigue mediante el tratamiento de la solución de CPA-disolvente de bromación con un absorbente sólido que no introduce en la solución, o cataliza la formación en la solución, de cantidades inaceptables de impurezas. Ese tratamiento produce una mejora en la estabilidad térmica del HBr a temperaturas de hasta 320 °C. El óxido ácido de aluminio es un ejemplo de dicho absorbente. Otros absorbentes adecuados que no introducen o catalizan la formación de una cantidad inaceptable de impurezas incluyen, por ejemplo, las formas ácidas de las resinas Amberlyst® o Amberlyte® (Rohm & Haas Company), y las formas ácidas de resinas Dowex® (The Dow Chemical Company). También son adecuados geles de sílice de mucha superficie, formas neutras y básicas de óxido de aluminio, y ciertas zeolitas ácidas.

La pre-carga de disolvente en el reactor antes de las alimentaciones de reactivo y catalizadores es aquella cantidad que proporcionará una masa suficiente para proporcionar un disipador de calor adecuado para dispersar el calor de la reacción de bromación combinado con el calor de la solución del subproducto HBr de modo que se reduce al mínimo un "golpe de calor" o un pico de temperatura en la proximidad de las alimentaciones mencionadas anteriormente. Para este fin, también se prefiere que el contenido del reactor en bruto/masa de reacción en bruto se agite para promover la uniformidad térmica y másica en ella. El uso de un residuo de una pasada anterior ya saturada con HBr reduce la demanda inicial sobre el sistema de refrigeración del reactor y por esa razón se prefiere en algunas configuraciones comerciales.

El disolvente de haluro de aluminio se puede introducir en el reactor separado de la alimentación del agente de bromación. Sin embargo, ese esquema de alimentación por separado no es preferido. La simplicidad del proceso dicta que el agente de bromación sea bromo y que el disolvente haluro de aluminio y el bromo se introduzcan como una sola alimentación. El AlBr<sub>3</sub> se disuelve fácilmente en bromo. El AlCl<sub>3</sub> se puede dispersar o suspender en bromo. La cantidad de AlBr<sub>3</sub> introducida, ya sea por separado o en combinación con la alimentación de bromo, es una cantidad catalítica suficiente para proporcionar del 0,3 aproximadamente al 1% molar aproximadamente de AlBr<sub>3</sub> por mol de bromo introducido según se calcula usando la ecuación:

$$\% \text{ molar de AlBr}_3 = (\text{peso de AlBr}_3 / 266,7 \div \text{peso de bromo} / 159,81) \times 100$$

La cantidad de bromo introducida es aquella cantidad necesaria para alcanzar el nivel deseado de bromación buscado asumiendo una pequeña pérdida de cabeza de bromo con el subproducto HBr. Así, por ejemplo, cuando se desea obtener un contenido de bromo del 73,4 aproximadamente al 74,5% en peso aproximadamente, se introducen de 3,5 aproximadamente a 3,8 moles de bromo aproximadamente por cada mol de grupo fenilo presente. Los moles de grupo fenilo presentes en el polímero de estireno (III)



vienen dados por lo siguiente:

$$\text{Mol fenilo/mol de polímero de estireno} = 2 + n_{\text{promedio}} = 2 + [(M_n - 196,29) / 104,15].$$

De manera alternativa y más conveniente se puede cargar bromo simplemente en función de las ecuaciones siguientes:

- a) peso de Br = % en peso de Br · peso de CPA<sub>bromada</sub>
- b) peso de CPA<sub>bromada</sub> ≈ peso de CPA<sub>sin bromar</sub> / (1 - % en peso de Br)

Nota: En b), la aproximación es el resultado de ignorar la pequeña cantidad de masa no contabilizada para los protones sustituidos con bromo.

Así

$$\text{peso de Br} \approx \% \text{ en peso de Br} \cdot [\text{peso de CPA}_{\text{sin bromar}} / (1 - \% \text{ en peso de Br})]$$

y

## ES 2 435 007 T3

d) Moles de bromo =  $2 \cdot \text{peso de Br}/159,81$

e) Moles de bromo  $\approx 2 \cdot \% \text{ en peso de Br} \cdot [\text{peso de CPA}_{\text{sin bromar}}/(1 - \% \text{ en peso de Br})]/159,81$

5 Se prefiere introducir, tan ajustada como sea posible, la cantidad exacta de bromo necesaria para obtener el % en peso de bromo deseado. Si se introduce bromo en exceso, entonces al menos parte de ese exceso se encontrará en la masa de reacción en bruto y se deberá retirar en las etapas finales aguas abajo.

10 Independientemente de la razón para la presencia de bromo en exceso en la masa de reacción en bruto, se pueden utilizar técnicas convencionales conocidas en la técnica para retirar ese exceso de bromo, por ejemplo, utilizando un agente reductor tal como sulfito de sodio, para convertir el bromo en sales de bromo solubles en agua. No obstante, se ha observado que la utilización de esos agentes reductores tiende a fomentar la formación de una emulsión y/o capa de decantación durante algunas de las etapas finales aguas abajo. Esa capa de decantación genera dificultades en la separación e ineficiencias en el proceso.

15 Las alimentaciones de CPA, agente de bromación, y haluro de aluminio tal como  $\text{AlBr}_3$  se deben realizar bajo la superficie del contenido del reactor/masa de reacción y en estrecha proximidad entre sí. La bromación de las CPA se debe producir rápidamente. Las tasas de reacción de estas bromaciones son muy rápidas debido a la cinética de reacción. Así, el factor que determina la velocidad es la tasa de transferencia de masa. Por tanto, el uso de alimentaciones próximas está diseñado de forma que los reactivos y el catalizador estén próximos entre sí. Otro factor que puede garantizar la bromación rápida es utilizar una alimentación de  $\text{AlBr}_3$  en solución con bromo. Se cree que el bromo precondiciona al  $\text{AlBr}_3$  al estado de catalizador activo de manera que el catalizador está activo cuando se introduce primero. Una técnica para garantizar una estrecha proximidad de las alimentaciones es disponer que los tubos de alimentación en el contenido del reactor/masa de reacción se mantengan unidos de forma que descargan en direcciones paralelas adyacentes o en direcciones incidentes directas.

20 Tener la descarga de las alimentaciones bajo los niveles líquidos del contenido del reactor/masa de reacción en bruto es beneficioso puesto que garantiza que se produce una disipación térmica alejada de la zona de alimentación. Se debe evitar el tener un "punto caliente" en la zona de alimentación en la medida de lo comercialmente posible. De nuevo, la agitación del contenido del reactor/masa de reacción en bruto también ayuda a la dispersión del calor.

25 La cantidad de precarga del disolvente al reactor debe ser aquella cantidad necesaria para conseguir la función de disipación térmica sin lastrar el proceso con unos gastos en la manipulación de los materiales superiores a los necesarios.

30 La velocidad de alimentación de las alimentaciones individuales debe ser tan alta como sea posible considerando el tamaño y diseño del reactor, el calor que se debe gestionar y la refrigeración disponible para ayudar a la gestión del calor, el aparato de alimentación disponible y la capacidad para manipular con seguridad el subproducto gaseoso HBr. Cuanto mayores son las velocidades de alimentación posibles, más eficiente resulta el proceso.

35 Durante la alimentación simultánea, el contenido del reactor/masa de reacción en bruto se debe mantener a una temperatura dentro del intervalo entre  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  aproximadamente y  $5\text{ }^\circ\text{C}$  aproximadamente y preferentemente dentro del intervalo de  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  aproximadamente y  $5\text{ }^\circ\text{C}$  aproximadamente, y con mayor frecuencia en el intervalo de  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  a  $0\text{ }^\circ\text{C}$  aproximadamente hasta que sustancialmente se haya producido toda la bromación. Para obtener las temperaturas del contenido del reactor/masa de reacción en bruto mencionadas anteriormente, el reactor dispone de medios de refrigeración adecuados. Las temperaturas se deben medir tan próximas a la zona de la alimentación como sea práctico.

40 La presión en el reactor durante la bromación no es crítica, siendo la norma presiones superatmosféricas. No obstante, no son preferidas presiones muy elevadas en el contexto de los requisitos del equipo y de cuestiones de seguridad. Son permisibles presiones autógenas.

45 Después de la introducción de las alimentaciones de reactivo y catalizador, está permitido dejar que la masa de reacción experimente un tiempo de reposo para garantizar que la bromación ha cesado. Está permitido, cuando se realiza la bromación al 74% en peso aproximadamente de bromo, permitir que la temperatura se caliente a  $7\text{ }^\circ\text{C}$  aproximadamente para ayudar a facilitar el consumo y hacer reaccionar tanto bromo introducido como sea práctico. Esto es particularmente deseable cuando el profesional decide renunciar a la utilización de un agente reductor de bromo durante la inactivación acuosa inicial para así evitar cualquier dificultad con la emulsión y la capa de decantación.

50 Después de que se haya terminado con las alimentaciones y haya pasado el tiempo de reposo, si lo hubiese, la masa de reacción en bruto se retira del reactor y se inactiva en agua. Como se ha mencionado previamente, si la masa de reacción en bruto o, para ese caso, cualquier fase orgánica que se trate aguas abajo de la bromación, contiene bromo sin reaccionar, dicho contenido en bromo se puede reducir o eliminar mediante la utilización de un



agente reductor para convertir el bromo en un bromo soluble en agua. Pero de nuevo, la utilización de esos agentes reductores, en particular los sulfitos, puede provocar la formación de emulsiones, y puede dar lugar a un producto con un mayor valor de  $\Delta E$  en el ensayo del valor de color con la solución de Hunter. Por tanto, se recomienda no utilizar sulfito o bisulfito, o cualquier otro agente reductor de bromo a base de azufre.

- 5 La inactivación se realiza convenientemente a temperatura ambiente y hablando de forma general, para realizar la separación de fases no es necesario ningún calentamiento adicional aparte del calor de la solución del HBr residual. Puesto que puede haber presentes bromo y otras especies de bromación activas, se prefiere minimizar el calentamiento de la mezcla y limitar la exposición a la luz visible. Esto ayuda, en cierta medida, a garantizar un bajo contenido de bromo térmicamente lábil.
- 10 La inactivación con agua no presenta un tiempo de reposo como sucede con la desactivación del  $AlBr_3$  y la reducción de bromo es casi instantánea en cuanto la masa de reacción en bruto se introduce en el agua de inactivación o en la solución de agente reductor con agua de inactivación. Una vez completado la inactivación, se forman dos fases definidas, una fase acuosa y una fase orgánica. La fase orgánica contiene disolvente y la CPAB, y requerirá un tratamiento adicional.
- 15 Después de que se hayan completado la inactivación con agua y la separación de fases y cualquier etapa adicional de retirada de bromo (extracción con agua o destilación), es deseable lavar la fase orgánica con una solución básica de borohidruro sódico. El borohidruro y sus subproductos borano actúan para convertir las especies de bromo activas disponibles, incluyendo el agente de bromación sin reaccionar disponible, por ejemplo, bromo (si aún hay presente) y cualquier derivado disponible formado a partir del agente de bromación sin reaccionar (por ejemplo, hipobromitos, y/o ácido hipobromoso) además de cualquier N-bromoamina disponible, de forma que el bromo y las especies activas de bromo se reducen a bromuro, y en el caso de N-bromuros, este material se reduce a bromuro sódico y amina libre. Así, la utilización de borohidruro sódico tiene una función principal, es decir, reducir la cantidad de N-bromoaminas presentes, y una función secundaria, es decir, la reducción de cualquier cantidad de bromo presente. Así, cuantitativamente, la cantidad de borohidruro sódico utilizada es aquella cantidad necesaria para gestionar ambas funciones. Como se utiliza en este párrafo, el término "disponible", usado en relación con las especies activas de bromo, el agente de bromación sin reaccionar, los derivados formados a partir del agente de bromación sin reaccionar, y las N-bromoaminas, denota que los materiales identificados no están retenidos dentro de sólidos hasta tal punto que no se pueden retirar por simple contacto con la solución de borohidruro sódico.
- 20
- 25
- 30 A medida que se utiliza la solución cáustica acuosa de borohidruro sódico para tratar la fase orgánica, se forma una fase acuosa. El pH de la solución de borohidruro sódico es tal que la fase acuosa formada tiene un pH entre 10 aproximadamente y 14 aproximadamente durante el período en que la fase acuosa formada está en contacto con la fase orgánica.
- 35 Con frecuencia, pero no necesariamente, el contenido de borohidruro sódico de la solución de tratamiento está dentro del intervalo entre el 0,05 aproximadamente y el 1,0% en peso aproximadamente de borohidruro sódico, en base al peso total de la solución de tratamiento.
- 40 Una característica importante de la etapa cáustica con borohidruro sódico es que durante el período de tratamiento se mantiene una temperatura por encima de 45 °C aproximadamente y preferentemente dentro del intervalo entre 54 °C aproximadamente y 62 °C aproximadamente a una atmósfera. La experimentación ha demostrado que a temperatura ambiente no se obtiene la elevada atenuación de los cuerpos de color derivados de las N-bromoaminas y del bromo térmicamente lábil que se obtiene a temperaturas superiores. La temperatura de tratamiento se mantiene durante al menos el período de tiempo necesario para obtener los beneficios del tratamiento, en general se considera que al menos 30 minutos aproximadamente es más que suficiente. El profesional puede seleccionar un período de tiempo más o menos prolongado según considere necesario. En general, la experimentación ha demostrado que la fase acuosa y la mezcla acuosa (durante el tratamiento, se proporciona mezcla) comenzará a reducirse de forma apreciable de 45 °C a 50 °C aproximadamente. Se ha teorizado que los N-bromuros y cualquier especie de N-sulfuro y/o N-óxido presentes son cuaternarias y por tanto son especies cargadas o al menos especies altamente polares. Esas especies están implicadas en el espesamiento de la fase orgánica y la fase acuosa básica íntimamente mezcladas. Esto se observa por una mayor carga sobre la unidad de agitación utilizada en la mezcla. A una temperatura por encima de 45 °C y próxima a 54 °C dicho espesamiento se elimina y se reduce la carga sobre la unidad de agitación. A temperaturas inferiores a 45 °C, se produce el espesamiento y en determinados momentos se observa una separación incompleta de fases. Una vez se alcanzan temperaturas superiores, el fenómeno de espesamiento se elimina, y la separación de fases es casi instantánea, en particular cuando se utilizan temperaturas superiores a 54 °C.
- 45
- 50
- 55 La utilización del tratamiento o lavado cáustico acuoso con borohidruro sódico descrito anteriormente se puede usar en cualquier momento después de la etapa de inactivación con agua y la separación de fases y sobre cualquier fase orgánica recuperada en la secuencia final aguas abajo.

Se prefiere evitar un calentamiento sustancial de la fase orgánica antes del tratamiento con borohidruro sódico. Por tanto se prefieren temperaturas inferiores a 35 °C antes del tratamiento con el borohidruro.

5 Después de lavado final, la fase orgánica se separa de la fase acuosa y se introduce en agua caliente, por ejemplo de 90 °C aproximadamente a 100 °C aproximadamente, para evaporar inmediatamente el disolvente presente y obtener sólidos en fase acuosa. El mantenimiento de la temperatura se puede conseguir manteniendo el agua a temperatura de reflujo. Esta técnica de evaporación inmediata es muy conocida en la materia de producción de poliestirenos bromados.

10 Una vez evaporado el disolvente, los sólidos se separan del agua por medios convencionales, por ejemplo, filtración y similares. A continuación los sólidos separados se secan mediante técnicas de secado convencionales, nuevamente teniendo en cuenta la  $T_g$  de los sólidos. Los sólidos secos son las CPAB finales adecuadas para su utilización en el proceso de formación de pellas de esta invención.

15 Otro método que puede ser útil cuando se trata con polímeros de  $T_g$  baja, es enviar la fase orgánica (después del secado azeótropo para evitar problemas de corrosión) a un evaporador de película renovada, un evaporador de película descendente, un hervidor de arrastre continuo o un extrusor de desgas en donde el disolvente se puede retirar rápidamente y el fundido viscoso resultante se puede manipular fácilmente y a continuación se pueden formar pellas de conformidad con esta invención.

20 Independientemente de si la desgasificación se realiza por medio de precipitación o por medio de un evaporador de película renovada, un evaporador de película descendente, hervidor de arrastre continuo o un extrusor de desgas, se prefiere filtrar la solución azeotrópicamente seca a través de óxido ácido de aluminio activado. Se ha encontrado que son suficientes 1-5 partes aproximadamente en peso de óxido de aluminio por 100 partes en peso de CPAB disueltas (contenidas) para retirar las impurezas que contribuyen a reducir la estabilidad térmica del color.

Los procedimientos de bromación y de tratamiento anteriores permiten la preparación de las CPAB que se utilizan en la formación de pellas en la puesta en práctica de esta invención. Cabe recordar que esas CPAB se han descrito anteriormente con referencia a la fórmula (I).

25 Producción de las pellas de esta invención con la formación de un fundido fluido a partir de una alimentación de sólidos

30 Para la formación de las pellas de esta invención se pueden utilizar diferentes equipos de formación de pellas. Por ejemplo, las mezclas fundidas de las CPAB se pueden hacer pellas mediante la formación de un fundido fluido con un dispositivo adecuado de mezcla fundida en continuo de alta cizalladura y una temperatura elevada, tal como un extrusor de un solo husillo, un extrusor de doble husillo, un extrusor de engranajes, un extrusor de disco, un extrusor laminador y forzando el fundido fluido a través del orificio(s) de un troquel que produce al menos una hebra y, preferentemente una pluralidad de hebras, del fundido, seguido por la conversión de la hebra(s) en pellas mediante la utilización de una cortadora, un sistema de cuchillas neumáticas, u otra forma de peletizadora, tal como una peletizadora de hebras Conair de Reduction Engineering de la serie 300, una peletizadora de hebras Killion, una peletizadora de hebras Brabender, una peletizadora Rieter/Automatik, y una peletizadora de hebras Ikegai o Cumberland.

40 Aunque se pueden utilizar otros equipos, una forma eficaz y eficiente de formar las pellas de conformidad con esta invención comprende la formación del fundido fluido a una temperatura elevada en un extrusor de doble husillo que se hace funcionar en condiciones operativas relativamente suaves. El extrudido procedente del extrusor se sedimenta antes o después de que el extrudido solidifique por sí mismo o se haga solidificar por medio de algún método de enfriamiento adecuado del fundido, tal como mediante el paso en un líquido refrigerante como agua, el contacto con una superficie refrigerada tal como una cinta transportadora mecánica refrigerada, o el uso de un gas refrigerante tal como nitrógeno o aire refrigerado.

45 Una de las formas eficaces de realizar la conversión de los extrudidos libres de aglutinante constituidos de una mezcla de al menos los componentes (A) y (B) en forma de pellas es un método que comprende:

- la formación de al menos una hebra de CPAB fundida, por ejemplo, mediante el paso del fundido fluido en el extrusor a través de un troquel dispuesto en el extremo de salida del extrusor, troquel que preferentemente tiene múltiples orificios de manera que se forman múltiples hebras de la CPAB fundida;
- someter dicha hebra(s) a refrigeración y dirigirla descendentemente con un caudal de aire forzado sobre una cinta transportadora porosa en la que dicha hebra(s) se descompone en pellas; y
- provocar que dichas pellas caigan en un clasificador que retira los finos de las pellas. Como se ha indicado anteriormente, las pellas de esta invención, si se preparan de una manera adecuada, sólo forman pequeñas

cantidades de finos durante la caída en el clasificador.

Producción de las pellas de esta invención mediante la formación de un fundido fluido a partir de una alimentación de una solución o suspensión

5 Otro método eficaz para producir las pellas de esta invención de conformidad con esta invención es un método en el que se realiza la conversión de una solución o suspensión de CPAB en un fundido fluido a una temperatura elevada en un extrusor operativo de desgas, y en el que el extrudido procedente del extrusor de desgas forma pellas antes o después de que el extrudido solidifique o se haga solidificar. En la realización de ese proceso en el que se forma un fundido fluido en un extrusor de desgas, el disolvente utilizado en la formación de la solución o suspensión se vaporiza al mismo tiempo, y preferentemente se recupera para su reciclaje. La solución o suspensión introducida en el extrusor de desgas debe estar suficientemente concentrada para que pueda ser de una viscosidad extrudible. Normalmente, dicha solución o suspensión contendrá la CPAB en el intervalo del 40 aproximadamente al 80% en peso aproximadamente, en función del peso total de la solución o suspensión.

15 La conversión del extrudido en pellas solidificadas mediante este proceso tecnológico se caracteriza por que durante la formación de pellas, la manipulación de pellas, y la utilización de pellas, las pellas no están acompañadas, o producen la formación de, cantidades inaceptables de polvos finos que son arrastrados por el aire, incluso a pesar de que se pueden formar algunos gránulos más pequeños.

Por consiguiente, este método eficaz de formación de las pellas de esta invención en el que se utiliza un extrusor de desgas es un método que comprende:

- 20 • la conversión de una mezcla de viscosidad extrudible que comprende una solución o suspensión de CPAB en un disolvente vaporizable, en un fundido fluido en un extrusor de desgas que está adaptado y funciona (i) para separar en el extrusor de desgas el disolvente vaporizable de la solución o suspensión y/o de un fundido fluido formado a partir de dicha solución o suspensión, y (ii) para formar un fundido polimérico o flujo polimérico como un extrudido;
- 25 • haber pasado el extrudido a través de un troquel para así formar una o más hebras transportadas de CPAB fundida; y
- formar pellas con dicha hebra(s) permitiendo y/o provocando que dicha hebra(s) transportada solidifique y se rompa, se subdivida, o se convierta de otra forma en pellas de la CPAB; y
- someter las pellas a una clasificación por tamaños para retirar y recuperar de ese producto (a) partículas de gran tamaño, si las hubiera, y (b) finos, si los hubiera, que pudieran estar presentes en dicho producto.

30 De manera deseable, el disolvente que se ha separado durante la operación se recupera para su reciclaje en la operación general.

Los disolventes utilizados en la formación de las soluciones o suspensiones de CPAB para su utilización con un extrusor de desgas pueden ser cualquier disolvente líquido que sea capaz de vaporizarse a una temperatura inferior a la que los componentes presentes en la solución o suspensión comenzarían a experimentar una degradación térmica, y que no reaccionan de manera adversa con ningún componente de la solución o suspensión independientemente de si se encuentran en solución o suspensión. Normalmente, el disolvente está compuesto de uno o más disolventes halogenados que tienen temperaturas de ebullición por debajo de 150 °C a presión atmosférica. Los disolventes halogenados típicos son aquellos en los que cada átomo de halógeno es un átomo de bromo o un átomo de cloro o en los que el disolvente contiene al menos un átomo de bromo o al menos un átomo de cloro. Son menos preferidos los disolventes que contienen uno o más átomos de halógeno distintos de los átomos de bromo y/o átomos de cloro. El término "vaporizable" significa simplemente que el disolvente hervirá a una temperatura inferior a la que la mezcla particular de componentes en la solución o suspensión inicial comenzará a experimentar una cantidad de degradación térmica inaceptable. Naturalmente, esa temperatura variará de un caso a otro dependiendo de factores tales como la identidad y características térmicas de los diversos componentes presentes en la solución o suspensión, la cantidad de tiempo, si se produjese, que la solución o suspensión se mantiene en el umbral de la temperatura de descomposición, y las especificaciones del control de calidad impuestas a la composición de las pellas finales de esta invención. Los ejemplos no limitantes de disolventes orgánicos adecuados incluyen diclorometano, dibromometano, bromoclorometano, bromotriclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, 1,2-dibromoetano, 1,1-dibromoetano, 1-bromo-2-cloroetano, 1,2-dicloroetano, 1, 2-dibromopropano, 1-bromo-3-cloropropano, 1-bromobutano, 2-bromobutano, 2-bromo-2-metilpropano, 1-bromopentano, 1-bromo-2-metil-butano, 1-bromohexano, 1-bromoheptano, bromociclohexano, e isómeros, homólogos o sus análogos líquidos. Se pueden utilizar mezclas líquidas de dos o más de dichos compuestos. El bromoclorometano es un disolvente particularmente deseable debido a su disponibilidad, coste relativamente bajo, y las características de solvencia y vaporización deseables. Si se utiliza un procedimiento de intercambio de disolventes, dicho disolvente halogenado se puede sustituir por ejemplo por un disolvente hidrocarbonado aromático líquido y vaporizable.

## Pellas de la invención

Las pellas de esta invención tal y como se producen pueden ser de diversas formas y tamaños. Normalmente, están en un intervalo de tamaño de malla convencional de EE.UU. de 3/8 pulgadas aproximadamente a 20 aproximadamente y que, según se producen, sólo contienen pequeñas cantidades de partículas de menor tamaño (por ejemplo, no superior al 5% en peso aproximadamente). La cantidad de partículas en el intervalo de tamaños de polvos finos (es decir, en el intervalo de 20 aproximadamente a 840 micrómetros aproximadamente) normalmente no es superior al 5% en peso aproximadamente.

Los siguientes Ejemplos ilustran la preparación de las CPA, la bromación de las CPA para formar las CPAB, la formación de pellas de la CPAB y los ensayos de trabajo que muestran las características libres de polvos finos de las pellas de esta invención. Estos ejemplos se proporcionan con fines ilustrativos y no están destinados a imponer límites en el alcance genérico de la invención.

**EJEMPLO 1**

## Preparación de una CPA, un sustrato para la bromación

En esta operación, se utilizó tolueno fresco, así como otros reactivos frescos. Un reactor con camisa y revestimiento de vidrio de 100 galones (378,5 litros) equipado con un condensador de cabeza, se sumergió en una manta térmica/termopar y una válvula de drenaje en la parte inferior. La temperatura se mantuvo en un punto establecido controlando la temperatura del agua que fluye a través de la camisa utilizando una válvula para controlar el vapor. Se llevó a cabo una agitación vigorosa por medio de un agitador de tres palas curvadas en una unidad de velocidad variable. El reactor está esencialmente libre de todas las partes húmedas de PTFE u otros materiales o elastómeros poliméricos fluorados.

El reactor se mantuvo en una atmósfera de N<sub>2</sub> seco inerte durante todas las operaciones. El reactor se cargó con el agente(s) de transferencia de cadena a través de un vástago sumergido por transferencia de presiones desde un tanque portátil. El alquil-litio, disolventes adicionales y el promotor de amina (TMEDA) se introdujeron todos por debajo de la superficie al agente(s) de transferencia de cadena agitado a través del mismo vástago sumergido. Se transfirió estireno a presión desde un recipiente a presión portátil por medio de una válvula dosificadora a través de una columna cilíndrica de 24" (3" de diámetro ≈ 6 libras (2,7 kg)) de tamices molares de 3 Å (Zeochem) y se obtuvo como una corriente o una pulverización fina por encima de la superficie de la mezcla de reacción a través de una boquilla de alimentación en hendidura.

Se cargaron 140 libras (63,5 kg) de tolueno (689 mol) en el reactor; el análisis de la humedad de Karl Fischer indica 7 ppm de H<sub>2</sub>O residual. Se inicia la agitación. El disolvente se calentó a 78 °C con la aplicación de agua templada en la camisa del recipiente. Tras alcanzar el punto de temperatura establecido, se cargaron 4,6 libras (2,1 kg) de TMEDA (18,0 moles), en 10 libras (4,5 kg) de tolueno (49,24 mol) en el reactor a través del vástago sumergido por debajo de la superficie de la mezcla de reacción agitada de tolueno. A continuación, la línea de alimentación se lavó con 20 libras (9,1 kg) (98 mol) de tolueno anhidro. A continuación, se cargaron 4,4 libras (2 kg) de una solución de n-BuLi (23,5% en peso en ciclohexano) (7,32 mol de n-BuLi) a través de la línea de alimentación sumergida por debajo de la superficie formando el color rojo-anaranjado brillante característico de los complejos de TMEDA con el anión de bencil-litio con la liberación simultánea de gas butano. A continuación, la línea de alimentación se lavó con 22 libras (10 kg) (108 mol) de tolueno anhidro. Se introdujeron 436 libras (198 kg) de estireno (+99%, 1899 mol, American Styrenics) durante 153 minutos. El estireno se añadió por transferencia de presiones desde un tanque portátil regulado con nitrógeno a través de una válvula de dosificación a una velocidad de alimentación constante de 2,84 libras (1,29 kg)/min. El reactor se dejó reposar durante 5 minutos para asegurarse de que la reacción se había completado.

La mezcla de reacción se inactivó a 70 °C con 10 galones (38,7 l) de una solución de cloruro de amonio al 0,75% en peso que se había desoxigenado durante la noche mediante el burbujeo con nitrógeno gaseoso. La mezcla de reacción se lavó dos veces más con 10 galones (38,7 l) de agua desoxigenada. Los cortes de fase fueron rápidos y requieren poco tiempo de formación de pellas. El agua y toda la capa de decantación o la emulsión se eliminaron a través de la válvula de drenaje inferior. Se analizó una muestra lavada de la mezcla de reacción en bruto por GPC (M<sub>p</sub>: 312, M<sub>n</sub>: 466, M<sub>w</sub>: 673, M<sub>z</sub>: 934, polidispersidad (PD): 1,44).

El reactor se calentó al punto de ebullición atmosférico utilizando agua templada en la camisa del recipiente. A continuación se aplica vapor a la camisa del reactor para incrementar la temperatura de la camisa del reactor hasta 140 °C. En el condensador de cabeza se condensaron ciclohexano, humedad residual y tolueno hervido, y se drenaron en un tambor hasta que se observó una temperatura del recipiente de 135 °C. El reactor se enfrió a 50 °C. Se aplicó vacío al recipiente y el reactor se calentó hasta el punto de ebullición. A continuación se aplicó vapor a la camisa del reactor para incrementar la temperatura de la camisa del reactor hasta 140 °C. Se utilizó vacío para

reducir la presión del reactor a 35 mm de Hg. En el condensador de cabeza se condensaron ciclohexano, humedad residual y tolueno hervido, y se drenaron en un tambor hasta que se observó una temperatura del recipiente de 135 °C. Se retiró una alícuota del reactor para su análisis mediante GPC ( $M_p$ : 314,  $M_n$ : 468,  $M_w$ : 676,  $M_z$ : 940, polidispersidad (PD): 1,44). La masa de reacción (557 libras (253 kg)) se recogió en un contenedor de 350 galones (1324 l).

## EJEMPLO 2

Uso parcial de tolueno reciclado para formar CPA en bruto, un material precursor para el tratamiento con un evaporador de película renovada

En este Ejemplo, se utilizó una porción de un material compuesto constituido predominantemente de tolueno, TMEDA, ciclohexano, y 1,3-difenilpropano recuperado de experimentos anteriores. Por lo tanto, este ejemplo demuestra el uso de tolueno reciclado como parte del tolueno total cargado.

Se cargaron 40 libras (18,1 kg) de tolueno fresco (197 mol), y 97 libras (44 kg) de tolueno reciclado (que contiene el 97,1%, 94,2 libras (42,7 kg), 464 mol de tolueno, el 1,7%, 1,6 libras (725 g), 6,2 mol de TMEDA; el 0,3%, 0,3 libras (136 g), 0,7 mol, de 1,3-difenilpropano; el 0,9%, 0,9 libras (408 g), 4,9 moles de ciclohexano) en el reactor; el análisis de la humedad de Karl Fischer indica 7 ppm de  $H_2O$  residual. Se inicia la agitación. El disolvente se calentó a 79 °C con la aplicación de agua templada en la camisa del recipiente. Tras alcanzar el punto de temperatura establecido, se cargaron 3,6 libras (1,6 kg) de TMEDA recién preparado (12,8 moles), en 10 libras (4,5 kg) de tolueno (49,24 mol) en el reactor a través del vástago sumergido por debajo de la superficie de la mezcla de reacción agitada de tolueno. A continuación, la línea de alimentación se lavó con 20 libras (9,1 kg) (99 mol) de tolueno anhidro. A continuación, se cargaron 4,4 libras (2 kg) de una solución de n-BuLi (23,6% en peso en ciclohexano) (7,4 mol de n-BuLi) a través de la línea de alimentación sumergida por debajo de la superficie formando el color rojo-anaranjado brillante característico de los complejos de TMEDA con el anión de bencil-litio con la liberación simultánea de gas butano. A continuación, la línea de alimentación se lavó con 22 libras (10 kg) (108 mol) de tolueno anhidro. Se introdujeron 432 libras (196 kg) de estireno (+99%, 1881 mol, American Styrenics) durante 150 minutos. El estireno se añadió por transferencia de presiones desde un tanque portátil regulado con nitrógeno a través de una válvula de dosificación a una velocidad de alimentación constante de 2,88 libras (1,30 kg)/min. El reactor se dejó reposar durante 5 minutos para asegurarse de que la reacción se había completado.

La mezcla de reacción se inactivó a 70 °C con 10 galones (38,7 l) de una solución de cloruro de amonio al 0,75% en peso que se había desoxigenado durante la noche. La mezcla de reacción se lavó con 10 galones (38,7 l) más de agua desoxigenada. Los cortes de fase fueron rápidos y requieren poco tiempo de sedimentación. El agua y toda la capa de decantación o la emulsión se eliminaron a través de la válvula de drenaje inferior. Se analizó una muestra lavada de la mezcla de reacción en bruto por GPC ( $M_p$ : 303,  $M_n$ : 462,  $M_w$ : 677,  $M_z$ : 959, PD: 1,47).

El reactor se calentó al punto de ebullición atmosférico utilizando agua templada en la camisa del recipiente. A continuación se aplica vapor a la camisa del reactor para incrementar la temperatura de la camisa del reactor hasta 140 °C. En el condensador de cabeza se condensaron ciclohexano, humedad residual y tolueno hervido, y se drenaron en un tambor hasta que se observó una temperatura del recipiente de 135 °C. El reactor se enfrió a 50 °C. Se aplicó vacío al recipiente y el reactor se calentó hasta el punto de ebullición. A continuación se aplicó vapor a la camisa del reactor para incrementar la temperatura de la camisa del reactor hasta 140 °C. Se utilizó vacío para reducir la presión del reactor a 35 mm de Hg. En el condensador de cabeza se condensaron ciclohexano, humedad residual y tolueno hervido, y se drenaron en un tambor hasta que se observó una temperatura del recipiente de 135 °C. Se retiró una alícuota del reactor para su análisis mediante GPC ( $M_p$ : 301,  $M_n$ : 459,  $M_w$ : 672,  $M_z$ : 950, PD: 1,46). La masa de reacción (544 libras (247 kg)) se recogió en un contenedor de 350 galones (1324 l).

## EJEMPLO 3

Mezcla de lotes de CPA en bruto y purificación un evaporador de película renovada de la mezcla para formar la CPA

Se realizó un total de 12 pasadas, todas ellas frescas, siguiendo el procedimiento general del Ejemplo 1 anterior con el  $M_n$  después del arrastre de vacío que oscila entre 403 y 483 y un  $M_w$  que oscila entre 566 y 721. Se realizó un total de 13 pasadas con tolueno reciclado siguiendo procedimiento general del Ejemplo 2 anterior con el  $M_n$  después del arrastre al vacío que oscila entre 404 y 463 y un  $M_w$  que oscila entre 568 y 688. Las posibles causas de estas oscilaciones son pequeñas variaciones en la temperatura, en la velocidad de agitación o en la velocidad de alimentación. Las 12 pasadas, todas ellas frescas, se combinaron con las 13 pasadas recicladas y se pasaron a través de un evaporador de película renovada (WFE), y se analizó una muestra mediante GPC: ( $M_p$ : 413,  $M_n$ : 552,  $M_w$ : 693,  $M_z$ : 878, PD: 1,26). Una muestra de 5 galones (18,9 l) del material compuesto se sometió a arrastre con gases en el laboratorio dando un resultado muy similar: ( $M_p$ : 418,  $M_n$ : 569,  $M_w$ : 729,  $M_z$ : 946, PD: 1,28).

**EJEMPLO 4**

## Preparación de Soluciones de CPAR

5 Dos lotes de CPA formadas como en el Ejemplo 3, en forma de soluciones en BCM se bromaron individualmente en un recipiente con camisa de 50 galones (189,2 l) y revestimiento de vidrio capaz de utilizar etilenglicol para el intercambio de calor (calentamiento o enfriamiento) o vapor para el calentamiento. El reactor estaba equipado con un agitador revestido de vidrio y palas inclinadas sellado con nitrógeno. Ambas reacciones discontinuas tenían un tiempo objetivo de alimentación de la reacción de 3 horas aproximadamente, una temperatura de reacción objetivo entre -2 °C y 2 °C con una concentración de bromo final objetivo de  $74 \pm 0,5\%$  en peso. La reacción de bromación  
 10 supuso la alimentación simultáneamente y por separado de bromo y la CPA a lo largo de un periodo de tres horas. La relación de la CPA a bromo se mantuvo constante y se controló de cerca durante toda la reacción para crear un producto final con una concentración de bromo definida. Después de que se hubo completado la introducción de la alimentación, la masa de reacción se mantuvo en el reactor durante 45 minutos mientras la temperatura se llevaba hasta -6 °C. Todo exceso de bromo en la masa de reacción se inactivó con agua. A esto le siguió un lavado con agua, y a continuación otro lavado utilizando una solución cáustica y de bromuro sódico a ~60 °C para neutralizar el HBr restante. Se considera que la presencia de borohidruro sódico en la solución de lavado descompone los compuestos amínicos presentes en la masa de reacción que pueden formar cuerpos de color en el producto aislado final. La masa de reacción se lavó finalmente de nuevo con agua a un pH neutro.

20 El bromo se introdujo por transferencia de presiones desde un bidón de leche de acero inoxidable de 5 galones (18,9 l) revestido con resina PFA de Teflon® (una resina copolimérica de perfluoroalcoxi; DuPont), resina que en lo sucesivo se denomina PFA. El bidón de leche utilizado tiene un diámetro interno de 9", 14" de altura sin el revestimiento, con un recubrimiento grueso de 0,22" alrededor del toda la superficie interna del bidón. Incluyendo el revestimiento, el volumen de llenado real del bidón es de ~4,6 galones (17,4 l). El bidón está equipado con un vástago sumergido de PFA de 3/8", y 3 puertos adicionales de 1/2" que se utilizaron para la presión de nitrógeno, un PSD con soporte y una purga. Un puerto central de 2" sobre el bidón tenía un tapón de PFA asegurado con una tuerca Nitronic 60.

30 En estas reacciones se utilizaron dos vástagos de alimentación sumergidos. El primer vástago sumergido es una tubería sólida de fluoropolímero de Teflon®, con agujeros 2x1/2" perforados a lo largo de toda la longitud de la tubería. Hay una línea de tuberías de PFA de 1/4" desde la parte superior hasta la parte inferior de cada uno de los espacios vacíos, que se extienden con una separación de 3/4". El tubo se sujeta en su sitio en cada extremo con conectores macho de tubería a tubería perforados y tuercas/virolas de PFA. El otro vástago sumergido es de una forma similar, pero tiene racores perforados de 3/8" sobre la brida superior, con líneas de tuberías de 2 x 3/8" que se extienden a través del espacio vacío de una tubería hueca de fluoropolímero de Teflon. El tubo se conecta 20 pulgadas hacia abajo a través de racores de PFA a la parte superior de una boquilla de mezcla de sólidos fabricada de fluoropolímero de Teflon. Esta boquilla está atornillada a rosca en la parte interior de la tubería del polímero de Teflon, e incide sobre las dos alimentaciones antes de que entren en el reactor a través de un orificio de 1/8" en la parte inferior de la boquilla. Ambos vástagos sumergidos tienen una longitud de ~24" desde la brida inferior del vástago sumergido, y se extienden en el reactor aproximadamente 2" por encima de la punta de las palas del agitador.

40 El catalizador se introdujo en el reactor a través de una bomba de carga compuesta de una válvula de bloqueo de acero inoxidable (AI) de 1", un reductor de AI de 1x1 1/2", y una válvula de bloqueo de estaño recubierta de AI con un paso total de 1 1/2". La carga de catalizador en la bomba se realizó en una campana Glovebox purgada con N<sub>2</sub>, a través de la válvula con un paso total de 1,5". Después de la carga, se ajustó un soporte de AI de 1/2" en la parte superior de la válvula de 1,5" para conectar un manómetro de presiones y cargar N<sub>2</sub> a la bomba. Toda la instalación se atornilló a una brida reductora sobre una boquilla del reactor a través de una válvula de bloqueo de 1".

50 Todos los cortes de la fase acuosa se realizaron utilizando un vástago sumergido de PFA. Se enderezó un tubo de PFA de una longitud de 1/2", y se le realizaron estrías en el extremo para mantener las virolas de PFA en su sitio. Las virolas permitían que el tubo se pudiera empujar hacia abajo y descender al reactor para decantar la fase acuosa, pero impidiendo que el tubo se saliese del reactor más allá del racor perforado de PFA y la tapa que mantenían el tubo en su sitio. Los tubos de los vástagos sumergidos van desde el reactor, directos a una caja fabricada en Plexiglas® que se utilizó para la obtención de muestras del material acuoso durante los cortes. De forma deliberada no había racores entre la boquilla del vástago sumergido en el reactor y este punto de muestras para reducir el riesgo de exposición al agua relacionada con puntos de fallo adicionales presentes en la línea de muestras.

Las soluciones del producto BCM de los números de lote 1 y 2 se combinaron en una sola solución de BCM.

55 La Tabla 1 resume para cada uno de los lotes de bromación N° 1 y N° 2, las condiciones de reacción utilizadas, los componentes y las cantidades empleadas de los componentes, los resultados analíticos de los productos y los

cálculos basados en ellos, y las propiedades y composición de dos lotes de muestra más pequeños de sólidos de las CPAB aislados.

**TABLA 1**

<b>CONDICIONES DE REACCIÓN</b>	<b>LOTE Nº 1</b>	<b>LOTE Nº 2</b>
Tiempo de alimentación, min	176	186
Intervalo de temperatura de reacción (20 minutos para el final)	0,8/-2,2	1/-1,5
Temperatura media de reacción	-0,76	-0,68
<b>CARGAS</b>		
AlCl <sub>3</sub> , lb	0,30	0,30
BCM, residuo, lbs	290	290,2
Alimentación de bromo, lbs	103,9	105,4
Alimentación de CPA, lbs	72,7	75,6
Alimentación de CPA, % en peso en BCM	26,7	25,3
Solución de NaBH <sub>4</sub> , lbs	61,2	98,3
Agua de lavado, lbs	95	95
Descarga de producto en BCM, lbs	392,4	404,9
<b>RESULTADOS ANALÍTICOS</b>		
Bromo, % en peso	73,7	74,4
CPAB en BCM, % en peso	18,4	18,7
<b>CÁLCULOS</b>		
AlCl <sub>3</sub> :Br <sub>2</sub> (% mol/mol)	0,343	0,338
Br <sub>2</sub> :CPA, lb/lb	5,3	5,5
NaBH <sub>4</sub> :CPAB (puro) lb/lb	0,85	1,43
Producto formado de CPAB, libras (teórico)	73,9	74,7
Producto formado de CPAB, libras (real)	72,2	75,7
Rendimiento	97,7%	101,3%
<b>SÓLIDOS DEL TRATAMIENTO DE MUESTRA</b>		
Bromo, % en peso	73,6	74,4
Color térmico, 250 °C durante 15 minutos	10,15	11,35
Color de la térmica, 300 °C durante 20 minutos	19,93	20,48
HBr térmico a 300 °C, en ppm	198	139

**EJEMPLO 5**

5 Preparación de pellas a partir de las CPAB

Se utilizó la solución de BCM de los dos lotes de CPAB formados en el Ejemplo 4 como alimentación de un extrusor de desgas utilizando una configuración del equipo de procesamiento como se representa y se describe esquemáticamente en las Figuras 2 y 3 del documento WO 2008/011477, publicado el 24 de enero 2008. Las dos figuras y su descripción en el documento WO 2008/011477 se incorporan en este documento como referencia. La diferencia principal entre la presente operación del sistema extrusor de desgas y el descrito en el documento WO 2008/011477 es que en lugar de convertir soluciones de polímeros de estireno bromados y polímeros de estireno aniónicos bromados en forma granular o de pellas, la solución de CPAB combinada en el BCM formado en el Ejemplo 13 se concentró hasta una solución al 60% en peso y se utilizó como alimentación para el extrusor de desgas. En el presente documento se hace referencia a otras pequeñas diferencias en las condiciones de

- funcionamiento del extrusor de desgas, en comparación con las operaciones descritas en el documento WO 2008/011477. Por lo tanto, en la presente operación la velocidad de alimentación de la solución al extrusor de desgas inicialmente fue de 35 a 40 lbs (15,9-18,1 kg)/hr y, a medida que proseguía la operación, esta velocidad se incrementó gradualmente hasta 63 libras (28,6 kg)/hr aproximadamente. En este punto con los dos husillos funcionando a 250 rpm, un par motor del 23%, una temperatura de fusión de 336 °F (169 °C), y una presión de cabeza de 115 libras (52,1 kg), se inició la recogida de pellas o gránulos en el sistema. Las temperaturas zonales en el extrusor de desgas fueron las siguientes: las zonas 1 y 2 estaban a 225 °F (107 °C); las zonas 3 y 4 estaban a 275 °F (135 °C); las zonas 5 y 6 estaban a 325 °F (163 °C); las zonas 7 y 8 estaban a 375 °F (190 °C); y las Zonas 9 y 10 estaban a 365 °F (185 °C). La temperatura del troquel también se encontraba a 365 °F (185 °C). Después de 50 minutos de funcionamiento, la temperatura de las zonas 9 y 10 y del troquel se redujo a 350 °F (177 °C). La operación se completó después de unas pocas horas. Sorprendentemente, a pesar de que la CPAB tenía un  $M_w$  mucho menor que el del polímero de estireno aniónico bromado típico (3000 aproximadamente para la CPAB, 13.000 aproximadamente para el polímero de estireno aniónico bromado típico), en esta operación se formaron pellas de buena calidad.
- 15 Las pellas formadas en el Ejemplo 5 se evaluaron por su capacidad para soportar la formación de finos y polvo fino mediante un método de ensayo que ahora se describirá con referencia a las Figs. 1A a 1D. A modo de referencia, el ensayo se denomina ensayo de desgaste por volteo.

#### Ensayo de desgaste por volteo

- En esencia, el ensayo consiste en la rotación de un cilindro hueco cerrado en cada extremo que contiene una botella o un frasco de un tamaño para que se deslice libremente de un extremo a otro dentro del espacio cerrado dentro del cilindro. El cilindro se coloca de modo que pueda girar alrededor de su eje horizontal imaginario. La rotación del cilindro en este eje hace que la botella o el frasco cerrado se deslice hacia delante y hacia atrás dentro del cilindro por lo que impacta de manera alternativa con uno o el otro extremo cerrado del cilindro. Esto permite la determinación de la medida, en su caso, en que se forman las partículas finas debido a estos impactos durante un período de tiempo especificado. Por lo tanto, en referencia a las Figs. 1A-1D en las que partes similares tienen los mismos números, una botella o frasco rellenable 75 fabricado en plástico y que tiene una altura de 5 pulgadas, un diámetro exterior de 2 pulgadas y una capacidad de 250 ml se llena con 200 gramos de pellas para ser evaluadas. Normalmente con esta cantidad de pellas se rellena aproximadamente la mitad de la botella o el frasco. La botella o el frasco 75 a continuación se cierra herméticamente y se coloca en el interior de un cilindro hueco 70 que tiene una longitud de 15 pulgadas y un diámetro interior ligeramente superior a 2 pulgadas. A continuación el cilindro se cierra en el extremo **A** y **B** proporcionando de este modo un espacio cerrado en el que la botella o el frasco 75 se puede deslizar de extremo a extremo. El cilindro 70 se coloca de modo que puede girar en un plano vertical alrededor del eje 80 como se indica por las flechas 85. Como se muestra por la Figura 1B, a medida que el cilindro se hace girar alrededor del eje 80 más de 90 grados, la botella o el frasco 75 comienza a deslizarse desde el extremo cerrado **A** hacia el extremo cerrado **B** del cilindro 70. Como se muestra por la Figura 1C, al llegar a unos 180 grados de rotación, la botella o el frasco 75 ha impactado con el extremo cerrado **B** del cilindro 70. Después de superar los 275 grados de rotación, la botella o el frasco 75 comienza a deslizarse alejándose del extremo cerrado **B** hacia el extremo cerrado **A**. Como se indica en la Figura 1D, a los 360 grados de rotación, la botella o el frasco 75 ha impactado contra el extremo cerrado **A** del cilindro 70. El cilindro 70 se hace girar a una velocidad constante de 15 rpm durante 3 minutos. Esto hace que las pellas dentro de la botella o el frasco cerrado 75 se agiten y sean sometidas a un impacto cada 180 grados de rotación. Al final del período de 3 minutos, se detiene la rotación y el contenido de la botella o el frasco se tamizan en un tamiz convencional de EE.UU. de malla 20 (aberturas de 0,033"). Los finos que pasan a través del tamiz se recogen, y a continuación se analizan para la distribución del tamaño de partículas y se determina la masa de dichos finos. Esto a su vez permite el cálculo del porcentaje de los finos totales formados durante el ensayo a partir de la cantidad de partida de las pellas. Así, se puede observar que el funcionamiento del ensayo de esta forma permite la determinación del grado de desgaste que han experimentado las pellas con formación de finos durante el ensayo.

#### EJEMPLO 6

Evaluación de las pellas de esta invención en lo que respecta a la reducción de finos y de polvos finos

- 50 Se obtuvo una cantidad de ensayo de pellas procedentes de los lotes de pellas formadas en el Ejemplo 5 y se sometieron al ensayo de desgaste por volteo descrito anteriormente. A modo de referencia, se realizó un ensayo similar sobre polímero de estireno aniónico bromado en forma de pellas (es decir, un polímero bromado donde el polímero utilizado se produjo usando iniciación aniónica). Los resultados de estas evaluaciones se resumen en la Tabla 2. En la Tabla 2, "PEAB" denota polímeros de estireno aniónicos bromados.

55



TABLA 2

Composición de las pellas, % en peso	Peso total, g	Finos totales después del ensayo de desgaste por volteo, g	Finos totales después del ensayo de desgaste por volteo, % en peso
100% PEAB	200	14,26	6,9
100% CPAB	200	8,47	4,2

La Tabla 3 resume los datos de distribución del tamaño de partícula obtenidos en los finos obtenidos después de los ensayos de volteo mencionados en la Tabla 2.

5

TABLA 3

Composición de las pellas	Tamaño medio de partícula, micrómetros	Micrómetros					
		90%	75%	50%	25%	10%	Intervalo
100% PEAB	826	1495	1167	857	377	91	0,195-2000
100% CPAB	93	174	140	90	43	13	0,496-256,9

#### Métodos analíticos

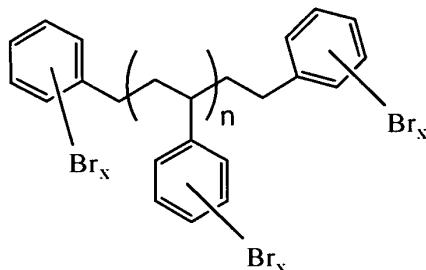
10 Excepto para el análisis del color térmico, los métodos analíticos aplicables para las propiedades sometidas a ensayo de las CPA y las CPAB se exponen en la Publicación Internacional Número WO 2008/154453 A1 que tiene una Fecha de publicación internacional del 18 de diciembre de 2008. El procedimiento para el análisis del color  
 15 térmico es el siguiente: Se utilizó un termobloque de metal hecho a medida de J-Kem Scientific (St. Louis, MO) con 12 puertos de calentamiento y diámetros para ajustar cómodamente viales de centelleo de fondo plano de 20 ml. El termobloque se colocó en una campana Glovebox purgada con nitrógeno y se calentó a la temperatura de ensayo (250 o 300 °C). Las muestras duplicadas de 5 gramos de las CPAB pulverizadas se pusieron en viales de centelleo de 20 ml para su tratamiento térmico en el termobloque. El material de los viales se calentó durante un período de tiempo especificado (15 minutos a 250 °C o 20 minutos a 300 °C). Al finalizar el período de tratamiento térmico o de envejecimiento térmico, las muestras se extrajeron inmediatamente del bloque y se enfriaron en atmósfera de nitrógeno. Las muestras se disolvieron para hacer una solución al 10% en peso en clorobenceno. El color de la solución es el de la muestra disuelta en términos de L, a, b y Delta E se mide y se compara con un patrón blanco de clorobenceno (L = 100, a = 0, b = 0) usando un colorímetro ColorQuest XE de Hunter Lab (Reston, VA).

20 La invención puede comprender, consistir, o consistir esencialmente en los materiales y/o procedimientos mencionados en este documento.

25 Salvo que se indique expresamente lo contrario, el artículo "un" o "una" si, y como se utiliza en este documento no se pretende que limite, y no se debe interpretar como una limitación, una reivindicación a un solo elemento al que se refiere el artículo. Más bien, el artículo "un" o "una" si, y como se utiliza en este documento está destinado a cubrir uno o más de dichos elementos, a menos que el texto indique expresamente otra cosa.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la formación de pellas de una composición de polímero aromático bromado de la fórmula:



5 en la que n es un número promedio en el intervalo de 2,9 a 3,9, en la que cada x es igual o diferente y es un número entero en el intervalo de 3 a 5, con el número medio de todos los x en la composición que está en el intervalo de 3,50 a 3,80 y el porcentaje en peso de bromo tal y como se determina mediante espectroscopia de fluorescencia de rayos X en el polímero que está en el intervalo de 73,4 a 74,5, proceso que comprende

la formación de un fundido fluido que consiste en un fundido de una composición de polímero aromático bromado de la fórmula anterior, y

10 forzar dicho fundido fluido a través de uno o más orificios de un troquel que produce una o una pluralidad de hebras, y la conversión de dichas hebras en pellas solidificadas; o

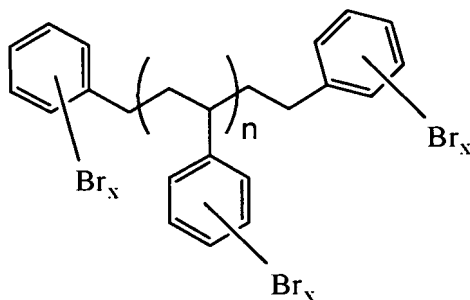
cuando dicho fundido fluido está en un extrusor de desgasificación, la formación de un producto extrudido, y la conversión de dicho producto extrudido en pellas,

15 en el que, durante el proceso de formación de pellas, la formación de partículas finamente divididas en el intervalo de 20 a 840 micrómetros y de polvo arrastrado el aire es inferior al 5% en peso.

2. Un proceso de acuerdo con la Reivindicación 1 en el que la conversión de dicha composición de polímero aromático bromado en un fundido fluido se lleva a cabo a una temperatura elevada en un extrusor de doble husillo operativo, y en el que el material extrudido procedente del extrusor se somete a formación de pellas antes o después de que el material extrudido solidifique o se haga solidificar.

20 3. Un proceso de acuerdo con la Reivindicación 1 en el que la conversión de dicha composición de polímero aromático bromado en un fundido fluido se lleva a cabo a una temperatura elevada en un extrusor operativo de desgas, y en el que el material extrudido procedente del extrusor de desgas se somete a formación de pellas antes o después de que el material extrudido solidifique o se haga solidificar.

25 4. Una composición retardante de la llama en forma de pellas libre de aglutinante en la que las pellas se forman a partir de una composición que consiste en una composición de polímero aromático bromado de la fórmula:



30 en la que n es un número promedio en el intervalo de 2,9 a 3,9, en la que cada x es igual o diferente y es un número entero en el intervalo de 3 a 5, con el número medio de todos los x en la composición que está en el intervalo de 3,50 a 3,80 y el porcentaje en peso de bromo tal y como se determina mediante espectroscopia de fluorescencia de rayos X en el polímero que está en el intervalo de 73,4 a 74,5, y en la que si se produce la descomposición de las pellas durante su manipulación o uso, se forman gránulos más pequeños y la formación simultánea de polvos finos

arrastrados por el aire es inferior al 5% en peso.

5. Una composición de acuerdo con la Reivindicación 4 en la que las pellas opcionalmente contienen tolueno bromado en una cantidad en el intervalo de 400 ppm (peso/peso) hasta por debajo del límite de detección de 20 ppm (peso/peso), y 1,3-difenilpropano bromado, normalmente en el intervalo del 0,2 al 1,0% en peso.

5 6. Las pellas formadas de acuerdo con la Reivindicación 1, en las que dichas pellas además **se caracterizan por que** cuando se someten al Ensayo de Desgaste por Volteo, la cantidad de partículas finamente divididas capaces de pasar a través de un tamiz convencional de EE.UU. de malla 20, es decir, en el intervalo de 20 a 840 micrómetros es del 5% en peso o inferior.

10 7. Las pellas de acuerdo con la Reivindicación 6, en el que dicha cantidad de partículas finamente divididas capaces de pasar a través de un tamiz convencional de EE.UU. de malla 20 es del 4,5% en peso o inferior.

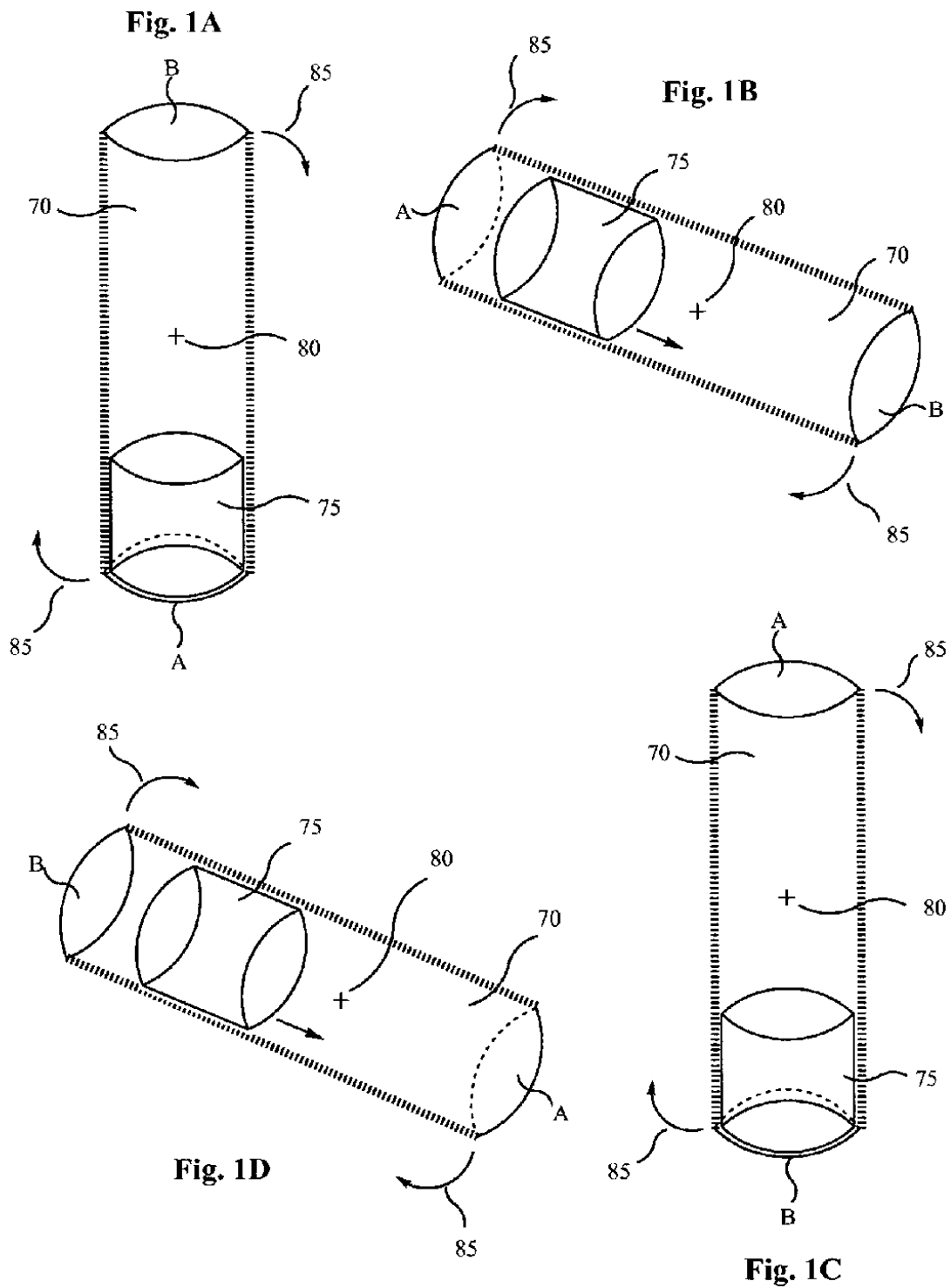


Fig. 1