

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 488 130**

51 Int. Cl.:

C08F 6/00 (2006.01)

C08F 8/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.04.2010 E 10717953 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.06.2014 EP 2424903**

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

30 Prioridad:

01.05.2009 US 174885 P

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

26.08.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 488 130 T3

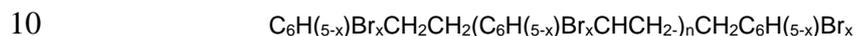
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar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

5 Antecedentes de la invención

Una nueva clase altamente efectiva de composiciones de polímeros aromáticos bromados de bajo peso molecular ha sido descubierta recientemente en nuestros laboratorios. Las composiciones tienen la siguiente fórmula:



donde n es un número promedio en el intervalo de 2,9 a 3,9, donde cada x es el mismo o diferente y es un número entero en el intervalo de 3 a 5, estando el número promedio de todas las x en la composición en el intervalo de 3,50 a 3,80 y el porcentaje en peso de bromo de acuerdo a lo determinado por espectroscopía de fluorescencia de rayos X (XRF) en el polímero se encuentra en el intervalo de 73,4 a 74,5. Una descripción detallada de estas nuevas composiciones de polímero aromático bromado y sus preparaciones y usos se presentan en la solicitud de patente provisional de propiedad común de los Estados Unidos No. 61/119.289, presentada el 2 de diciembre de 2008, la cual se incorpora en su totalidad a la presente invención mediante esta referencia.

20 Debido a los pesos moleculares relativamente bajos de los polímeros de la fórmula anterior (por ejemplo, un M_w en el intervalo de 3000), no se esperaría que las composiciones de polímero aromático bromado de peso molecular bajo anteriores tuvieran suficiente fuerza intrínseca para ser convertidos directamente en pellas sin la formación al mismo tiempo de cantidades considerables de coproducto en polvo, incluyendo materiales granulados en forma de polvos. La formación de polvos y materiales granulados es por supuesto muy indeseable, especialmente si los polvos son arrastrados por el aire. Además, a menos que los polvos y el material granulado se recuperen para ser reciclados, su formación resultaría en la pérdida del producto deseado y, por consiguiente, en una pérdida económica.

30 La expectativa de que no se espere que los polímeros de peso molecular relativamente bajo mencionados tengan suficiente fuerza intrínseca para ser convertidos directamente en pellas sin la formación al mismo tiempo de cantidades considerables de coproducto en polvo, incluyendo material granulado en forma de polvos, se basa en experiencias reales en nuestros laboratorios. Como se señaló en el documento WO 2008/011477 de propiedad común, los polímeros estirénicos aniónicos tales como poliestireno aniónico, un poliestireno formado mediante el uso de un sistema inhibidor de polimerización aniónica, tienen "tendencia a formar cantidades sustanciales de pequeñas partículas y materiales granulados cuando se realizan intentos de granular el producto. Parece ser que las pellas, a menos que se encuentren unidos por un agente aglutinante externo o similar, tienden a desintegrarse y a reducirse hasta pequeñas partículas y material granulado finamente dividido, típicamente denominado como "finos", durante su formación, manipulación y/o envasado. Debido a esta característica, diferentes procedimientos de granulación o compactación son inadecuados para producir polímeros estirénicos aniónicos bromados esencialmente libres de finos, y que durante su embarque y manipulación se mantengan esencialmente libres de finos. Como se puede apreciar fácilmente, la existencia o la formación de finos en un producto de este tipo no solo es perjudicial para la apariencia del producto granulado sino que tampoco es deseado por el consumidor.

45 En la medida que la cita anterior aplica para un tipo de polímero que tiene pesos moleculares (M_w) típicamente en la región de 13.000, puede observarse que con un polímero que tiene un M_w en la región de 3.000, se esperaría que no se pudiesen fabricar pellas útiles sin un aglutinante e incluso si se utilizara un aglutinante, la cantidad de tal aglutinante en un producto granulado debería ser necesariamente relativamente alta para poder mantener la cantidad de finos y de partículas en polvo en un mínimo satisfactorio.

50 Además, el documento WO 99/55770 A1 divulga un retardante de llama de poliestireno bromado que tiene un contenido de bromo en el intervalo de 55 a 70% en peso y que contiene una base de metal alcalino, cuya cantidad es menor al 1% en peso, de tal manera que si el retardante de llama se disuelve en bromoclorometano y la solución resultante se extrae con agua, el extracto acuoso resultante exhibe un pH de al menos 9,0. Dicho retardante de llama está en forma de partículas que puede ser obtenido por precipitación a partir de una solución poliestireno de bromado.

60 Además, el documento EP 0 775 719 A2 divulga un proceso para la preparación de una composición elastomérica que puede ser vulcanizada mediante la combinación de múltiples polímeros diferentes granulados en donde cada elastómero tiene partículas de un tamaño de 5 mm o menores en un compuesto granular en masa burda, y el amasado de este compuesto en masa burda con al menos un agente de vulcanización para producir un compuesto elastómero que puede ser vulcanizado.

65 Además, el documento EP 0 002 514 A1 divulga un concentrado retardante de llama que consiste de una mezcla homogénea de 10 a 80% en peso de un estireno oligomérico bromado, 5 a 50% en peso de un óxido metálico, y de 0 a 85% de un relleno inorgánico. Este retardante de llama puede ser añadido a polímeros termoplásticos en una cantidad de 10 a 50% en peso con el fin de proporcionar retardo de llama al polímero termoplástico. Se divulga que

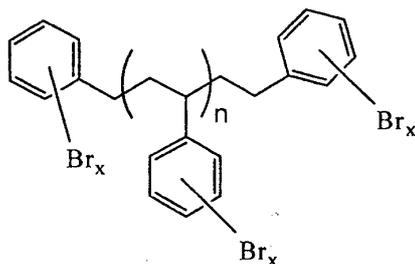
este concentrado es útil para el retardo de llama de polímeros termoplásticos. Se pueden añadir concentrados retardantes de llama a los polímeros termoplásticos en cantidades de 10 a 50% en peso.

5 En realidad, sería muy conveniente si pudiese encontrarse una forma de convertir polímeros en polvo del tipo antes mencionado en pellas que, aunque fuesen susceptibles a desintegrarse durante su manipulación o uso, formarían agregados más pequeños con poca formación al mismo tiempo, si acaso, de polvos que pueden ser arrastrados por el aire.

10 Breve resumen no limitante de la invención

10 Contrario a tales expectativas, se ha descubierto, sorprendentemente, que los polímeros de fórmula (I) que se presentan más adelante pueden convertirse en pellas a través de una tecnología de proceso proporcionado por la presente invención. Más particularmente, se ha encontrado que mediante la formación de una mezcla fundida de un polímero de fórmula (I) que se presenta más adelante, junto con una cantidad modesta de al menos un polímero termoplástico de al menos un monómero monoolefínico que tenga en el intervalo de 2 a 12 átomos de carbono por molécula, y convirtiendo la mezcla fundida en pellas como se describe en la presente invención, es posible lograr la formación de pellas que casi no producen "finos" o polvos que puedan ser arrastrados por el aire, durante su producción, manipulación o uso. Como se observará a partir de los datos experimentales presentados aquí más adelante, se ha encontrado que es posible, de acuerdo con esta invención, formar pellas que cuando son sometidos a una prueba de desgaste en un tambor giratorio, forman no más de 2 % en peso de finos. En efecto, con proporciones adecuadas de los componentes utilizados en la práctica de esta invención, se formaron pellas que tienen la capacidad de formar no más de 1% en peso de finos en la prueba de desgaste en un tambor giratorio.

25 Por lo tanto, la invención proporciona un proceso para granulación de una composición polimérica aromática bromada de la fórmula:



30 en la que n es un número promedio en el rango de 2,9 a 3,9, en donde cada x es el mismo o diferente y es un número entero en el intervalo de 3 a 5, estando el número promedio de todas las x en la composición en el intervalo de 3,50 a 3,80 y el porcentaje en peso de bromo como de acuerdo a lo determinado por medio de espectroscopía de fluorescencia de rayos X en el polímero en el intervalo de 73,4 a 74,5, en donde dicho proceso comprende la formación de una mezcla fundida fluida a partir de componentes compuestos de

35 (A) una composición polimérica aromática bromada de la fórmula anterior y (B) al menos un polímero termoplástico de al menos un monómero monoolefínico que tiene en el intervalo de 2 a 12 átomos de carbono por molécula en proporciones en la que la relación en peso del Componente (A):Componente (B) está en el intervalo de 80:20 a 99,5:0,5; y

40 convertir dicha mezcla fundida fluida en pellas solidificadas, donde durante el proceso de granulación de la mezcla de dichos componentes compuestos de (A) y (B), la formación de partículas en el rango de tamaño de polvo de 20 y 840 μm no es mayor al 5% en peso.

45 Además, la invención proporciona una composición retardante de llama granulada formado mediante dicho proceso.

50 Esta invención proporciona pellas no pulverulentas que son amigables con el medio ambiente, reciclables, y pueden mezclarse en forma fundida. Además, se considera que las pellas de esta invención tienen mejores propiedades mecánicas en general, mejor estabilidad térmica, mejor estabilidad del color, y una mejor eficiencia retardante de llama. Las pellas tienen las siguientes propiedades típicas:

Propiedad	Valores
Apariencia/Forma	Pellas blancuzcas
Gravedad específica	2,30
Contenido de bromo	$\geq 70\%$
Temperatura de transición vítrea (por DSC)	122°C

TGA, (10°C/min bajo atmósfera de N ₂)	
Pérdida en peso del 1%	330°C
Pérdida en peso de 5%	354°C
Pérdida en peso de 10%	366°C

Los anteriores y otros rasgos, características y ventajas de la presente invención serán aun más evidentes a partir de la siguiente descripción, dibujos acompañantes y reivindicaciones adjuntas.

5 Breve descripción de las figuras

La Fig. 1 es un diagrama esquemático de flujo en bloques de un sistema para producir pellas en el que se utilizan alimentadores separados de soluciones o de suspensiones de los Componentes (A) y (B) como alimentación para una extrusora de desgasificación.

10 La Fig. 2 es un diagrama esquemático de flujo en bloques de un sistema para producir pellas en el que se utilizan una solución o suspensión de una combinación de los Componentes (A) y (B) como alimentación para una extrusora de desgasificación.

La Fig. 3 es un diagrama esquemático de flujo en bloques de un sistema para producir pellas en el que se utiliza tanto una extrusora de desgasificación como una extrusora de combinación.

15 La Fig. 4 es un diagrama esquemático de flujo en bloques de un sistema para producir pellas en el que se utiliza una extrusora de combinación.

Las Figs. 5A a 5D ilustran la manera de llevar a cabo la prueba de desgaste en un tambor giratorio, para determinar las finos, si los hay, que se forman a partir de las pellas de esta invención.

20 Descripción adicional detallada de la invención

Esta invención proporciona nuevas formas efectivas para granular los polímeros nuevos de fórmula (I) mencionados anteriormente. Durante la granulación ocurre una formación mínima, si se da, del material en partículas finamente dividido. Además, durante la granulación ocurre una formación mínima o no apreciable de polvos que pueden ser arrastrados por el aire. Adicionalmente, las pellas resultantes, si son susceptibles a desintegrarse durante su manipulación o uso, pueden formar durante dicha desintegración, pellas más pequeñas acompañadas por poca, si acaso, formación al mismo tiempo de polvos que pueden ser arrastrados por el aire. Por lo tanto, esta invención proporciona, entre otras cosas, un proceso para granular una composición polimérica aromática bromada de fórmula (I) que se presenta a continuación, cuyo proceso comprende la formación de una mezcla fundida fluida, a partir de componentes compuestos de (A) una composición polimérica aromática bromada de fórmula (I) como la representada y como se describe a continuación (en lo sucesivo a menudo denominada como "BAPC" o "Componente (A)") y (B) al menos un polímero termoplástico de al menos un monómero monoolefínico que tiene en el intervalo de 2 a 12 átomos de carbono por molécula (en lo sucesivo algunas veces denominado "Componente (B)") en proporciones en las cuales la relación en peso del Componente (A):Componente (B) está en el intervalo de 80:20 a 99,5:0,5; y la conversión de dicha mezcla fundida fluida, en pellas solidificadas, en donde el proceso se caracteriza porque durante el proceso de granulación de la mezcla de dichos componentes compuestos por (A) y (B), se suprime la formación de partículas finamente divididas o bien se elimina o se reduce la formación de polvo que puede ser arrastrado por el aire hasta niveles aceptablemente bajos, y las pellas se caracterizan porque, si son susceptibles a desintegrarse durante su manipulación o uso, se forman pellas más pequeñas acompañadas por una pequeña, si acaso, formación al mismo tiempo de polvos que pueden ser arrastrados por el aire. En otras palabras, durante la formación, manipulación y uso de las pellas, estos no están acompañados por, ni resultan en la formación de cantidades inaceptables de polvos que pueden ser arrastrados por el aire, incluso aunque pueden formarse algunas pellas más pequeñas.

45 De forma deseable, la proporción en peso del Componente (A):Componente (B) se encuentra en el intervalo de 88:12 a 98:2. Cuando el Componente (B) es un polímero estirénico cristalino de uso general tal como poliestireno cristalino de uso general, deseablemente la proporción en peso del Componente (A):Componente (B) se encuentra en el intervalo de 97:3 a 95:5.

50 Cuando se utiliza en la formación de la mezcla fundida fluida, el Componente (A) puede encontrarse en varias formas tales como pequeños granos o pellas, pero típicamente se encuentra en forma de un polvo.

Entre los métodos deseables para producir pellas de acuerdo con esta invención, se encuentra un proceso como se describió anteriormente donde la conversión de los Componentes (A) y (B) en una mezcla fundida fluida se realiza a una temperatura elevada en un dispositivo de extrusión de operación continua tal como una extrusora de doble husillo y donde el extrudido que sale de la extrusora se granula antes o después de que el extrudido se solidifique o se torne sólido. Se ha encontrado que el uso de un equipo granulador como se describe en la publicación de la solicitud de patente de los Estados Unidos No. 2007/0185280, publicada el 9 de agosto de 2007, es una forma efectiva de producir pellas de esta invención que tienen las propiedades de bajo contenido de polvo.

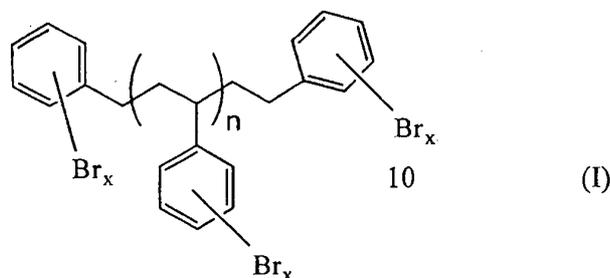
60

Otro proceso deseable para la producción de pellas de acuerdo con esta invención es un proceso como se describió anteriormente, donde una solución o suspensión de viscosidad extrudible formada a partir de los Componentes (A) y (B) y un solvente, se convierte dentro de una extrusora de desgasificación que opera a temperatura elevada, en una mezcla fundida fluida, y donde el extrudido de la extrusora de desgasificación se granula antes o después de que el extrudido se solidifique o se torne sólido. En la realización de tal proceso, es particularmente deseable no solo efectuar la conversión de los Componentes (A) y (B) en una mezcla fundida fluida mediante el uso una extrusora de desgasificación, sino también recuperar el solvente que se evapora de la solución. Se utilice o no el solvente recuperado, la proporción en peso del Componente (A):Componente (B) en la solución y en la mezcla fundida se encuentra en el intervalo de 80:20 a 99,5:0,5, y el extrudido de la extrusora de desgasificación se granula antes o después de que el extrudido solidifique o se solidifique. Por conveniencia, el término extrusora de desgasificación en lo sucesivo se denominará a menudo más simplemente como "extrusora desgas". Como se mencionó anteriormente, en forma deseable, la proporción en peso del Componente (A): Componente (B) se encuentra en el intervalo de 88:12 a 98:2. Cuando el Componente (B) es un polímero estirénico cristalino de uso general tal como poliestireno cristalino de uso general, deseablemente la proporción en peso del Componente (A):Componente (B) se encuentra en el intervalo de 97:3 a 95:5. Se ha encontrado que el uso de un equipo granulador como se describe en la publicación internacional número WO 2008/011477, publicada el 24 de enero de 2008, es una forma efectiva de producir pellas de esta invención que tienen las propiedades de bajo contenido de polvo.

En los métodos de granulación de esta invención, a menudo se hace referencia a una "mezcla fundida fluida" o un término de significado similar tal como "flujo polimérico". Tal como se usa en la presente invención, incluyendo las reivindicaciones, tales términos se refieren al hecho de que la mezcla compuesta por los Componentes (A) y (B) y cualquier otro ingrediente opcional, en los dispositivos de extrusión en funcionamiento tales como las extrusoras de doble husillo o de un solo husillo, extrusoras de cruceta, extrusoras desg, etc., se convierte en una masa fundida y/o una masa suficientemente reblandecida que desde ese momento en adelante procederá (es decir, fluirá) a través del resto del dispositivo (incluyendo cualquier extensión que se pueda añadir al mismo) y un dado dispuesto en el extremo de descarga de la máquina bajo el impulso proporcionado por la máquina a través del/de los husillo(s) de la misma. Hablando estrictamente, no importa si se formó un verdadero fundido de la mezcla compuesta por los Componentes (A) y (B) y cualquier otro ingrediente opcional o si la BAPC simplemente se ha reblandecido a tal punto que hará que fluya como se acaba de indicar.

La presente invención también proporciona una composición retardante de llama granulada donde las pellas comprenden una mezcla de componentes compuesta de

(A) BAPC de la formula:



donde n es un número promedio en el intervalo de 2,9 a 3,9 (que cuando se redondea a números enteros se convierte en un número promedio en el intervalo de 3 a 4), donde cada x es el mismo o diferente y es un número entero en el intervalo de 3 a 5, estando el número promedio de todas las x en la composición en el intervalo de 3,50 a 3,80 y el porcentaje en peso de bromo de acuerdo a lo determinado mediante espectroscopía de fluorescencia de rayos X (XRF) en el polímero se encuentra en el intervalo 73,4 a 74,5; y

(B) al menos un polímero termoplástico de al menos un monómero monoolefínico que tiene en el intervalo de 2 a 12 átomos de carbono por molécula,

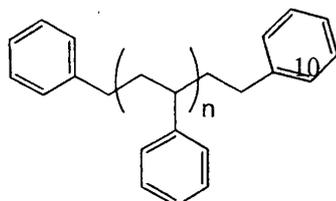
estando las proporciones de los Componentes (A) y (B) utilizados en la formación de la mezcla en una proporción en peso de (A):(B) en el intervalo de 80:20 a 99,5:0,5, estando la proporción deseablemente en el intervalo de 88:12 a 98:2. Cuando el Componente (B) es un polímero estirénico cristalino de uso general tal como poliestireno cristalino de uso general, de forma deseable la proporción en peso del Componente (A):Componente (B) se encuentra en el intervalo de 97:3 a 95:5.

Se apreciará que la fórmula (I) mencionada anteriormente es la misma que la fórmula presentada al principio de la descripción, excepto porque la formula (I) mencionada anteriormente es una forma expandida que ilustra los enlaces entre los grupos en la molécula. Se debe entender que no se pretende que la fórmula (I) mencionada anteriormente, ni la fórmula (II) presentada más adelante, representan la configuración espacial real de las moléculas. En vez de eso, la representación de estas fórmulas tiene únicamente el propósito de facilitar el entendimiento de la composición de las moléculas.

Las BAPC y sus precursores

5 Las BAPC constituyen el Componente (A) de las mezclas que son en forma de pellas de acuerdo con esta invención.

A la fecha, el único método conocido para producir estas BAPC novedosas es bromar una composición polimérica aromática, es decir, una distribución de polímeros estirénicos de peso molecular bajo de la fórmula:



(II)

10 donde cada C_6H_5 es un grupo fenilo, n es un número promedio en el intervalo de 2,9 a 3,9 con la condición de que el 1,3-difenilpropano, un compuesto de fórmula (II) en el cual n es 0, esté presente opcionalmente en esta distribución en una cantidad de no más de alrededor del 1% del área medida por GPC y con la condición adicional que esta
15 distribución contenga opcionalmente adicionalmente tolueno en una cantidad no mayor al 0,1% del área medida por GPC, y donde esta distribución se caracteriza además por tener un M_w en el intervalo de 650 a 750, un M_n en el intervalo de 500 a 600, un M_z en el intervalo de 830 a 1120, y una polidispersidad en el intervalo de 1,2 a 1,35.

20 Se observará a partir de la fórmula (II) que las composiciones poliméricas aromáticas poseen un grupo terminal fenilo característico en su estructura molecular. Por conveniencia, las composiciones poliméricas aromáticas de fórmula (II) representadas y descritas anteriormente, se denominarán a menudo en lo sucesivo en singular como "APC" y en el plural como "las APC".

25 A continuación se presentan más detalles sobre la preparación de las APC de fórmula (II) y la posterior bromación de una APC para formar una BAPC de fórmula (I). Por lo tanto, las APC de fórmula (II) constituyen los precursores de las BAPC de fórmula (I).

Las APC

30 Para preparar las APC de fórmula (II) mencionadas anteriormente, se alimenta estireno a una mezcla de reacción agitada formada a partir de los componentes que comprenden tolueno, alquil-litio, y N,N,N',N'-tetrametil etilendiamina (TMEDA), en una proporción de (i) moles de estireno / moles de tolueno / hora en el intervalo de 0,3 a 1,5 y (ii) moles de estireno / moles de alquil-litio / hora en el intervalo de 40 a 110. La proporción en moles de estireno :
35 tolueno se encuentra en el intervalo de 0,75 a 4, la proporción en moles de estireno: alquil-litio se encuentra en el intervalo de 150 a 350, y la proporción en moles de TMEDA : alquil-litio se encuentra en el intervalo de 2,2 a 8. La temperatura de la mezcla de reacción se mantiene en el intervalo de 70°C a 90°C y, de forma deseable, en el intervalo de 78°C a 81°C; siendo la agitación al menos suficiente para mantener un perfil de concentración sustancialmente homogéneo en la mezcla de reacción. Luego de completarse la reacción, como se indica, por
40 ejemplo, por reducción rápida en la temperatura del proceso con un flujo de calor constante, se detiene la mezcla de reacción, típicamente a una temperatura por debajo de 80°C. La interrupción de la reacción se realiza utilizando un solvente prático en donde (i) si el solvente de interrupción de la reacción es agua, se realiza al menos un corte de fase para separar las fases orgánicas y acuosas, y (ii) si se utiliza un solvente para interrupción de la reacción que no sea agua, se agrega agua de lavado para extraer el solvente que interrumpe la reacción y formar una fase orgánica y una fase acuosa las cuales luego se separan mediante un corte de fase. La TMEDA y el tolueno sin
45 reaccionar se separan y se recuperan de la mezcla de reacción, típicamente mediante destilación o una operación de separación, mediante la cual se remueven también las últimas trazas de agua en forma azeotrópica de la mezcla de reacción. Preferiblemente, la mezcla TMEDA-tolueno se recupera y se recicla a la reacción luego del secado mediante medios convencionales, los cuales incluye el paso a través de tamices moleculares o mediante reflujo bajo un burbujeo de nitrógeno seco, o cualquier otro método que preferiblemente no remueva la TMEDA del tolueno. Si
50 ocurre que el método remueve la TMEDA, es deseable desde un punto de vista económico recuperar y reciclar la TMEDA, así como también el tolueno. En la operación de interrupción de la reacción y lavado posterior, el uso de agua desoxigenada es especialmente deseable ya que suprime la formación de cuerpos coloreados en la distribución de los polímeros de estireno. La formación de tales cuerpos de color es muy indeseable dado que la cantidad de tales cuerpos coloreados puede aumentar continuamente a medida que la unidad de producción comercial alcanza una producción estacionaria. Una instalación de una planta comercial puede ser operada ya sea por lotes, en forma parcialmente discontinua o en forma continua utilizando alimentaciones balanceadas como se describió anteriormente.

Al llevar a cabo el proceso antes mencionado, es deseable asegurar que los reactivos en la mezcla de reacción estén uniformemente dispersos. Por lo tanto, se utiliza la combinación de agitación significativa y mezclado dispersivo de los reactivos en la mezcla de reacción. La agitación y el mezclado utilizados deben ser al menos suficientes para mantener un perfil de concentración sustancialmente homogéneo en la mezcla de reacción. Es decir, los gradientes de concentración de todos los reactivos en el volumen total de la mezcla de reacción deben ser mínimos de tal forma que no haya ninguna zona de reacción discreta (es decir, altas concentraciones locales de cualquiera de los reactivos se encuentran en un mínimo). Como consecuencia de esto, la cinética complementaria de reacción de la transferencia de cadena y la propagación en cadena ocurren de forma uniforme en todo el volumen de la mezcla de reacción, proporcionando de esta manera las distribuciones de peso molecular uniforme logradas en la práctica de esta tecnología de proceso. Al hacerlo así, se eliminan esencialmente reacciones secundarias indeseables que compiten lo que conduciría a ineficiencias del catalizador y a la formación de impurezas.

En esta etapa del proceso general de la formación de las APC, el producto residual de reacción de la elaboración llevada a cabo hasta esta etapa es un producto de reacción sin purificar que requiere de un tratamiento adicional.

La mezcla de reacción sin purificar que comprende una distribución de polímero de estireno restante luego de la operación de separación referida con anterioridad es luego sometida a una operación de purificación selectiva que garantiza que el contenido de 1,3-difenilpropano, si lo hubiera, no es superior al 1% del área medida por GPC y que el contenido de tolueno libre, si lo hubiera, en la distribución del polímero de estireno es menor al 0,1% del área medida por GPC. Además, esta operación debe producir un producto que tiene un M_w en el intervalo de 650 a 750, un M_n en el intervalo de 500 a 600, un M_z en el intervalo de 830 a 1120, y una polidispersidad en el intervalo de 1,2 a 1,35. Debido a los bajos pesos moleculares y las características térmicas y de viscosidad de la mezcla de reacción sin purificar, la purificación selectiva se lleva a cabo típicamente utilizando evaporación a través de láminas rotativas. El uso de una o dos pasadas a través de un evaporador de láminas rotativas adecuado es en general suficiente para lograr estas especificaciones deseadas para las composiciones poliméricas aromáticas usadas como sustratos en la reacción de bromación, sin degradación de la APC que queda como el producto deseado de esta operación global.

Bromación de las APC para formar las BAPC

Se puede emplearse cualquier método conocido para la bromación de hidrocarburos aromáticos para preparar las BAPC que sirven como el Componente (A) de las mezclas que se granulan, de acuerdo con esta invención. En general, las bromaciones aromáticas se llevan a cabo en ausencia de luz y preferentemente usan bromo elemental como agente de bromación. La bromación se lleva a cabo bajo condiciones anhidras, utilizando un catalizador ácido de Lewis adecuado tal como un catalizador de haluro de aluminio o de haluro férrico. Para minimizar la bromación en los átomos de carbono alifáticos, la reacción se lleva a cabo preferentemente a temperaturas por debajo de 25°C. Se utiliza típicamente un solvente de bromación en el proceso.

Se utilizó exitosamente un proceso de bromación en la práctica de esta invención que involucraba la bromación de APC con bromo como el agente de bromación en presencia de una cantidad catalítica de un catalizador de bromación de haluro de aluminio y un solvente, y donde al menos sustancialmente toda la bromación ocurre a una temperatura en el intervalo de -10°C a 0°C para formar una composición que tiene un contenido de bromo como el determinado a través de XRF en el intervalo de 73,4 a 74,5.

De forma deseable, la forma inicial del catalizador de haluro de aluminio utilizado en el proceso de bromación antes mencionado es como $AlCl_3$ o $AlBr_3$. Sin embargo, puede utilizarse una mezcla de estos si se desea. El $AlCl_3$ deseablemente se suspende en un diluyente adecuado. Alternativamente, se puede hacer reaccionar el $AlCl_3$ por medio de intercambio de cloruro por bromuro (trans-halogenación) para producir un trihaluro de aluminio de cloro-bromo mezclado o parcialmente mezclado con una mayor solubilidad en el diluyente líquido. Cuando se utiliza $AlBr_3$ es deseable disolverlo previamente en bromo. Los procesos de bromación pueden llevarse a cabo como un proceso por lotes, semicontinuo o continuo.

Generalmente hablando, los procesos preferidos de bromación utilizados para formar las BAPC pueden caracterizarse adicionalmente por tener la APC alimentada a un reactor como un soluto en forma próxima a y simultáneamente con alimentación(es) conjuntas o separadas al reactor del agente de bromación y del catalizador de haluro de aluminio. Estas alimentaciones se presentan en forma deseable por debajo de los contenidos líquidos del reactor (generalmente un fondo de solvente líquido en el inicio de la alimentación) y la masa de reacción sin purificar luego de que se ha iniciado la alimentación) y tales alimentaciones forman, con los contenidos iniciales del reactor, una masa de reacción cruda que comprende al menos una BAPC, un catalizador de haluro de aluminio y solvente. La masa de reacción cruda también puede contener un agente de bromación sin reaccionar. Otra clase de impureza que probablemente esté presente son las N-bromoaminas, que se sospecha que dan lugar a cuerpos de color indeseables y bromo térmicamente lábil. Estas N-bromoaminas se formarían a partir de componentes o impurezas de aminas que se sospecha están presentes en composiciones poliméricas aromáticas como derivados del promotor de polimerización de transferencia en cadena, TMEDA.

El solvente elegido para la alimentación de la APC es preferentemente el mismo que el solvente que es cargado previamente al reactor antes de comenzar la alimentación.

5 El solvente utilizado con las APC y las cargas previas del reactor puede seleccionarse de cualquiera de los siguientes ejemplos de solventes: 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 análogos líquidos de los mismos y mezclas de cualesquiera dos o más
10 de los solventes anteriores. Los solventes preferidos son diclorometano, dibromometano y 1,2-dicloroetano. El bromoclorometano es un solvente particularmente preferido.

Cualquiera que sea el solvente elegido, es importante asegurar que se encuentre relativamente libre de agua. Como es bien reconocido en la técnica, la presencia de agua en el sistema de reacción durante la bromación afectará la actividad catalítica del catalizador de haluro de aluminio. Generalmente, es mejor que el solvente contenga menos de 50 ppm (p/p) de agua. En relación con el agua, todos los reactivos deben ser secos. El agente de bromación, por ejemplo, bromo, no debe contener más de 30 ppm de agua. Las composiciones de polímero aromático también deben ser lo suficientemente secas como para no introducir cantidades perjudiciales de agua en la bromación.

20 La cantidad de solvente en la alimentación de las composiciones de polímero aromático es la cantidad que permita al menos la formación de una solución de baja viscosidad que fluya libremente. En los casos en que la APC se encuentra en estado líquido se puede considerar el uso de una alimentación de APC libre de solvente. Sin embargo, se ha encontrado que se prefiere el uso de un solvente ya que ayuda a diluir la alimentación de la APC para que pueda ocurrir una bromación eficiente en la masa de reacción. Generalmente, cuando el solvente es bromoclorometano, de 60 a 80% en peso (preferiblemente de 65 a 75% en peso) de la alimentación de las APC será el solvente. Es ventajoso remover las especies polares de tales soluciones de APC antes de la bromación. Esto se logra tratando la solución del solvente de bromación de APC con un absorbente sólido que no introduce en la solución, ni cataliza la formación en la solución, de cantidades inaceptables de impurezas. Tal tratamiento da como resultado una mejor estabilidad térmica del HBr a temperaturas tan altas como 320°C. El óxido de aluminio ácido es un ejemplo de tal absorbente. Otros absorbentes adecuados que no introducen ni 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 las resinas Dowex® (The Dow Chemical Company). También son adecuados el gel de sílice de gran superficie, formas neutras y básicas de óxido de aluminio y ciertas zeolitas ácidas.

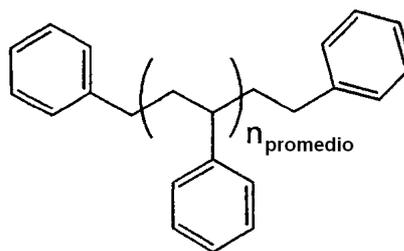
35 La precarga de solvente al reactor antes de las alimentaciones de reactivos y catalizadores es aquella cantidad que proporcionará una masa suficiente para permitir una disipación adecuada del calor para dispersar el calor de la reacción de bromación combinada con el calor de la solución del subproducto HBr para que se minimice el "golpe de calor" o aumento repentino de la temperatura próximo a las alimentaciones antes mencionadas. Con este fin, también se prefiere que los contenidos brutos del reactor / masa de reacción en bruto se agiten para promover uniformidad térmica y de masa de los mismos. El uso de un fondo de una corrida previa ya saturada con HBr reduce la demanda inicial sobre el sistema de enfriamiento del reactor y por esa razón se prefiere en algunas configuraciones comerciales.

45 El solvente de haluro de aluminio puede alimentarse al reactor de forma separada de la alimentación del agente de bromación. Sin embargo, tal esquema de alimentación separada no es el preferido. La simplicidad del proceso establece que el agente de bromación sea bromo y que el solvente de haluro de aluminio y el bromo se alimenten en una sola etapa de alimentación. El AlBr_3 se disuelve fácilmente en bromo. El AlCl_3 se puede dispersar o suspender en bromo. La cantidad de AlBr_3 alimentada, ya sea de forma separada o en combinación con la alimentación de bromo, es una cantidad catalítica suficiente para proporcionar de 0,3 a 1% en moles de AlBr_3 por mol de bromo alimentado como se calcula utilizando la ecuación:

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

55 La cantidad de bromo alimentada es la cantidad que se necesita para lograr el nivel de bromación deseado buscado, asumiendo alguna pequeña pérdida de bromo por encima con el subproducto HBr. Por lo tanto, por ejemplo, cuando se desea obtener un contenido de bromo de 73,4 a 74,5% en peso, se alimentan de 3,5 a 3,8 moles de bromo por mol del grupo fenil presente. Los moles del grupo fenil presente por el polímero de estireno (III)

(III)



vienen dados por la siguiente ecuación:

5

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

Alternativamente y más convenientemente se puede simplemente cargar bromo con base en las ecuaciones que se presentan a continuación:

10

- a) peso de Br = % en peso de Br - peso de APC_{bromada}
 b) peso de APC_{bromada} ≈ peso de APC_{no bromada} / (1 - % en peso de Br)

15

Nota: En b), la aproximación es el resultado de ignorar la pequeña cantidad de masa no tomada en cuenta para los protones sustituidos por bromo.

Por lo tanto

20

- c) peso de Br ≈ % en peso de Br · [peso de APC_{no bromada} / (1 - % en peso de Br)]
 y
 d) Moles de bromo = 2 · peso de Br / 159,81
 e) Moles de bromo ≈ 2 · % en peso de Br · [peso de APC_{no bromada} (1 - % en peso Br)] / 159,81

25

Se prefiere alimentar, tan cerca como sea posible, solo la cantidad de bromo necesaria para obtener el % en peso de bromo deseado. Si se alimenta un exceso de bromo, entonces al menos algo de ese exceso estará en la masa de reacción cruda y deberá ser removido en las etapas finales del proceso.

30

Cualquiera sea la razón para la presencia de un exceso de bromo en la masa de reacción cruda, se pueden utilizar técnicas convencionales reconocidas en la técnica para remover tal exceso de bromo, por ejemplo, mediante la utilización de un agente reductor tal como sulfito de sodio, para convertir el bromo en sales de bromo solubles en agua. Sin embargo, se ha observado que el uso de agentes reductores tiende a fomentar la formación de una emulsión y/o de despojos durante algunas de las etapas finales del proceso. Tal emulsión o capa de despojos causa dificultades en la separación e ineficiencias en el proceso.

35

La alimentación de APC, del agente de bromación y del haluro de aluminio tal como AlBr₃ deben realizarse bajo la superficie de los contenidos del reactor / masa de reacción y cerca unos de otros. La bromación de las APC debe ocurrir rápidamente. La velocidad de reacción de estas bromaciones es muy rápida debido a la cinética de la reacción. Por lo tanto, el factor determinante de la velocidad es la velocidad de la transferencia de masa. En consecuencia, el uso de alimentaciones próximas está diseñado para que los reactivos y el catalizador estén cerca los unos del otro. Otro factor que puede garantizar una rápida bromación es usar una alimentación de AlBr₃ en solución con bromo. Se cree que el bromo condiciona previamente al AlBr₃ al estado activo de catalizador de tal manera que el catalizador esté activo en el momento en que se alimenta primero. Una técnica para garantizar la proximidad de las alimentaciones es permitir que los tubos de alimentación en los contenidos del reactor / masa de reacción se mantengan juntos para que descarguen en direcciones adyacentes paralelas o que inciden en forma directa.

45

50

Tener las descargas de alimentación por debajo de los niveles de los líquidos contenidos del reactor / de masa de reacción cruda es beneficioso ya que asegura que exista disipación del calor lejos del área de alimentación. Debe evitarse la existencia de un "punto caliente" en el área de alimentación en la medida que sea comercialmente posible. Nuevamente, la agitación de los contenidos del reactor / masa de reacción cruda también ayuda a la dispersión del calor.

55

La cantidad de solvente precargado al reactor debe ser la cantidad necesaria para lograr la función de disipación del calor sin sobrecargar el proceso con gastos de manipulación de material más altos que los necesarios.

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 manejará y el enfriamiento disponible para ayudar en el manejo del

calor, los aparatos alimentadores disponibles y la capacidad de manipular de forma segura el subproducto gaseoso de HBr. Cuanto más altas sean las posibles velocidades de alimentación, más eficiente será el proceso.

5 Durante la alimentación conjunta, los contenidos del reactor / masa de reacción cruda deben mantenerse a una temperatura dentro del intervalo de -20°C a 5°C y preferentemente dentro del intervalo de -20°C a 5°C, y más comúnmente en el intervalo de -10°C a 0°C hasta que haya ocurrido sustancialmente toda la bromación. Las alimentaciones al reactor se hacen convenientemente aproximadamente a temperatura ambiente. Para obtener las temperaturas de los contenidos del reactor / masa de reacción cruda antes mencionadas, el reactor cuenta con un enfriamiento adecuado. La temperatura debe medirse tan cerca a la alimentación como resulte práctico.

10 La presión en el reactor durante la bromación no es crítica, siendo la norma las presiones por encima de la atmosférica. Sin embargo, no se prefieren presiones muy altas en el contexto de requisitos del equipo y por cuestiones de seguridad. Se permiten presiones autógenas.

15 Luego de las alimentaciones del reactivo y el catalizador, es aceptable permitir que la masa de reacción permanezca un tiempo más para garantizar que el proceso de bromación se complete. Es aceptable, cuando se bromo con un 74% en peso de bromo, permitir que la temperatura alcance los 7°C para ayudar a facilitar el consumo y que reaccione la mayor parte del bromo alimentado como sea práctico. Esto es particularmente deseable cuando el operario decide renunciar al uso de un agente reductor de bromo durante la inactivación acuosa inicial con el objetivo de evitar cualquier dificultad en la capa de emulsión o de despojoss.

20 Después de completadas las alimentaciones y el tiempo para finalizar el proceso, si acaso, ha culminado, se retira la masa de reacción cruda del reactor y se inactiva con agua. Como se mencionó anteriormente, si la masa de reacción cruda o, lo que es más, cualquier fase orgánica que sea tratada después de la bromación, contiene bromo sin reaccionar, tal contenido de bromo puede disminuirse o eliminarse utilizando un agente reductor para convertir el bromo en bromo soluble en agua. Pero nuevamente, el uso de tales agentes reductores, particularmente los sulfitos, puede causar la formación de una emulsión y puede conducir a un producto con un mayor valor de ΔE en la prueba del valor de color de la solución de Hunter. Por lo tanto, se recomienda no usar bisulfito ni sulfito, o cualquier otro agente reductor de bromo a base de sulfuro.

30 La inactivación se realiza convenientemente a temperatura ambiente y, generalmente hablando, no se necesita otro calentamiento que no sea el calor de la solución del HBr residual para efectuar una separación de fase. Debido a que el bromo y otras especies de bromación activas pueden estar presentes, se prefiere minimizar el calentamiento de la mezcla y limitar la exposición a luz visible. Esto ayuda, en cierta medida, a asegurar un bajo contenido de bromo térmicamente lábil.

35 La inactivación con agua no requiere de un tiempo largo ya que la desactivación del $AlBr_3$ y la reducción del bromo es casi instantánea debido a que la masa de reacción cruda es alimentada al agua de inactivación o la solución de agente reductor del agua de inactivación. Una vez que se completa la inactivación, se forman dos fases definidas, una fase acuosa y una fase orgánica. La fase orgánica contiene solvente y la BAPC y requerirá tratamiento adicional.

45 Después de que se completan la inactivación con agua y la separación de fases y cualquier paso adicional de remoción del bromo (extracción con agua o destilación), es deseable lavar la fase orgánica con una solución básica de borohidruro de sodio. El borohidruro y sus subproductos de borano actúan para convertir las especies activas de bromo disponibles, incluyendo el agente de bromación disponible sin reaccionar, por ejemplo, bromo (si lo hubiese todavía) y cualquier derivado disponible formado a partir del agente de bromación sin reaccionar (por ejemplo, hipobromitos y/o ácido hipobromoso) y también cualesquiera N-bromoaminas disponibles, para que el bromo y las especies activas de bromo sean reducidas a bromuro, y en el caso de los N-bromuros, este material se reduce a bromuro de sodio y amina libre. Por lo tanto, el uso de borohidruro de sodio tiene una función primaria, es decir, reducir la cantidad de N-bromoaminas que se encuentran presentes, y una función secundaria, es decir, la reducción de cualquier cantidad de bromo que se encuentre presente. De este modo, cualitativamente, la cantidad de borohidruro de sodio utilizada es aquella cantidad necesaria para llevar a cabo ambas funciones. Como se usa en este párrafo, el término "disponible", como se usa en relación con las especies activas de bromo, un agente de bromación sin reaccionar, derivados formados a partir del agente de bromación sin reaccionar y N-bromoaminas, indica que los materiales identificados no se encuentran ocluidos entre sólidos hasta tal punto que no puedan ser removidos en forma simple por contacto con la solución de borohidruro de sodio.

60 Ya que se utiliza una solución acuosa cáustica de borohidruro de sodio para tratar la fase orgánica, se forma una fase acuosa. El pH de la solución de borohidruro de sodio es tal que la fase acuosa formada tiene un pH entre 10 y 14 durante todo el período en que la fase acuosa formada está en contacto con la fase orgánica.

65 Usualmente, pero no necesariamente, el contenido de borohidruro de sodio de la solución tratante se encuentra dentro del intervalo de 0,05 a 1,0% en peso de borohidruro de sodio, con base en el peso total de la solución tratante.

Una característica importante de la etapa de borohidruro de sodio cáustico es que se mantiene una temperatura por encima de 45°C y preferentemente dentro del intervalo de 54°C a 62°C a una atmósfera, durante el periodo de tratamiento. La experimentación ha demostrado que la temperatura ambiente no obtiene la atenuación alta de los cuerpos de color derivados de la N-bromoamina y el bromo térmicamente lábil que obtienen temperaturas más altas.

La temperatura de tratamiento se mantiene por al menos la cantidad de tiempo necesaria para obtener los beneficios del tratamiento, generalmente se considera que al menos 30 minutos es más que suficiente. El operario puede elegir una cantidad menor o una cantidad mayor de tiempo según sea necesario. Generalmente, la experimentación ha demostrado que la fase orgánica y la mezcla acuosa (durante el tratamiento se proporciona el mezclado) perceptiblemente comenzará a diluirse entre 45°C y 50°C. Se teoriza que los N-bromuros y cualesquiera especies de N-sulfuros y/o N-óxidos presentes son cuaternarios y, en consecuencia, especies cargadas o al menos especies altamente polares. Tales especies se encuentran implicadas en el espesamiento de la fase acuosa básica y orgánica íntimamente mezclada. Esto se observa por un aumento del arrastre del motor del agitador usado en el mezclado. A una temperatura por encima de los 45°C y más cercana a 54°C se elimina el espesamiento y se reduce el consumo del motor. A temperaturas por debajo de los 45°C, se produce el espesamiento y a veces se observa una separación incompleta de las fases. Una vez que se logran temperaturas más altas, se elimina el fenómeno de espesamiento y la separación de fases es casi instantánea, especialmente cuando se utilizan temperaturas mayores a 54°C.

El uso del tratamiento o lavado de borohidruro de sodio cáustico acuoso descrito anteriormente puede usarse en cualquier momento luego de la etapa de inactivación con agua y la separación de fases y en cualquier fase orgánica recuperada en la secuencia final corriente abajo.

Se prefiere evitar un calentamiento sustancial de la fase orgánica antes del tratamiento con borohidruro de sodio. En consecuencia, se prefieren temperaturas menores a 35°C antes del tratamiento con borohidruro.

Luego del lavado final, se separa la fase orgánica de la fase acuosa y se alimenta a agua caliente, digamos de 90°C a 100°C, para evaporar el solvente presente y producir sólidos en la fase acuosa. El mantenimiento de la temperatura puede lograrse manteniendo el agua a temperatura de reflujo. Esta técnica de evaporación es bien conocida en el arte de la producción de poliestirenos bromados.

Una vez que el solvente se ha evaporado, se separan los sólidos del agua a través de medios convencionales, por ejemplo, filtración y similares. Los sólidos separados luego se secan a través de técnicas convencionales de secado, nuevamente manteniendo presente la T_g de los sólidos. Los sólidos secados son las BAPC terminadas adecuadas para usar en el proceso de granulación de esta invención.

Otro método que puede ser útil cuando se trata con polímeros con baja T_g , es enviar la fase orgánica (después de secar en forma azeotrópica para prevenir problemas de corrosión) a un evaporador de láminas rotativas, un evaporador de película descendente, un caldero de destilación continua o una extrusora de desgasificación donde el solvente puede quitarse rápidamente y el fundido viscoso resultante puede manipularse fácilmente y luego granularse de acuerdo con esta invención.

Sin importar si la desgasificación se realiza a través de precipitación o a través de un evaporador de láminas rotativas, un evaporador de película descendente, un caldero de destilación continua o una extrusora de desgasificación, se prefiere filtrar la solución secada en forma azeotrópica a través de óxido de aluminio ácido activado. Se ha descubierto que de 1 a 5 partes en peso de óxido de aluminio por 100 partes en peso de BAPC disuelta (contenida) es suficiente para remover las impurezas que contribuyen a una estabilidad térmica de color reducida.

Los procedimientos de bromación y elaboración anteriores permiten la preparación de las BAPC que se utilizan como componente (A) en la granulación en la práctica de esta invención. Se recordará que tales BAPC se describen aquí más arriba con referencia a la fórmula (I).

Componente (B) - Polímeros termoplásticos de al menos un monómero monoolefínico

Los polímeros termoplásticos mencionados a continuación constituyen el Componente (B) de las mezclas que se granulan de acuerdo con esta invención.

En general, estos polímeros termoplásticos son polímeros termoplásticos de al menos un monómero monoolefínico que tiene en el intervalo de 2 a 12 átomos de carbono por molécula. El monómero monoolefínico puede ser completamente alifático o parcialmente aromático y parcialmente alifático. Además, estos polímeros termoplásticos pueden ser homopolímeros o copolímeros. Por lo tanto, estos polímeros termoplásticos incluyen (a) uno o más polímeros estirénicos cristalinos, (b) uno o más polímeros estirénicos modificados por impacto, o (c) tanto (a) como (b), (d) uno o más homopolímeros o copolímeros hidrocarbonados olefínicos alifáticos, (e) uno o más copolímeros de al menos un hidrocarburo olefínico y un monómero olefínico que contiene un grupo funcional, o (f) tanto (d) como (e). Ejemplos no limitantes de polímeros de (a) incluyen poliestireno cristalino, copolímero estireno cristalino / α -metil

estireno, copolímero de estireno cristalino / vinil naftaleno, copolímero de estireno cristalino / p-ter-butil estireno y compuestos análogos. Ejemplos no limitantes de polímeros de (b) incluyen varios polímeros estirénicos modificados con caucho tales como poliestireno de bajo impacto, poliestireno de impacto medio y poliestireno de alto impacto, así como también copolímeros estirénicos modificados con caucho y al menos otro monómero estirénico. Ejemplos no limitantes de polímeros de (d) incluyen polietileno, polipropileno, poli(4-metil-1-penteno), copolímero de etileno / propileno, copolímero de etileno / octano, copolímero de etileno / propileno / hexano y copolímeros de olefina análogos con hasta 12 átomos de carbono por molécula, tales como, por ejemplo, un copolímero de etileno y un hidrocarburo alifático de α -olefina con 3 a 10 átomos de carbono por molécula. Ejemplos no limitantes de polímeros de (e) incluyen copolímero de etileno / acetato de vinilo, copolímero de etileno / butilacrilato, copolímero de metacrilato-butadieno-estireno, copolímeros de acrilato de metilo / acrilato de alquilo, copolímeros de metilmetacrilato / alquil-metacrilato y copolímeros similares.

Otro grupo de polímeros termoplásticos de al menos un monómero monoolefínico que tiene en el intervalo de 2 a 12 átomos de carbono por molécula está compuesto por vinilcicloalcanos y copolímeros de los mismos con homopolímeros o copolímeros de hidrocarburos olefínicos alifáticos o copolímeros y/o homopolímeros o copolímeros estirénicos. Algunos ejemplos no limitantes de este grupo de polímeros termoplásticos que pueden servir como Componente (B) incluyen poli(vinilciclopentano), poli(vinilciclohexano), poli(vinilcicloheptano), poli(vinilciclooctano), un copolímero de vinilciclopentano y etileno o propileno, o ambos, un copolímero de vinilciclohexano y estireno o p-metilestireno, o ambos, un copolímero de vinilciclohexano, etileno y estireno y copolímeros y homopolímeros análogos.

Otros componentes de las pellas de esta invención

Pueden incluirse otros varios competentes en las mezclas que se granulan de acuerdo con esta invención. Ejemplos no limitantes de componentes adicionales adecuados para las mezclas que se granula de acuerdo con esta invención incluyen: antioxidantes; estabilizadores UV, neutralizadores ácidos, estabilizadores de calor o térmicos, agentes antiestáticos, agentes quelantes, lubricantes y agentes desmoldantes, plastificantes, modificadores de impacto, tintes, colorantes o pigmentos; sinergistas de retardantes de flama; rellenos y/o agentes reforzadores y similares. Estos materiales se usan típicamente en cantidades conocidas y pueden incluir las cantidades que sean recomendadas por sus fabricantes o distribuidores.

Producción de pellas de esta invención por medio de la formación de una mezcla fundida fluida a partir de una alimentación de sólidos

Pueden emplearse una variedad de equipos para granulación para formar las pellas de esta invención. Por ejemplo, las mezclas fundidas que comprenden al menos los Componentes (A) y (B) en las proporciones establecidas anteriormente pueden granularse a través de la producción de una mezcla fundida fluida en un cizallamiento alto adecuado, temperatura elevada, dispositivo de mezcla fundida continuo tal como una extrusora de un solo husillo, una extrusora de doble husillo, una extrusora de engranaje, una extrusora de disco o una extrusora de molino de rodillos y forzando la mezcla fundida fluida a través del(de los) orificio(s) de un dado que produce al menos una hebra y preferentemente una pluralidad de hebras de la mezcla fundida, seguido por la conversión de la(s) hebra(s) en pellas por medio del uso de una picadora, un sistema de cuchillas de aire u otra forma de granulador, tal como el granulador de hebras Conair de Reduction Engineering, serie 300, el granulador de hebras Killion, el granulador de hebras Brabender, el granulador Rieter/Automatik y el granulador de hebras Ikegai o Cumberland.

Aunque se pueden utilizar otros equipos, una forma eficiente y efectiva de formar las pellas de acuerdo con esta invención comprende formar la mezcla fundida fluida a una temperatura elevada en una extrusora de doble husillo que es operada bajo condiciones de operación relativamente suaves. El extrudido de la extrusora se granula antes o después de que el extrudido se solidifique por si solo o se solidifique a través de un método apropiado para enfriar el fundido, tal como el paso a través de un líquido enfriador tal como agua, el contacto con una superficie enfriada tal como una cinta transportadora metálica enfriada o el uso de un gas de refrigeración tal como aire o nitrógeno refrigerado.

Una de las formas eficaces de efectuar la conversión de los extrudidos compuestos de una mezcla de al menos los Componentes (A) y (B) en una forma granulada es un método que comprende:

- formar al menos una hebra de una BAPC fundida, por ejemplo, pasando el fundido fluido en la extrusora a través de un dado dispuesto en la salida de la extrusora, cuyo dado tiene preferiblemente múltiples orificios para que se formen múltiples hebras de BAPC fundida;
- someter tales hebra(s) a enfriamiento y dirigir en forma forzada hacia abajo un flujo de aire en una cinta transportadora porosa mediante lo cual tal(es) hebra(s) se rompen en pellas; y
- provocar que las pellas caigan en un clasificador que remueve los finos de las pellas. Como se indicó anteriormente, las pellas de esta invención, si se fabrican de forma apropiada, forman solo pequeñas cantidades de finos durante su caída en el clasificador.

Producción de pellas de esta invención por medio de la formación de una mezcla fundida fluida a partir de una solución o suspensión

5 Otro método eficaz para producir pellas de esta invención de acuerdo con esta invención es un método en el cual la conversión de una solución o suspensión de los Componentes (A) y (B), incluyendo cualquier componente adicional
 10 opcional, a una mezcla fundida fluida, se realiza a una temperatura elevada en una extrusora desgas en funcionamiento y en la cual el extrudido de la extrusora desgas se granula antes o después de que el extrudido se solidifique. Al llevar a cabo tal proceso en el cual se forma una mezcla fundida fluida en una extrusora de desgasificación, el solvente usado para formar la solución o suspensión se evapora simultáneamente y
 15 preferentemente se recupera para reciclaje. De esta forma, la proporción en peso del Componente (A):Componente (B) en la solución o suspensión y en la mezcla fundida se mantienen dentro del intervalo deseable de 88:12 a 98:2 y el extrudido de la extrusora desgas puede por consiguiente granularse antes o después de que el extrudido se solidifique. La solución o suspensión introducida en la extrusora desgas debe estar lo suficientemente concentrada para que pueda ser de viscosidad extrudible. Típicamente, tal solución o suspensión contendrá en el intervalo de 40 a 80% en peso del total de los componentes estando la cantidad total de los Componentes (A) y (B) en la solución o suspensión que se introduce en la extrusora desgas en el intervalo de 60 a 70% en peso, estando estos porcentajes en peso basados en el peso total de la solución o la suspensión.

20 La conversión del extrudido en pellas solidificadas mediante tal tecnología de proceso se caracteriza porque durante la formación, manipulación y uso de las pellas, estas no están acompañadas por, ni resultan en la formación de, cantidades inaceptables de polvos que pueden ser arrastrados por el aire, aunque pueden formarse algunas pellas más pequeñas.

25 Por consiguiente, este método efectivo para formar las pellas de esta invención donde se utiliza una extrusora desgas es un método que comprende:

- convertir una mezcla de una viscosidad extrudible que comprende una solución o suspensión compuesta por los Componentes (A) y (B) y cualquier componente adicional opcional en un solvente que puede ser evaporado, en una mezcla fundida fluida, en una extrusora desgas que se adapta y opera para (i) separar en la extrusora desgas el solvente que puede ser evaporado de la solución o la suspensión y/o de la mezcla fundida fluida formada a partir de tal solución o suspensión, y (ii) formar como extrudido un fundido polimérico o un flujo polimérico de la mezcla fundida fluida;
- hacer que el extrudido pase a través de un dado para así formar una o más hebras que se desplazan de la BAPC fundida; y
- 35 • granular tal(es) hebra(s) permitiendo y/o causando que tal(es) hebra(s) que se desplazan se solidifiquen y se rompan, subdividan o bien se conviertan en pellas de la BAPC; y
- someter las pellas a clasificación por tamaño para remover y recuperar de tal producto (a) partículas muy grandes, si las hay, y (b) finos, si los hay, que puedan estar presentes en tal producto.

40 De forma deseada, el solvente que se separa durante la operación se recupera para reciclar en la operación global.

Los solventes usados para formar las soluciones o suspensiones de los Componentes (A) y (B) más cualquier ingrediente(s) adicional(es) opcional(es) para uso con una extrusora de desgasificación, pueden ser cualquier solvente líquido que pueda ser evaporado a una temperatura por debajo de aquella a la cual los componentes presentes en la solución o suspensión comenzarían a experimentar degradación térmica y que no reaccione adversamente con cualquier componente de la solución o suspensión, se encuentre o no en la solución o suspensión. Típicamente, el solvente se compone de uno o más solventes halogenados que tienen temperaturas de ebullición por debajo de 150°C a presión atmosférica. Los solventes halogenados típicos son aquellos en los cuales cada átomo de halógeno es un átomo de bromo o un átomo de cloro o aquellos en los cuales el solvente contiene al menos un átomo de bromo y al menos un átomo de cloro. Son menos preferidos los solventes que contienen uno o más átomos de halógeno que no sean átomos de bromo y/o átomos de cloro. El término "evaporable" simplemente significa que el solvente debe ebullicir a una temperatura por debajo de aquella en la cual la mezcla particular de componentes en la solución o suspensión inicial comenzaría a experimentar una cantidad inaceptable de degradación térmica. Por supuesto que la temperatura variará de un caso a otro dependiendo de factores tales como la identidad y características térmicas de los diferentes componentes presentes en la solución o suspensión, el periodo de tiempo, si lo hay, en el cual la solución o suspensión se encuentra a una temperatura en el límite de la descomposición y las especificaciones de control de calidad impuestas para la composición de las pellas terminadas de esta invención. Ejemplos no limitantes de solventes 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 análogos líquidos de los mismos. Se pueden utilizar mezclas líquidas de dos o más de los compuestos. El bromoclorometano es un solvente particularmente deseable por su disponibilidad, costo relativamente bajo y sus características deseables de solvencia y evaporación. Si se

utiliza un procedimiento de intercambio de solvente, tal solvente halogenado puede reemplazarse, por ejemplo, por un solvente hidrocarbonado aromático líquido evaporable.

5 Hay varias maneras de formar una mezcla fundida fluida de los Componentes (A) y (B) y cualquier otro componente opcional utilizado con los mismos, algunos de los cuales se ilustran esquemáticamente en las Figuras 1 a 4. Las Figs. 1 a 3 incluyen el uso de una extrusora de desgasificación, mientras que la Fig. 4 utiliza una extrusora de combinación. En las Figs. 1, 2 y 3 las partes similares se encuentran representadas por los mismos numerales y, por conveniencia, en las descripciones de las mismas se hace referencia solamente a los componentes (A) y (B). Otros componentes opcionales pueden incluirse en las alimentaciones, típicamente junto con la alimentación del componente (B).

15 El sistema mostrado en el diagrama esquemático de flujo en bloques de la Fig. 1 involucra alimentaciones separadas de soluciones o suspensiones de los componentes (A) y (B). Estas soluciones o suspensiones deben tener la suficiente concentración como para tener una viscosidad extrudible en la extrusora desgas. Más particularmente, el sistema comprende una extrusora desgas 10 equipada con una pluralidad de desfogues para el solvente representados por las flechas 20. A partir de una fuente 12 de una solución o suspensión del Componente (A) se alimenta un flujo de la solución o suspensión a través de la línea 16 hacia la extrusora desgas 10. Simultáneamente, a partir de una fuente 14 de una solución o suspensión del Componente (B) se alimenta un flujo de tal solución o suspensión a través de la línea 18 hacia la extrusora desgas 10. Mientras la mezcla de estas soluciones se calienta y se transporta hacia la extrusora desgas 10, el solvente se evapora y se libera de la extrusora a través de los orificios representados por las flechas 20. Típicamente, estos vapores se transfieren de forma colectiva a través de colectores (no se muestran) que conducen al aparato condensador (no se muestra), o se transfieren de forma individual a través de líneas de desfogue adecuadas (no se muestran) hacia un aparato condensador (no se muestra). En la extrusora desgas 10 la temperatura se regula para que se forme la mezcla fundida fluida de los Componentes (A) y (B). Esta mezcla fundida se expulsa desde el extremo corriente debajo de la extrusora desgas 10, típicamente a través de un dado (no se muestra) para formar una o más hebras 22 que fluyen continuamente desde la mezcla fundida. Este flujo de una o más hebras entra en el sistema de granulado 25, donde las hebras se enfrían hasta la forma sólida y se convierten en pellas de una forma y tamaño deseados.

20 El sistema mostrado en el diagrama esquemático de flujo en bloques de la Fig. 2 es el mismo que se representa en la Fig. 1, excepto por el sistema de alimentación. En la Fig. 2 las alimentaciones separadas iniciales de soluciones o suspensiones de los Componentes (A) y (B) se transmiten desde sus fuentes respectivas 12 y 14 a un mezclador 17 para formar una solución o suspensión sustancialmente homogénea de los Componentes (A) y (B) que luego se transfiere como se ilustra a través de la línea 19 a la extrusora desgas 10. Aparte de eso, el funcionamiento del sistema de la Fig. 2 es el mismo que el funcionamiento en la Fig. 1.

30 Un sistema diferente para formar una mezcla fundida fluida de los Componentes (A) y (B) se representa esquemáticamente en la Fig. 3. Este sistema utiliza tanto una extrusora desgas como una extrusora de combinación en la operación. Por lo tanto, en la Fig. 3, una fuente 32 del Componente (A) alimenta el Componente (A) como se ilustra a través de la línea 36 a la extrusora desgas 10. El funcionamiento de la extrusora desgas 10 es el mismo que en la Fig. 1, excepto porque la extrusora desgas 10 recibe en un punto de entrada adecuado corriente abajo de la alimentación del Componente (A) como se ilustra a través de la línea 36, una alimentación del Componente (B) de la extrusora de combinación 40, como se ilustra a través de la línea 42. Esta alimentación desde la extrusora de combinación 40 es generada por la adición desde la fuente 34 del componente (B) como se ilustra a través de la línea 35 en un lugar cerca del extremo corriente arriba de la extrusora desgas 10. Por lo tanto, en esta operación, la extrusora de combinación 40 funde y bombea el componente (B) a la extrusora desgas 10, y la extrusora desgas 10 mezcla las corrientes del componente fundido para formar *in situ* la mezcla fundida fluida que luego es expulsada de la extrusora desgas 10, típicamente a través de un dado, para formar una o más hebras, ilustradas por la línea 22, las cuales son suministradas bajo la fuerza generada por la extrusora al sistema de granulado 25, donde las hebras se enfrían hasta la forma sólida y se convierten en pellas de una forma y tamaño deseados. Los sistemas para lograr estas operaciones de enfriamiento y granulado de hebras se describen y representan en la publicación de la solicitud de patente de los Estados Unidos No. 2007/0185280 y en la publicación internacional número WO 2008/011477.

40 La Fig. 4 representa esquemáticamente un sistema para formar la mezcla fundida fluida, de los Componentes (A) y (B) para granulado, el cual utiliza una extrusora como medio para formar la mezcla fundida fluida. En el sistema de la Fig. 4, las alimentaciones separadas de los Componentes (A) y (B) secos constituyen los materiales de alimentación para formar la mezcla fundida fluida. Por lo tanto, el sistema representado en la Fig. 4 comprende la extrusora de combinación 40 equipada con un sistema de entrada de alimentación tal como una tolva, en la cual se alimentan separadamente una alimentación seca del Componente (A) típicamente en forma de polvo, desde la fuente 62 y una alimentación seca del Componente (B) típicamente en forma de gránulo, desde la fuente 34, pero que puede encontrarse en forma de polvo, si se desea. Estas dos alimentaciones se representan en la Fig. 4 como las líneas de alimentación 65 y 35, respectivamente. La extrusora de combinación funde y mezcla los Componentes (A) y (B) y los bombea, típicamente a través de un dado (no se muestra), para formar una o más hebras fundidas ilustradas como la línea 52, dichas hebras están compuestas de la mezcla deseada de los Componentes (A) y (B). Luego una o más

hebras de esta mezcla se suministran a y se procesan en pellas en el sistema de granulado 25, tal como se menciona en relación con las Figuras 1, 2 y 3.

Pellas de la invención

5 Las pellas de esta invención tal como se producen pueden tener diferentes tamaños y formas. Típicamente, están en el intervalo de tamaño de 0,95 cm (3/8 de pulgada) hasta un tamaño de malla de 20 según el estándar estadounidense, tal como se producen, contienen solo una pequeña cantidad de partículas de menor tamaño (por ejemplo, de no más del 5% en peso). Típicamente, la cantidad de partículas en el intervalo de tamaño de polvo (es decir, en el intervalo de 20 a 840 micrones) no es mayor aproximadamente al 5% en peso.

10 Los siguientes Ejemplos ilustran la preparación de las APC, la bromación de las APC para formar las BAPC, el granulado de la BAPC y el trabajo de prueba que muestra las características libres de polvo de las pellas de esta invención. Estos Ejemplos se proporcionan a modo de ilustración y no pretenden limitar el alcance genérico de la invención.

15 Ejemplo 1

20 Preparación de una APC, un sustrato para bromación

25 General: Un reactor esférico plegado de cristal de 12 litros con una camisa de aceite, se equipó con un condensador a reflujo, un cabezal de destilación, un termopar sumergido, una válvula de drenaje inferior y serpentines refrigeradores internos de acero inoxidable. La temperatura se mantuvo muy fija en un valor prefijado a través de un controlador PID que regula el flujo del agua a los serpentines refrigeradores. Se logró una agitación vigorosa por medio de un montaje de agitación en la parte superior compuesto de un eje de vidrio con una OD de 19 mm con dos conjuntos de propulsores de vidrio, un conjunto inclinado y el otro plano, fusionados al eje. El reactor se encuentra esencialmente libre de todas las partes húmedas de PTFE u otros materiales fluorados poliméricos o elastómeros.

30 El reactor se mantuvo bajo una atmósfera de N₂ seco, inerte, durante todas las operaciones. El reactor se cargó con el(los) agente(s) de transferencia en cadena a través de un tubo sumergido por medio de una bomba de diafragma. Se alimentaron alquil litio, solventes adicionales y el promotor de amina (TMEDA) por debajo de la superficie del(de los) agente(s) de transferencia en cadena agitados a través del mismo tubo sumergido. Se bombeó estireno al reactor por medio de una bomba dosificadora a través de una columna cilíndrica de 3" (diámetro de 1,75" ≈ 100 g) de óxido de aluminio básico (EMD Chemicals, óxido de aluminio 90, malla 70 - 230, grado cromatografía en columna) y se suministró como una corriente fina o aerosol por encima de la superficie de la mezcla de reacción a través de boquillas de dos alimentación OD de 1/16".

35 Después de la elaboración de algún producto, el producto bruto formado resultante luego se sometió a purificación adicional en un evaporador de láminas rotativas (WFE). Esto proporcionó el producto precursor purificado para bromación.

40 Se llevaron a cabo seis corridas para preparar el producto precursor purificado bajo condiciones muy similares. Los detalles de la Corrida 1 se presentan en el texto a continuación. La Tabla 1 resume las condiciones utilizadas y los resultados de cada una de las seis corridas.

45 Corrida 1 (M_w 810; 1,32 PD)

50 Reacción - Se cargó tolueno 4758 g (5,5 litros, 51,64 moles) al reactor previamente a reflujo y secado en forma azeotrópica en un período de 4 horas; el análisis de humedad Karl Fischer indicó 34 ppm de H₂O residual, se secó con 2,1 g de solución de n-BuLi. Se enfrió el tolueno secado a 78° con la camisa de aceite y el controlador PID operando los serpentines refrigeradores ambos fijados a esa temperatura. Después de enfriar a la temperatura de referencia, se cargaron 89,2 g de solución de n-BuLi (2 M en ciclohexano, 0,230 moles) a través del tubo sumergido por debajo de la superficie de la mezcla de reacción de tolueno agitada suavemente (300 rpm). Luego se enjuagó la línea de alimentación con 75 ml de tolueno anhidro. A continuación, se cargaron 40,6 g de N,N,N',N'-tetrametil etilendiamina (TMEDA, 0,349 moles) al reactor a través de la línea de alimentación por debajo de la superficie formando el color rojo brillante característico del anión de bencil litio complejado con TMEDA con liberación concomitante de gases de butano. La línea por debajo de la superficie se enjuagó con una segunda alícuota de 75 ml de tolueno anhidro a través de una bomba dosificadora. Adicionalmente, se alimentaron 350 ml de tolueno anhidro a velocidad constante durante el proceso de polimerización por transferencia en cadena aniónica. Se incrementó la agitación del reactor a 510 rpm y se alimentaron 2948 g de estireno (99%+, 28,31 moles) durante 180 minutos. La bomba dosificadora bien calibrada se programó para alimentar a una velocidad constante de 16,4 g/min. Se cargó ciclohexano anhidro (2 x 200 ml) al sistema de alimentación de estireno para enjuagar el lecho de alúmina. La alimentación de estireno al reactor se consideró completa cuando no se observó más calentamiento de la reacción generalmente indicado por el cierre de la válvula de control automática en los serpentines refrigeradores.

65

Elaboración del producto, incluyendo la purificación por WFE - El valor de referencia de la temperatura del controlador PID se mantuvo en 78°C y se alimentó agua a través de los serpentines refrigeradores según fuera necesario mientras se alteraba el flujo del aceite caliente alrededor de la camisa del reactor. La mezcla de reacción se inactivó a 78°C con una alícuota de 50 ml de agua desoxigenada dando como resultado una mezcla turbia blanca de agua. La mezcla de reacción se lavó con agua desoxigenada (3 x 650 ml). Los cortes de fase fueron rápidos y requirieron poco tiempo de asentamiento. Se removieron el agua y cualquier emulsión o despojos a través de la válvula de drenaje inferior. Se incrementó la temperatura de la camisa de aceite a 130°C al tiempo que se apagó la válvula de control de los serpentines refrigeradores. Se destilaron ciclohexano, humedad residual y tolueno a través de un cabezal de destilación (1 atmósfera) hasta que se alcanzó una temperatura de crisol de 116°C. Se tomó una alícuota para análisis a través de GPC (M_p : 1,97, M_n : 464, M_w : 711, M_z : 1046, PD: 1,53). Se separó la mezcla de reacción cruda, 6368,4 g, a través de una operación continua de exceso de tolueno para proporcionar 3508 g de una corriente de producto intermedio que tiene el siguiente análisis por GPC: M_p : 300, M_n : 475, M_w : 715, M_z : 1043, PD: 1,51. La separación continua se logró por medio de un evaporador de láminas rotativas (WFE, también conocido como alambique Pope). Las condiciones de funcionamiento del WFE fueron las siguientes: velocidad de alimentación = 1,33 L/h, temperatura de la camisa de aceite = 185°C, presión = 80 mm de Hg y temperatura del condensador 0°C. Adicionalmente, se recogieron 734 g de tolueno en una trampa de hielo seco, mientras el dedo frío condensó 1960 g de una mezcla de tolueno y 1,3-difenilpropano. Una segunda pasada del concentrado a través del WFE produjo 2886 g de una mezcla oligomérica con el siguiente perfil por GPC: M_p : 404, M_n : 615, M_w : 810, M_z : 1081, PD: 1,32. Las condiciones de funcionamiento del WFE fueron las siguientes: velocidad de alimentación 1,33 L/h, temperatura de la camisa de aceite = 180°C, presión = <0,1 mm de Hg y temperatura del condensador 0°C. Se recolectaron una mezcla (539 g) de 1,3-difenilpropano y sus isómeros estructurales (difeniletanos metilados) como un destilado. El producto principal de esta operación fue un lote de APC adecuado para bromación.

Tabla 1

Reacción	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3	Corrida 4	Corrida 5	Corrida 6
Tolueno cargado	4758 g ⁽¹⁾ , 5,5 L, 51,64 mol	4758 g ⁽²⁾ , 5,5 L, 51,64 mol	4758 g ⁽²⁾ , 5,5 L, 51,64 mol	4758 g ⁽³⁾ , 5,5 L, 51,64 mol	4758 g ⁽⁴⁾ , 5,5 L, 51,64 mol	4758 g ⁽⁵⁾ , 5,5 L, 51,64 mol
n-BuLi cargado	Solución de 89,2 g (2 M en C ₆ H ₁₂ , 0,230 mol)	Solución de 87,8 g (2 M en C ₆ H ₁₂ , 0,226 mol)	Solución de 86,8 g (2 M en C ₆ H ₁₂ , 0,224 mol)	Solución de 83,6 g (2 M en C ₆ H ₁₂ , 0,215 mol)	Solución de 87,6 g (2 M en C ₆ H ₁₂ , 0,226 mol)	Solución de 88,2 g (2 M en C ₆ H ₁₂ , 0,227 mol)
TMEDA cargada	40,6 g (0,349 mol)	39,7 g (0,342 mol)	40,0 g (0,344 mol)	39,9 g (0,343 mol)	39,6 g (0,341 mol)	41,5 g (0,357 mol)
Estireno cargado	2948 g (99%+, 28,31 mol)	2948 g (99%+, 28,31 mol)	2942 g (99%+, 28,25 mol)	2945 g (99%+, 28,28 mol)	2944 g (99%+, 28,28 mol)	2948 g (99%+, 28,31 mol)
Tiempo de carga del estireno	180 minutos					
Velocidad de alimentación de la carga de estireno	16,4 g/min	16,4 g/min	16,3 g/min	16,4 g/min	16,4 g/min	16,4 g/min
GPC del crudo	M_p : 1,97, M_n : 464, M_w : 711, M_z : 1046, PD: 1,53	M_p : 192, M_n : 449, M_w : 707, M_z : 1098, PD: 1,58	M_p : 192, M_n : 459, M_w : 723, M_z : 1097, PD: 1,58	M_p : 193, M_n : 461, M_w : 724, M_z : 1091, PD: 1,57	M_p : 306, M_n : 481, M_w : 765, M_z : 1170, PD: 1,59	M_p : 194, M_n : 423, M_w : 640, M_z : 955, PD: 1,51
Elaboración & purificación por WFE						
Peso total del producto crudo	6368,4 g	6564 g	7499 g	7931,7 g	7480 g	6986 g
Rendimiento del producto separado	3508 g	3497 g	3449 g	3439 g	3465 g	3555 g
GPC del producto separado	M_p : 300, M_n : 475, M_w : 715, M_z : 1043, PD: 1,51	M_p : 302, M_n : 473, M_w : 711, M_z : 1035, PD: 1,50	M_p : 302, M_n : 485, M_w : 746, M_z : 1118, PD: 1,54	M_p : 314, M_n : 520, M_w : 785, M_z : 1160, PD: 1,51	M_p : 302, M_n : 505, M_w : 760, M_z : 1102, PD: 1,51	M_p : 304, M_n : 456, M_w : 669, M_z : 972, PD: 1,47
Cantidad de APC (producto de la 2da pasada por WFE)	2886 g	2075 g	2998 g	3047 g	3073 g	2975 g

(continuación)

Reacción	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3	Corrida 4	Corrida 5	Corrida 6
GPC perfil de APC	M _p : 404, M _n : 615, M _w : 810, M _z : 1081, PD: 1,32	M _p : 414, M _n : 589, M _w : 793, M _z : 1083, PD: 1,35	M _p : 404, M _n : 578, M _w : 799, M _z : 1116, PD: 1,38	M _p : 412, M _n : 584, M _w : 808, M _z : 1127, PD: 1,38	M _p : 409, M _n : 598, M _w : 823, M _z : 1140, PD: 1,38	M _p : 408, M _n : 554, M _w : 743, M _z : 1029, PD: 1,34
Condiciones de operación de WFE						
Velocidad de alimentación	1,33 L/h					
Reacción	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3	Corrida 4	Corrida 5	Corrida 6
Temp. de la chaqueta de aceite	180°C	158°C	158°C	158°C	185°C	158°C
Presión	<0,1 mm de Hg					
Temp. del condensador	0°C	0°C	0°C	0°C	0°C	0°C
Cantidad de volátiles separados por WFE en la 2da pasada	539 g	290 g	374 g	329 g	354 g	500 g
(1) Sometido a reflujo y secado en forma azeotrópica durante 4 horas, Karl Fischer indicó 34 ppm de H ₂ O; secado esto con 2,1 g de solución de n-BuLi. □ (2) Secado con 2,3 g de solución de n-BuLi. (3) Secado con 2,7 g de solución de n-BuLi. □ (4) Secado con 3,2 g de solución de n-BuLi. □ (5) Secado con 2,4 g de solución de n-BuLi.						

5 Se mezclaron los siguientes materiales en un cubo de 18,93 l (cinco galones) con un tapón de 5,08 cm (2 pulgadas) y un tapón de 1,27 cm (media pulgada): 2886 g de APC de la Corrida 1, 2924 g de APC de la Corrida 2, 2998 g de APC de la Corrida 3, 3047 g de APC de la Corrida 4, 3073 g de APC de la Corrida 5, 2975 g de APC de la Corrida 6, 4553 g de bromoclorometano (BCM). El tambor rodó durante 45 minutos para asegurarse que la APC quedara bien mezclada y luego se vertió en tres botellas de 5 litros. El perfil GPC de estos tres lotes fue el siguiente:

10 Lote A: M_p: 406, M_n: 579, M_w: 793, M_z: 1111, PD: 1,37;

Lote B: M_p: 406, M_n: 575, M_w: 785, M_z: 1088, PD: 1,37;

Lote C: M_p: 406, M_n: 577, M_w: 785, M_z: 1083, PD: 1,36.

15 Ejemplo 2

Preparación de BAPC

20 Los lotes A, B y C antes mencionados fueron bromados individualmente en tres lotes individuales.

25 Bromación del lote 1 - Esta bromación se realizó en un reactor de vidrio de 50 L equipado con una camisa líquida y control de temperatura con el sistema Huber, agitador, condensador de reflujo en la parte superior enfriado a -7°C, puerto de evolución del gas conectado a un depurador por medio de dos O. D. separados de 1,27 cm (media pulgada). Líneas de tubería Teflon®, una línea de alimentación de BCM desde un tanque contenedor y una línea de alimentación de bromo de un tanque de almacenamiento de bromo.

30 Se cargó el reactor con 15 Kg de BCM y se enfrió a -4°C. Se preparó la alimentación de APC como una solución de APC de 14,8 Kg del lote A mencionado anteriormente como una solución al 25% en peso en BCM. Esta solución fue alimentada conjuntamente con 20,8 Kg de 0,5% en peso de AlBr₃ en bromo. Las soluciones fueron alimentadas conjuntamente a través de una tubería polimérica Teflon que termina cerca (a menos de 50 mm) por debajo de la superficie a la mezcla de reacción. La solución de sustrato al 25% en peso en BCM y la solución de bromo se alimentaron simultáneamente (con velocidades de masa proporcionales a su respectiva masa) en un periodo de 180 minutos, con cuidado para asegurar una adición continua y a velocidad constante de ambas alimentaciones para que las alimentaciones terminen al mismo tiempo. Se formó bromuro de hidrógeno y comenzó a evolucionar

5 vigorosamente después de alrededor de 1 h. Se cargó un matraz de 22 L con una torre depuradora de gas con 13 Kg de agua. Se usó el depurador para atrapar el HBr formado desfogado a través de dos líneas de Teflón® desde las salidas en el condensador de reflujo. Al finalizar la adición se dejó calentar la mezcla de reacción a 25°C durante un período de 60 minutos y después se mantuvo a 25°C por un periodo de 30 minutos antes de la inactivación y tratamiento final.

10 La realización de la reacción de bromación se condujo en un reactor de vidrio encamisado de 100 L. Se cargó con 20 Kg de agua, el agua y la fase orgánica inactivada se mantuvieron fríos (alrededor de 5°C) manteniendo la temperatura de la camisa a 1°C. La transferencia se llevó a cabo por medio de un vacío diferencial. El recipiente de inactivación se colocó a un vacío de alrededor de 300 mm de Hg. La transferencia de la mezcla de reacción de la bromación se llevó a cabo a través de una línea polimérica de Teflón® de 0,96 cm (3/8") que conduce desde el fondo del reactor de bromación hacia el espacio libre del reactor de inactivación. La temperatura en el reactor de inactivación aumentó durante el período de adición de 30 - 40 min hasta aproximadamente 15°C. El reactor de bromación y la línea de transferencia se enjuagaron con 8 Kg de BCM, que fue enviado al reactor de inactivación donde se mezcló con la solución de sustrato bromada. Después de agitar aproximadamente durante 15 minutos, se dejó asentar la mezcla durante 5 minutos. Las fases se separaron fácilmente.

20 La fase inferior contenía producto y bromo libre. Se recogió del reactor en tres garrafones de 18,92 l (5 galones), cada uno de los cuales había sido previamente cargado con 3,33 Kg de NaBH₄ al 0,8% en NaOH acuoso al 10%. Debido a que había presente una sustancia extraíble en el material de construcción de los garrafones, el tiempo de contacto de las soluciones de BCM con los garrafones se mantuvo en un mínimo. Se observó una contaminación del producto entre insignificante hasta ninguna por parte de la sustancia extraíble en las soluciones del producto por RMN. Mientras se llenaba cada garrafón, era agitado vigorosamente a mano para decolorar la mezcla de reacción de bromación por reducción del Br₂ y sus derivados bromados activos con NaBH₄. Luego se recogió la fase superior acuosa en el recipiente de inactivación y se la trató con una solución de sulfito de sodio para reducir el bromo residual antes de la eliminación o recuperación por el valor del bromuro. El reactor de inactivación se lavó adicionalmente con 4 Kg de agua y se eliminó. Luego se devolvieron al reactor los contenidos de los tres garrafones de solución del producto / borohidruro y se diluyó la porción acuosa con 10 Kg adicionales de agua para reducir la concentración cáustica para prevenir la erosión del vidrio. Luego de verificar si se encontraba presente el anión de borohidruro (BH₄⁻), los contenidos del reactor se calentaron a reflujo por 30 minutos fijando la temperatura interna de reacción en 70°C aunque la temperatura alcanzó un máximo en 62°C. Luego se enfrió a 40°C y se dejó asentar, después se drenó a los garrafones.

35 Bromación del lote 2 - Esta corrida se llevó a cabo como en la corrida del lote 1 excepto porque (a) la alimentación de APC fue de 10,6 Kg con un M_w = 785 y un PD = 1,37, (b) el peso del AlBr₃ en solución de bromo fue de 15,0 Kg, (c) las soluciones se alimentaron simultáneamente durante un período de 133 minutos.

40 Bromación del lote 3 - Esta corrida se llevó a cabo como en la corrida del lote 2 excepto porque la alimentación de APC fue de 11,4 Kg y el peso del AlBr₃ en solución de bromo fue de 15,3 Kg.

45 Las tres corridas produjeron 172 Kg de una solución con 20% en peso de BAPC obtenidas en cada una. Estos lotes se combinaron y luego se alimentaron 11 Kg de la solución resultante a 17 Kg de agua a 93°C durante un período de 2 horas. Se destiló BCM en la parte superior mientras el producto se alimentaba al recipiente de precipitación, formando el producto una suspensión fina en agua en el recipiente. Después del enfriamiento, se aisló la BAPC por centrifugación y se secó en un horno bajo purga con nitrógeno por 36 horas a 105°C y luego al vacío a 105°C por 6 horas. El compuesto mezclado seco produjo 34 Kg de BAPC en forma de polvo.

Las propiedades y características de la BAPC formada en el Ejemplo 2 se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2

BCM residual (ppm)	200	FP GPC	
H ₂ O residual (ppm)	< 50	M _w	3420
% de Br (RMN)	74	M _n	2590
XRF-FP	74,2	M _z	4610
Tg (°C) (DSC)	125,5	PD	1,3
		Color (Sólidos)	
		L	94,89
TGA		A	-0,93
Pérdida de peso del 1% (°C)	320,54	B	5,43
Pérdida de peso del 5% (°C)	359,03	YI	9,52
Pérdida de peso del 10% (°C)	371,89	Color (Solución)	
Pérdida de peso del 50% (°C)	406,17	L	96,24
		A	-1,84
		B	7,84

(continuación)

Termal HBr-FP 300°C (ppm)	255	Delta E	9,01
---------------------------	-----	---------	------

Ejemplo 3

5 Formación de pellas de una mezcla de BAPC, HIPS y una mezcla antioxidante

Las pellas de este ejemplo se produjeron a partir de 89,9 partes en peso de BAPC de bajo peso molecular producida como en el Ejemplo 2, 10,0 partes en peso de poliestireno de alto impacto (Dow 801; The Dow Chemical Company) y 0,1 partes en peso de una mezcla 50:50 (p/p) de pentaeritritol tetrakis (3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propionato) (antioxidante ETHANOX® 310, Albemarle Corporation y antioxidante ETHAPHOS® 368; Albemarle Corporation). El polímero aromático bromado de bajo peso molecular en forma de polvo y los antioxidantes se alimentaron a través de un alimentador de polvo K-Tron KCLK20 mientras que el poliestireno de alto impacto se alimentó a través de un alimentador de pellas K-Tron KCLQX3. Los alimentadores transfirieron el material a una extrusora de doble husillo Werner & Pfleiderer ZSK30 operada a 125 rpm. La velocidad de alimentación fue de 9 Kg / h. El perfil de temperatura de la extrusora fue 110 - 150 - 160 - 160 - 175°C. El material emergió de la extrusora a través de un dado que contenía múltiples orificios y las hebras extrudidas luego fueron pasadas por un baño de agua helada. Luego se granularon las hebras utilizando una picadora a escala de laboratorio.

Ejemplo 4

20 Formación de pellas de una mezcla de BAPC, un copolímero de poliolefina y una mezcla antioxidante

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 3 excepto porque se utilizaron 7,0 partes en peso del poliestireno de alto impacto Dow 801 y 3,0 partes en peso del copolímero de etileno-octano (resina plástica ENGAGE®; DuPont Dow Elastomers, Wilmington, Delaware) en vez de las 10 partes en peso del poliestireno de alto impacto.

Ejemplo 5

30 Formación de pellas de una mezcla de BAPC, un poliestireno cristalino de uso general y una mezcla antioxidante

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 3 excepto porque se utilizaron 10,0 partes en peso de poliestireno cristalino de uso general (Americas Styrenics XU; The Woodlands, Texas) en vez de las 10 partes en peso del poliestireno de alto impacto. El poliestireno cristalino de uso general, tal como fue recibido, se encontraba en forma de pellas.

Ejemplo 6

Formación de pellas de una mezcla de BAPC, poliestireno cristalino de uso general y una mezcla antioxidante

40 Un procedimiento alternativo al del Ejemplo 5, de este Ejemplo fue moler las pellas de poliestireno cristalino de uso general antes mencionado (Americas Styrenics XU) convirtiéndolos en polvo y luego mezclar a mano el polvo con los otros dos componentes. Se alimentó la mezcla resultante a través de un alimentador de polvo K-Tron KCLK20, se la transfirió y sometió a extrusión como en el Ejemplo 3, excepto porque la extrusora de doble husillo fue operada a 100 rpm y su perfil de temperatura fue 110 - 150 - 160 - 160 - 190°C. El material emergió de la extrusora a través de un dado que contenía múltiples orificios y las hebras extrudidas se enfriaron en una cinta transportadora. Luego se granularon las hebras utilizando una picadora a escala de laboratorio.

Ejemplo 7

50 Formación de pellas de una mezcla de BAPC, una mezcla de un poliestireno cristalino de uso general y un copolímero de poliolefina y una mezcla antioxidante

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 3 excepto porque se utilizaron 7,0 partes en peso del poliestireno cristalino de uso general (Americas Styrenics XU; The Woodlands, Texas) y 3,0 partes en peso del copolímero de etileno-octano (resina plástica ENGAGE®; DuPont Dow Elastomers, Wilmington, Delaware) en vez de las 10 partes en peso del poliestireno de alto impacto.

Ejemplo 8

60 Formación de pellas de una mezcla de BAPC, HIPS y una mezcla antioxidante

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 3 excepto porque se utilizaron 94,9 partes en peso de BAPC producido como en el Ejemplo 1 y 5,0 partes en peso del poliestireno de alto impacto Dow 801, junto con 0,1 partes en peso de la misma mezcla antioxidante. En este caso el procesamiento de la mezcla fue el mismo que en el Ejemplo 2 excepto porque se alimentó la mezcla a la extrusora con una velocidad de alimentación de 18 Kg / h.

Ejemplo 9

Preparación y propiedades de los polímeros termoplásticos del sustrato con retardo de llama mediante el uso de pellas de esta invención

5 Para ilustrar la efectividad del retardante de llama y las propiedades de las pellas de esta invención, se prepararon una serie de mezclas en las cuales se mezclaron cantidades de retardante de flama de grupos respectivos de pellas de esta invención formados en los Ejemplos 3 a 5 y 7 a 8 anteriores, mediante fusión con diferentes polímeros termoplásticos o mezclas de tales polímeros y trióxido de antimonio BrightSun® HB para formar piezas de prueba. 10 Luego estas fueron sometidas a varios procedimientos de prueba estándar ASTM. Las pruebas realizadas sobre las muestras de prueba fueron las siguientes: Resistencia a la tensión (D638) tipo de espécimen 1; temperatura de deflexión del calor bajo carga (D648) 0,32 cm (1/8") a 1820×10^3 Pa (264 psi); temperatura de ablandamiento Vicat (D1525) 0,32 cm (1/8") a 1 Kg; Ensayo Izod con muesca de resistencia al impacto (D256) método A; y velocidad de flujo del fundido (D1238) procedimiento A, 200°C / 5 Kg para HIPS. La prueba de inflamabilidad UL-94 se realizó en 15 barras de 0,32 cm (1/8").

La Tabla 3 resume las composiciones de las piezas de prueba y los resultados de las pruebas. En la Tabla 3, MFR significa velocidad de flujo del fundido medida por el ensayo ASTM D1238, procedimiento A a 200°C y 5 Kg para 20 mezclas HIPS.

Tabla 3

Composición analizada, % en peso	Control	Pellas de la invención					
	Muestra A	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4	Muestra 5	Muestra 6
Dow 801 (HIPS)	82,5	82,5	81,8	81,0	81,0	81,0	81,0
Polvo de BAPC del Ejemplo 2	13,5						
Pellas de BAPC del Ejemplo 8		13,5	14,2				
Pellas de BAPC del Ejemplo 3				15,0			
Pellas de BAPC del Ejemplo 4					15,0		
Pellas de BAPC del Ejemplo 5						15,0	
Pellas de BAPC del Ejemplo 7							15,0
BrightSun HB (Sb ₂ O ₃)	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Propiedades							
Resistencia a la tracción, Pa (psi)	223,39 x 10 ⁵ (3240)	221,87 x 10 ⁵ (3218)	219,12 x 10 ⁵ (3178)	208,15 x 10 ⁵ (3019)	214,08 x 10 ⁵ (3105)	221,94 x 10 ⁵ (3219)	223,25 x 10 ⁵ (3238)
Módulo de tracción, Pa (psi)	21580,87 x 10 ⁵ (313004)	21130,56x 10 ⁵ (306473)	21136,29 x 10 ⁵ (306556)	22591,56 x 10 ⁵ (327663)	21054,59 x 10 ⁵ (305371)	21715,80 x 10 ⁵ (314961)	21235,30 x 10 ⁵ (307992)
HDT, 1820,22 x 10 ³ Pa (264 psi), °C	73,1	73,1	73,1	73,3	73,2	72,3	72,8
Vicat, °C	100,5	100,3	100,6	100,4	100,6	100,5	100,8
Impacto Izod con muesca, J/cm ² (pie-lb/pulg)	0,327 (1,56)	0,318 (1,51)	0,308 (1,479)	0,313 (1,499)	0,324 (1,54)	0,308 (1,47)	0,308 (1,47)
UL-94, 0,32 cm (1/8")	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
t1+t2, segundos	10	14	10	8	9	9	8
MFR, 200°C / 5 kg, g / 10 min	11,1	11,2	11,7	11,9	11,5	11,4	11,8
Viscosidad del fundido a 210°C							
@ 7300/s, Pa- s	40	39	39	38	39	39	40
@ 5000/s, Pa- s	51	50	50	50	50	50	50
@ 3000/s, Pa- s	72	70	71	71	70	71	71

(continuación)

Composición analizada, % en peso	Control	Pellas de la invención					
	Muestra A	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4	Muestra 5	Muestra 6
Propiedades							
@ 1000/s, Pa- s	150	146	144	146	145	144	144
@ 500/s, Pa- s	232	229	225	229	225	224	224
@ 7300/s, Pa- s	39	39	39	39	38	39	39
@ 5000/s, Pa- s	51	50	51	51	49	50	49
@ 3000/s, Pa- s	73	71	72	73	70	71	69
@ 1000/s, Pa- s	153	148	149	151		147	143
@ 500/s, Pa- s	239	232	234			230	229

En otro grupo de corridas experimentales mencionadas en los Ejemplos 10 a 19 a continuación, la APC se preparó y bromó para formar BAPC que luego se utilizó para preparar pellas.

5

Ejemplo 10

Uso de reactivos frescos para formar APC cruda, un material precursor para el tratamiento con WFE

- 10 Un reactor encamisado de 378,5 l (100 galones), revestido con vidrio, equipado con un condensador en la parte superior, pozo térmico / termopar sumergido y una válvula de drenaje inferior. La temperatura se mantuvo en un punto de referencia mediante el control de la temperatura del agua que fluye a través del encamisado, utilizando una válvula de control del vapor. Se logró una agitación vigorosa por medio de un agitador de tres aspas de salida en curva con un empuje de velocidad variable. El reactor se encuentra esencialmente libre de cualquier parte de PTFE húmedo u otros materiales fluorados poliméricos o elastómeros

15

El reactor se mantuvo bajo una atmósfera de N₂ seco, inerte, durante todas las operaciones. El reactor se cargó con el(los) agente(s) de transferencia en cadena a través de un tubo sumergido por medio de transferencia de presión desde un tanque portátil. Se alimentaron alquil-litio, solventes adicionales y el promotor de aminas (TMEDA) de por debajo de la superficie al(los) agente(s) de transferencia en cadena agitados a través del mismo tubo sumergido. Se transfirió estireno mediante presión desde un recipiente portátil a presión por medio de una válvula dosificadora a través de una columna cilíndrica de 60,96 cm (24") (7,62 cm (3") de diámetro, ~ 2,76 kg (6 lb)) de tamices moleculares de 3Å (Zeochem) y administrado como una corriente fina o aerosol sobre la superficie de la mezcla de reacción a través de boquillas de alimentación de ranura.

20

25

Se cargaron 63,5 kg (140 libras) de tolueno (689 moles) al reactor; el análisis de humedad Karl Fischer indicó 7 ppm de H₂O residual. Se inició la agitación. Se calentó el solvente a 78°C aplicando agua templada a la camisa del recipiente. Luego de alcanzar la temperatura de referencia, se cargaron 2,09 kg (4,6 libras) de TMEDA (18,0 moles), en 4,54 kg (10 libras) de tolueno (49,24 moles) al reactor a través del tubo sumergido por debajo de la superficie de la mezcla de reacción agitada de tolueno. Luego se enjuagó la línea de alimentación con 9,07 kg (20 libras) (98 moles) de tolueno anhidro. A continuación, se cargaron 2,00 kg (4,4 lb) de solución de n-BuLi (23,5% en peso en ciclohexano) (7,32 moles de n-BuLi) a través de la línea de alimentación por debajo de la superficie formando el color rojo-anaranjado brillante característico del anión de bencil litio complejado con TMEDA con liberación concomitante de gases de butano. Luego se enjuagó la línea de alimentación con 9,98 kg (22 libras) (108 moles) de tolueno anhidro. Se alimentaron 197,77 kg (436 lb) de estireno (99%+, 1899 moles, American Styrenics) durante 153 minutos. Se añadió el estireno por medio de transferencia de presión desde un tanque portátil regulado por nitrógeno a través de una válvula dosificadora a una velocidad de alimentación constante de 1,29 kg/min (2,84 lb/min). Se dejó funcionar el reactor por 5 minutos para asegurarse de que la reacción hubiese finalizado.

30

35

40

La mezcla de reacción se inactiva a 70°C con 37,85 l (10 galones) de una solución de cloruro de amonio al 0,75% en peso que había sido desoxigenada durante la noche por medio de burbujeo con gas nitrógeno. La mezcla de reacción se lavó dos veces más con 37,85 l (10 galones) de agua desoxigenada. Los cortes de fase fueron rápidos y requirieron poco tiempo de asentamiento. Se removieron el agua y cualquier emulsión o despojos a través de la válvula de drenaje inferior. Se analizó una muestra de la mezcla de reacción cruda lavada a través de GPC (M_p: 312, M_n: 466, M_w: 673, M_z: 934, polidispersidad (PD): 1,44).

45

El reactor se calentó hasta el punto de ebullición atmosférico usando agua templada en la camisa del recipiente. Luego se aplicó vapor a la camisa del reactor para aumentar la temperatura de la camisa del reactor hasta 140°C. Se condensaron ciclohexano, humedad residual y tolueno que ebulló en el condensador en la parte superior y se drenaron a un tambor hasta que se observó una temperatura de crisol 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. Luego se aplicó vapor a la camisa del reactor para aumentar la temperatura de la camisa del reactor a 140°C. Se utilizó vacío para disminuir la presión del reactor hasta 35 mm de Hg. Se condensaron el ciclohexano, la humedad residual y el tolueno que ebulló en el

50

condensador en la parte superior y se drenaron a un tambor hasta que se observó una temperatura de crisol de 135°C. Se removió una alícuota del reactor para análisis a través de GPC (M_p : 314, M_n : 468, M_w : 676, M_z : 940, polidispersidad (PD): 1,44). La masa de reacción (252,66 kg (557 libras)) se recogió en un envase de almacenamiento de 1325 l (350 galones).

5

Ejemplo 11

Uso parcial de tolueno reciclado para formar una APC cruda, un material precursor para el tratamiento con WFE

10 En este Ejemplo, se utilizó una porción de una composición compuesta predominantemente de tolueno, TMEDA, ciclohexano y 1,3-difenilpropano recuperado de corridas anteriores. Por lo tanto, este Ejemplo demuestra el uso de tolueno reciclado como parte del tolueno total cargado.

15 Se cargaron 18,14 kg (40 libras) de tolueno fresco, (197 moles) y 44,00 kg (97 libras) de tolueno reciclado (conteniendo 97,1%, 42,73 kg (94,2 libras), 464 moles de tolueno; 1,7%, 0,73 kg (1,6 lb), 6,2 moles de TMEDA; 0,3%, 0,14 kg (0,3 lb), 0,7 moles, 1,3-difenilpropano; 0,9%, 0,41 kg (0,9 lb), 4,9 moles de ciclohexano) al reactor; el análisis de humedad Karl Fischer indicó 7 ppm de H₂O residual. Comenzó la agitación. El solvente se calentó a 79°C mediante la aplicación de agua templada a la camisa del recipiente. Luego de alcanzar la temperatura de referencia, se cargaron 1,63 kg (3,6 libras) de TMEDA recién elaborado (12,8 moles), en 4,54 kg (10 libras) de tolueno (49,24 moles) al reactor a través del tubo sumergido por debajo de la superficie de la mezcla de reacción de tolueno agitada. Luego se enjuagó la línea de alimentación con 9,07 kg (20 libras) (99 moles) de tolueno anhidro. A continuación, se cargaron 2,00 kg (4,4 lb) de solución de n-BuLi (23,6% en peso en ciclohexano) (7,4 moles de n-BuLi) a través de la línea de alimentación por debajo de la superficie formando el color rojo-anaranjado brillante característico del anión de bencil litio complejado con TMEDA con liberación de gases de butano en forma concomitante. Luego se enjuagó la línea de alimentación con 9,98 kg (22 libras) (108 moles) de tolueno anhidro. Se alimentaron 195,36 kg (432 lb) de estireno (99%+, 1881 moles, American Styrenics) durante 150 minutos. Se añadió el estireno por medio de transferencia de presión desde un tanque portátil regulado por nitrógeno a través de una válvula dosificadora a una velocidad de alimentación constante de 2,88 lb/min. Se dejó funcionar el reactor por 5 minutos para asegurarse de que la reacción hubiese finalizado.

20

25 Se inactivó la mezcla de reacción a 70°C con 37,85 l (10 galones) de una solución de cloruro de amonio al 0,75% en peso que había sido desoxigenada durante la noche. La mezcla de reacción se lavó dos veces más con una segunda cantidad de 37,85 l (10 galones) de agua desoxigenada. Los cortes de fase fueron rápidos y requirieron poco tiempo de asentamiento. Se removieron el agua y cualquier emulsión o desechos a través de la válvula de drenaje inferior. Una muestra de la mezcla de reacción cruda lavada se analizó a través de GPC (M_p : 303, M_n : 462, M_w : 677, M_z : 959, PD: 1,47).

30

35 El reactor se calentó hasta el punto de ebullición atmosférico usando agua templada en la camisa del recipiente. Luego se aplicó vapor a la camisa del reactor para aumentar la temperatura de la camisa del reactor a 140°C. Se condensaron ciclohexano, la humedad residual y el tolueno que ebulló en el condensador en la parte superior y se drenaron a un tambor hasta que se observó una temperatura de crisol 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. Luego se aplicó vapor a la camisa del reactor para aumentar la temperatura de la camisa del reactor a 140°C. Se utilizó vacío para disminuir la presión del reactor a 35 mm de Hg. Se condensaron el ciclohexano, la humedad residual y el tolueno que ebulló en el condensador en la parte superior y se drenaron a un tambor hasta que se observó una temperatura de crisol de 135°C. Se removió una alícuota del reactor para análisis a través de GPC (M_p : 301, M_n : 459, M_w : 672, M_z : 950, PD: 1,46). La masa de reacción (544 libras) se recogió en un envase de almacenamiento de 1325 l (350 galones).

40

45

Ejemplo 12

50

Mezclado de lotes de APC crudo y purificación por WFE de la mezcla para formar APC

55 Se realizaron un total de 12 corridas todas recientes, siguiendo el procedimiento general del Ejemplo 10 anterior con el M_n luego de la separación al vacío en el intervalo de 403 a 483 y un M_w en el intervalo de 566 a 721. Se realizaron un total de 13 corridas de tolueno reciclado siguiendo el procedimiento general del Ejemplo 11 antes mencionado con el M_n luego de la separación al vacío en el intervalo de 404 a 463 y un M_w en el intervalo de 568 a 688. Las posibles causas de estos intervalos son pequeñas variaciones en la temperatura, la velocidad de agitación y la velocidad de alimentación. Las 12 corridas todas frescas se combinaron con las 13 corridas de reciclado y se pasaron a través de un evaporador a través de láminas rotativas (WFE) de tamaño industrial, se analizó una muestra a través de GPC: (M_p : 413, M_n : 552, M_w : 693, M_z : 878, PD: 1,26). Se separó una muestra de 18,93 l (cinco galones) de la composición en el laboratorio dando un resultado muy similar: (M_p : 418, M_n : 569, M_w : 729, M_z : 946, PD: 1,28).

60

Ejemplo 13

65 Preparación de soluciones de BAPC

5 Dos lotes de las APC formadas como en el Ejemplo 12 en la forma de soluciones fueron bromados individualmente en BCM en un recipiente encamisado revestido con vidrio de 50 galones capaz de utilizar etilenglicol para intercambiar calor (calentar o enfriar) o vapor para calentar. El reactor se equipó con un agitador revestido con vidrio de aspa inclinada con un sello de nitrógeno. Ambas reacciones de los lotes tuvieron un tiempo de alimentación de la reacción objetivo de alrededor de 3 horas, una temperatura de reacción objetivo entre -2 a 2°C con una concentración final de bromo objetivo de $74 \pm 0,5\%$ en peso. La reacción de bromación implicó alimentar bromo y la APC de manera separada y simultánea durante un período de tres horas. La proporción de APC con respecto al bromo se mantuvo constante y se controló de cerca durante toda la reacción para crear un producto final con una concentración de bromo específica. Luego de completarse la alimentación, se mantuvo la masa de reacción en el reactor por 45 minutos mientras se llevó la temperatura hasta $\sim 6^\circ\text{C}$. Cualquier exceso de bromo en la masa de reacción se inactivó con agua. Esto fue seguido por un lavado con agua, luego otro lavado utilizando una solución cáustica y de borohidruro de sodio a $\sim 60^\circ\text{C}$ para neutralizar el HBr restante. La presencia de borohidruro de sodio en la solución de lavado se considera que descompone los compuestos amínicos presentes en la masa de reacción que puede formar cuerpos de color en el producto final aislado. Se lava finalmente la masa de reacción otra vez con agua a un pH neutro.

20 Se alimentó bromo a través de transferencia de presión a partir de un envase de leche de acero inoxidable de 18,93 l (5 galones) revestida con resina PFA de Teflón® (una resina de copolímero perfluoroalcoxi; DuPont), siendo denominada la resina en adelante como PFA. El envase de leche utilizado es de 22,9 cm (9") de diámetro interior, 35,6 cm (14") de alto sin el revestimiento, con un revestimiento de 0,56 cm (0,22") de espesor alrededor del área superficial interna completa del envase. Incluyendo el revestimiento, el volumen de llenado real del envase es de $\sim 17,41$ l ($\sim 4,6$ galones). El envase está equipado con un tubo sumergido de PFA de 0,95 cm (3/8") y 3 puertos adicionales de 1,27 cm (1/2") que se utilizaron para la presión de nitrógeno, un PSD con soporte y desfogue hacia abajo. Un puerto central de 5,08 cm (2") en el envase tenía un tapón de PFA asegurado con una tuerca Nitronic 60.

30 Se utilizaron dos tubos sumergidos en estas reacciones. El primer tubo sumergido es un tubo sólido de fluoropolímero de Teflón®, con 2 orificios de 0,64 cm (1/4") perforados a través de todo el largo del tubo. Hay una tubería de PFA de 0,54 cm (1/4") que corre de arriba a abajo de cada uno de los espacios vacíos, que están separados 1,91 cm (3/4"). La tubería se encuentra asegurada en su lugar en cada extremo con conectores macho perforados a través del tubo hasta la tubería y tuercas / férulas de PFA. El otro tubo sumergido es de forma similar pero tiene conectores perforados en la brida superior con un recorrido de tubería de $2 \times 0,95$ cm (3/8") que se extienden a través del espacio vacío de una tubería hueca de fluoropolímero de Teflón. La tubería se conecta $\sim 50,80$ cm (~ 20 pulgadas) hacia abajo a través de conectores de PFA a la parte superior de una boquilla sólida de mezclado fabricada a partir del fluoropolímero de Teflón. Esta boquilla se atornilla en roscas en la parte interior del tubo de polímero de Teflón y afecta las dos alimentaciones antes de que entren al reactor a través de un orificio de 0,32 cm (1/8") en el fondo de la boquilla. Ambos tubos sumergidos tienen una longitud de $\sim 60,96$ cm (~ 24 ") de largo desde la brida del fondo del tubo sumergido y se extienden dentro del reactor aproximadamente 5,08 cm (2") sobre la punta de las aspas del agitador.

40 Se introdujo el catalizador al reactor a través de una bomba de carga compuesta de una válvula de bloqueo de acero inoxidable (SS) de 2,54 cm (1"), un reductor de SS de $1 \times 3,81$ cm ($1 \times 1\ 1/2$ ") y una válvula de bloqueo de bronce recubierto de SS de puerto completo de 3,81 cm ($1\ 1/2$ "). La carga de catalizador a la bomba se realizó en una caja de guantes purgada con N_2 , a través de la válvula de puerto completo de 3,81 cm (1,5"). Luego de la carga, se ajustó un soporte de SS de 1,27 cm (1/2") a la parte superior de la válvula de 3,81 cm (1,5") para unir un manómetro de presión y cargar N_2 a la bomba. Toda la estructura atornillada a una brida reductora en una boquilla del reactor a través de la válvula de bloqueo de 2,54 cm (1").

50 Todos los cortes de fase acuosa se llevaron a cabo utilizando un tubo sumergido de PFA. Era una tubería de PFA de 1/2" de longitud que se enderezó y acanaló en el extremo para soportar las férulas de PFA en su lugar. Las férulas permitieron que la tubería fuera empujada hacia abajo y bajada dentro del reactor para decantar la fase acuosa, pero evitaron que la tubería se saliera del reactor más allá del conector de PFA perforado y la tapa que mantenían la tubería en su lugar. La tubería del tubo sumergido corre del reactor, directo hacia una caja fabricada con resina de Plexiglás® que se utilizó para muestrear el material acuoso durante los cortes. Intencionalmente, no se ubicaron conectores entre la boquilla del tubo sumergido en el reactor y este punto de muestreo para disminuir el riesgo de exposición acuosa relacionada con puntos de falla adicionales presentes en la línea.

Las soluciones de producto BCM de los lotes número 1 y 2 se combinaron en una única solución de BCM.

60 La Tabla 4 resume, para cada una de las bromación de los lotes No. 1 y No. 2, las condiciones de reacción utilizadas, los componentes y cantidades utilizadas de los mismos, los resultados analíticos de los productos y cálculos basados en los mismos y las propiedades y composición de dos lotes de muestra más pequeños de sólidos de BAPC aislados.

65

Tabla 4

Condiciones de reacción	Lote No. 1	Lote No. 2
Tiempo de alimentación, min	176	186
Intervalo de temperatura de reacción (20 minutos hasta terminar)	0,8 / -2,2	1 / -1,5
Temperatura de reacción promedio	-0,76	-0,68
Cargas		
AlCl ₃ , kg (lb)	0,136 (0,30)	0,136 (0,30)
BCM, fondo, kg (libras)	131,54 (290)	131,63 (290,2)
Alimentación de bromo, kg (libras)	47,13 (103,9)	47,81 (105,4)
Alimentación de APC, kg (libras)	32,98 (72,79)	34,29 (75,6)
Alimentación de APC, % en peso en BCM	26,7	25,3
Solución de NaBH ₄ , kg (libras)	27,76 (61,2)	44,59 (98,3)
Lavado con agua, kg (libras)	43,09 (95)	43,09 (95)
Producto descargado en BCM, kg (libras)	177,99 (392,4)	183,66 (404,99)
Resultados analíticos		
Bromo, % en peso	73,7	74,4
BAPC en BCM, % en peso	18,4	18,7
Cálculos		
AlCl ₃ :Br ₂ (% de moles/mol)	0,343	0,338
Br ₂ :APC, kg/kg (libras / libras)	5,3	5,5
NaBH ₄ :BAPC (puro) kg/kg (libras / libras)	0,85	1,43
Producto formado de BAPC, kg (libras) (teórico)	33,52 (73,9)	33,88 (74,7)
Producto formado de BAPC, kg (libras) (real)	32,75 (72,2)	34,34 (75,7)
Rendimiento	97,7%	101,3%
Sólidos a partir de la elaboración de la muestra		
Bromo, % en peso	73,6	74,4
Color térmico, 250°C durante 15 minutos	10,15	11,35
Color térmico, 300°C durante 20 minutos	19,93	20,48
HBr térmico a 300°C, ppm	198	139

Ejemplo 14

5 Preparación de pellas a partir de BAPC

La solución de BCM de los dos lotes de BAPC formada en el Ejemplo 13 se utilizó como alimentación para una extrusora desgas utilizando un equipo de procesamiento instalado como se representa esquemáticamente en las Figs. 2 y 3 del documento WO 2008/011477, publicado el 24 de enero de 2008. Ambas figuras y su descripción en el documento WO 2008/011477 se incorporan a la presente mediante esta referencia. La principal diferencia entre la presente operación del sistema de extrusora desgas y la que se describe en el documento WO 2008/011477 es que en vez de convertir soluciones de polímeros estirénicos bromados y polímeros estirénicos aniónicos bromados en pellas o en una forma granular, la solución combinada de BAPC en BCM formada en el Ejemplo 13 se concentró en una solución al 60% en peso y se utilizó como alimentación para la extrusora desgas. Otras pequeñas diferencias en las condiciones de funcionamiento de la extrusora desgas comparado con las operaciones descritas en el documento WO 2008/011477 se mencionan en la presente invención. Por lo tanto, en la presente operación la velocidad de alimentación de la solución a la extrusora desgas era inicialmente de 15,88 a 18,14 kg/h (35 a 40 libras/h) y a medida que procedía la operación, se incrementó esta velocidad gradualmente hasta 28,58 kg/h (63 libras/h). En este punto con el husillo doble operando a 250 rpm, una torsión del 23%, una temperatura de fusión de 336°F (169°C) y una presión de descarga de 52,16 kg (115 libras), se inició la recolección de pellas en el sistema. Las temperaturas de zona en la extrusora desgas fueron las siguientes: las Zonas 1 y 2 estaban a 107 °C (225°F); las Zonas 3 y 4 estaban a 135 °C (275°F); las Zonas 5 y 6 estaban a 163 °C (325°F); las Zonas 7 y 8 estaban a 190 °C (375°F); las Zonas 9 y 10 estaban a 185 °C (365°F). La temperatura del dado también era de 185 °C (365°F). Luego de 50 minutos de operación la temperatura de las Zonas 9 y 10 y del dado se bajaron a 177 °C (350°F). La operación se completó luego de algunas horas. Sorprendentemente, a pesar del hecho de que la BAPC tenía un M_w mucho más bajo que el de un polímero estirénico aniónico bromado típico (aproximadamente 3000 para BAPC, aproximadamente 13.000 para un polímero estirénico aniónico bromado típico), se formaron pellas de buena calidad en esta operación. Este tema sorprendente se describe más completamente en una solicitud provisional de patente de los Estados Unidos de propiedad común pendiente junto con la presente, presentada simultáneamente con la presente solicitud.

Ejemplo 15

35 Preparación de pellas de esta invención usando pellas del Componente (A) y poliestireno cristalino de uso general como Componente (B)

El aparato usado para formar las pellas en esta operación fue una extrusora de combinación de doble husillo de laboratorio engranado de rotación conjunta de 30 mm en un sistema de granulación distinto, similar al representado esquemáticamente en las Figs. 2 y 3 del documento WO 2008/011477. Sin embargo, las pellas se formaron por desintegración de hebras solidificadas por medio de una caída simple por gravedad de alrededor de 1,07 m (3,5 pies). Esta operación implicó 5 corridas de interés actual. En estas 5 corridas, se alimentó poliestireno cristalino de uso general (Americas Styrenics XU) conjuntamente con las pellas producidas en el Ejemplo 14. Las 5 muestras de prueba de pellas se recogieron en frascos para análisis y se tamizaron a través de una malla de tamiz de malla 20 estadounidense estándar en la cual, por lo tanto, las aperturas eran de 0,84 mm (treinta y tres milésimas de pulgada).

Las pellas formadas en el Ejemplo 15 fueron evaluadas por su capacidad para resistir la formación de finos y polvo mediante un método de prueba que se describirá ahora con referencia a las Figs. 5A a 5D. Con fines de referencia, esta prueba se denomina la prueba de desgaste en un tambor giratorio. En esencia, la prueba implica la rotación de un cilindro hueco cerrado en cada extremo, que contiene una botella o frasco de un tamaño tal para permitir el deslizamiento libre de un extremo al otro dentro del espacio cerrado dentro del cilindro. El cilindro está ubicado para que pueda rotar alrededor de su eje horizontal imaginario. La rotación del cilindro sobre este eje causa que la botella o frasco se deslice de un lado a otro dentro del cilindro por lo cual impacta alternativamente uno o el otro extremo cerrado del cilindro. Esto permite determinar el grado en el cual, si existe, se forman partículas finas por estos impactos durante un periodo de tiempo específico. Por lo tanto, con referencia a las Figs. 5A - 5D en las cuales las partes similares tienen los mismos numerales, una botella o frasco que puede ser llenado 75 fabricado de plástico y con una altura de 12,7 cm (5 pulgadas), un diámetro exterior de 5,08 cm (2 pulgadas) y una capacidad de 250 mL, se llena con 200 gramos de pellas que van a ser evaluadas. Típicamente esta cantidad de pellas llena alrededor de la mitad de la botella o frasco. Luego la botella o frasco 75 se cierra firmemente y se coloca dentro de un cilindro hueco 70 el cual tiene una longitud de 38,1 cm (15 pulgadas) y un diámetro interior ligeramente mayor a 5,08 cm (2 pulgadas). Después el cilindro se cierra en el extremo A y B proporciona así un espacio cerrado en el cual la botella o frasco 75 puede deslizarse de un extremo al otro. El cilindro 70 se ubica para que pueda rotarse en un plano vertical alrededor del eje 80 como indican las flechas 85. Como se muestra en la Fig. 5B, a medida que se gira el cilindro alrededor del eje 80 en más de 90 grados, la botella o frasco 75 comienza a deslizarse desde el extremo cerrado A hasta el extremo cerrado B del cilindro 70. Como se muestra en la Fig. 5C, cuando se alcanzan alrededor de 180 grados de rotación, la botella o frasco 75 impacta con el extremo cerrado B del cilindro 70. Luego de pasar los 275 grados de rotación, la botella o frasco 75 empieza a deslizarse lejos del extremo cerrado B hacia el extremo cerrado A. Como se indica en la Fig. 5D, después de 360 grados de rotación, la botella o frasco 75 impacta contra el extremo cerrado A del cilindro 70. El cilindro 70 gira a una velocidad constante de 15 rpm durante 3 minutos. Esto causa que las pellas dentro de la botella o frasco 75 se agiten y se sometan a un impacto después de cada 180 grados de rotación. Al final del periodo de 3 minutos, se detiene la rotación y los contenidos de la botella o frasco se tamizan en una malla de tamiz de malla 20 estadounidense estándar (aperturas de 0,84 mm (0,033")). Las finos que pasaron a través de la malla se recogen y después se analizan por distribución de tamaño de partícula y se determina la masa de las finos. A su vez, esto permite calcular el porcentaje en peso del total de finos formados durante la prueba a partir de la cantidad inicial de las pellas. Se puede observar por lo tanto que la operación de la prueba en esta forma permite determinar el grado en el cual las pellas han sufrido desgaste con formación de finos durante la prueba.

Ejemplo 16

Evaluación de las pellas de esta invención con respecto a la minimización de finos y de polvos

Se obtuvieron cinco cantidades de prueba separadas de cada uno de los 5 lotes de pellas respectivos formados en el Ejemplo 15. Cada cantidad de prueba mencionada se sometió individualmente a la prueba de desgaste en un tambor giratorio como se describió anteriormente. Los resultados de estas evaluaciones se resumen en la Tabla 5. En la Tabla 5 "PS" significa poliestireno cristalino de uso general.

Tabla 5

Composición de las pellas, % en peso	Peso total, g	Finos totales después de la prueba de desgaste en un tambor giratorio, g	Finos totales después de la prueba de desgaste en un tambor giratorio, % en peso
99% de BAPC, 1% de PS	200	3,87	1,9
98% de BAPC, 2% de PS	200	2,44	1,2
97% de BAPC, 3% de PS	200	1,43	0,7
96% de BAPC, 4% de PS	200	1,40	0,7
95% de BAPC, 5% de PS	200	1,01	0,5

La Tabla 6 resume los datos de distribución de tamaño de partícula obtenidos de los finos obtenidos luego de las pruebas de desgaste en un tambor giratorio mencionadas en la Tabla 5.

Tabla 6

Composición del granulado	Tamaño promedio de partícula, μm (micrones)	Micrones					
		90%	75%	50%	25%	10%	Rango
99% de BAPC, 1% de PS	82	156	124	79	35	9	0,496 - 234,1
98% de BAPC, 2% de PS	139	255	211	138	63	18	0,375 - 373,1
97% de BAPC, 3% de PS	581	1223	850	492	217	94	0,258 - 2000
96% de BAPC, 4% de PS	759	1299	1044	766	446	204	0,496 - 2000
95% de BAPC, 5% de PS	709	1249	961	668	406	237	0,214 - 2000

Ejemplo 17

5

Bromación de APC para formar BAPC

10 Se bromaron separadamente tres lotes de APC del Ejemplo 12 en tres corridas de bromación. Estas bromaciones se realizaron en un reactor de vidrio de 50 L equipado con una camisa líquida y control de temperatura con el sistema Huber, agitador, condensador de reflujo en la parte superior enfriado a -7°C , puerto de evolución del gas conectado a un depurador por medio de dos O.D. separados de media pulgada. Líneas de tubería de Teflón®, una línea de alimentación de BCM de un tanque de retención y una línea de alimentación de bromo de un tanque de almacenamiento de bromo.

15 En la primera corrida de bromación, se cargó el reactor con 30 Kg de BCM y 18 g de AlBr_3 y luego se enfrió a -3°C . La alimentación de APC se preparó como una solución de 13,9 Kg de una solución al 25% en peso en BCM. La APC utilizada en la solución era una porción de la mezcla del compuesto formado en el Ejemplo 12. Esta solución se alimentó conjuntamente con 19,2 Kg de 0,5% en peso de AlBr_3 en bromo. Las soluciones fueron alimentadas conjuntamente a través del segmento final de una tubería polimérica de Teflón® próxima (a menos de 50 mm) por debajo de la mezcla de reacción. La solución de APC al 25% en peso en BCM y la solución de bromo se alimentaron simultáneamente (con velocidades de masa proporcionales a su respectivas masas) durante un periodo de 180 minutos, con cuidado para garantizar una adición continua y a velocidad constante de ambas alimentaciones para que las alimentaciones terminasen al mismo tiempo. Se formó bromuro de hidrógeno y comenzó a evolucionar vigorosamente después de alrededor de 1 h. Se cargó un matraz de 22 L con una torre depuradora de gas con 13 Kg de agua y 1 Kg de NaOH al 50%. Se utilizó el depurador para atrapar el HBr formado emitido a través de dos líneas de polímero de Teflón® desde las salidas en el condensador de reflujo. Al final de la adición se dejó que la mezcla de reacción se calentara a 7°C durante un período de 30 minutos.

30 La elaboración de la reacción de bromación se llevó a cabo en un reactor de vidrio encamisado de 100 L. Se cargó con 20 Kg de agua, el agua y la fase orgánica inactivada se mantuvieron fríos (aproximadamente a 5°C) manteniendo la temperatura de la camisa a 1°C . La transferencia se llevó a cabo por medio de un vacío diferencial. El recipiente de inactivación se colocó a un vacío de alrededor de 300 mm de Hg. La transferencia de la mezcla de reacción de la bromación se llevó a cabo a través de una línea polimérica de Teflón® de 0,95 cm (3/8") que conduce desde el fondo del reactor de bromación hacia el espacio libre superior del reactor de inactivación. La temperatura en el reactor de inactivación aumenta durante el periodo de adición de 30 - 40 min hasta aproximadamente 15°C . El reactor de bromación y la línea de transferencia se enjuagaron con 8 Kg de BCM, que se envió al reactor de inactivación donde se mezcló con la solución de APC bromada. Después de agitar durante 10 minutos, la mezcla se dejó asentar por 5 minutos, después de lo cual las fases se separaron fácilmente.

40 La fase inferior contenía producto BAPC y bromo libre. Se recogió del reactor en tres garrafones de 18,93 l (5 galones), cada uno de los cuales había sido cargado previamente con 4 Kg de NaBH_4 al 1% en NaOH acuoso al 10%. Debido a que había un compuesto extraíble presente en la construcción del material de los garrafones, el tiempo de contacto de las soluciones de BCM con los garrafones se mantuvo en un mínimo. Se observó una contaminación del producto desde insignificante hasta ninguna por parte del compuesto extraíble en las soluciones del producto por RMN. Mientras se llenaba cada garrafón, el mismo se agitaba vigorosamente manualmente para descolorar la mezcla de reacción de bromación por reducción del Br_2 y sus derivados de bromo activos con NaBH_4 . Luego se recogió la fase superior acuosa en el recipiente de inactivación y se lo trató con una solución de sulfito de sodio para reducir el bromo residual antes de la disposición o recuperación por valor de bromuro. El reactor de inactivación se lavó adicionalmente con 4 Kg de agua y se descartó. Luego los contenidos de los tres garrafones de solución del producto / borohidruro se devolvieron al reactor y la porción acuosa se diluyó con 12 Kg de agua adicional para reducir la concentración cáustica para prevenir la erosión del vidrio. Luego de verificar si se encontraba presente el anión de borohidruro (BH_4^{\ominus}), los contenidos del reactor se calentaron a reflujo por 30 minutos fijando la temperatura interna de reacción en 65°C aunque la temperatura alcanzó un máximo en 62°C . Luego, estos contenidos de BAPC del reactor se enfriaron a 40°C y se dejaron asentar, después se drenaron a los garrafones.

55 La segunda corrida de bromación se realizó de la misma forma que la primera bromación excepto porque (a) inicialmente se cargaron 18,5 g de AlBr_3 con los 30 Kg de BCM en el reactor, (b) la alimentación de APC fue de 13,8

Kg con un $M_w = 693$ y una $PD = 1,26$, (c) el peso del $AlBr_3$ al 0,5% en peso en solución de bromo fue de 19,1 Kg, y (d) las soluciones se alimentaron simultáneamente durante un período de 176 minutos.

5 La tercera corrida de bromación se realizó de la misma forma que la segunda bromación excepto porque (a) inicialmente se cargaron 45 g de $AlCl_3$ con los 30 Kg de BCM en el reactor, (b) no se mezcló ningún catalizador con el bromo, (c) el peso del bromo puro utilizado fue de 18,3 Kg y (d) las soluciones se alimentaron simultáneamente durante un período de 178 minutos.

10 La tres corridas produjeron 169 Kg de solución con 23% en peso de BAPC obtenido en cada una. Estos lotes se combinaron en un tambor de acero inoxidable de 208,2 l (55 galones) para aislamiento. Se destiló BCM en la parte superior mientras el producto BAPC se alimentaba al recipiente de precipitación por debajo de la superficie, formando el producto una suspensión fina en agua en el recipiente. Después de enfriarlo, el producto BAPC se aisló por centrifugación y se secó en un horno bajo purga con nitrógeno por 36 horas a 105°C y luego al vacío a 105°C por 6 horas. La composición seca mezclada proporcionó 33 Kg de BAPC en forma de polvo. La Tabla 7 resume las propiedades de este polvo de BAPC. En la Tabla 7, DBM significa dibromometano, PD significa polidispersidad, y YI significa índice de amarillamiento.

Tabla 7

Caracterización de la BAPC en forma de polvo			
BCM residual (ppm)	0	M_w	2764
DBM residual (ppm)	83	M_n	2046
Contenido de bromo (% por RMN)	73,9	M_z	4007
Contenido de bromo (% por XRF)	73,9	PD	1,351
Tg (°C) (DSC)	121,52	Color (Sólidos)	
		L	96,05
		A	-0,42
Análisis termogravimétrico (TGA)		B	2,24
Pérdida de peso del 1% (°C)	323,84	YI	3,85
Pérdida de peso del 5% (°C)	357,39	Color de la solución (10% en clorobenceno)	
Pérdida de peso del 10% (°C)	369,08	L	99,94
Pérdida de peso del 50% (°C)	402,65	A	-0,29
		B	1,18
		ΔE	1,31
		Color térmico a 250°C por 15 minutos	10,42
HBr térmico a 300°C (ppm)	217	Color térmico a 300°C por 20 minutos	22,03

20 Ejemplo 18

Preparación de pellas de polímeros de sustratos termoplásticos con retardo de llama mediante el uso de pellas de esta invención

25 En las operaciones de este Ejemplo, se elaboraron tres lotes de pellas a partir de las mezclas de BAPC y poliestireno cristalino de uso general (poliestireno de Americas Styrenics XU). La BAPC usada para formar estos lotes era polvo compuesto de BAPC del Ejemplo 17.

30 Preparación de pellas del lote A - Estas pellas se produjeron a partir de 89,9 partes de BAPC en polvo, 10,0 partes en peso de poliestireno cristalino de uso general (Americas Styrenics XU), y 0,1 partes en peso de una mezcla 50:50 (p:p) de pentaeritritol tetrakis (3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propionato) (antioxidante ETHANOX® 310; Albemarle Corporation y antioxidante ETHAPHOS® 368; Albemarle Corporation). El polvo de BAPC y los antioxidantes fueron alimentados a través de un alimentador de polvo K-Tron KCLK20 mientras que el poliestireno cristalino de uso general se alimentó a través de un alimentador de pellas K-Tron KCLQX3. Estos alimentadores transfirieron el material a una extrusora de doble husillo Werner & Pfleiderer ZSK30 operada a 125 rpm. La velocidad de alimentación fue de 9 Kg / h. El perfil de temperatura de la extrusora fue 110 - 150 - 160 - 160 - 195°C. La torsión de la extrusora fue de 44% y la potencia estaba en 0,3 kW. El material emergió de la extrusora a través de un dado que contiene múltiples orificios y las hebras extrudidas se enfriaron en una cinta transportadora. Luego las hebras se granularon utilizando una picadora a escala de laboratorio.

40 Preparación de pellas del lote B - Este lote se produjo a partir de 94,9 partes de polvo de BAPC, 5,0 partes en peso de poliestireno cristalino de uso general (Americas Styrenics XU, recibido en forma de pellas) y 0,1 partes en peso de mezcla 50:50 (p:p) pentaeritritol tetrakis (3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propionato) (antioxidante ETHANOX® 310; Albemarle Corporation y antioxidante ETHAPHOS® 368; Albemarle Corporation). El poliestireno cristalino de uso general se molió hasta un polvo y luego se mezcló a mano con los otros dos componentes. La mezcla resultante se alimentó a través de un alimentador de polvo K-Tron KCLK20 y se transfirió a una extrusora de doble husillo Werner Pflleiderer ZSK30 operada a 100 rpm. La velocidad de alimentación fue 9 Kg / h y el perfil de temperatura de

la extrusora fue 110 - 150 - 160 - 165 - 200°C. La torsión de la extrusora fue de 53% y la potencia estaba en 0,3 kW. El material emergió de la extrusora a través de un dado que contiene múltiples orificios y las hebras extrudidas se enfriaron en una cinta transportadora. Luego las hebras se granularon utilizando una picadora a escala de laboratorio.

5 Preparación de pellas del lote C - Se usó el mismo procedimiento que en la preparación de las pellas del lote B excepto porque las pellas del lote C se produjeron a partir de 96,9 partes de polvo de BAPC, 3,0 partes en peso de poliestireno cristalino de uso general (Americas Styrenics XU, recibido en forma de pellas) y 0,1 partes en peso de mezcla 50:50 (p:p) de pentaeritritol tetrakis (3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propionato) (antioxidante ETHANOX® 310; Albemarle Corporation y antioxidante ETHAPHOS® 368; Albemarle Corporation). La velocidad de alimentación fue de 6 Kg / h y el perfil de temperatura de la extrusora fue 110 - 150 - 160 - 160 - 190°C. La torsión de la extrusora fue de 42% y la potencia estaba en 0,2 kW. El material emergió a través de la extrusora a través de un dado que contiene múltiples orificios y las hebras extrudidas se enfriaron en una cinta transportadora. Luego las hebras se granularon utilizando una picadora a escala de laboratorio.

15 Ejemplo 19

Preparación y propiedades de las pellas de esta invención cuando se mezclan con poliestireno de alto impacto como polímero del sustrato

20 Se preparó un grupo de mezclas retardantes de llama poliméricas en las cuales se mezclaron cantidades de retardantes de llama de pellas de esta invención formadas en el Ejemplo 18 anterior donde se mezclaron por fusión con poliestireno de alto impacto (poliestireno de alto impacto Dow 801) y trióxido de antimonio BightSun® HB para formar las piezas de prueba. Luego, estas piezas de prueba se sometieron a varios procedimientos de prueba estándar incluyendo procedimientos ASTM. Un listado de estos métodos y de los resultados de las pruebas, así como la elaboración de las composiciones de prueba utilizadas en estas pruebas, se presentan en la Tabla 8 a continuación.

Tabla 8

Composición de las formulaciones probadas, % en peso			
Dow 801 HIPS	80,6	81,4	81,9
Pellas del Ejemplo 19 - Lote A	15,4		
Pellas del Ejemplo 19 - Lote B		14,6	
Pellas del Ejemplo 19 - Lote C			14,1
Sb ₂ O ₃ (BrightSun ATO)	4,0	4,0	4,0
Propiedades, Unidades			
Resistencia a la tracción, Pa (psi)	233,39 x 10 ⁵ (3385)	234,49 x 10 ⁵ (3401)	231,53 x 10 ⁵ (3358)
Módulo de tracción, Pa (psi)	22497,88 x 10 ⁵ (326304)	21770,47 x 10 ⁵ (315754)	21030,73 x 10 ⁵ (305025)
HDT @ 1820,22 Pa (264 psi), °C	73,4	73,1	73,4
Vicat, °C	100,6	100,4	100,3
Impacto Izod con muesca, J/cm ² (pie - libra/pulgada)	0,318 (1,51)	0,319 (1,52)	0,308 (1,47)
UL-94, 032 cm (1/8")	V-0	V-0	V-0
T ₁ +t ₂ , segundos	10	8	8
MFR, 200°C / 5 kg, g / 10 min	12,1	11,9	12,0
Estabilidad del fundido @ 250°C			
Viscosidad del fundido @ -6,5 min, Pa-s	117	116	117
Viscosidad del fundido @ -13 min, Pa-s	119	122	120
Viscosidad del fundido @ -19,5 min, Pa-s	122	123	123
Viscosidad del fundido @ -29,9 min, Pa-s	120	124	123
Viscosidad del fundido @ -32,4 min, Pa-s	118	121	121

30 Métodos Analíticos

35 Excepto por el análisis de térmico color, los métodos analíticos aplicables para analizar las propiedades de las APC y BAPC se exponen en la publicación internacional número WO 2008/154453 A1 con fecha de publicación internacional del 18 de diciembre de 2008. El procedimiento para análisis térmico de color es el siguiente: Se utiliza un bloque de calentamiento de metal hecho a medida por J-Kem Scientific (St. Louis, MO) con 12 puertos de calentamiento con diámetros para que ajusten bien viales de centelleo de fondo plano de 20 ml. El bloque de calentamiento se ubica en una caja de guantes purgada con nitrógeno a la temperatura de prueba (ya sea 250 o 300 °C). Se colocan muestras por duplicado de 5 gramos de polvo de BAPC en viales de centelleo de 20 ml para ser tratadas por calentamiento en el bloque de calentamiento. El material que se encuentra en los viales se calienta

durante el tiempo especificado (15 minutos a 250 °C o 20 minutos a 300°C). Después de completar el tratamiento de calor o el período de envejecimiento térmico, se remueven inmediatamente las muestras del bloque y se enfrían bajo atmósfera de nitrógeno. Las muestras se disuelven para elaborar una solución al 10% en peso en clorobenceno. La solución de color es de la mezcla disuelta en términos de L, a, b y Delta E se mide y se compara con un estándar de un blanco de clorobenceno (L = 100, a = 0, b = 0), utilizando un colorímetro Hunter Lab ColorQuest XE (Reston, VA).

5 La invención puede comprender, consistir o consistir esencialmente de los materiales y/o procedimientos descritos en la presente invención.

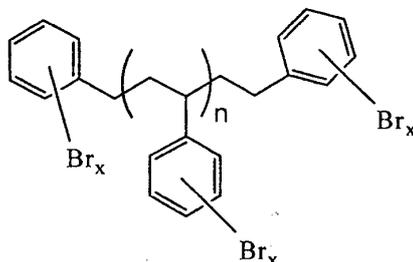
10 Excepto cuando se indique expresamente lo contrario, el artículo "un" o "una, uno" tal y como se usa en la presente invención no pretende limitar y no debe interpretarse como limitante, de una reivindicación a un único elemento al cual el artículo hace referencia. En cambio, el artículo "un" o "una, uno" tal como se usa en la presente invención, pretende cubrir uno o más de tales elementos, a menos que el texto expresamente indique lo contrario.

15 Todas y cada una de las patentes o publicaciones a las cuales se hace referencia en cualquier parte de esta memoria descriptiva se incorporan totalmente a la presente memoria descriptiva por referencia, como si se expusiera totalmente en la presente invención.

20 Esta invención es susceptible de una considerable variación en la práctica. Por lo tanto la descripción anterior no pretende limitar, y no debe interpretarse como limitante de la invención a los ejemplos particulares presentados aquí anteriormente.

REIVINDICACIONES

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



5

en la que n es un número promedio en el rango de 2,9 a 3,9, en donde cada x es el mismo o diferente y es un número entero en el intervalo de 3 a 5, estando el número promedio de todas las x en la composición en el intervalo de 3,50 a 3,80 y el porcentaje en peso de bromo como de acuerdo a lo determinado por medio de espectroscopía de fluorescencia de rayos X en el polímero en el intervalo de 73,4 a 74,5, cuyo proceso comprende la formación de una mezcla fundida fluida a partir de componentes compuestos de

10

(A) una composición polimérica aromática bromada de la fórmula anterior y

(B) al menos un polímero termoplástico de al menos un monómero monoolefínico

15

que tiene en el intervalo de 2 a 12 átomos de carbono por molécula en proporciones en las que la relación en peso del Componente (A):Componente (B) está en el intervalo de 80:20 a 99,5:0,5; y

convertir dicha mezcla fundida fluida en pellas solidificadas,

donde durante el proceso de granulación de la mezcla de dichos componentes compuestos de (A) y (B), la formación de partículas en el rango de tamaño de polvo de 20 y 840 μm no es mayor al 5% en peso.

20

2. Un proceso como en la reivindicación 1, en donde la conversión de los componentes (A) y (B) en una mezcla fundida fluida se realiza a una temperatura elevada en una extrusora de doble husillo que opera y donde el extrudido de la extrusora se granula antes o después de que el extrudido se solidifique.

25

3. Un proceso como en la reivindicación 1, en donde la conversión de los componentes (A) y (B) en una mezcla fundida fluida se realiza a una temperatura elevada en una extrusora que opera por desgasificación en funcionamiento y donde el extrudido de la extrusora de desgasificación se granula antes o después de que el extrudido se solidifique.

30

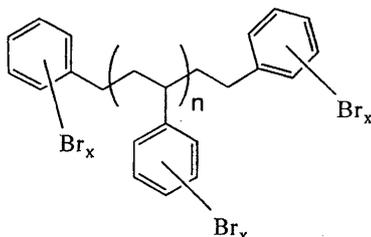
4. Un proceso como en la reivindicación 3, en donde la conversión de los componentes (A) y (B) en una mezcla fundida fluida comprende convertir en dicha extrusora de desgasificación una solución de los componentes (A) y (B) en dicha mezcla fundida fluida, estando la proporción en peso de (A):(B) en dicha solución y en dicha mezcla fundida fluida dentro de dicho intervalo de 88:12 a 98:2 y donde el extrudido de la extrusora de desgasificación se granula antes o después de que el extrudido se solidifique.

35

5. Una composición retardante de llama granulada formada como en la reivindicación 1, en donde las pellas comprenden una mezcla de:

40

(A) una composición polimérica aromática bromada de la fórmula:



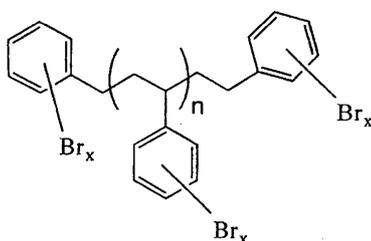
45

donde n es un número promedio en el intervalo de 2,9 a 3,9, donde cada x es el mismo o diferente y es un número entero en el intervalo de 3 a 5, estando el número promedio de todas las x en la composición en el intervalo de 3,50 a 3,80 y el porcentaje en peso de bromo de acuerdo a lo determinado mediante espectroscopía de fluorescencia de rayos X en el polímero se encuentra en el intervalo 73,4 a 74,5; y

(B) al menos un polímero termoplástico de al menos un monómero monoolefínico que tiene en el intervalo de 2 a 12 átomos de carbono por molécula,

estando las proporciones de (A) y (B) utilizadas en la mezcla en una proporción en peso de (A):(B) en el intervalo de 80:20 a 99,5:0,5, estando las pellas caracterizadas porque, si se presenta un rompimiento durante la manipulación o el uso, se forman pellas más pequeñas y la formación de partículas del tamaño de polvo que están en el intervalo de 20 a 840 μm no es mayor al 5% en peso.

- 5 6. Una composición como en la reivindicación 5, en la cual las pellas comprenden además al menos un antioxidante.
- 10 7. Una composición como en la reivindicación 6, en donde el antioxidante es una combinación de pentaeritritol tetrakis [3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propionato] y tris-(2,4-di-tert-butilfenil)-fosfito.
- 15 8. El objetivo como en cualquiera de las reivindicaciones 1 - 7, en donde dicho (B) del mismo se selecciona de (i) al menos un polímero estirénico cristalino, (ii) al menos un polímero estirénico modificado por impacto, o (iii) ambos de (i) y (ii).
- 20 9. El objetivo como en la reivindicación 8, en donde dicho (B) del mismo es al menos un poliestireno de alto impacto.
- 25 10. El objetivo como en la reivindicación 8, en donde dicho (B) del mismo es al menos un poliestireno cristalino.
- 30 11. El objetivo como en cualquiera de las reivindicaciones 1 - 7, en donde dicho (B) del mismo se selecciona de (iv) al menos un homopolímero o copolímero de un hidrocarburo α -olefínico alifático, (v) al menos un copolímero de un hidrocarburo α -olefínico y un monómero α -olefínico que contiene un grupo funcional, o (vi) ambos de (iv) y (v).
- 35 12. El objetivo como en la reivindicación 11, en donde dicho (B) del mismo es un copolímero de etileno y un hidrocarburo α -olefínico alifático que tiene de 3 a 10 átomos de carbono por molécula.
- 40 13. El objetivo como en la reivindicación 11, en donde dicho (B) del mismo es un copolímero de etileno - octano.
- 45 14. El objetivo como en la reivindicación 11, en donde dicho (B) del mismo es un copolímero de etileno - acetato de vinilo.
- 50 15. Las pellas formadas como en la reivindicación 1, compuestos de los componentes fundidos - mezclados que comprenden:



- 35 donde n es un número promedio en el intervalo de 2,9 a 3,9, donde cada x es el mismo o diferente y es un número entero en el intervalo de 3 a 5, estando el número promedio de todas las x en la composición en el intervalo de 3,50 a 3,80 y el porcentaje en peso de bromo de acuerdo a lo determinado mediante espectroscopía de fluorescencia de rayos X en el polímero se encuentra en el intervalo 73,4 a 74,5; y
- 40 (B) al menos un polímero termoplástico de al menos un monómero monoolefínico que tiene en el intervalo de 2 a 12 átomos de carbono por molécula,
- 45 donde dichos componentes (A) y (B) están en proporciones tales que la proporción en peso del Componente (A):Componente (B) está en el intervalo de 80:20 a 99,5:0,5; estando dichas pellas caracterizadas además porque, cuando se someten a la prueba de desgaste en un tambor giratorio, la cantidad de partículas capaces de pasar a través de una malla de tamiz de 841 μm (malla 20 estadounidense estándar) es del 2% en peso o menos.
- 50 16. Las pellas como en la reivindicación 15, en donde dicha cantidad de partículas capaces de pasar a través de una malla de tamiz de 841 μm (malla 20 estadounidense estándar) es del 1% en peso o menos.

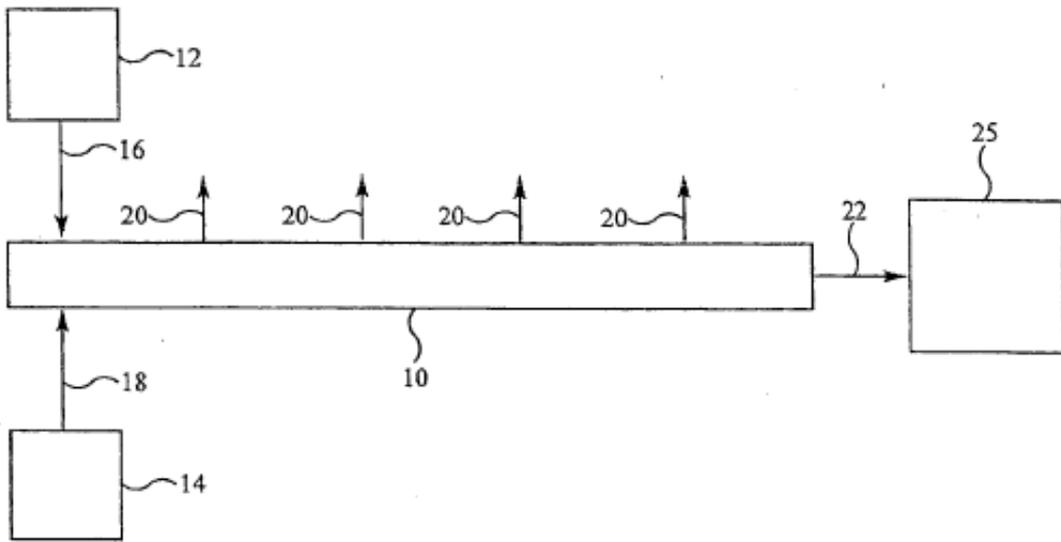


Fig. 1

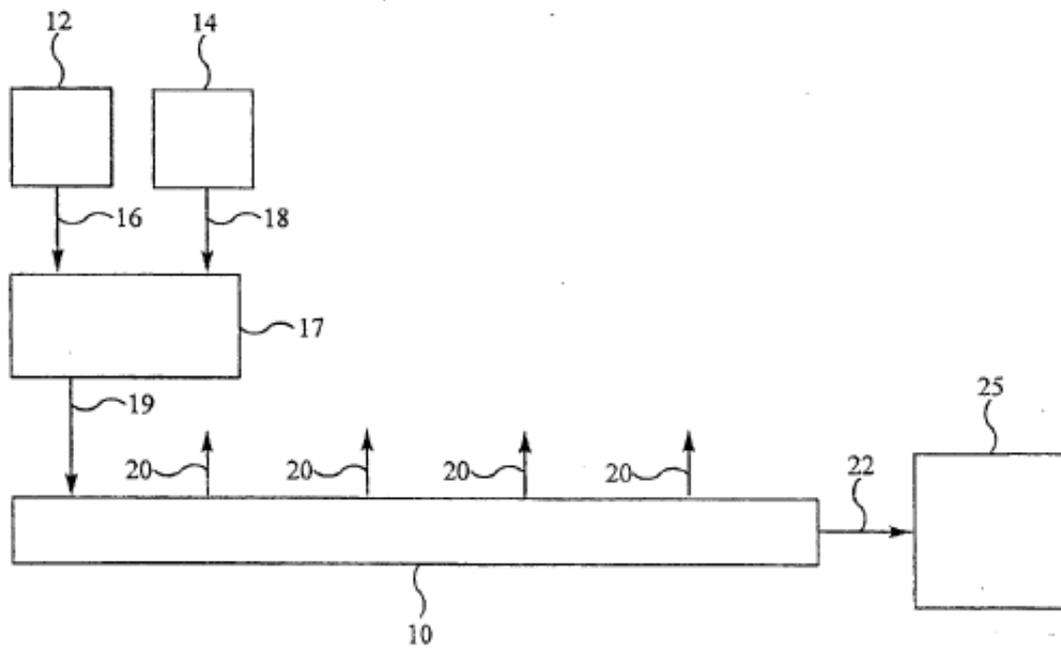


Fig. 2

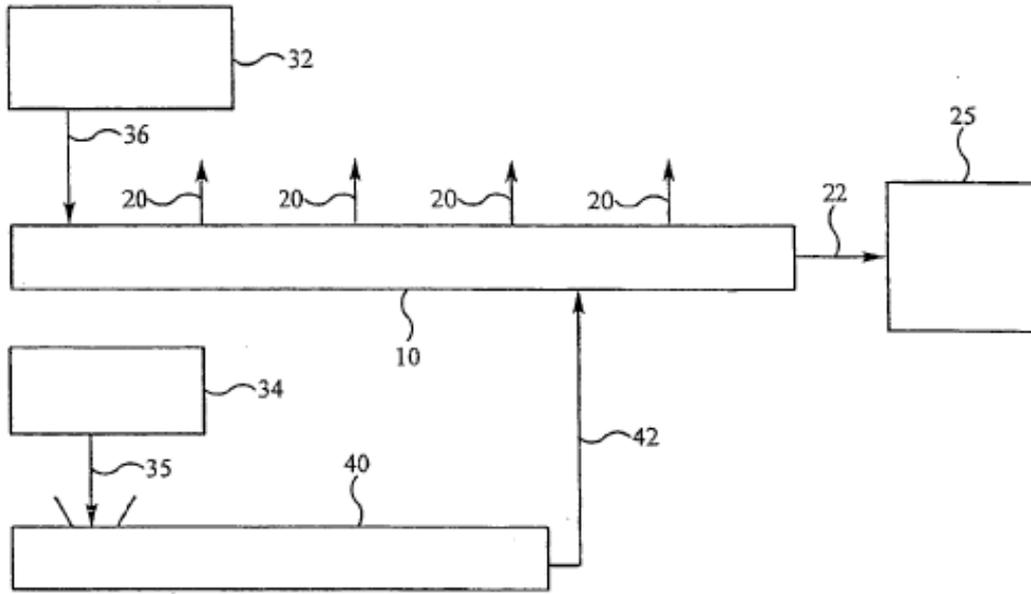


Fig. 3

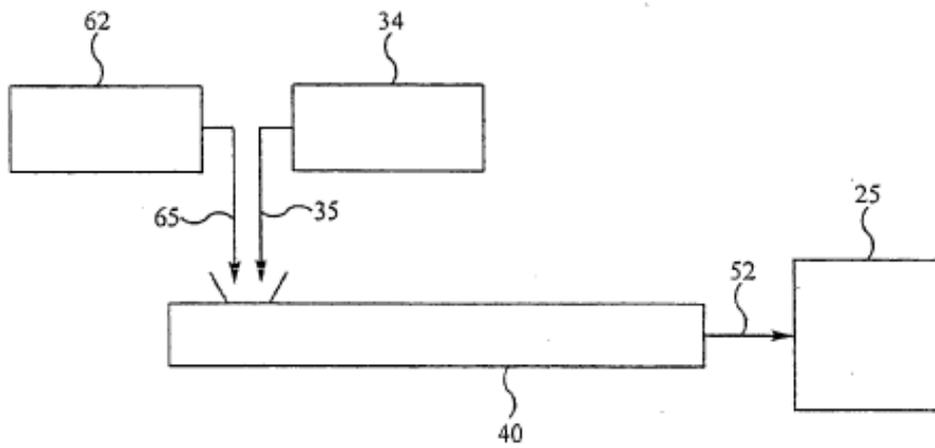


Fig. 4

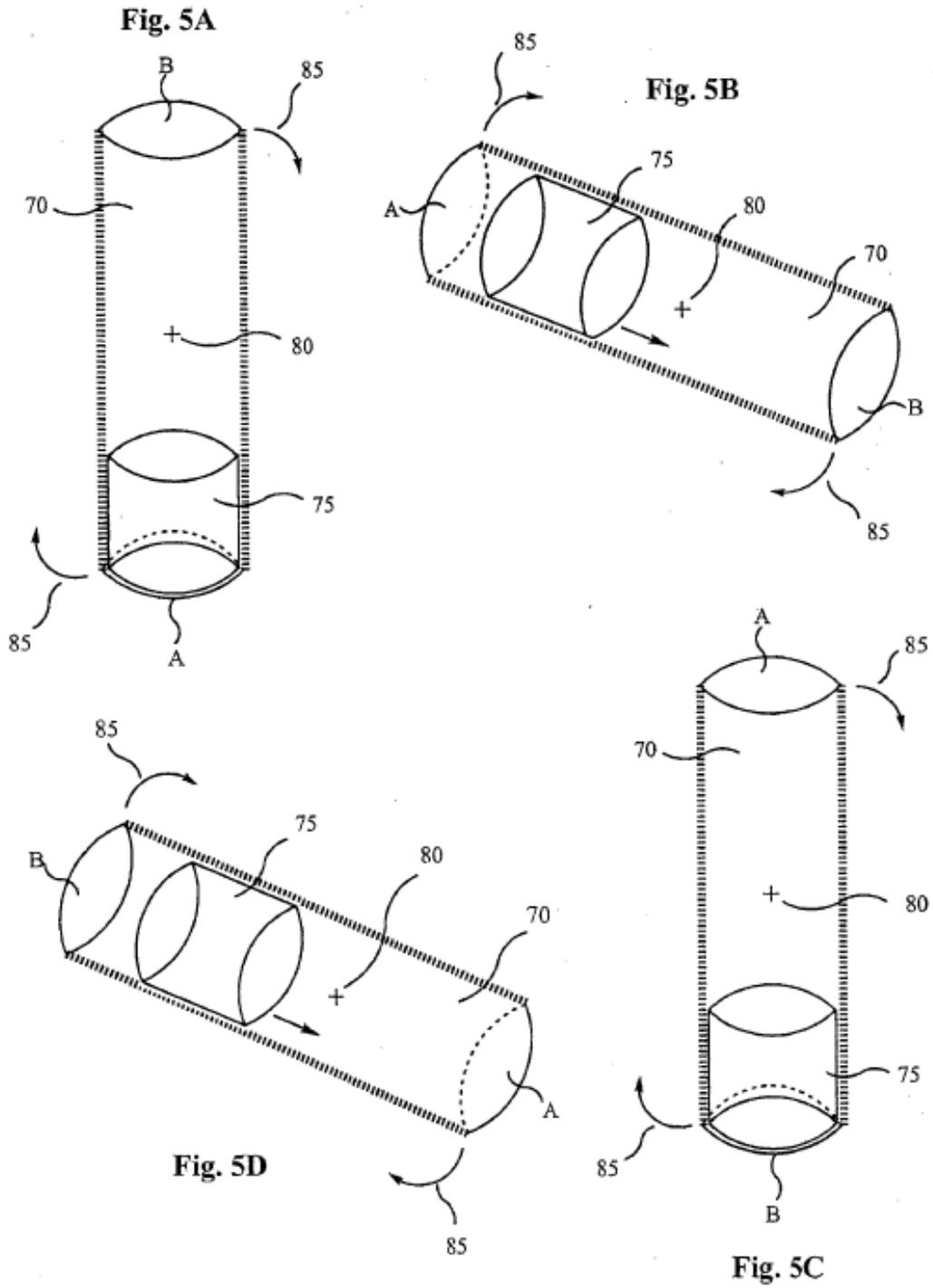


Fig. 5