

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 534 112**

51 Int. Cl.:

C08F 8/22 (2006.01)

C07C 17/12 (2006.01)

C08F 112/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.04.2010** **E 10718369 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.01.2015** **EP 2424904**

54 Título: **Bromación de composiciones de polímero aromático de bajo peso molecular**

30 Prioridad:

01.05.2009 US 174902 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.04.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

LAYMAN, WILLIAM, J. JR.;
GE, ZHONGXIN;
MACK, ARTHUR, G.;
CHENG, CHI, HUNG;
COLONIUS, NEAL, J.;
JONES, SARAH, C. y
ANDERSON, STEVEN, A.

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 534 112 T3

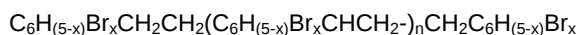
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar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

Bromación de composiciones de polímero aromático de bajo peso molecular

ANTECEDENTES

Recientemente, se ha descubierto en los laboratorios de los presentes inventores una nueva clase muy eficaz de composiciones de polímero aromático de bajo peso molecular. Estas composiciones tienen la fórmula:



en la que n es un número medio en el intervalo de 2,9 a 3,9, en la que cada x es igual o diferente y es un número entero en el intervalo de 3 a 5, estando el número medio de todas las x en la composición en el intervalo de 3,50 a 3,80 y estando el porcentaje en peso de bromo según se determina mediante espectroscopía de fluorescencia de rayos X (XRF, por sus siglas en inglés) en el polímero en el intervalo de 73,4 a 74,5. Una descripción detallada de estas nuevas composiciones de polímero aromático bromado y su preparación y usos se presenta en la Solicitud de Patente de EE. UU. Provisional de propietario común n° 61/119.289, presentada el 2 de diciembre de 2008.

WO 2007/005233 A1 divulga un procedimiento para preparar un polímero estirénico bromado, procedimiento que comprende mantener una mezcla de reacción formada por (i) un agente de bromación, (ii) una solución de polímero estirénico en un disolvente y (iii) un catalizador de haluro de aluminio en el que los átomos de halógeno son bromo o cloro, siendo al menos uno de tales átomos de halógeno un átomo de bromo, a una o más temperaturas en el intervalo de -20 a +20°C de modo que se produzca bromación, y terminar la bromación del polímero en tal mezcla de reacción en un tiempo de bromación de 20 minutos o menos.

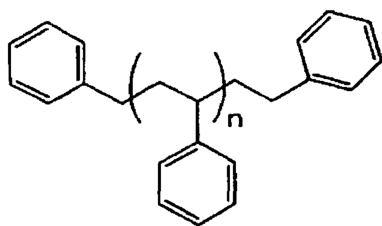
US 2007/142566 divulga un procedimiento para preparar un polímero estirénico aniónico bromado que tiene un contenido de bromobenceno volátil reducido, procedimiento que comprende: A) alimentar simultáneamente a una zona de reacción componentes comprendidos por (i) un agente de bromación, (ii) un catalizador de haluro de aluminio en el que los átomos de haluro son bromo o cloro o ambos, y (iii) un polímero estirénico aniónico que tiene un peso molecular medio en número por GPC en el intervalo de 2.000 a 30.000 en la forma de una solución o suspensión en un disolvente para formar una mezcla de reacción, en donde dichos componentes se alimentan (1) individualmente como al menos tres alimentaciones separadas o (2) como al menos dos alimentaciones separadas, una alimentación de las cuales no contiene más de dos de (i), (ii) y (iii), y otra alimentación de las cuales contiene el tercero de (i), (ii), (iii) bien individualmente o bien en combinación con no más de otro de (i), (ii) y (iii), para formar de ese modo una mezcla de reacción que contiene una fase líquida, y mantener dicha mezcla de reacción a 10°C o menos con lo que se produce la bromación del polímero estirénico aniónico, proporcionándose los componentes de modo que la cantidad de haluro de aluminio que se alimente sea 0,8 por ciento en moles o menos en relación con la cantidad molar de unidades de monómero aromático en el polímero estirénico aniónico que se alimenta, y de modo que el polímero estirénico aniónico bromado secado mencionado en C) posteriormente tenga un contenido de bromo en el intervalo de 60 a 71% en peso; B) desactivar el catalizador y eliminar por lavado iones bromuro y residuos de catalizador de 1) sustancialmente toda la mezcla de reacción o 2) porciones de la mezcla de reacción que han salido de la zona de reacción; y C) recuperar producto de polímero estirénico aniónico bromado de la mezcla de reacción y secar tal producto, con lo que el polímero estirénico aniónico bromado secado tiene un contenido de bromo en el intervalo de 60 a 71% en peso y un contenido de bromobenceno volátil que no es mayor de 600 ppm (p/p).

La tecnología de procedimiento descrita en la Solicitud de Patente Provisional anterior da productos que tienen una combinación de propiedades deseables. No obstante, sería ventajoso que se pudieran encontrar mejoras adicionales en la tecnología de procedimiento por las que el procedimiento fuera aún más eficaz en lo relativo a la utilización de artículos comerciales y una sensibilidad reducida de la calidad de los productos a las corrientes de reciclado, en particular disolventes de bromación reciclados. Adicionalmente, sería ventajoso que estas mejoras del procedimiento se pudieran conseguir sin sacrificar características ignífugas clave tales como el color inicial de la solución, el índice de amarillez color de Hunter, la estabilidad del color térmico y el contenido mínimo de HBr térmico. En efecto, sería considerablemente ventajoso que una o más de estas propiedades se pudieran mejorar a la vez que se alcanzaran las mejoras adicionales precedentes en la tecnología de procedimiento.

Se considera que esta invención ha alcanzado la mayoría de, sino todos, estos objetivos de un modo muy eficiente y eficaz.

BREVE COMPENDIO NO LIMITATIVO DE LA INVENCION

Esta invención proporciona, entre otras cosas, un procedimiento que comprende bromar una composición de polímero aromático de la fórmula:



(I)

en la que n es un número medio en el intervalo de 2,5 a 8, con la condición de que el 1,3-difenilpropano, un compuesto de fórmula (I) en la que n es 0, esté presente opcionalmente en esta composición de polímero aromático en una cantidad de no más de 1% de área de GPC y con la condición adicional de que esta composición de polímero aromático opcionalmente contenga además tolueno en una cantidad de no más de 0,1% de área de GPC, para formar una composición de polímero aromático bromado que tiene un contenido de bromo según se determina mediante XRF en el intervalo de 70 a 76 por ciento en peso, procedimiento que comprende bromar dicha composición de polímero aromático con bromo líquido en presencia de un catalizador de bromación de haluro de aluminio y en ausencia de luz, a una temperatura de bromación en el intervalo de -10°C a $+5^{\circ}\text{C}$, y en el que la relación molar de la cantidad total de bromo alimentada: cantidad total de catalizador alimentada está en el intervalo de 200:1 a 500:1, procedimiento que se caracteriza además por que:

a) la cantidad total de dicho catalizador se carga a un reactor que está a una temperatura en el intervalo de -25°C a 0°C , conteniendo dicho reactor una atmósfera inerte y una porción de disolvente de bromación tal que el porcentaje en peso inicial de dicho catalizador expresado como aluminio esté en el intervalo de 0,02% en peso a 0,04% en peso;

b) menos de 2 horas después de completar la carga del catalizador, se inician alimentaciones simultáneas separadas de (i) bromo y (ii) una solución de dicha composición de polímero aromático en el disolvente de bromación, efectuándose dichas alimentaciones de modo que dicha solución y el bromo líquido se alimenten para mantener una relación molar sustancialmente constante de composición de polímero aromático a bromo que entran en el reactor; y

c) en donde al terminar las alimentaciones y un tiempo de marcha opcional de no más de 60 minutos, el porcentaje en peso de aluminio relativo al total de la masa del disolvente de bromación y la composición de polímero aromático bromado en el reactor es mayor de 0,015% en peso.

Deseablemente, está presente 1,3-difenilpropano en la composición de polímero aromático anterior en una cantidad en el intervalo de no más de 1% del área de GPC, o está presente tolueno en la composición de polímero aromático anterior en una cantidad de no más de 0,1% del área de GPC, o están presentes tanto 1,3-difenilpropano como tolueno en la composición de polímero aromático anterior en las cantidades especificadas.

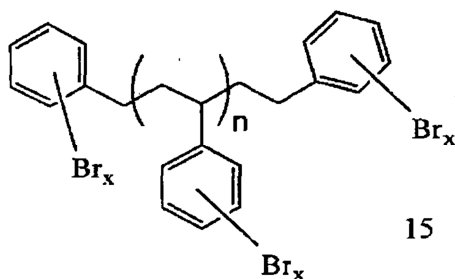
Otras particularidades y ventajas importantes de esta invención serán todavía más evidentes a partir de la descripción, el dibujo adjunto y las reivindicaciones anexas subsiguientes.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS DEL DIBUJO

La FIG. 1 es una gráfica de dos grupos de medidas de color térmico de composiciones de polímero aromático bromado elaboradas usando diferentes concentraciones del catalizador de aluminio, en donde estos grupos de datos respectivos se obtuvieron a dos temperaturas diferentes.

DESCRIPCIÓN DETALLADA ADICIONAL DE LA INVENCION

Las composiciones de polímero aromático bromado formadas mediante los procedimientos de esta invención se pueden representar mediante la siguiente fórmula:



(II)

15

en la que n es un número medio en el intervalo de 2,5 a 8 (deseablemente en el intervalo de 2,9 a 3,9, y que cuando se redondea hasta número enteros, se convierte en un número medio en el intervalo de 3 a 4), en la que cada x es igual o diferente y es un número entero en el intervalo de 3 a 5, estando el número medio de todas las x en la composición en el intervalo de 3,0 a 3,8 (deseablemente en el intervalo de 3,5 a 3,8) y estando el porcentaje en peso de bromo según se determina mediante espectroscopía de fluorescencia de rayos X (XRF) en el intervalo de 70 a 76 (deseablemente en el intervalo de 73,4 a 74,5).

Los resultados experimentales disponibles indican que estas composiciones de polímero aromático bromado proporcionan resultados especialmente deseables cuando se producen mediante bromación, de acuerdo con esta invención, de composiciones de polímero aromático de fórmula (I) como las descritas anteriormente, en donde n es un número medio en el intervalo de 2,9 a 3,9, y que cuando se redondea hasta números enteros, se convierte en un número medio en el intervalo de 3 a 4, y en donde, adicionalmente, la composición de polímero aromático se caracteriza adicionalmente 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 1.120, y una polidispersidad en el intervalo de 1,2 a 1,35, particularmente cuando en el procedimiento de bromación de esta invención, la solución de la composición de polímero aromático en el disolvente de bromación se hace pasar a través de un absorbente sólido para retirar impurezas de amina polar antes de ser alimentada a la masa de reacción de un modo descrito en la presente.

Por comodidad, los sustratos usados en los procedimientos de bromación de esta invención, a saber, las composiciones de polímero aromático, a menudo se denominan en singular "APC" y en plural "APCs". De forma similar, las composiciones de polímero aromático bromado formadas en los procedimientos de esta invención se denominan a menudo en singular "BAPC" y en plural "BAPCs".

En cuanto a la bromación de compuestos aromáticos poliméricos derivados de estireno, se entiende generalmente que un parámetro de procedimiento clave es la relación molar de catalizador de haluro de aluminio a la cantidad total de bromo cargada durante el procedimiento de bromación. Se ha encontrado ahora, bastante inesperadamente, que hay otros parámetros de procedimiento clave que pueden ejercer una profunda influencia en la calidad de las BAPCs formadas en la práctica de esta invención. A diferencia de los polímeros derivados de estireno de peso molecular superior, que tienen altas viscosidades que limitan las concentraciones a las que se pueden alimentar a una masa de reacción, las APCs usadas como sustratos en los procedimientos de bromación de esta invención no sufren estas limitaciones de viscosidad. Por consiguiente, en el desarrollo de esta invención, se encontró sorprendentemente que existen modos adicionales de operaciones que proporcionan BAPCs de propiedades superiores.

Más particularmente, se ha encontrado que el color inicial de la BAPC así como su comportamiento de color térmico y otras propiedades térmicas, incluyendo el desprendimiento de HBr térmico, están muy influidos por la concentración de catalizador en la masa de reacción en el transcurso de la reacción de bromación. Una tendencia importante que se descubrió inesperadamente era que a concentraciones de catalizador superiores se obtenían mejoras significativas en estas propiedades cromáticas.

Así, una particularidad clave de los procedimientos de bromación de esta invención es el modo en el que los tres reactivos implicados en la reacción de bromación (la APC, el bromo y el catalizador de bromación) se ponen en contacto y se mantienen en el transcurso de la reacción. Poniendo esos reactivos en contacto en proporciones equilibradas descubiertas en el desarrollo de esta invención, se proporciona un régimen cinético que proporciona un producto de BAPC superior.

Mediante una selección acertada previamente desconocida de la concentración de la APC en el disolvente de bromación y la concentración inicial del catalizador de bromación en el disolvente de bromación cargado al reactor, se encontró que se podía poner en práctica el procedimiento de bromación de modo que la concentración de catalizador variara poco durante el transcurso de la bromación, a pesar del hecho de que la masa de reacción se incrementa constantemente como resultado de las sustancias que se introducen en el reactor. Éste ha resultado ser un modo de trabajo superior para el uso en la práctica de esta invención.

De ahí que, a menos que se utilice una relación adecuada entre las concentraciones de la APC y el catalizador en el disolvente de bromación durante el procedimiento, se puede alcanzar una condición del procedimiento en la que la concentración de catalizador varíe significativamente en el transcurso de la bromación. Tales variaciones en las concentraciones de catalizador conducen a productos secundarios no deseados cuando las concentraciones de catalizador son altas y pueden conducir a propiedades térmicas y cromáticas no deseadas cuando las concentraciones de catalizador son bajas. Si se experimentan ambas condiciones durante la bromación, es decir una variación durante la bromación de concentraciones de catalizador altas a bajas, se experimenta un impacto particularmente perjudicial sobre la pureza, la calidad y el comportamiento del producto. Un ejemplo de esto sería una alimentación de APC muy diluida con una concentración de catalizador inicial muy alta consiguiente – una condición utilizada comúnmente en reacciones de bromación que implican sustratos de alto peso molecular – con lo que durante el transcurso de la bromación, la concentración de catalizador se disminuye significativamente.

Adicionalmente, si las concentraciones de la APC y la concentración inicial del catalizador de bromación en el

disolvente de bromación son ambas demasiado altas de modo que exista una concentración de catalizador alta relativamente constante en el transcurso de la mayoría de, si no toda, la bromación, entonces el resultado es la disociación no deseada de la APC que conduce a un contenido de impurezas no deseable. A la inversa, si las concentraciones de la APC y la concentración inicial del catalizador de bromación en el disolvente de bromación son ambas demasiado bajas de modo que exista una concentración de catalizador baja relativamente constante en el transcurso de la mayoría de, si no toda, la bromación, entonces el resultado es la formación de una BAPC que tiene color inicial, color térmico y propiedades térmicas no deseados.

Según se apunta anteriormente, una característica importante de esta invención era el descubrimiento inesperado de una tendencia de que a concentraciones de catalizador superiores, se obtenían mejoras significativas en un número de propiedades cromáticas y de estabilidad. Esta tendencia se representa en la FIG. 1. Los puntos de datos mostrados en la FIG. 1 se desarrollaron en dos grupos de tratamientos térmicos de muestras de BAPC producidas usando muestras de materiales de BAPC producidas individualmente en 14 pruebas experimentales en planta piloto. Estas pruebas en planta piloto se efectuaron bajo condiciones de reacción generalmente similares con variaciones menores que son la consecuencia de los diferentes tamaños del volumen de la alimentación de APC con relación al volumen de la carga inicial al reactor de catalizador y disolvente de bromación. Según se muestra, estos puntos de datos muestran la relación entre (i) el color de la solución de cada una de las BAPCs tratadas térmicamente y (ii) la concentración media de catalizador de aluminio utilizada en cada una de las 14 pruebas correspondientes. La línea de tendencia superior se refiere a los datos obtenidos con un tratamiento térmico de 300°C de las muestras de BAPC. La línea de tendencia inferior se refiere a los datos obtenidos con un tratamiento térmico a 250°C de las muestras de BAPC. Los detalles de estos tratamientos térmicos se indican posteriormente en relación con los métodos analíticos usados. En ambos grupos de detalles los resultados experimentales demuestran que hay una dependencia funcional del incremento en la estabilidad de color térmico con el incremento de la concentración de catalizador usada en la preparación de la BAPC. A partir de los datos presentados en la FIG. 1, se puede observar que para alcanzar un color superior y propiedades de estabilidad térmica superiores, es mejor poner en práctica el procedimiento de bromación de modo que de media el porcentaje en peso de catalizador se mantenga por encima de un nivel umbral. Como apreciará un experto en la técnica, no se debe trabajar con un porcentaje en peso de catalizador que sea suficiente para provocar una degradación no deseable de la APC usada y/o la BAPC formada. Tales degradaciones se han experimentado con niveles de catalizador de haluro de aluminio en pruebas en las que la carga de catalizador inicial es tan baja como 0,2% en peso de cloruro de aluminio en bromoclorometano (BCM) que corresponde a una carga inicial de 0,04% en peso de catalizador de haluro de aluminio, expresado como aluminio. Por lo tanto, de acuerdo con esta invención, el porcentaje en peso inicial del catalizador de haluro de aluminio expresado como aluminio está en el intervalo de 0,02% en peso a 0,04% en peso, y al completar las alimentaciones y un tiempo de marcha opcional de no más de 60 minutos, el porcentaje en peso de aluminio con relación al total de la masa del disolvente de bromación y la composición de polímero aromático bromado en el reactor es mayor de 0,015% en peso.

Al efectuar los procedimientos de bromación de esta invención, las alimentaciones simultáneas separadas de bromo y una solución de APC se inician en menos de 2 horas después de terminar la carga del catalizador. Típicamente, este período de tiempo puede ser una hora o menos. A escala de laboratorio, este período de tiempo puede ser tan corto como 30 minutos o menos. Es importante que la suspensión de catalizador en disolvente de bromación se haya enfriado hasta la temperatura de la reacción de bromación inicial deseada antes de iniciar las alimentaciones. Períodos prolongados de contacto del catalizador en la reacción de bromación, es decir, mayores de 2 horas antes del inicio de la bromación, han dado como resultado productos de BAPC que tienen propiedades inferiores.

Los catalizadores usados en los procedimientos de esta invención son típicamente catalizadores de haluro de aluminio. De estos, el cloruro de aluminio es el más deseable para el uso en los presentes procedimientos debido a su bajo coste y fácil disponibilidad. Un experto en la técnica entenderá que al introducir la masa de reacción, el cloruro de aluminio sufrirá una reacción de intercambio de halógeno que conduce a mezclas complejas de haluros de aluminio que contienen átomos de bromo con y/o sin átomos de cloro. Se considera que el uso de tribromuro de aluminio es adecuado para el procedimiento de esta invención. Sin embargo, como no es un artículo comercial, es un catalizador menos deseable.

Está disponible una variedad de disolventes de bromación para el uso en los procedimientos de esta invención. Ejemplos no limitativos de tales disolventes incluyen bromuro de metileno, dibromuro de etileno, cloruro de metileno, dicloruro de etileno, bromuro de propilo y halohidrocarburos similares. El bromoclorometano es un disolvente particularmente deseable para el uso en los procedimientos de esta invención. Típicamente, la bromación se puede efectuar con concentraciones de APC tan bajas como 10% en peso y tan altas como 50% en peso, pero es deseable utilizar concentraciones en el intervalo de 20% en peso a 40% en peso.

Una particularidad de la invención es limitar el contacto entre el producto de BAPC y el catalizador de haluro de aluminio en ausencia de bromo. Así, típicamente, la reacción se efectúa y se desactiva tan pronto como sea práctico, de ahí que sean deseables tiempos de marcha de menos de 1 hora, preferiblemente menos de 10 minutos. Tiempos de marcha más prolongados proporcionan poco beneficio en cuanto a incrementar el contenido de bromo del producto de BAPC y son perjudiciales para las propiedades del producto de BAPC.

Al efectuar la bromación, es muy deseable asegurar que las alimentaciones de bromo y la solución de APC en disolvente de bromación se introduzcan en la mezcla de reacción que contiene catalizador en gran proximidad entre sí. Esto se hace para crear concentraciones localmente altas y equilibradas de APC, bromo y el catalizador de bromación. Tales alimentaciones pueden ser alimentaciones subsuperficiales incidentes o no incidentes. Alternativamente, tales alimentaciones pueden ser alimentaciones que se introducen por encima de la superficie de la mezcla de reacción, con la condición de que estas alimentaciones permanezcan separadas hasta que entren en contacto con la superficie de la masa de reacción. La trayectoria debe ser tal que los lugares de contacto con la superficie de la masa de reacción estén en gran proximidad entre sí sin contacto prematuro entre sí. Se entiende que en ciertas configuraciones del reactor la alimentación puede estar inicialmente por encima de la superficie, pero acabar por debajo de la superficie, basándose en las longitudes de los tubos de inmersión, los inyectores u otros medios de alimentación de líquidos.

La desactivación de la masa de reacción se efectúa típicamente usando agua. Sin embargo, el uso de soluciones acuosas de hidrato de hidracina es más deseable debido a que además de desactivar el catalizador de haluro de aluminio, el hidrato de hidracina reduce el bromo hasta HBr. Tal desactivación acorta el tiempo de contacto de la BAPC con bromo y de ese modo proporciona un producto con un color superior y un contenido de HBr térmico reducido. Típicamente, soluciones acuosas diluidas de hidrato de hidracina en el intervalo de 0,1 a 1% en peso son medios de desactivación eficaces. Si se desea, se pueden usar cantidades fuera de este intervalo. En cualquier caso dado, la cantidad usada debe ser suficiente para asegurar que todo el bromo elemental se consuma durante la operación de desactivación. En la medida que la mezcla de reacción de bromación típicamente está saturada con HBr que se recupera para el reciclado, es deseable formar una mezcla acuosa de desactivación que tenga una concentración de HBr entre 20 y 26% en peso. Por lo tanto, es deseable usar una carga de aproximadamente 0,4 partes en peso de solución de desactivación por cada parte en peso de BAPC contenida en la masa de reacción.

Al terminar la desactivación, y después de que se haya interrumpido la agitación de la masa de reacción, la masa de reacción desactivada se aísla de la mezcla acuosa por medio de una separación de fases. Métodos adecuados para efectuar esta separación de fases incluyen el uso de una simple división de fases, decantación, centrifugación líquido/líquido o similares. Después de la separación de fases, es deseable lavar la masa de reacción resultante una o más veces con agua dulce. Tales operaciones se pueden efectuar de un modo discontinuo o continuo.

Después de las etapas de desactivación y lavado consiguiente, es beneficioso agitar la masa de la reacción de bromación desactivada con una solución de borohidruro alcalino para descomponer impurezas derivadas de bromoaminas polares. Este tratamiento se efectúa típicamente a una temperatura en el intervalo de 25°C a 80°C y durante un período de tiempo suficiente para que la descomposición sea completa, según se evidencia por la decoloración de la masa de reacción y la ruptura de cualquier emulsión que pueda existir. Normalmente, este tratamiento con borohidruro alcalino se efectúa a una temperatura en el intervalo de 25°C a 64°C usando una solución al 0,3 a 1,0% en peso de NaBH_4 en solución acuosa de NaOH al 5%. Si se desea, se pueden emplear en esta operación otros borohidruros alcalinos. Sin embargo, el NaBH_4 es particularmente deseable debido a su fácil disponibilidad y eficacia probada, que da como resultado un coste de tratamiento bajo. Al terminar el tratamiento, la agitación se interrumpe y las fases se separan, teniendo cuidado de retirar cualquier restos de fango o emulsión que hayan migrado a la interfase acuosa-orgánica. No hacer esto ha dado como resultado la incorporación de impurezas en la BAPC que se ha observado que conducen a un pobre comportamiento del color térmico.

Los siguientes Ejemplos ilustran la preparación de la APC usada para efectuar un procedimiento de bromación según esta invención, en un caso (Ejemplo 1) usando tolueno y N,N,N,N'-tetrametiletilendiamina (TMEDA) recientes y en un segundo caso (Ejemplo 2) usando una mezcla de tolueno y TMEDA recientes junto con algo de tolueno reciclado que contiene TMEDA recuperada y reciclada. También se muestra (Ejemplo 3) una operación de combinación en la que se usa evaporación en láminas rotativas para retirar componentes volátiles (tolueno, TMEDA y 1,3-difenilpropano) de la APC. La bromación de la APC de acuerdo con la tecnología de procesamiento de esta invención se ilustra mediante el Ejemplo 4. Estos Ejemplos se presentan con propósitos ilustrativos y no se pretende que limiten, ni se deben interpretar como limitativos del, alcance de esta invención solo a los detalles específicos indicados en la presente.

EJEMPLO 1

Preparación de un Sustrato de APC para Bromación

En esta operación, se usaron tolueno reciente así como otros reaccionantes recientes. Un reactor con envuelta de 378,5 l (100 galones) revestido de vidrio equipado con un condensador superior, pozo térmico/termopar sumergidos y una válvula de drenaje inferior. La temperatura se mantuvo en un punto fijo controlando la temperatura del agua que fluye a través de la envuelta usando una válvula de control de vapor de agua. Se llevó a cabo agitación vigorosa por medio de un agitador de curvatura retrógrada de tres álabes con un motor de velocidad variable. El reactor está esencialmente libre de cualquier parte de PTFE humedecida u otros materiales o elastómeros fluorados poliméricos.

El reactor se mantuvo bajo una atmósfera de N_2 seco inerte durante todas las operaciones. El reactor se cargó con

el agente o los agentes de transferencia de cadena a través de un tubo de inmersión por medio de transferencia de presión desde un depósito portátil. Alquil-litio, disolventes adicionales y el promotor aminado (TMEDA) se alimentaron todos por debajo de la superficie al agente o los agentes de transferencia de cadena a través del mismo tubo de inmersión. Se transfirió a presión estireno desde un recipiente a presión portátil por medio de una válvula de dosificación a través de un columna cilíndrica de 60,96 cm (24 pulgadas) (7,62 cm (3 pulgadas) de diámetro $\approx$ 2,72 kg (6 libras)) de tamices moleculares de 0,3 nm (3 Å) (Zeochem) y se aportó como una corriente fina o aerosol por encima de la superficie de la mezcla de reacción a través de una tobera de alimentación con forma de ranura.

Se cargaron al reactor 63,5 kg (140 libras) (689 mol); el análisis de la humedad por el método de Karl Fischer indicaba 7 ppm de H₂O residual. Comenzó la agitación. El disolvente se calentó hasta 78°C aplicando agua templada a la envuelta del recipiente. Al alcanzar la temperatura fijada, se cargaron al reactor 2,09 kg (4,6 libras) de TMEDA (18,0 mol), en 4,54 kg (10 libras) de tolueno (49,24 mol) a través del tubo de inmersión por debajo de la superficie de la mezcla de reacción de tolueno agitada. El conducto de alimentación se barrió a continuación con 9,07 kg (20 libras) (98 mol) de tolueno anhidro. Posteriormente, se cargaron 2,0 kg (4,4 libras) de solución de n-BuLi (23,5% en peso en ciclohexano) (7,32 mol de n-BuLi) a través del conducto de alimentación subsuperficial formando el color rojo-naranja brillante característico del anión bencil-litio complejoado con TMEDA con la desgasificación concomitante de butano. El conducto de alimentación se barrió a continuación con 10,0 kg (22 libras) (108 mol) de tolueno anhidro. Se alimentaron durante 153 minutos 197,8 kg (436 libras) de estireno (más de 99%, 1.899 mol, American Styrenics). El estireno se añadió por medio de transferencia a presión desde un depósito de nitrógeno portátil regulado a través de una válvula de dosificación a una velocidad de alimentación constante de 1,29 kg (2,84 libras)/min. El reactor se dejó en marcha durante 5 minutos para asegurar que la reacción era completa.

La mezcla de reacción se desactivó a 70°C con 37,85 l (10 galones) de solución de cloruro amónico al 0,75% en peso que se había desoxigenado durante la noche rociando nitrógeno gaseoso. La mezcla de reacción se lavó dos veces más con 37,85 l (10 galones) de agua desoxigenada. Las divisiones de las fases eran rápidas y requerían poco tiempo de sedimentación. El agua y cualquier fango o emulsión se retiraron a través de la válvula de drenaje inferior. Una muestra de la mezcla de reacción bruta lavada se analizó mediante GPC (Mp: 312, M_n: 466, M_w: 673, M_z: 934, polidispersidad (PD): 1,44).

El reactor se calentó hasta el punto de ebullición atmosférico usando agua templada en la envuelta del recipiente. A continuación, se aplicó vapor de agua a la envuelta del reactor para incrementar la temperatura de la envuelta del reactor hasta 140°C. El ciclohexano, la humedad residual y el tolueno a ebullición se condensaron en el condensador superior y se drenaron hasta un tambor hasta que se observaba una temperatura del recipiente de 135°C. El reactor se enfrió hasta 50°C. Se aplicó vacío al recipiente y el reactor se calentó hasta el punto de ebullición. A continuación, se aplicó vapor de agua a la envuelta del reactor para incrementar la temperatura de la envuelta del reactor hasta 140°C. Se usó vacío para disminuir la presión del reactor hasta 4.666 Pa (35 mm de Hg). El ciclohexano, la humedad residual y el tolueno a ebullición se condensaron en el condensador superior y se drenaron hasta un tambor hasta que se observaba una temperatura del recipiente de 135°C. Una parte alícuota se retiró del reactor para el análisis a través de GPC (Mp: 314, M_n: 468, M_w: 676, M_z: 940, polidispersidad (PD): 1,44). La masa de reacción (252,7 kg (557 libras)) se recogió en un bidón de transporte de 1.325 l (350 galones).

EJEMPLO 2

Uso Parcial de Tolueno Reciclado para Formar APC Bruta, un Material Precursor para el tratamiento por WFE

En este Ejemplo, se usaba una porción de un material compuesto formado predominantemente por tolueno, TMEDA, ciclohexano y 1,3-difenilpropano recuperada de pruebas anteriores. Así, este Ejemplo demuestra el uso de tolueno reciclado como parte del tolueno total cargado.

Se cargaron al reactor 18,14 kg (40 libras) (197 mol) de tolueno reciente y 44 kg (97 libras) de tolueno reciclado (que contiene 97,1%, 42,73 kg (94,2 libras), 464 mol de tolueno; 1,7%, 0,73 kg (1,6 libras), 6,2 mol de TMEDA; 0,3%, 0,14 kg (0,3 libras), 0,7 mol, de 1,3-difenilpropano; 0,9%, 0,41 kg (0,9 libras), 4,9 mol de ciclohexano); el análisis de la humedad por el método de Karl Fischer indicaba 7 ppm de H₂O residual. Comenzó la agitación. El disolvente se calentó hasta 79°C aplicando agua templada a la envuelta del recipiente. Al alcanzar la temperatura fijada, se cargaron al reactor 1,63 kg (3,6 libras) de TMEDA de elaboración reciente (12,8 mol), en 4,54 kg (10 libras) de tolueno (49,24 mol) a través del tubo de inmersión por debajo de la superficie de la mezcla de reacción de tolueno agitada. El conducto de alimentación se barrió a continuación con 9,07 kg (20 libras) (99 mol) de tolueno anhidro. Posteriormente, se cargaron 2 kg (4,4 libras) de solución de n-BuLi (23,6% en peso en ciclohexano) (7,4 mol de n-BuLi) a través del conducto de alimentación subsuperficial formando el color rojo-naranja brillante característico del anión bencil-litio complejoado a TMEDA con desgasificación concomitante de butano. El conducto de alimentación se barrió a continuación con 10 kg (22 libras) (108 mol) de tolueno anhidro. Se alimentaron 196 kg (432 libras) de estireno (más de 99%, 1.881 mol, American Styrenics) a lo largo de 150 minutos. El estireno se añadió por medio de transferencia a presión desde un depósito de nitrógeno portátil regulado a través de una válvula de dosificación a una velocidad de alimentación constante de 1,31 kg (2,88 libras)/min. El reactor se dejó en marcha durante 5 minutos para asegurar que la reacción era completa.

La mezcla de reacción se desactivó a 70°C con 37,85 l (10 galones) de solución de cloruro amónico al 0,75% que se había desoxigenado durante la noche. La mezcla de reacción se lavó con unos segundos 37,85 l (10 galones) de agua desoxigenada. Las divisiones de las fases eran rápidas y requerían poco tiempo de respuesta. El agua y cualquier fango o emulsión se retiró a través de la válvula de drenaje inferior. Una muestra de la mezcla de reacción

5

El reactor se calentó hasta el punto de ebullición atmosférico usando agua templada en la envuelta del recipiente. A continuación, se aplicó vapor de agua a la envuelta del reactor para incrementar la temperatura de la envuelta del reactor hasta 140°C. El ciclohexano, la humedad residual y el tolueno a ebullición se condensaron en el condensador superior y se drenaron hasta un tambor hasta que se observaba una temperatura del recipiente de 135°C. El reactor se enfrió hasta 50°C. Se aplicó vacío al recipiente y el reactor se calentó hasta el punto de ebullición. A continuación, se aplicó vapor de agua a la envuelta del reactor para incrementar la temperatura de la envuelta del reactor hasta 140°C. Se usó vacío para disminuir la presión del reactor hasta 4.666 Pa (35 mm de Hg). El ciclohexano, la humedad residual y el tolueno a ebullición se condensaron en el condensador superior y se drenaron hasta un tambor hasta que se observaba una temperatura del recipiente de 135°C. Una parte alícuota se retiró del reactor para el análisis a través de GPC (Mp: 301, M_n : 459, M_w : 672, M_z : 950, PD: 1,46). La masa de reacción (246,8 kg (544 libras)) se recogió en un bidón de transporte de 1.325 l (350 galones).

10

15

EJEMPLO 3

Combinación de Partidas de APC Bruta y Purificación por WFE de la Combinación para Formar APC

Se realizó un total de 12 pruebas totalmente recientes siguiendo el procedimiento general del Ejemplo 1 anterior, variando el M_n después de la separación por arrastre a vacío de 403 a 483 y variando un M_w de 566 a 721. Se realizó un total de 13 pruebas con tolueno reciclado siguiendo el procedimiento general del Ejemplo 2, variando el M_n después de la separación por arrastre a vacío de 404 a 463 y variando un M_w de 568 a 688. Posibles causas de estos intervalos son pequeñas variaciones en la temperatura, la velocidad de remoción o la velocidad de alimentación. Las 12 pruebas totalmente recientes se combinaron con las 13 pruebas de reciclado y se pasaron a través de un evaporador de láminas rotativas (WFE, por sus siglas en inglés) de tamaño industrial, una muestra se analizó mediante GPC: (Mp: 413, M_n : 552, M_w : 693, M_z : 878, PD: 1,26). Una muestra de 19,9 l (cinco galones) del material compuesto se separó por arrastre en el laboratorio dando un resultado muy similar: (Mp: 418, M_n : 569, M_w : 729, M_z : 946, PD: 1,28).

20

25

EJEMPLO 4

Preparación de Soluciones de BAPC

30

Catorce partidas de APCs formadas como en el Ejemplo 3 en la forma de soluciones en BCM se bromaron individualmente en un recipiente con envuelta revestido de vidrio de 189 l (50 galones) capaz de usar etilenglicol para el intercambio de calor (calentamiento o enfriamiento) o vapor de agua para calentar. El reactor estaba equipado con un agitador revestido de vidrio de álabes inclinados con una junta para nitrógeno. Las reacciones de ambas partidas tenían un tiempo de alimentación de la reacción buscado de aproximadamente 3 horas, una temperatura de reacción buscada entre -2 y 2°C con una concentración de bromo final buscada de $74 \pm 0,5\%$ en peso. La reacción de bromación implicaba alimentar separadamente y simultáneamente bromo y la APC a lo largo de un período de tres horas. La relación de la APC al bromo se mantuvo constante y se controló estrechamente a lo largo de la reacción para crear un producto final con una concentración de bromo especificada. Después de que la alimentación fuera completa, la masa de reacción se mantuvo en el reactor durante 45 minutos mientras la temperatura se llevaba hasta $\square 6^\circ\text{C}$. Cualquier exceso de bromo en la masa de reacción se desactivó con agua. Esto fue seguido por un lavado con agua, y a continuación otro lavado usando una solución cáustica y de borohidruro sódico a $\square 60^\circ\text{C}$ para neutralizar el HBr restante. Se considera que la presencia de borohidruro sódico en la solución de lavado disocia compuestos amínicos presentes en la masa de reacción que pueden formar cuerpos coloreados en el producto aislado final. Finalmente, la masa de reacción se lava de nuevo con agua hasta un pH neutro.

35

40

45

Se alimentó bromo a través de transferencia a presión desde una lata de leche de acero inoxidable de 18,9 l (5 galones) revestida con una resina de PFA Teflon® (una resina de copolímero de perfluoroalcoxi; DuPont), denominándose la resina posteriormente en la presente PFA. La lata de leche usada tiene 22,8 cm (9 pulgadas) de diámetro interno, 35,4 cm (14 pulgadas) de alto sin la tapa, con un revestimiento de 0,56 cm (0,22 pulgadas) de grosor alrededor de toda la superficie interna de la lata. Incluyendo el revestimiento, el volumen de llenado real de la lata es $\sim 17,4$ l ($\square 4,6$ galones). Esta lata está equipada con un tubo de inmersión de PFA de 1 cm (3/8 de pulgada) y 3 aberturas de 1,27 cm (1/2 de pulgada) adicionales que se usaban para la presión de nitrógeno, PSD con soporte y ventilación. Una abertura central de 5,06 cm (2 pulgadas) en la lata tenía un tapón de PFA asegurado con una tuerca de Nitronic 60.

50

Había dos tubos de inmersión de alimentación en estas reacciones. El primer tubo de inmersión es un cilindro sólido

55

de fluoropolímero Teflon®, con 2 orificios de 0,63 cm (1/4 de pulgada) perforados a través de toda la longitud del cilindro. Hay una tubería de PFA de 0,63 cm (1/4 de pulgada) que va desde la parte superior hasta el fondo de cada uno de los espacios vacíos, que están separados 1,9 cm (3/4 de pulgada). La tubería se asegura en su lugar en cada extremo con conectores macho de cilindro a tubería perforados y tuercas/férulas de PFA. El otro tubo de inmersión es similar en conformación, pero tiene empalmes perforados de 1 cm (3/8 de pulgada) en la brida superior, con 2 tuberías de 1 cm (3/8 de pulgada) que se extienden a través del espacio vacío de un cilindro hueco de fluoropolímero Teflon®. La tubería se conecta ~ 50,6 cm (~ 20 pulgadas) más abajo a través de empalmes de PFA a la parte superior de una tobera de mezcladura sólida hecha de fluoropolímero Teflon®. Esta tobera está roscada a roscas del interior del cilindro de fluoropolímero Teflon®, y hace colisionar las dos alimentaciones antes de que entren en el reactor a través de un orificio de 0,32 cm (1/8 de pulgada) en el fondo de la tobera. Ambos tubos de inmersión tienen ~ 60,7 cm (~ 24 pulgadas) de longitud desde la brida inferior del tubo de inmersión, y se extienden en el reactor aproximadamente 5,06 cm (2 pulgadas) por encima del extremo de los álabes agitadores.

El catalizador se introdujo en el reactor a través de una bomba de carga compuesta por una válvula de bloque de acero inoxidable (SS, por sus siglas en inglés) de 2,53 cm (1 pulgada), un reductor de SS de 3,8 cm (1½ pulgadas) y una válvula de bloque de latón revestida de SS de paso total de 3,8 cm (1½ pulgadas). La carga de catalizador a la bomba se realizó en una cámara de manipulación con guantes purgada con N₂, a través de la válvula de paso total de 3,8 cm (1,5 pulgadas). Después de la carga, una "te" de SS de 1,26 cm (½ de pulgada) se ajustó a la parte superior de la válvula de 3,8 cm (1,5 pulgadas) para unir un manómetro y para cargar N₂ a la bomba. Todo el montaje se rosco en una brida reductora en una tobera del reactor a través de una válvula de bloque de 2,53 cm (1 pulgada).

Las divisiones de la fase acuosa se efectuaron todas usando un tubo de inmersión de PFA. Tenía una longitud de 1,26 cm (½ de pulgada) de tubería de PFA que era recta y estaba ranurada en el extremo para mantener en su lugar férulas de PFA. Las férulas permitían que la tubería se empujara hacia abajo y descendiera dentro del reactor para decantar la fase acuosa, pero evitaban que la tubería saliera del reactor más allá del empalme de PFA perforado y la tapa que mantienen la tubería en su lugar. La tubería del tubo de inmersión iba desde el reactor, recta hasta una caja hecha de resina Plexiglas® que se usaba para muestrear el material acuoso durante las divisiones. Deliberadamente, no había empalmes entre la tobera del tubo de inmersión en el reactor y este punto de muestreo para disminuir el riesgo de exposición acuosa relacionada con puntos de error adicionales presentes en el conducto.

La Tabla 1 resume para cada una de las reacciones de bromación de las partidas 1-14 (BAPC 1-14) los componentes, las cantidades de los mismos usadas, las cargas de catalizador en porcentaje en peso, y las características cromáticas, las propiedades térmicas y los niveles de bromo de partidas de muestra menores aisladas a escala de laboratorio de los sólidos de la BAPC.

ES 2 534 112 T3

Tabla 1 (1 libra = 0,4536 kg)

Ejemplo de BAPC	1	2	3	4	5	6	7
Cargas							
BCM kg (libras)	133,81 (295)	131,27 (289,4)	131,54 (290)	131,54 (290)	131,54 (290)	131,54 (290)	131,63 (290,2)
AlCl ₃ kg (libras)	0,111 (0,245)	0,111 (0,245)	0,111 (0,245)	0,118 (0,260)	0,128 (0,282)	0,135 (0,298)	0,135 (0,298)
APC en BCM kg (libras)	34,07 (75,1)	31,80 (70,1)	30,30 (66,8)	32,93 (72,6)	31,21 (68,8)	32,98 (72,7)	34,29 (75,6)
% en peso de APC	26	26	26	26	26	26	26
Alimentación de APC kg (libras)	8,85 (19,5)	8,26 (18,2)	7,89 (17,4)	8,57 (18,9)	8,12 (17,9)	8,57 (18,9)	8,94 (19,7)
Bromo	104,0	99,7	95,9	103,8	104,1	103,9	105,4
BAPC (kg (libras) est.)	32,43 (71,5)	30,89 (68,1)	29,62 (65,3)	32,11 (70,8)	31,70 (69,9)	32,16 (70,9)	32,84 (72,4)
Masa Total (100% de HBr desprendido)	366	357	355	360	359	360	362
AlCl ₃ Inicial % en peso	0,083%	0,085%	0,084%	0,090%	0,097%	0,103%	0,103%
AlCl ₃ Final % en peso (est.)	0,067%	0,069%	0,069%	0,072%	0,079%	0,083%	0,082%
AlCl ₃ Medio % en peso (est.)	0,075%	0,077%	0,077%	0,081%	0,088%	0,093%	0,092%
Color de Hunter YI	4,78	4,58	4,44	13,62	4,24	5,39	4,27
Resultados							
Color de la Solución (ΔE)	1,82	1,60	1,57	3,44	1,27	1,79	1,64
Color térmico 250°C	11,83	12,94	13,69	13,75	10,40	10,15	11,35
Color térmico 300 °C	22,45	22,73	22,72	19,52	19,15	19,93	20,48
HBr Térmico (ppm)	167	106	110	171	118	198	139
Tg (°C)	117,34	122,42	132,77	107,05	120,88	115,93	125,48
% en peso de Br	73,6	74,2	75,1	72,5	73,9	73,6	74,4

TABLA 1 Continuación

Ejemplo de BAPC	8	9	10	11	12	13	14
Cargas							
BCM kg (libras)	131,61 (290,2)	102,06 (225}	102,06 (225)	102,60 (226,2)	97,52 (215)	102,06 (225)	102,06 (225)
AlCl ₃ kg (libras)	0,133 (0,293)	0,131 (0,289)	0,132 (0,291)	0,1315 (0,290)	0,1315 (0,290)	0,1334 (0,294}	0,1334 (0,294)
APC en BCM kg (libras)	35,38 (78)	32,53 (71,7)	32,25 (71,1)	31,66 (69,8)	25,40 (56)	31,53 (69,5)	33,25 (73,3)
% en peso de APC	26	28	28	28	36	28	26
Alimentación de APC kg (libras)	9,21 (20,3)	9,12 (20,1)	9,03 (19,9)	8,85 (19,5)	9,16 (20,2)	8,85 (19,5)	9,66 (19,1)
Bromo	104,4	108,6	108,6	107,0	110,3	106,4	104,4
BAPC (kg (libras) est.)	32,89 (72,5)	33,75 (74,4)	33,75 (74,2)	33,11 (73,0)	34,16 (75,3)	32,98 (72,7)	32,34 (71,3)
Masa Total (100% de HBr desprendido)	362	299	299	299	290	297	296
AlCl ₃ Inicial % en	0,101%	0,128%	0,129%	0,128%	0,135%	0,131%	0,131%
AlCl ₃ Final % en	0,081%	0,097%	0,097%	0,097%	0,100%	0,099%	0,099%
AlCl ₃ Medio % en	0,091%	0,113%	0,113%	0,113%	0,117%	0,115%	0,115%
Color de Hunter YI							
Resultados	4,72	4,28	4,3	4,13	3,62	4,81	5,27
Color de la Solución (ΔE)	1,78	1,06	1,55	1,36	1,10	2,00	2,72
Color térmico 250°C	10,61	6,00	7,00	7,04	6,28	8,30	8,60
Color térmico 300 °C	20,42	12,85	12,43	15,74	17,07	17,26	19,8
HBr Térmico (ppm)	148	138	225	135	63	100	97
Tg (°C)	121,04	121,33	120,43	127,68	125,38	123,86	--
% en peso de Br	73,9	74	74	74,6	73,4	74,1	74

El Ejemplo 5 ilustra procedimientos de precipitación deseables. El procedimiento usado para formar la Combinación 4 también ilustra un nuevo procedimiento de tratamiento de esta invención que se puede utilizar durante la recuperación de BAPC para mejorar adicionalmente sus propiedades iniciales y de color térmico.

EJEMPLO 5

Procedimiento de Precipitación

Un reactor de vidrio con envuelta de aceite de 30 litros se equipó para la destilación y se equipó para la agitación mecánica usando un propulsor de álabes inclinados de fluoropolímero Teflon® (inclinación invertida para bombear contra el vórtice) y un conducto de alimentación subsuperficial de 0,32 cm (1/8 de pulgada) hecho de fluoropolímero Teflon®. El reactor se carga con 24 litros de agua y se calienta hasta 98°C. Una lata de leche de acero inoxidable de 10 litros se cargó con 17 kg de una solución de BAPC al 18% en peso. El contenido de la lata de leche se puede transferir a presión al medio de precipitación a través del conducto de alimentación de 0,32 cm (1/8 de pulgada) a lo largo de un período de 2,5 horas y a una temperatura del recipiente en el intervalo de aproximadamente 94-96°C. Al terminar la alimentación se deja que el reactor se caliente hasta 99°C y se mantiene a esa temperatura durante 5 minutos. El contenido del reactor se enfría a continuación hasta aproximadamente 60°C y la suspensión se drena a través de una válvula de drenaje inferior a cinco garrafas de polietileno de 7,57 l (2 galones).

La BAPC sólida se aisló usando una centrífuga de cesta Rousselet Robatel de 30,36 cm (12 pulgadas) que funcionaba inicialmente a 950 rpm. Al terminar la centrifugación inicial la velocidad se incrementó hasta 1.700 rpm para depositar la torta. El sólido (aproximadamente 4 kg de torta húmeda) se recoge y se pone en bandejas de secado de vidrio de borosilicato Pyrex® y se seca en un horno purgado con nitrógeno durante 36 horas a 105°C, a continuación se seca a 105°C bajo vacío total durante 6 horas. El procedimiento da típicamente 3 kg de un polvo blanco seco suelto.

La Tabla 2 resume los resultados analíticos completos de cuatro precipitaciones a escala de kilolaboratorio (reactor de 30 litros) de combinaciones de BAPC formadas a partir de partidas seleccionadas elaboradas en el Ejemplo 4. La comparación del color térmico mejorado para la Combinación 4 con relación a la Combinación 3 demuestra los beneficios de tener, de acuerdo con esta invención, algún nivel de NaBH₄ presente en el disolvente de precipitación (agua) durante el procedimiento de aislamiento. Además, la Tabla 2 muestra los componentes usados para elaborar las partidas seleccionadas.

TABLA 2

Precipitación a Gran Escala	1	2	3	4
Combinación de BAPC	1 y 2	3 y 5	3, 5 y 9	3, 5 y 9
Relación de Combinación Aprox.	50:50	50:50	25:25:50	25:25:50
BCM Residual (ppm)	52	32	< 1	< 1
Borohidruro sódico presente en el precipitador (ppm)	0	0	0	250
DBM Residual (ppm)	0	0	< 1	< 1
H ₂ O Residual (ppm)	141	83	49 6	2
% en peso de Br por XRF	74,2	74,8	74	74,4
Tg (°C) (DSC)	120,13	128,47	124,46	124,5
TGA				
1% de Pérdida de Peso (°C)	321,15	322,73	321,98	328,25
5% de Pérdida de Peso (°C)	356,99	355,56	357,82	360,21
10% de Pérdida de Peso (°C)	370,21	369,48	370,35	372,27
50% de Pérdida de Peso (°C)	406,66	406,78	406,23	406,72
HBr Térmico 300°C (ppm)	152	116	126	10
GPC				
M _w	2637	2640	2569	2569
M _n	1951	1958	1907	1907
M _z	3903	3873	3808	3808
PD	1,352	1,348	1,347	1,347
Color (Sólidos)				
L	95,94	95,8	90,22	90,06

(continuación)

Precipitación a Gran Escala	1	2	3	4
a	-0,09	-0,31	-1,13	-1,11
b	2,18	2,02	2,48	2,35
YI	3,99	3,54	4,01	3,77
Color (Solución)				
L	99,53	99,81	99,65	99,59
a	0,03	-0,12	-0,13	-0,12
b	1,44	1,03	1,07	0,98
ΔE	1,65	1,17	1,29	1,25
Color Térmico				
250°C/15 min.	10,19	10,48	8,46	6,32
300°C/20 min.	18,62	19,74	20,73	17,62

Métodos Analíticos

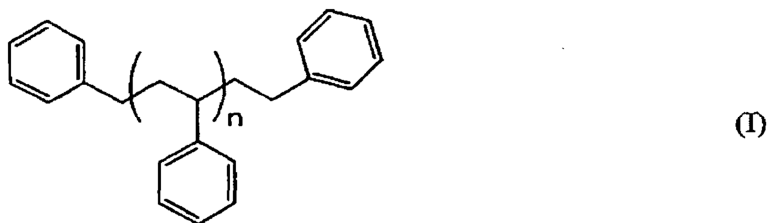
- 5 Excepto para el análisis del color térmico, los métodos analíticos aplicables para ensayar las propiedades de las APCs y BAPCs se indican en la Publicación Internacional Número WO 2008/154453 A1 que tiene una Fecha de Publicación Internacional de 18 de diciembre de 2008. El procedimiento para el análisis del color térmico es como sigue: Se usa un bloque calentador hecho a medida de J-Kem Scientific (St. Louis, MO) que presenta 12 aberturas de calentamiento con diámetros que se ajustan perfectamente a viales de centelleo de fondo plano de 20 ml. El
- 10 bloque calentador se pone en una cámara de manipulación con guantes purgada con nitrógeno y se calienta hasta la temperatura de prueba (bien 250 o bien 300°C). Muestras duplicadas de 5 gramos del polvo de BAPC se ponen en viales de centelleo de 20 ml para ser tratados térmicamente en el bloque calentador. El material de los viales se calienta durante el tiempo especificado (15 minutos a 250°C o 20 minutos a 300°C). Al terminar el tratamiento térmico o el período de envejecimiento térmico, las muestras se retiran inmediatamente del bloque y se enfrían bajo
- 15 nitrógeno. Las muestras se disuelven para formar una solución al 10% en peso en clorobenceno. El color de la solución de la muestra disuelta en lo que se refiere a L, a, b y ΔE se mide y se compara con un patrón de referencia de clorobenceno (L=100, a=0, b=0) usando un Colorímetro ColorQuest XE de Hunter Lab (Reston, VA).

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

- 20 Excepto que se pueda indicar expresamente otra cosa, el artículo "un(a)" o "uno", siempre y cuando se use en la presente, no pretende limitar, y no se debe considerar que limite, una reivindicación a un solo elemento al que se refiera el artículo. En cambio, el artículo "un(a)" o "uno", siempre y cuando se use en la presente, pretende cubrir uno o más de tales elementos, a menos que el texto indique expresamente otra cosa.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento que comprende bromar una composición de polímero aromático de la fórmula:



5 en la que n es un número medio en el intervalo de 2,5 a 8, con la condición de que el 1,3-difenilpropano, un compuesto de fórmula (I) en la que n es 0, esté presente opcionalmente en esta composición de polímero aromático en una cantidad de no más de 1% de área de GPC y con la condición adicional de que esta composición de polímero aromático opcionalmente contenga además tolueno en una cantidad de no más de 0,1% de área de GPC, para formar una composición de polímero aromático bromado que tiene un contenido de bromo según se determina mediante XRF en el intervalo de 70 a 76 por ciento en peso, procedimiento que comprende bromar dicha
10 composición de polímero aromático con bromo líquido en presencia de un catalizador de bromación de haluro de aluminio y en ausencia de luz, a una temperatura de bromación en el intervalo de -10°C a +5°C, y en el que la relación molar de la cantidad total de bromo alimentada: cantidad total de catalizador alimentada está en el intervalo de 200:1 a 500:1, procedimiento que se caracteriza además por que:

15 a) la cantidad total de dicho catalizador se carga a un reactor que está a una temperatura en el intervalo de -25°C a 0°C, conteniendo dicho reactor una atmósfera inerte y una porción de disolvente de bromación tal que el porcentaje en peso inicial de dicho catalizador expresado como aluminio esté en el intervalo de 0,02% en peso a 0,04% en peso;

20 b) menos de 2 horas después de completar la carga del catalizador, se inician alimentaciones simultáneas separadas de (i) bromo y (ii) una solución de dicha composición de polímero aromático en el disolvente de bromación, efectuándose dichas alimentaciones de modo que dicha solución y el bromo líquido se alimenten para mantener una relación molar sustancialmente constante de composición de polímero aromático a bromo que entran en el reactor; y

25 c) en donde al terminar las alimentaciones y un tiempo de marcha opcional de no más de 60 minutos, el porcentaje en peso de aluminio relativo al total de la masa del disolvente de bromación y la composición de polímero aromático bromado en el reactor es mayor de 0,015% en peso.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado además por que dicha solución de dicha composición de polímero aromático en el disolvente de bromación es una solución que contiene de 20 a 40% en peso de dicha composición de polímero aromático.

30 3. Un procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado además por que dicho disolvente de bromación es al menos predominantemente bromoclorometano.

4. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, caracterizado además por que al terminar la alimentación o el tiempo de marcha opcionalmente usado, la masa de la reacción de bromación se transfiere a un recipiente de reacción que contiene una solución diluida de hidrato de hidracina en agua y la mezcla resultante se agita de modo que el catalizador y el bromo se desactiven.

35 5. Un procedimiento según la reivindicación 4, en el que dicha solución diluida es una solución al 0,1 a 1,0% en peso de hidrato de hidracina en agua.

6. Un procedimiento según la reivindicación 5, en el que la cantidad de dicha solución al 0,1 a 1,0% en peso de hidrato de hidracina en agua es 0,4 partes en peso de dicha solución por cada 0,4536 kg (libra) en peso de composición de polímero aromático bromado presente en la masa de reacción de bromación.

40 7. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4-6, caracterizado además por que al terminar la desactivación, la agitación se interrumpe, la masa de reacción desactivada se aísla de la mezcla acuosa por medio de una separación de fases y, opcionalmente, la masa de reacción resultante se lava con agua dulce.

8. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4-7, caracterizado además por que la masa de la reacción de bromación desactivada se trata además agitando la masa de la reacción de bromación desactivada con

una solución de borohidruro alcalino para descomponer impurezas derivadas de bromoaminas polares, siendo dicho tratamiento a una temperatura en el intervalo de 25°C a 80°C y durante un período de tiempo suficiente para que la descomposición sea completa, según se evidencia por la decoloración de la masa de reacción y la ruptura de cualquier emulsión que pueda existir.

- 5 9. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4-8, caracterizado además por que la composición de polímero aromático bromado se recupera de la masa de reacción mediante precipitación en agua caliente casi a ebullición o a ebullición en presencia de borohidruro alcalino, y en donde, opcionalmente, antes de dicha precipitación, la masa de reacción se seca azeotrópicamente y se hace pasar a través de un absorbente sólido para retirar impurezas polares.
- 10 10. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el que el catalizador de bromación de haluro de aluminio que se carga al reactor es cloruro de aluminio.

11. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en el que dicha alimentación se caracteriza además por que las alimentaciones de bromo y dicha solución de composición de polímero aromático están en gran proximidad entre sí.
- 15 12. Un procedimiento según la reivindicación 11, en el que dichas alimentaciones son alimentaciones subsuperficiales incidentes o no incidentes.

13. Un procedimiento según la reivindicación 11, en el que dichas alimentaciones están separadas espacialmente y son alimentaciones no incidentes con la superficie de la masa de reacción.
- 20 14. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que n es un número medio en el intervalo de 2,9 a 3,9 y en el que dicho contenido de bromo según se determina mediante XRF está en el intervalo de 73,4 a 74,5 por ciento en peso.

15. Un procedimiento según la reivindicación 14, en el que dicha composición de polímero aromático 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 1.120 y una polidispersidad en el intervalo de 1,2 a 1,35.
- 25 16. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-15, en el que la solución de la composición de polímero aromático en el disolvente de bromación se hace pasar a través de un absorbente sólido para retirar impurezas de amina polar antes de la alimentación.

17. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que (i) está presente 1,3-difenilpropano en dicha composición de polímero aromático en una cantidad en el intervalo de no más de 1% del área de GPC, o (ii) está presente tolueno en dicha composición de polímero aromático en una cantidad de no más de 0,1% del área de GPC, o (iii) están presentes tanto 1,3-difenilpropano como tolueno en dicha composición de polímero aromático en las cantidades especificadas.
- 30 18. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-13, en el que dicho contenido de bromo según se determina mediante XRF está en el intervalo de 73,4 a 74,5 por ciento en peso.

