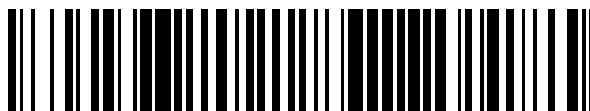


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 602 097**

51 Int. Cl.:

**C08F 8/22** (2006.01)

**C08F 8/20** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.12.2006 PCT/US2006/062321**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.07.2007 WO07076369**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2006 E 06846694 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.08.2016 EP 1963377**

54 Título: **Polímeros aniónicos estirénicos bromados y su preparación**

30 Prioridad:

**21.12.2005 US 753285 P**

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

**17.02.2017**

73 Titular/es:

**ALBEMARLE CORPORATION (100.0%)  
451 FLORIDA STREET  
BATON ROUGE, LA 70801-1765, US**

72 Inventor/es:

**KOLICH, CHARLES, H.;  
BALHOFF, JOHN, F.;  
BERDON, MARTIN, B. y  
LIN, RONNY, W.**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 602 097 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

Polímeros aniónicos estirénicos bromados y su preparación

Campo técnico

5 Esta invención se refiere a procesos para la preparación de polímeros aniónicos estirénicos bromados que tienen contenidos reducidos de bromobenzenos, y a nuevos polímeros aniónicos estirénicos bromados que se pueden producir por tales procesos.

Antecedentes

10 Las patentes de Estados Unidos de propiedad común n.º 5.677.390, 5.686.538, 5.767.203, 5.852.131, 5.852.132, 5.916.978, 6.113.381, 6.207.765, 6.232.393, 6.232.408, 6.235.831, 6.235.844, 6.326.439 y 6.521.714 describen lo que se cree que es la tecnología de proceso anterior más conocida para producir polímeros de estirenos bromados tal como poliestireno bromado que tiene las propiedades más conocidas de cualquier polímero estirénico bromado conocido previamente. A este respecto, los términos "polímero estirénico bromado" y "poliestireno bromado" como se usan en cualquier parte en el presente documento, incluyendo las reivindicaciones, se refieren a un polímero bromado producido por bromación de un polímero estirénico preexistente tal como poliestireno o un copolímero  
15 estirénico y al menos un otro monómero aromático de vinilo; a diferencia de un oligómero o polímero producido por oligomerización o polimerización de uno o más monómeros de estirenos bromados, las propiedades de estos últimos oligómeros o polímeros normalmente son considerablemente diferentes del poliestireno bromado en una serie de aspectos. En particular, la patente de Estados Unidos 6.521.714 B2 desvela un polímero estirénico bromado que tiene un contenido total de bromo por encima del 67 % en peso, una estabilidad térmica en el ensayo de estabilidad  
20 térmica de 200 ppm de HBr o inferior, y un valor de color  $\Delta E$ , medido a 300 °C usando el 10 % en peso de soluciones en clorobenceno, de menos de 10. El documento WO 98/13395 A1 desvela un proceso para la bromación de un polímero estirénico, proceso que comprende alimentar una primera corriente que comprende el agente de bromación, una segunda corriente que comprende el polímero estirénico y una tercera corriente que comprende catalizador de bromación a un mezclador para mezclar íntimamente dichas corrientes.

25 En la producción de polímeros aniónicos estirénicos bromados por bromación de los polímeros aniónicos estirénicos, se tienden a formar impurezas de bromobenceno en cantidades mayores a las deseadas. Entre estas impurezas hay especies en las que los anillos de benceno pueden estar sustituidos con 2 a 6 átomos de bromo. Debido a su mayor volatilidad a temperaturas elevadas encontradas en el moldeo, las especies que contienen 2, 3, o 4 átomos de bromo como sustituyentes del anillo son más indeseables que las que contienen 5 o 6 átomos de bromo en el anillo.  
30 En el caso de la bromación de poliestireno aniónico usando catalizadores de haluro de aluminio en los que los átomos de haluro son bromo o cloro, o ambos, las especies que contienen 2, 3, o 4 átomos de bromo como sustituyentes de anillo tal como se determina por RMN son, respectivamente, 1,4-dibromobenceno, 1,2,4-tribromobenceno, y 1,2,4,5-tetrabromobenceno. Estas especies volátiles tienen un olor fuerte y se consideran irritantes de la piel y el pulmón. Además, la formación de estas especies en el proceso produce como resultado la escisión de anillos aromáticos de la cadena polimérica. Esto a su vez presenta irregularidades en la cadena  
35 polimérica y/o la adición de átomos de bromo a la cadena polimérica. Dicha adición produce la reducción de la estabilidad térmica del polímero estirénico bromado. Por lo tanto, sería muy ventajoso si se pudiese encontrar una forma de reducir la formación de impurezas de bromobenceno, especialmente las especies más volátiles de dibromo, tribromo y/o tetrabromo, durante la preparación real de polímeros aniónicos estirénicos bromados en lugar de confiar en las etapas de purificación durante el tratamiento o la purificación del producto.  
40

Breve resumen de la invención

Esta invención proporciona tecnología de proceso que puede reducir significativamente las cantidades de bromobenzenos más volátiles presentes en los productos de polímeros aniónicos estirénicos bromados terminados sin necesidad de procedimientos especiales de tratamiento o purificación del producto. La reducción de las  
45 cantidades de dichos bromobenzenos en los productos terminados no se basa en el uso de procedimientos especiales de tratamiento o purificación del producto para conseguir tales reducciones. En lugar de ello, se pueden utilizar procedimientos de tratamiento y secado convencionales y sin embargo, el producto contendrá pequeñas cantidades de bromobenzenos indeseables volátiles, es decir, no más de 600 ppm (peso/peso) y en los casos preferidos, 300 ppm (peso/peso) o inferior.

50 Más en particular, de acuerdo con esta invención, se proporciona un proceso de preparación de un polímero aniónico estirénico bromado que tiene un contenido reducido de bromobenceno volátil, proceso que comprende:

A) alimentar simultáneamente en una zona de reacción componentes constituidos por (i) un agente de bromación (preferentemente bromo), (ii) un catalizador de haluro de aluminio en el que los átomos de haluro son bromo o cloro o ambos, y (iii) un polímero aniónico estirénico (preferentemente poliestireno aniónico) que tiene un peso molecular

promedio en número por GPC en el intervalo de 2000 a 30.000 (preferentemente en el intervalo de 2000 a 10.000 y más preferentemente en el intervalo de 3000 a 7000) en forma de solución o suspensión en un disolvente para formar una mezcla de reacción, en el que dichos componentes se alimentan como dos alimentaciones separadas, una de las cuales no contiene más de dos de (i), (ii), y (iii), y la otra alimentación que contiene el tercero de (i), (ii), (iii) individualmente o en combinación con no más de un otro de (i), (ii), y (iii), para formar así una mezcla de reacción que contiene una fase líquida, y mantener dicha mezcla de reacción a 10 °C o inferior con lo que se produce la bromación del polímero aniónico estirénico, los componentes que se proporcionan de modo que la cantidad de haluro de aluminio que se alimenta está al 0,8 por ciento en moles o inferior en relación a la cantidad molar de unidades de monómero aromático en el polímero aniónico estirénico que se alimenta, y tal que el polímero aniónico estirénico bromado seco al que se hace referencia en C) más adelante tendrá un contenido de bromo en el intervalo del 60 al 71 % en peso (y preferentemente en el intervalo del 67 al 69 % en peso);

B) desactivar el catalizador, y eliminar por lavado los iones bromuro y los restos de catalizador de

1) esencialmente toda la mezcla de reacción o

2) porciones de la mezcla de reacción que hayan salido de la zona de reacción; y

C) recuperar el producto de polímero aniónico estirénico bromado de la mezcla de reacción y secar dicho producto con lo que el polímero aniónico estirénico bromado seco tiene un contenido de bromo en el intervalo del 60 al 71 % en peso (preferentemente en el intervalo del 67 al 69 % en peso) y un contenido de bromobenceno volátil que es no superior a 600 ppm (peso/peso), y preferentemente es 300 ppm (peso/peso) o inferior.

Preferentemente, en B), el catalizador se desactiva por extinción rápida de la mezcla de reacción en un medio de extinción acuoso.

Si las alimentaciones simultáneas de A) anterior unifican (i), (ii) y (iii), por ejemplo, en un dispositivo de alimentación tal como un inyector, una sonda, o una boquilla la alimentación a o en una mezcla de reacción en un reactor, tales contenidos unificados dentro de dicho dispositivo de alimentación constituyen una parte de la zona de reacción. Cuando, en un caso de este tipo, tales alimentaciones simultáneas son alimentaciones simultáneas continuas, se consigue un mejor control de la temperatura asegurando que el contenido unificado se fuerza a salir de dicho dispositivo de alimentación y entra en el cuerpo principal de la mezcla de reacción en el reactor en no más de 5 segundos y, preferentemente, no más de 2 segundos después de la unificación en el dispositivo. Y cuando, en un caso de este tipo, al menos una de dichas alimentaciones simultáneas es una alimentación concurrente pulsada rápidamente, se consiguen un mejor control de la temperatura y una mayor uniformidad de la mezcla de reacción asegurando que el contenido unificado se fuerza a salir de dicho dispositivo de alimentación y entra en el cuerpo principal de la mezcla de reacción en el reactor en no más de 5 segundos y preferentemente no más de 2 segundos después de la unificación en el dispositivo.

Se puede ver, por tanto, que en la realización de A) anterior los componentes (i), (ii), y (iii) se encuentran en dos corrientes de alimentación separadas y una de ellas, preferentemente (iii), se mantiene separada de al menos uno de (i) y (ii), preferentemente de ambos de (i) y (ii), hasta que las dos alimentaciones separadas de (i), (ii) y (iii):

1) se introducen directamente en el cuerpo principal de la mezcla de reacción en el reactor tal como un reactor de tanque agitado o un reactor tubular o de tipo bucle, y/o

2) no se unifican más de 5 segundos (y preferentemente no más de 2 segundos) antes de introducir directamente la mezcla de reacción en el cuerpo principal de la mezcla de reacción en un reactor de este tipo.

En un modo preferido de operación, el proceso anterior se lleva a cabo en un sistema de reacción cerrado con lo que el coproducto de bromuro de hidrógeno se mantiene en la mezcla de reacción hasta que se desactiva el catalizador, preferentemente en un sistema de extinción acuoso. Debido a que el coproducto de HBr es soluble en el disolvente halogenado usado, el coproducto de HBr se lleva de este modo a través de la zona de reacción cerrada, mientras está en solución, y de hecho sirve como diluyente adicional reduciendo así la viscosidad de la solución polimérica. Durante la bromación, el sistema de bromación cerrado permanece bajo presión autógena, que normalmente es de hasta  $413,69 \times 10^3$  Pa manométricos (60 psig). Este modo de operación preferido proporciona varias ventajas tangibles. En primer lugar, se elimina la necesidad típica para un sistema de lavado para la recuperación del coproducto de HBr de la corriente de salida de gas del reactor de bromación. En lugar de proporcionar y utilizar dicho sistema de lavado, los valores de bromo del coproducto de HBr se pueden recuperar en una única operación de los contenidos de un sistema de extinción acuoso utilizado para desactivar el catalizador. Por otra parte, se eliminan el coste de capital para un sistema de lavado y los costes involucrados en el mantenimiento de un sistema de lavado. Además, la viscosidad de la mezcla de reacción en la que se retiene el HBr se reduce en comparación con un sistema de reacción similar en el que se ha eliminado el HBr. Dicha reducción de la viscosidad ofrece la oportunidad de operar con menos uso de solvente o permite el uso de un peso molecular

moderadamente mayor de un polímero aniónico estirénico con el mismo nivel de disolvente.

De conformidad con la práctica de esta invención, también se proporcionan nuevas composiciones de polímeros aniónicos estirénicos bromados que tienen contenidos de bromo en el intervalo del 60 al 71 % en peso (preferentemente en el intervalo del 67 al 69 % en peso), contenidos de bromobenceno que son no superiores a 600 ppm (peso/peso) y preferentemente de 300 ppm o inferior, y propiedades o características deseables adicionales, especialmente un valor de color  $\Delta E$  térmica de 15 o inferior y/o una estabilidad térmica en el ensayo de estabilidad térmica a 320 °C de 125 ppm o inferior de HBr.

Las características y formas de realización anteriores y otras de esta invención serán aún más evidentes a partir de la siguiente descripción y las reivindicaciones adjuntas.

10 Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 es una representación esquemática en alzado de un sistema de inyección para la alimentación de los reactivos, el disolvente y el catalizador en una zona de reacción en la práctica de esta invención.

La Fig. 2 es un diagrama de flujo esquemático de un sistema para la realización de un proceso continuo de acuerdo con esta invención.

15 La Fig. 3 es un diagrama de flujo esquemático para la realización de un proceso continuo de acuerdo con una realización preferida de esta invención.

Descripción detallada adicional de la invención

Tal como se usa en cualquier parte en el presente documento incluyendo las reivindicaciones, el término "bromobenceno", en singular o en plural, se refiere a uno o más hidrocarburos aromáticos bromados formados como uno o más co-productos o impurezas en la reacción de bromación en sí. El anillo de benceno puede contener uno o más sustituyentes distintos de uno o más átomos de bromo. Por ejemplo, es probable que si un polímero aniónico estirénico formado en su totalidad o en parte de un metilostireno se somete a bromación en el proceso, al menos parte del coproducto "bromobenceno" formado serán bromobencenos que tienen sustituyentes metilo y/o bromometilo en el anillo. Por lo tanto "bromobenceno" o "bromobencenos" tal como se utiliza en cualquier parte en el presente documento, incluyendo las reivindicaciones, en relación con la formación de impurezas o el contenido de impurezas no se debe tomar literalmente –en su lugar, estos términos se utilizan para representar las impurezas aromáticas bromadas que se forman durante la bromación del polímero aniónico estirénico seleccionado para su uso en el proceso. El término "bromobenceno volátil", ya sea en singular o en plural, se refiere a especies de bromobenceno tienen en el intervalo de 1 a 4 átomos de bromo directamente unidos al anillo de benceno del bromobenceno, que, en el caso del bromobencenos formado cuando se produce poliestireno aniónico bromado, se componen de una o más especies de dibromo, tribromo, y/o tetrabromo, normalmente de 1,4-dibromobenceno, 1,2,4-tribromobenceno, y/o 1,2,4,5-tetrabromobenceno.

Del mismo modo, como se usa en cualquier parte en el presente documento, incluyendo las reivindicaciones, los términos "polímero aniónico estirénico" y "poliestireno aniónico" son términos utilizados comúnmente por los expertos en la técnica para representar, respectivamente, un polímero estirénico o poliestireno preparado por el uso de un iniciador de polimerización aniónica, tal como, por ejemplo, un alquilo de litio. Por lo tanto, como es bien sabido por los expertos en la técnica, estos términos no significan que el propio polímero sea aniónico.

En las realizaciones de esta invención en la que se utiliza un sistema de reacción cerrado, el término "sistema de reacción cerrado" se refiere a un sistema de reacción que, a excepción de las tuberías o conductos que llevan los componentes necesarios (incluyendo gases portadores de purga, etc.) dentro y fuera de la zona de reacción de bromación y dentro y fuera de la zona de desactivación del catalizador, está cerrado respecto a su entorno. En resumen, el sistema está diseñado de tal manera que el coproducto de HBr gaseoso no se escape del sistema, sino que se fuerza a viajar desde la zona de reacción de bromación hacia la zona de desactivación del catalizador para la recuperación en una forma adecuada.

45 Proceso tecnológico de bromación

Los procesos de esta invención se pueden llevar a cabo como un proceso discontinuo o semi-continuo, o como un proceso continuo. Entre las características del proceso están:

1) alimentar simultáneamente a una zona de reacción, (i) un agente de bromación (preferentemente bromo), (ii) un catalizador de haluro de aluminio en el que los átomos de haluro son bromo o cloro o ambos, y (iii) un polímero aniónico estirénico (preferentemente poliestireno aniónico) que tiene un  $M_n$  por GPC en el intervalo de 2000 a 30.000 (preferentemente en el intervalo de 2000 a 10.000, y más preferentemente en el intervalo de 3000 a 7000) en forma

de solución o suspensión (preferentemente en forma de solución) en un disolvente;

- 2) la conducción de la alimentación de (i), (ii), y (iii) en dos corrientes de alimentación separadas y en la que no se forma dicha corriente de alimentación a partir de los tres de (i), (ii), y (iii) excepto cuando las alimentaciones se unifican, por ejemplo, dentro de una sonda de alimentación, inyector o boquilla no más de 5 segundos y, preferentemente, no más de 2 segundos antes de salir de la sonda de alimentación, el inyector o la boquilla y entrar (preferentemente entrar directamente) en el cuerpo principal de la mezcla de reacción en un reactor más grande, y preferentemente la alimentación de (i), (ii), y (iii) como alimentaciones separadas o la combinación de (i) y (ii) como una sola alimentación que se alimenta por separado de (iii);
- 3) el mantenimiento de la zona de reacción a 10 °C o inferior, preferentemente a 5 °C o inferior, más preferentemente en el intervalo de -2 °C a 3 °C, para proporcionar una mezcla de reacción que contiene una fase líquida;
- 4) el suministro de los componentes de la alimentación para mantener la cantidad de haluro de aluminio a medida que se alimenta a la mezcla de reacción al 0,8 por ciento en moles o inferior en base a la cantidad molar de unidades de monómero en el polímero aniónico estirénico a medida que se introduce en la mezcla de reacción;
- 5) el suministro de los componentes de la alimentación para mantener cantidades de agente de bromación y polímero aniónico estirénico alimentadas en la zona de reacción de modo que el producto de polímero aniónico estirénico bromado final lavado y seca formado contiene en el intervalo del 60 al 71 % en peso de bromo, y preferentemente en el intervalo del 67 al 69 % en peso de bromo;
- 6) la desactivación del catalizador, normalmente por extinción (a) de toda la mezcla de reacción en una operación de proceso discontinuo o (b) partes de la mezcla de reacción después de la eliminación de la zona de reacción en una operación de proceso continuo, con una solución de extinción acuosa suficientemente pronto para que el contenido de bromobenceno del polímero aniónico estirénico bromado lavado y seco no sea superior a 600 ppm (peso/peso), y preferentemente es 300 ppm (peso/peso) o inferior;
- 7) preferentemente la realización de la bromación en un sistema de reacción cerrado de manera que el coproducto de HBr permanece en la mezcla de reacción hasta que se desactiva el catalizador, preferentemente por extinción de la mezcla de reacción con y recuperando el coproducto de HBr en un medio de extinción acuoso.

La alimentación (iii), es decir, la solución o suspensión del polímero aniónico estirénico, debe contener suficiente disolvente para formar una solución o suspensión que se capaz de fluir o se pueda bombear.

- Otra característica de esta invención es que, aunque se podría esperar que la velocidad de reacción de bromación se reduzca al operar en un sistema de reacción de bromación cerrado de manera que el coproducto de HBr permanece con la mezcla de reacción a lo largo de la bromación, se ha encontrado que para todos los fines prácticos la velocidad de la reacción de bromación parece ser tan rápido como si la bromación se llevase a cabo a presión atmosférica.

- La cantidad molar de catalizador de haluro de aluminio que se alimenta a la mezcla de reacción y la cantidad molar de unidades de monómero aromático en el polímero aniónico estirénico al mismo tiempo que se alimenta a la mezcla de reacción se puede mantener en o por debajo del límite de la relación molar especificada, mediante el uso de cantidades apropiadas de (ii) y (iii) en las alimentaciones y configurando y/o controlando las respectivas velocidades de las alimentaciones en las que (ii) y (iii) se administran o se carga en la mezcla de reacción en la zona de reacción. En este sentido, la relación de la cantidad molar de catalizador de haluro de aluminio que se introduce y la cantidad molar de unidades de monómero aromático en el polímero aniónico estirénico que se alimenta concurrentemente se determina mediante el uso de la siguiente expresión:

$$\% \text{ molar de AlX}_3 = \frac{(\text{Peso de AlX}_3/\text{Peso fórmula de AlX}_3)}{(\text{Peso de polímero}/\text{Peso fórmula de la unidad monomérica})} \times 100$$

en la que los pesos de catalizador de haluro de aluminio (representados como ALX<sub>3</sub> en la expresión) y del polímero se encuentran en las mismas unidades de masa, tales como gramos o libras.

- Las alimentaciones simultáneas en A) comprenden una alimentación separada de (1) una combinación o mezcla formada a partir de (i) y (ii) y (2) una alimentación separada de (iii). Deseablemente, las sondas, inyectores o boquillas para estas corrientes están dispuestos de tal manera que las respectivas corrientes de alimentación salen directamente en el cuerpo de la fase líquida de la mezcla de reacción en la zona de reacción. También se prefiere que los sitios en los que cada una de las corrientes de alimentación separadas para una alimentación de (i), (ii), y (iii) en la que una de ellas (con o sin otra de ellas) se separa de las otras dos de ellas o una alimentación de las tres de

ellas alimentada por separado y que emerge individualmente de las sondas, inyectores o boquillas directamente en la fase líquida de la mezcla de reacción están próximos al sitio de emergencia o sitios de emergencia de la otra corriente o corrientes de alimentación. Una de las corrientes de alimentación separadas es una combinación de (i) y (ii) y la otra de dichas corrientes de alimentación separadas es (iii), y dichas corrientes de alimentación se alimentan subsuperficiales a la mezcla de reacción o dentro del cuerpo de la fase líquida de la mezcla de reacción por medio de sondas de inyección o boquillas concéntricas o alineadas coaxialmente, o por medio de sondas de inyección, inyectores o boquillas en alineación sustancial opuesta cara a cara de modo que las alimentaciones se dirigen la una hacia la otra desde los orificios próximos. Por "alineación sustancial opuesta cara a cara" se entiende que los respectivos ejes de los flujos que emanan de las sondas, los inyectores o las boquillas están enfrentados entre sí en el mismo plano en un desplazamiento de 180° (es decir, que se oponen directamente entre sí en un eje común) o los ejes de los flujos están enfrentados entre sí en un plano común en un desplazamiento angular obtuso (es decir, que se oponen entre sí en más de 90° en un plano común).

Como se ha señalado anteriormente, en realizaciones preferidas los sitios en la mezcla de reacción líquida en donde las respectivas corrientes de alimentación entran o se inyectan directamente en la mezcla de reacción están próximos entre sí. Tal como se usa en este documento, incluyendo las reivindicaciones, el término "próximo" representa que los sitios en los que las corrientes de alimentación entran directamente en la mezcla de reacción están lo suficientemente cerca entre sí para que no se produzca la formación de cantidades inaceptables de polímero insoluble debido a la reticulación del polímero aniónico estirénico bromado o parcialmente bromado. Dicha reticulación puede ocurrir si las corrientes de alimentación entran en una mezcla de reacción a una distancia demasiado grande entre sí a menos que haya suficiente agitación rápida de la mezcla de reacción a temperaturas muy bajas (por ejemplo, 0 °C o inferior) para prevenir que se produzca la formación excesiva de polímero reticulado.

Sin estar ligado por la teoría, parece razonable sugerir que en la mezcla de reacción en la que se llevan a cabo las alimentaciones simultáneas, pueden ocurrir tres reacciones de competición, a saber, (a) la bromación deseada del polímero aniónico estirénico y (b) la alquilación no deseada del polímero aniónico estirénico por el disolvente cloro-y/o bromohidrocarbonado que se utiliza (que también puede dar lugar a la reticulación de un polímero aniónico estirénico bromado o parcialmente bromado), y (c) la desalquilación no deseada de los anillos aromáticos de polímeros que producen impurezas de bromobenceno y la creación de sitios de inestabilidad térmica en la cadena polimérica, todas estas reacciones que están catalizadas por el catalizador de haluro de aluminio que se utiliza. Al coalimentar los reactivos y el catalizador en las proporciones y a las bajas temperaturas de reacción como se describe en el presente documento, y preferentemente de modo que las alimentaciones entren rápidamente en contacto íntimo entre sí debido a los sitios próximos de alimentación de los inyectores o de la sonda empleados, la reacción de bromación se produce mucho más rápidamente que cualquier reacción competitiva de alquilación o desalquilación y una vez se ha producido el alto nivel deseado de bromación del producto de polímero aniónico estirénico bromado resultante es más resistente a la alquilación o desalquilación que los polímeros aniónicos estirénicos bromados o parcialmente bromados.

Cuando se utiliza un sistema de alimentación próximo preferido, la distancia máxima entre los sitios de entrada de corrientes de alimentación dependerá de varios factores tales como la velocidad de agitación de la mezcla de reacción, la temperatura de la mezcla de reacción, las velocidades de las respectivas corrientes de alimentación, las concentraciones de las respectivas corrientes de alimentación, y el grado de solubilidad del catalizador en la mezcla de reacción y/o la solubilidad, en su caso, del catalizador en la corriente de alimentación. Como regla general, en el diseño de un sistema de alimentación para una instalación de tamaño comercial, es deseable mantener la distancia entre los sitios de emergencia de las corrientes de alimentación de sus respectivos inyectores o sondas en una instalación comercial a no más de 10,16 cm (4 pulgadas) a menos que excepcionalmente se utilicen altas velocidades de agitación y temperaturas de reacción muy bajas. Cuanto más baja sea la distancia por debajo de 10,16 cm (4 pulgadas), mejor. Preferentemente, se emplea la alimentación coaxial o la alimentación de alineación sustancial opuesta cara a cara de las corrientes de alimentación. La alimentación coaxial resulta, por ejemplo, del uso de inyectores o sondas concéntricas que se extienden debajo de la superficie en la fase líquida de la mezcla de reacción.

En la operación continua del proceso, el tiempo medio de reacción o tiempo de residencia promedio (es decir, el tiempo medio que los reactivos y los catalizadores están en contacto el uno con el otro o, en otras palabras, el tiempo desde el contacto inicial de los reactivos y el catalizador hasta la desactivación del catalizador) normalmente será de hasta 30 minutos y preferentemente 20 minutos o inferior. Los procesos continuos más preferidos de esta invención implican tiempos medios de reacción o tiempos de residencia promedio en el intervalo de 2 a 10 minutos, más preferentemente en el intervalo de 2 a 5 minutos, y aún más preferentemente en el intervalo de hasta 2 o 3 minutos. Dichos tiempos de residencia cortos son posibles por el uso del catalizador de haluro de aluminio y los métodos de alimentación únicos empleados utilizados en los procesos de esta invención. En el caso de operaciones de tipo discontinuo, la cuantificación del tiempo de reacción es más difícil, ya que los tiempos de reacción pueden verse muy afectados por factores tales como la escala de operación, el grado de agitación proporcionado dentro del reactor, y la tasa de transferencia de calor en el sistema de reacción. Por lo tanto, para mantener el tiempo de reacción lo suficientemente corto como para evitar la formación de un polímero aniónico estirénico bromado que contiene más de 600 ppm (peso/peso) de impurezas de bromobenceno, se puede recurrir al uso de experimentos de

prueba. Como regla general, que debería ser de ayuda en este sentido, cuando se opera a una escala 7571 l (2000 galones), puede ser admisible un período de hasta 3 horas, mientras que a una escala de operación de 15141 l (4000 galones), puede ser admisible un período de hasta 6 horas. Aunque hay algo de efecto de aumento de escala en la operación continua, el efecto en dicha operación tiende a ser de menor magnitud que en el caso de la operación discontinua.

Como se ha señalado anteriormente, la alimentación simultánea de (i) un agente de bromación, preferentemente bromo, (ii) un catalizador de haluro de aluminio en el que los átomos de haluro son bromo o cloro o ambos, y (iii) la solución de polímero aniónico estirénico en un disolvente se lleva a cabo tal que (i), (ii), y (iii) se encuentran en dos corrientes de alimentación separadas y en el que no se forma dicha corriente de alimentación a partir de los tres de (i), (ii), y (iii). Por lo tanto, hay tres formas básicas de la realización de este tipo de alimentación. Estas son:

- 1) alimentar una combinación de (i) y (ii) como una sola alimentación que se alimenta por separado de (iii);
- 2) alimentar una combinación de (ii) y (iii) como una sola alimentación que se alimenta por separado de (i); y
- 3) alimentar una combinación de (i) y (iii) como una sola alimentación que se alimenta por separado de (ii).

En el caso de la alimentación como en 2) anteriormente, es deseable usar un disolvente orgánico libre de cloro, tal como dibromometano o 1,2-dibromoetano para evitar la degradación del catalizador. Si se utiliza un disolvente que contiene cloro tal como bromoclorometano, la mezcla del catalizador y la solución de polímero aniónico estirénico se debe formar justo antes de la alimentación en el reactor para evitar cualquier degradación del catalizador, que tiende a ocurrir con el tiempo.

En el caso de la alimentación como en 3) anteriormente, la combinación de agente de bromación, especialmente bromo, y solución de polímero aniónico estirénico no se debe ser preformar y almacenar durante cualquier período de tiempo sustancial puesto que el agente de bromación tal como el bromo tenderá a bromar la cadena polimérica durante el almacenamiento. Por lo tanto, como regla general, si se va a utilizar la alimentación como en 3) es deseable formar la mezcla de agente de bromación y solución de polímero y alimentar la mezcla resultante en la zona de reacción unos pocos minutos después de la formación, y cuanto más corto sea el período desde formación de la mezcla a la alimentación, mejor.

Independientemente de la manera en la que (i), (ii), y (iii) se alimentan de acuerdo con lo anterior, la alimentación simultánea de (i) un agente de bromación, preferentemente bromo, (ii) un catalizador de haluro de aluminio en el que el haluro son átomos de cloro o bromo o ambos, y (iii) la solución de polímero aniónico estirénico en un disolvente no requiere que las alimentaciones se inicien en el mismo momento. Por ejemplo, si se inicia una alimentación continua de (iii) seguido 1 minuto después por la iniciación de una alimentación continua de (ii), seguido 1 minuto después por la iniciación de una alimentación continua de (i), el tiempo de bromación comienza con la iniciación de la alimentación de (i) debido a que en los dos minutos anteriores, de conformidad con la invención no ocurriría la bromación. También son aceptables interrupciones ligeras de una o más alimentaciones durante la alimentación continua de (i), (ii), y (iii) que no perturben la operación global del proceso o tenga un efecto adverso sobre la composición del producto. Naturalmente, tales interrupciones deben evitarse tanto como sea posible, especialmente una vez que se ha alcanzado la operación en estado estacionario.

En cada una de las formas de realización del proceso de esta invención, las alimentaciones simultáneas de (i), (ii), y (iii) con (1) una combinación de dos cualesquiera de (i), (ii), y (iii) como una alimentación y (2) la tercera como una alimentación separada –que pueden estar en combinación con uno de los dos de (i), (ii), y (iii) presentes en la combinación de (1)– hay diferentes maneras en las que las propias alimentaciones reales se alimentan a la zona de reacción para formar una mezcla de reacción. Una forma es tener cada alimentación en forma de corriente de alimentación continua. Una segunda manera es tener cada alimentación en forma de corriente de alimentación pulsada en la que los intervalos de tiempo entre los pulsos son suficientemente cortos para mantener la cantidad de haluro de aluminio que se alimenta al 0,8 por ciento en moles o inferior en relación a la cantidad molar de unidades de monómero aromático en el polímero aniónico estirénico que se alimentan, y mantener proporcionadas las cantidades de agente de bromación y polímero aniónico estirénico que se alimenta para producir un producto de polímero aniónico estirénico bromado final lavado y seco que contiene en el intervalo del 60 al 71 por ciento en peso de bromo. En este segundo modo de alimentación de las alimentaciones respectivas, los pulsos entre las propias alimentaciones respectivas se puede sincronizar para que sean pulsos concurrentes simultáneos o para que sean pulsos alternos, o los pulsos respectivos pueden estar no sincronizados entre sí, y en cada ejemplo, los pulsos pueden ser regulares o irregulares, todo con la condición de que la cantidad de haluro de aluminio que se alimenta se mantiene al 0,8 por ciento en moles o inferior en relación a la cantidad molar de unidades de monómero aromático en el polímero aniónico estirénico que se alimenta, y las cantidades de agente de bromación y polímero aniónico estirénico que se alimenta se mantienen en proporciones para producir un producto de polímero aniónico estirénico bromado final lavado y seco que contiene en el intervalo del 60 al 71 por ciento en peso de bromo. Una tercera manera es tener al menos una de las alimentaciones respectivas como una corriente de alimentación continua y al menos otra de las alimentaciones respectivas como una corriente de impulsos regulares o irregulares

con intervalos de tiempo apropiados entre impulsos, de nuevo con la condición que acabamos de dar en relación con la segunda forma de alimentar las alimentaciones respectivas.

5 Si es necesario, las corrientes de alimentación a la zona de reacción de bromación se pueden desgasificar para eliminar los gases atmosféricos disueltos que puedan estar arrastrados en el mismo. De esta manera, se minimiza la posibilidad de exceder las limitaciones de presión del sistema de reacción de bromación empleado.

10 En la realización del proceso de bromación, puede ser útil proporcionar inicialmente en la zona de reacción una cantidad de disolvente tal como el disolvente usado en la formación de la solución con el polímero aniónico estirénico. De este modo, se puede mantener una mezcla de reacción más diluida y así menos viscosa en la zona de reacción. Si se desea, se puede emplear una alimentación separada continua o periódica de dicho disolvente adicional a la zona de reacción. La viscosidad excesiva en la zona de reacción no es deseable ya que tiende a interferir con el contacto íntimo continuo entre los componentes de la reacción.

15 Los componentes (i) y (iii) se pueden proporcionar para producir un polímero aniónico estirénico bromado final lavado y seco de esta invención que contiene en el intervalo del 60 al 71 % en peso y preferentemente en el intervalo del 67 al 69 % en peso de bromo. La forma de suministrar el polímero aniónico estirénico y el agente de bromación para conseguir diversos contenidos de bromo deseado es conocida por los expertos en la técnica y se ha descrito en las patentes de propiedad común mencionadas al principio de este documento.

20 Hay varias formas en las que se pueden llevar a cabo los procesos de esta invención. Un método, que puede denominarse un modo de operación discontinua o semi-continua implica la introducción rápida, como se ha descrito anteriormente, de los componentes (i), (ii), y (iii) en un reactor tal como un reactor de tanque agitado de modo que el tiempo máximo que cualquier parte de los componentes experimenta una reacción de bromación no da como resultado la formación de producto que contiene más de 600 ppm (peso/peso) de impurezas de bromobenceno. Para terminar la reacción, la mezcla en el reactor de tanque agitado se puede desactivar rápidamente, ya sea por la introducción de una composición de extinción en el reactor, o vertiendo o alimentando los contenidos del reactor en un recipiente de extinción que contiene la composición de desactivación. De esta manera, ninguna parte de la mezcla de reacción se somete a más bromación. De modo que la última parte de los componentes alimentados al reactor tengan tiempo suficiente para someterse a bromación adecuada, es deseable detener las alimentaciones y permitir un período de al menos 1-2 minutos antes de desactivar el catalizador. Este período de al menos 1-2 minutos sirve como período residual para la última parte de los componentes que se someten a bromación. Este modo de operación discontinua o semi-continua debe implicar una rápida introducción de los componentes en el reactor y también agitación suficientemente rápida y refrigeración eficaz del contenido del reactor de modo que la temperatura de reacción se mantenga dentro de los intervalos de temperatura especificados anteriormente y dentro de un tiempo de reacción de bromación adecuado.

35 Otro modo de operación implica el uso de un proceso continuo. En el presente documento se desvela un proceso de preparación de polímero aniónico estirénico bromado que tiene un contenido reducido de bromobenceno volátil, proceso que comprende:

40 A) provocar que la mezcla de reacción que tiene una fase líquida, mezcla de reacción que se forma continuamente a partir de alimentaciones simultáneas de componentes que comprenden (i) un agente de bromación (preferentemente bromo), (ii) un catalizador de haluro de aluminio en el que los átomos de haluro son átomos de bromo o cloro y (iii) un polímero aniónico estirénico que tiene un  $M_n$  por GPC en el intervalo de 2000 a 30.000 (preferentemente en el intervalo de 2000 a 10.000, y más preferentemente en el intervalo de 3000 a 7000) en forma de solución en un disolvente, viaje continuamente a través y salga de dicha zona de reacción que se mantiene a una o más temperaturas en el intervalo de 10 °C o inferior, de modo que se produce la bromación del polímero aniónico estirénico durante al menos una parte de dicho recorrido, los componentes que se alimentan que se proporcionan de tal manera que la cantidad de haluro de aluminio que se alimenta está al 0,8 por ciento en moles o inferior en relación a la cantidad molar de unidades de monómero aromático en el polímero aniónico estirénico que se alimenta, y tal que el polímero aniónico estirénico bromado seco al que se hace referencia en C) más adelante tendrá un contenido de bromo en el intervalo del 60 al 71 % en peso y preferentemente en el intervalo de aproximadamente el 67 a aproximadamente el 69 % en peso;

50 B) la desactivación del catalizador, y la eliminación por lavado de los iones bromuro y restos de catalizador de la mezcla de reacción que ha salido de la zona de reacción (y, preferentemente, la desactivación continua del catalizador en la mezcla de reacción inmediatamente después de salir de la zona de reacción y de lavar los iones bromuro y los restos de catalizador de la mezcla de reacción que ha salido de la zona de reacción);

55 C) la recuperación del producto de polímero aniónico estirénico bromado de la mezcla de reacción y secar dicho producto con lo que el polímero aniónico estirénico bromado seco tiene un contenido de bromo en el intervalo del 60 al 71 % en peso y preferentemente en el intervalo del 67 al 69 % en peso y un contenido de bromobenceno volátil que es no superior a 600 ppm (peso/peso) y preferentemente de 300 ppm (peso/peso) o inferior.



Preferentemente, las alimentaciones simultáneas en un proceso continuo de este tipo se llevan a cabo mediante la alimentación por separado e individualmente de cada uno de (i), (ii), y (iii) simultáneamente en la mezcla de reacción, o mediante la alimentación por separado de (a) una mezcla preformada de los componentes (i) y (ii) y (b) el componente (iii) simultáneamente en la mezcla de reacción.

5 En el presente documento se desvela un proceso de preparación de polímero aniónico estirénico bromado que tiene un contenido reducido de bromobenceno volátil, proceso que comprende:

10 A) provocar que la mezcla de reacción que tiene una fase líquida, mezcla de reacción que se forma continuamente a partir de alimentaciones simultáneas de los componentes que comprenden (i) un agente de bromación (preferentemente bromo), (ii) un catalizador de haluro de aluminio en el que los átomos de haluro son átomos de bromo o cloro y (iii) un polímero aniónico estirénico que tiene un  $M_n$  por GPC en el intervalo de 2000 a 30.000 (preferentemente en el intervalo de 2000 a 10.000, y más preferentemente en el intervalo de 3000 a 7000) en forma de solución o suspensión en un disolvente (preferentemente una solución en un disolvente), viaje continuamente a través y salga de dicha zona de reacción que se mantiene a una o más temperaturas en el intervalo de 10 °C o inferior, de modo que se produce la bromación del polímero aniónico estirénico durante al menos una parte de dicho viaje, dichas alimentaciones de (i), (ii), y (iii) que están en al menos dos corrientes de alimentación separadas y con (ii) que se mantiene separado de al menos uno de (i) y (iii) hasta que las al menos dos alimentaciones separadas de (i), (ii) y (iii) entran directamente en la mezcla de reacción y/o se unifican (por ejemplo, dentro de un dispositivo de alimentación tal como una sonda, un inyector o una boquilla que está inyectando las alimentaciones unificadas en la mezcla de reacción) no más de 5 segundos y, preferentemente, no más de 2 segundos antes de salir del dispositivo de alimentación y entrar en el cuerpo más grande de la mezcla de reacción en el reactor, los componentes que se combinan se proporcionan de modo que la cantidad de haluro de aluminio que se alimenta se encuentra al 0,8 mol por ciento o inferior en relación a la cantidad molar de unidades de monómero aromático en el polímero aniónico estirénico que se alimentan, y tal que el polímero aniónico estirénico bromado seco al que se hace referencia en C) más adelante tendrá un contenido de bromo en el intervalo del 60 al 71 % en peso y preferentemente en el intervalo del 67 al 69 % en peso;

15 B) la desactivación del catalizador, y la eliminación por lavado de los iones bromuro y restos de catalizador de la mezcla de reacción que ha salido de la zona de reacción (y, preferentemente, la desactivación continua del catalizador en la mezcla de reacción inmediatamente después de salir de la zona de reacción y de lavar los iones bromuro y los restos de catalizador de la mezcla de reacción que ha salido de la zona de reacción);

30 y

C) la recuperación del producto de polímero aniónico estirénico bromado de la mezcla de reacción y secar dicho producto con lo que el polímero aniónico estirénico bromado seco tiene un contenido de bromo en el intervalo del 60 al 71 % en peso (preferentemente en el intervalo del 67 al 69 % en peso) y un contenido de bromobenceno volátil que es no superior a 600 ppm (peso/peso) (preferentemente de 300 ppm (peso/peso) o inferior).

35 En la realización de este proceso continuo, preferentemente la mezcla de reacción como se conforma de manera continua en A) está compuesta predominante o totalmente de una mezcla líquida, preferentemente el agente de bromación es bromo y, preferentemente, el bromo se alimenta continuamente dentro de los confines de la mezcla de reacción líquida que se forma continuamente. El término "confines" significa dentro del cuerpo de la mezcla de reacción líquida a diferencia de la alimentación sobre una parte exterior de la mezcla de reacción líquida. La alimentación en los confines se puede conseguir mediante el uso de un inyector, una boquilla o una sonda de alimentación que se extiende en el cuerpo de la mezcla de reacción líquida en el reactor. En una operación discontinua/semicontinua en un recipiente de reacción de tipo de tanque agitado es deseable proporcionar que la alimentación que sale de cada inyector, boquilla, o sonda de alimentación se encuentre en estrecha proximidad a la periferia de las paletas de agitación de manera que los reactivos se dispersen rápidamente dentro del cuerpo de la mezcla de reacción líquida que se forma en la zona de reacción y se reduce al mínimo cualquier gradientes de temperatura.

40 En el modo de operación continuo, la mezcla de reacción formada en A) a partir de los componentes (i), (ii), y (iii) se puede formar de varias maneras. Por ejemplo, la mezcla de reacción de bromación se puede formar mediante el uso de al menos dos alimentaciones continuas separadas de (i), (ii), y (iii) con dicha alimentación que no se forma a partir de los tres de (i), (ii), y (iii), todos como se ha descrito anteriormente. Además, puede haber varias entradas de alimentación a la zona de reacción para uno o más de (i), (ii), y (iii). Independientemente del número de entradas de alimentación que se utilicen y cómo se lleven a cabo las alimentaciones, las alimentaciones deben ser esencialmente concurrentes (excepto en el arranque, cuando las alimentaciones se pueden iniciar en diferentes momentos). Se pueden tolerar interrupciones de alimentación leves que no causen ningún desequilibrio sustancial en la operación pero, si es posible, deben evitarse o al menos reducirse al mínimo para que se pueda conseguir la operación en estado estacionario. Aunque se prefiere que todas esas alimentaciones sean alimentaciones continuas, se considera posible operar con una o más alimentaciones pulsadas con intervalos de tiempo uniformemente cortos entre los pulsos individuales. En cada una de las formas anteriores de realización de las

alimentaciones en A), se puede utilizar una alimentación continua o discontinua concurrente separada de disolvente como otra corriente de alimentación en A), si se desea. Como en el caso del modo de operación discontinuo/semicontinuo, es deseable tener la alimentación(es) de bromo individual(es) o la mezcla de alimentación(es)/solución(es) que contiene(n) bromo a alimentar directamente en los confines de la mezcla de reacción líquida que se forma en la zona de reacción de manera que el bromo se dispersa rápidamente dentro de tal mezcla de reacción líquida a medida que se está formando. Así, la zona de reacción puede estar provista de una zona de flujo turbulento en el que se inyecta(n) la(s) alimentación(es) de bromo individual(es) o la mezcla de alimentación(es)/solución(es) que contiene(n) bromo en el cuerpo de una mezcla de reacción turbulenta a medida que se está formando en la zona de reacción.

En la realización de un proceso continuo de esta invención, es deseable proporcionar, mantener y/o controlar la velocidad a la que la mezcla de reacción sale de la zona de reacción en A) en relación con la velocidad de la alimentación de los componentes (i), (ii), y (iii) en la zona de reacción tal que el volumen de los contenidos que se desplazan de la zona de reacción se mantiene esencialmente constante. Por lo tanto, por lo general es preferible tener alimentaciones continuas a la zona de reacción y flujos continuos desde la zona de reacción, ya que esto tiende a hacer que sea más fácil de mantener un volumen esencialmente constante en la zona de reacción. Sin embargo, es posible utilizar alimentaciones pulsadas a la zona de reacción o una o más corrientes pulsadas que salen de la zona de reacción, mientras que al mismo tiempo el volumen de la mezcla de reacción en la zona de reacción se mantiene esencialmente constante.

Los procesos de esta invención se pueden llevar a cabo a cualquier presión adecuada. Preferentemente, el proceso se realiza a una presión de hasta  $413,69 \times 10^3$  Pa manométricos (60 psig) y más preferentemente en un sistema de reacción de bromación cerrado bajo presión autógena.

#### Tratamiento del producto y secado

En la práctica de esta invención, el tratamiento del producto implica desactivar el catalizador y la eliminación por lavado de los iones bromuro y restos de catalizador (preferentemente por extinción de la mezcla de reacción con o en un medio de extinción acuoso). Si permanece algo de bromo residual en la mezcla de reacción antes de desactivar el catalizador, el medio de extinción acuoso debe contener un agente reductor tal como sulfito de sodio para convertir el bromo en iones bromuro que luego son eliminados por lavado en la fase acuosa resultante de la operación de enfriamiento, recuperar el producto de polímero aniónico estirénico bromado, y secar el producto de polímero aniónico estirénico bromado lavado. La recuperación del producto y el lavado se pueden llevar a cabo como una sola operación unitaria.

La desactivación del catalizador en B) de una operación discontinua normalmente se lleva a cabo por extinción de toda la mezcla de reacción con una composición de extinción. La desactivación del catalizador en B) de un proceso continuo normalmente se lleva a cabo por extinción de la mezcla de reacción que sale de la zona de reacción con una composición de extinción a medida que o después de que dicha mezcla de reacción salga de la zona de reacción. En cualquier caso, la composición de extinción normalmente comprende agua en el estado líquido. En una operación continua la etapa de extinción se puede llevar a cabo de forma discontinua o continua. La extinción discontinua implica recoger la mezcla de reacción durante un corto período de tiempo a medida que sale de la zona de reacción y a continuación desactivar rápidamente esa cantidad en o con la composición de extinción. La extinción continua implica extinguir la mezcla de reacción a medida que sale continuamente de la zona de reacción en o con la composición de extinción.

La distribución de la composición de extinción acuosa puede variar considerablemente. Normalmente sin embargo, la composición de extinción comprenderá al menos agua en el estado líquido. También se puede utilizar una solución acuosa de una o más sales adecuadas como composición de extinción. Los ejemplos no limitantes de sales que pueden utilizarse en la formación de composiciones de extinción incluyen sulfito de sodio, bisulfito de sodio, y borohidruro de sodio. Las temperaturas para la composición de extinción también pueden variar, pero normalmente estarán en el intervalo de 0 a 30 °C. La concentración de la composición de extinción compuesta de una o más sales adecuadas en agua también es susceptible de variación. En la práctica real, en situaciones en que existe algo de bromo residual en la mezcla de reacción después de la eliminación de la zona de reacción de bromación, el uso de soluciones de sulfito de sodio en agua del 1 % al 10 % se ha encontrado conveniente para su uso como composiciones de extinción para reducir el bromo a iones bromuro que a continuación son arrastrados en la fase acuosa. Sin embargo, se pueden utilizar otras concentraciones. Preferentemente, el líquido de extinción está compuesto únicamente por agua.

La recuperación de producto y el tratamiento después de la extinción se puede realizar permitiendo que la masa de reacción inactivada sedimente para obtener una masa de reacción de dos fases que contiene una fase orgánica, que contiene, como soluto, el producto de polímero aniónico estirénico bromado y una fase acuosa. La fase acuosa se decanta y la fase orgánica restante se separa de su componente de disolvente. Es más conveniente llevar a cabo este arrastre mediante el bombeo de la fase orgánica en agua hirviendo. A medida que el disolvente se somete a vaporización instantánea, el producto de polímero aniónico estirénico bromado forma un precipitado. El precipitado

se puede recuperar mediante cualquier técnica de separación líquido-sólido, por ejemplo, filtración, centrifugación, etc. El producto precipitado y lavado recuperado a continuación se seca, por lo general a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 110 °C a aproximadamente 150 °C.

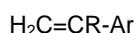
5 Si se desea, la fase acuosa de la operación de extinción que contiene HBr se puede tratar con una base metálica tal como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de magnesio, o hidróxido de calcio para producir la sal de bromuro metálico correspondiente. Preferentemente, la fase acuosa de la operación de extinción se puede arrastrar por vapor, en una operación continua o discontinua para eliminar las trazas de disolvente y con ello proporcionar una solución de ácido bromhídrico acuosa adecuada para uso o venta.

10 Cuando se realiza adecuadamente en la forma descrita anteriormente, el polímero aniónico estirénico bromado producido por el proceso de esta invención contendrá no más de 600 ppm (peso/peso) y preferentemente de 300 ppm (peso/peso) o inferior de impurezas de bromobenceno.

#### Componentes utilizados como alimentaciones a la zona de reacción

15 Tanto en el modo de operación discontinuo/semicontinuo como en el modo de operación continuo, se pueden utilizar diversos materiales como componentes (i), (ii) y (iii). Por ejemplo, en todos estos modos de operación se prefiere utilizar bromo elemental como agente de bromación. El bromo debe ser de alta pureza. Los métodos para la purificación de bromo, cuando y si es necesario o deseable, se describen en muchas de las patentes de propiedad común mencionadas al principio de este documento. Sin embargo, en la práctica de esta invención se pueden utilizar otros agentes de bromación. Entre los agentes de bromación conocidos que se pueden usar son cloruro de bromo, N-bromosuccinimida, 1,3-dibromohidantoina, y tribromuro de piridinio.

20 Polímeros aniónicos estirénicos que se broman para formar los polímeros aniónicos estirénicos bromados de esta invención son homopolímeros de estireno o copolímeros de estireno con otros monómeros aromáticos de vinilo. Entre los monómeros aromáticos de vinilo adecuados a partir de los que se pueden formar los polímeros aniónicos estirénicos están los que tienen la fórmula:



25 en la que R es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y Ar es un grupo aromático (incluyendo grupos aromáticos sustituidos en el anillo alquilo) de 6 a 10 átomos de carbono. El propio poliestireno aniónico es un polímero estirénico preferido. Sin embargo se puede hacer uso de otros polímeros aniónicos estirénicos tales como los fabricados a partir de al menos el 50 por ciento en peso, y más deseablemente al menos el 80 por ciento en peso de estireno y/o *alfa*-metilestireno, siendo el resto derivado de monómeros de estirenos de anillo sustituido. Por lo tanto, los "polímeros aniónicos estirénicos" utilizados en la práctica de esta invención se forman por polimerización iniciada aniónica de uno o más monómeros de estirenos en los que al menos el 50 %, preferentemente al menos el 80 %, y más preferentemente esencialmente el 100 % de los grupos aromáticos en el polímero tienen un átomo de hidrógeno en al menos una posición orto, y cuando el sistema de anillo de tales grupos aromáticos se compone de una combinación de grupos fenilo y grupos fenilo sustituidos con alquilo, al menos el 50 %, preferentemente al menos el 80 %, y más preferentemente esencialmente el 100 % del total de dichos grupos fenilo tiene un átomo de hidrógeno en cada posición orto. Los ejemplos no limitantes de monómeros adecuados que se pueden utilizar para la producción de polímeros de estireno de esta invención son estireno, *alfa*-metilestireno, *orto*-metilestireno, *meta*-metilestireno, *para*-metilestireno, *para*-etilestireno, isopropeniltolueno, vinilnaftaleno, isopropenilnaftaleno, vinilbifenilo, vinilantraceno, los dimetilestirenos, y *terc*-butilestireno. Se prefieren los que tienen un anillo bencénico no condensado en la molécula (es decir, los que carecen de estructuras de anillos condensados).

Por lo tanto, los polímeros de estirenos utilizados en esta invención normalmente son polímeros fabricados mediante procesos de polimerización aniónicos. Un proceso excelente para la producción de poliestireno aniónico se describe en la Patente de Estados Unidos de común de propiedad n.º 6.657.028.

45 Se pueden utilizar mezclas o mixturas de dos o más polímeros aniónicos estirénicos bromados también en un proceso de bromación de esta invención. Dichas mezclas o mixturas pueden estar compuestas de dos o más polímeros aniónicos estirénicos diferentes fabricadas por polimerización iniciada aniónica. También se puede utilizar una mezcla o mixtura compuesta predominantemente de al menos un polímero estirénico fabricado por polimerización iniciada aniónica y una pequeña cantidad de al menos un polímero estirénico fabricado por polimerización iniciada por radicales libres como sustrato de polímero a bromar por un proceso de esta invención, pero no se prefiere el uso de dichas mezclas o mixturas.

Se puede utilizar cualquiera de una variedad de disolventes orgánicos adecuados como disolvente para el polímero estirénico. De este modo se puede hacer uso de sustancias tales como, por ejemplo, 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, y líquidos isómeros, homólogos o análogos de los mismos. Se pueden utilizar mezclas líquidas de dos o más de tales compuestos. Los disolventes preferidos son diclorometano, dibromometano, y 1,2-dicloroetano. El bromoclorometano es un disolvente particularmente preferido.

Con los polímeros aniónicos estirénicos que tienen un peso molecular promedio en peso en el intervalo de 2000 a 10.000 ppm, preferentemente la solución de polímero aniónico estirénico utilizada contendrá en el intervalo de 250 a 700 gramos del polímero estirénico por kg de disolvente. Con polímeros aniónicos estirénicos de pesos moleculares más altos las soluciones deben estar más diluidas para compensar el aumento de la viscosidad de tales soluciones de polímero.

El polímero aniónico estirénico se disuelve previamente en el disolvente antes de su uso en la formación de la mezcla de reacción. La zona de reacción en una operación discontinua o semi-continua debe contener una cantidad adecuada de disolvente orgánico antes de la iniciación de la alimentación de los componentes de la mezcla de reacción con el fin de proporcionar una buena transferencia de calor y una mezcla eficaz en la etapa inicial de las alimentaciones. En un modo de operación continuo, se puede introducir una corriente separada de disolvente adicional en la zona de reacción, si se desea.

El catalizador tal como se utiliza en la formación de la mezcla de reacción es al menos un catalizador de haluro de aluminio en el que los átomos de haluro son bromo o cloro. Uno de dichos catalizadores que es muy útil en la formación de la mezcla de reacción es tribromuro de aluminio debido a su buena solubilidad en bromo y disolventes de halohidrocarburo, tales como dibromometano y bromoclorometano. Los haluros de aluminio que contienen tanto átomo(s) de bromo como átomo(s) de cloro que se pueden utilizar en la formación de la mezcla de reacción incluyen sustancias tales como dicloruro de bromuro de aluminio ( $\text{AlBrCl}_2$ , n.º reg. 60284-44-8), cloruro de dibromuro de aluminio ( $\text{AlBr}_2\text{Cl}$ , n.º reg. 60284-43-7), cloruro de bromuro de aluminio ( $\text{Al}_2\text{Br}_5\text{Cl}$ , n.º reg. 380907-74-4) y  $\mu$ -bromotetraclorodialuminio ( $\text{Al}_2\text{Br}_2\text{Cl}_4$ , n.º reg. 162719-12-2). El tricloruro de aluminio también se puede usar como catalizador como se alimenta a la mezcla de reacción. En todas las realizaciones de esta invención, un catalizador preferido como se alimenta a la mezcla de reacción es el tribromuro de aluminio.

Una solución de catalizador adecuada para bromación discontinua o continua se puede preparar fácilmente mediante la combinación de  $\text{AlCl}_3$  sólido (una sustancia que no es soluble en bromo) y  $\text{HBr}$  gaseoso en bromo líquido caliente (40-50 °C). Un intercambio de halógeno rápido produce un catalizador de haluro de bromoaluminio soluble y  $\text{HCl}$ . El uso de un catalizador de este tipo (con o sin la copresencia de  $\text{HCl}$ ) es particularmente preferido. Una ventaja de utilizar un catalizador de este tipo es que se preforma la especie de bromación activa (se cree que el ion bromonio,  $\text{Br}^+$ ), por lo que la bromación del polímero aniónico estirénico se inicia muy rápidamente y con alta selectividad.

### Procedimiento de análisis y toma de muestras del producto para el bromobenceno

Aunque se pueden emplear otros procedimientos para determinar el contenido de bromobenceno de un polímero aniónico estirénico bromado, el uso del siguiente procedimiento de análisis y toma de muestras del producto es un procedimiento recomendado para su uso en la determinación de si un polímero aniónico estirénico bromado satisface las especificaciones del contenido de bromobenceno volátil de esta invención. No es un requisito que el procedimiento se utilice por ejemplo en cada cantidad de producto producido. El procedimiento se puede utilizar sólo si y cuando surja la necesidad o el deseo de determinar el bromobenceno.

El procedimiento de análisis y toma de muestras del producto es el siguiente:

Aunque no se puede medir el pentabromobenceno y el hexabromobenceno por los espectros de RMN de protón, por fortuna, las especies olorosas más volátiles e indeseable de dibromo, tribromo, y tetrabromo se pueden analizar mediante el uso de este procedimiento. Los espectros de RMN de protón se obtienen usando un instrumento Bruker DPX 400 MHz para soluciones de polímero aniónico estirénico bromado el 10 % en peso en disulfuro de carbono/diclorometano- $\text{d}_2$  (32 barridos y el retardo del pulso de 5 s). Se disuelve ácido trifluoroacético (1 gota) en cada solución en el tubo de RMN antes del análisis. Después de ajustar el pico  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (tripleto) a 5,3 ppm y de corregir la línea basal del espectro para eliminar las contribuciones de los protones aromáticos del polímero aniónico estirénico bromado, se integran las siguientes señales:

Singlete cerca de 8,1 ppm para el 1,2,4,5-tetrabromobenceno

Doblete cerca de 7,8 ppm para el 1,2,4-tribromobenceno

Singlete cerca de 7,5 ppm para el 1,4-dibromobenceno

También se obtienen las integrales de la región alifática (0,4-3,5 ppm) y la región aromática (5,6-8,2 ppm) del polímero aniónico estirénico bromado. Usando estas integrales y los pesos moleculares de los componentes de interés se calcula la cantidad de cada componente. La suma de las cantidades de 1,2,4,5-tetrabromobenceno, 1,2,4-tribromobenceno, y 1,4-dibromobenceno define el contenido de bromobenceno volátil del polímero aniónico estirénico bromado como se usa en esta invención.

#### Suministro del catalizador

Para conseguir resultados óptimos, las proporciones de catalizador(es) de esta invención en el intervalo del 0,8 por ciento en moles o inferior en relación con el polímero aniónico estirénico utilizado variarán algo dependiendo por ejemplo de la composición del catalizador, los resultados óptimos que se deben alcanzar, y el tratamiento y el peso de la fórmula monomérica del polímero aniónico estirénico. Basándose en los resultados hasta la fecha, con  $\text{AlCl}_3$  añadido como catalizador y poliestireno aniónico con una fórmula de peso monomérico de 104 daltons, se recomiendan proporciones en el intervalo del 0,6 al 0,8 % en moles de  $\text{AlCl}_3$  en base al poliestireno aniónico a bromar. Cabe señalar a este respecto, los datos de la Tabla A extraídos de los datos más completos en la Tabla 1 más adelante, datos extraídos que se centran en el efecto de la relación molar de  $\text{AlBr}_3$  al poliestireno aniónico (APS). Se pueden utilizar experimentos de bromación de laboratorio relativamente sencillos en cualquier otra situación para optimizar los resultados en la práctica de esta invención.

TABLA A

Ejemplo	Ref. A	1	2	3
$\text{AlBr}_3$ , % en moles en base al APS	1,42	0,72	0,47	0,35
Bromobenzenos formados, ppm (por RMN)				
1,4-dibromobenceno	90	4	20	19
1,2,4-tribromobenceno	320	0	90	0
1,2,4,5-tetrabromobenceno	870	250	120	0

Cabe señalar sobre todo la gran reducción en el contenido total de dibromo-, tribromo-, y tetrabromobenceno (de 1280 ppm a aproximadamente 250 ppm e inferior) para los productos de APS bromados alcanzados con cargas de catalizador más bajas conforme a esta invención como se muestra en la Tabla A. El trabajo presentado en la Tabla 1 más adelante muestra además que el nivel de catalizador de  $\text{AlBr}_3$  para la bromación continua de APS del Ejemplo 2 es adecuada para conseguir una alta bromación (aproximadamente 68 % en peso) utilizando un tiempo medio de residencia en un CSTR (reactor continuo de tanque agitado) de 8 minutos a una temperatura de 1 °C. También se muestra por los datos más completos dados en la Tabla 1 más adelante, que cuando el nivel de  $\text{AlBr}_3$  se redujo hasta el nivel del Ejemplo 3, la bromación se limitó a aproximadamente el 61 % en peso, pero casi se eliminó la formación de bromobenceno (19 ppm), mientras que la estabilidad térmica del producto se mantuvo alta. Estos resultados indican que una combinación de bromación continua y el uso de niveles de catalizador reducidos adecuados ofrece una oportunidad tanto para costes más bajos como para mejorar la calidad mediante la reducción significativa de la formación de impurezas de bromobenceno.

También se encontró una reducción en la formación de bromobenceno para la bromación discontinua de APS cuando se redujo el nivel de catalizador de haluro de aluminio. El ejemplo 4 utilizó aproximadamente la mitad del nivel de  $\text{AlCl}_3$  como Ejemplo de referencia B, y el producto tenía la mitad de la cantidad de impurezas de bromobenceno (ver Tabla 2). Se observó una reducción aún mayor de bromobenzenos para el producto del Ejemplo 5 en el que el catalizador ( $\text{AlBr}_3$ ) se alimentó a la reacción disuelto en la corriente de alimentación de bromo. Esta introducción medida de catalizador a la reacción discontinua produjo el mismo nivel de formación de bromobenceno que una reacción continua comparable (Ejemplo 1).

#### Polímeros aniónicos estirénicos bromados de la invención

Se pueden producir nuevos polímeros aniónicos estirénicos bromados por el uso de la tecnología de proceso de esta invención. Además de los contenidos reducidos de bromobenceno (no más de 600 ppm, y preferentemente de 300 ppm o inferior), los polímeros aniónicos estirénicos bromados de esta invención tienen otras características y propiedades deseables. Por ejemplo, además de un contenido de bromo en el intervalo del 60 al 71 % en peso y un bajo contenido de bromobenceno, los nuevos polímeros aniónicos estirénicos bromados de esta invención tienen propiedades térmicas y características de color muy deseables. Estos polímeros también pueden tener índices de flujo de fusión altos. Los nuevos polímeros aniónicos estirénicos bromados preferidos de esta invención también tienen porcentajes reducidos de anillos aromáticos con átomos de bromo sustituidos en posición orto. Los nuevos polímeros aniónicos estirénicos bromados de esta invención también tienen (A) una estabilidad térmica en el Ensayo

de estabilidad térmica a 320 °C de 125 ppm de HBr o inferior, y (B) un valor térmico de color  $\Delta E$  por el ensayo de Hunter de 15 o inferior (aún más preferentemente de 12 o inferior).

De manera deseable, el peso molecular promedio en peso por GPC de los polímeros aniónicos estirénicos bromados de esta invención está en el intervalo de 10.000 a 30.000, y más preferentemente en el intervalo de 10.000 a 20.000.

Los polímeros aniónicos estirénicos bromados de esta invención y especialmente los poliestirenos aniónicos bromados de esta invención, tienen un contenido de bromo en el intervalo del 60 al 71 % en peso, contenidos de bromobenceno no superiores a 600 ppm, y más preferentemente de 300 ppm o inferior, y, además, las siguientes propiedades:

1) un valor térmico de color  $\Delta E$  de 15 o inferior;

2) una estabilidad térmica en el Ensayo de estabilidad térmica a 320 °C de 125 ppm o inferior de HBr; y opcionalmente, al menos uno o ambos de:

3) un peso molecular promedio en número por GPC en el intervalo de 10.000 a 15.000 y una polidispersidad de 1,25 o inferior;

4) un valor de color  $\Delta E$  inicial de 5 o inferior y aún más preferentemente de 3 o inferior. Los polímeros aniónicos estirénicos bromados de esta invención y especialmente los poliestirenos aniónicos bromados de esta invención, que tienen cualquiera de las tres o las cuatro propiedades adicionales de 1), 2), 3) y 4) son los más preferidos.

De todos los polímeros aniónicos estirénicos bromados de esta invención, los más preferidos son los polímeros de poliestireno aniónicos bromados.

#### Referencia a los dibujos

Ahora se hace referencia a las Figuras de los dibujos que ilustran esquemáticamente los sistemas típicos preferidos para la práctica de los procesos de esta invención. Estas figuras no están destinadas a limitar esta invención solo a los sistemas representados.

La Figura 1, que no está a escala, muestra esquemáticamente un sistema de alimentación típica adaptada para la alimentación de una mezcla de agente de bromación y catalizador de haluro de aluminio como alimentación mixta preformada, y una solución de polímero aniónico estirénico en un disolvente como la otra alimentación. En la forma ilustrada, el sistema de alimentación **10** es básicamente un dispositivo de mezcla e inyección anular hecho de polímero fluorado, que está alojado en el interior de un tubo de inmersión revestido de vidrio **12** de apoyo. El tubo de inmersión **12** normalmente está fabricado de acero al carbono revestido de vidrio exterior e interiormente y por tanto es adecuado para la inmersión hacia abajo en la mezcla de reacción de bromación formada a partir de las alimentaciones. Los conductos **14** y **16** están dispuestos en el interior del, y se extienden a lo largo de gran parte de la longitud del, tubo de inmersión **10**. En su parte extrema inferior, el conducto **14** se estrecha en un conducto de menor diámetro **22**. El conducto **16** en su parte inferior **25** se gira hacia el interior dentro del tapón **18** de manera que la parte del extremo del conducto **18** se abre en la cámara de mezcla **20** en la que se dirige el flujo desde el conducto **22**. El tapón **18** está fijado firmemente dentro de las paredes interiores del tubo de inmersión **12**, en virtud de la dimensión de su diámetro exterior frente al diámetro interior del tubo de inmersión **12** o mediante el uso de una pluralidad de anillos de sellado anulares (no mostrados) dispuestos alrededor del exterior del tapón **18**. En cualquier caso, de este modo se impide que la mezcla de la reacción de bromación pase hacia arriba al espacio interior **26** del tubo de inmersión **12**. La cámara de mezcla **20** es un recinto cerrado con excepción de las aberturas de entrada para las alimentaciones de los conductos **22** y **25** y una abertura de puerto dispuesta axialmente en el conducto de descarga **28**. El conducto de descarga **28** normalmente está roscado en su exterior superior de modo que se atornilla en la parte más inferior de la cámara de mezcla **20**.

En funcionamiento, la mezcla preformada de agente de bromación y catalizador de haluro de aluminio fluye a través de los conductos **14** y **22** y la solución de polímero aniónico estirénico fluye a través de los conductos **16** y **25**. En la cámara de mezcla **20** el agente de bromación y el catalizador viajan en dirección axial hacia abajo y la solución de polímero aniónico estirénico viaja en dirección radial hacia el interior. Por lo tanto, las alimentaciones se cruzan y chocan perpendicularmente en la cámara de mezcla **20** y en 1 segundo o inferior, la mezcla resultante se fuerza a través del conducto de descarga **28** y el orificio de salida **30** y en la mezcla de reacción de bromación.

Por lo general los conductos **14** y **16** están fabricados de fluoropolímero 1,91 cm (3/4 pulgadas) de diámetro exterior tal como un tubo de polímero de Teflon® con un diámetro interior de 1,59 cm (5/8 pulgadas). Los conductos **22** y **25**, el conector **18** normalmente también están fabricados de fluoropolímero. El conducto **22** normalmente tiene un diámetro interior de 1,18 cm (0,466 pulgadas). El conducto **25** normalmente tiene un diámetro interior de 0,79 cm

(0,3125 pulgadas). Normalmente, el conducto de descarga **28** tiene un diámetro interior de 0,95 cm (0,375 pulgadas). En la forma representada en la Fig. 1, el tapón **18** y el puerto de descarga **28** en el mismo se extienden 0,64 cm (1/4 pulgada) por debajo del borde más inferior del tubo de inmersión **12**. Las dimensiones del sistema de alimentación representado esquemáticamente en la Fig. 1 pueden variar dependiendo por ejemplo de la escala de operación.

En una operación a escala de planta típica para una velocidad de alimentación de 1714 kg/hora de una solución al 10 % de poliestireno aniónico que tiene un peso molecular promedio en número por GPC de 3500 y una velocidad de alimentación de 712 kg/hora de bromo que contiene el 0,44 % en peso de  $\text{AlBr}_3$ , el tiempo de residencia de la mezcla que se forma en la cámara de mezcla **20** es de aproximadamente  $10^{-4}$  segundos.

El diagrama de flujo de la Figura 2 representa esquemáticamente un tipo de sistema que se puede utilizar para la realización de un proceso continuo de conformidad con esta invención. Básicamente el sistema se compone de un reactor de tipo bucle **40**, una bomba **42** para hacer circular la mezcla de reacción que incluye el coproducto de HBr a través del reactor **40**, una línea de toma **44** para recibir desde el reactor **40** una parte de la mezcla de reacción circulante y transmitir su contenido a un recipiente de extinción (no mostrado), un sistema de inyección dual compuesto del inyector **43** y el inyector **45**, un intercambiador de calor indirecto **46**, y un mezclador estático **48**. En la forma representada, el intercambiador de calor **46** está dispuesto aguas arriba de los inyectores **43** y **45** y aguas abajo de la bomba **42** con el fin de eliminar el calor generado por la acción de la bomba **42**, así como el calor de la reacción exotérmica de bromación. Si se desea, el intercambiador de calor **46** se puede colocar en cualquier otro lugar adecuado con relación al reactor **40**. También se puede emplear más de uno de dichos intercambiadores de calor en asociación con el reactor **40** para eliminar el calor en más de una ubicación alrededor del bucle. El intercambiador de calor **46** está provisto de un flujo de líquido adecuado que absorbe el calor tal como agua de refrigeración y/o etilenglicol.

Como se muestra, los inyectores **43** y **45** están en alineación opuesta axial. Aunque no se muestra en el dibujo de línea de la Figura 2, los orificios de los inyectores **43** y **45** están separados el uno del otro de manera que los contenidos de estos inyectores respectivos se fuerzan directamente uno hacia el otro y esencialmente en ángulo recto en la mezcla de reacción que fluye a través del reactor **40**. Dicha disposición asegura un contacto muy rápido entre los contenidos inyectados de los inyectores y la mezcla de reacción que fluye a través del reactor. Esto a su vez asegura una iniciación muy rápida de la reacción de bromación.

La línea de toma **44** como se representa elimina continuamente del reactor **40** una parte de la mezcla de reacción circulante. El contenido de la línea de toma **44** normalmente es transportado a y se descarga en un recipiente (no mostrado) que contiene un líquido de extinción que desactiva rápidamente el catalizador.

El inyector **43** recibe y descarga una solución del polímero aniónico estirénico en un disolvente adecuado mientras que el inyector **45** recibe y descarga una mezcla de agente de bromación tal como bromo, y catalizador tal como tribromuro de aluminio. Si se desea, tres inyectores (no mostrados) pueden estar dispuestos alrededor del reactor **40**, uno para la inyección de la solución de polímero aniónico estirénico, otro para la inyección del agente de bromación (con o sin disolvente o diluyente) y el tercero para la inyección del catalizador (con o sin disolvente o diluyente), de modo que el contacto entre las tres corrientes inyectadas ocurre rápidamente resultando así en un inicio rápido de la bromación del polímero estirénico. En dicho sistema de tres inyectores, los tres inyectores pueden estar en cualquier disposición con relación a otro, siempre que los contenidos inyectados de los inyectores entren en contacto rápidamente entre sí, preferentemente en cuestión de unos pocos segundos. Una disposición de tres inyectores de este tipo supone disponer los inyectores alrededor del reactor **40** con los ejes respectivos de los tres inyectores en el mismo plano y espaciadas radialmente a intervalos de  $120^\circ$ .

El sistema de la Figura 2 normalmente se hace funcionar a una presión en las proximidades de  $310,26 \times 10^3$  Pa manométricos (45 psig). Un tambor tubular **47** de alivio de la presión de mayor diámetro fabricado de fluoropolímero está dispuesto en una posición vertical en el bucle de reactor **40**, por ejemplo aguas abajo del locus del mezclador estático **48** y la bomba **42** (como se muestra) de manera que el flujo de la mezcla de reacción pase hacia el extremo superior y fuera del extremo inferior del tambor **47**. El tambor **47** está cerrado, excepto para los puertos de entrada y de salida en sus extremos (para la admisión y salida de la mezcla de reacción) y un puerto lateral cerca de su extremo superior que permite el bromuro de hidrógeno gaseoso (HBr) arrastrado en la mezcla de reacción que se escapa de la mezcla de reacción debido a la caída de presión dentro del tambor salga a través de un puerto lateral hacia la línea de purga **49** que conduce a un depurador (no mostrado) que contiene un líquido para absorber el HBr procedente de la corriente de gas que sale del tambor **47** a través de la línea **49**.

Una característica preferida de esta invención que se representa esquemáticamente en la Figura 3 es el descubrimiento de que, contrariamente a lo esperado, no es necesario purgar el HBr procedente de un sistema de reacción de tipo bucle como se ilustra esquemáticamente en la Figura 2. El sistema representado en la Figura 3 es idéntico al sistema de la Figura 2 excepto por que el tambor **47** y la línea de purga **49** están ausentes. Cuando se opera el sistema de la Figura 3 a presiones elevadas del orden de  $137,90 \times 10^3$  Pa manométricos (20 psig) a  $413,69 \times 10^3$  Pa manométricos (60 psig) y preferentemente a  $310,26 \times 10^3$  Pa manométricos (45 psig), todo el coproducto

de HBr formado se puede retener en la mezcla de reacción líquida. Esto tiene la ventaja no solo de eliminar la necesidad de un depurador de HBr separado del sistema general, sino además que todos los valores de bromo en el HBr se pueden recuperar de la extinción acuosa de la mezcla de reacción simplificando y reduciendo el coste de la recuperación de dichos valores de bromo. Además, se ha observado que el HBr retenido reduce la viscosidad de la mezcla de reacción. Dicha viscosidad reducida permitiría al proceso de bromación operar con menos disolvente o permitir el uso de un polímero aniónico estirénico de peso molecular moderadamente alto con el mismo nivel de disolvente.

#### Usos de los polímeros aniónicos estirénicos bromados

Los polímeros aniónicos estirénicos bromados de esta invención se pueden utilizar como retardantes de llama para varios materiales poliméricos tales como materiales y resinas poliméricas termoplásticas y termoendurecibles. Los pesos moleculares promedio en peso de los polímeros que pueden ser retardantes de llama conforme a esta invención pueden variar ampliamente, desde polímeros de bajo peso molecular a polímeros de muy alto peso molecular. Los métodos para producir los diversos polímeros termoplásticos o termoendurecibles que pueden ser retardantes de llama con los polímeros aniónicos estirénicos bromados de esta invención son conocidos por los expertos en la técnica. Otras personas que no estén familiarizadas con estos asuntos deben remitirse a la extensa bibliografía que existe sobre estos temas.

Preferentemente, los polímeros aniónicos estirénicos bromados de esta invención se utilizan como aditivos retardantes de llama para varios polímeros termoplásticos. Así, entre las formas de realización de esta invención están composiciones retardantes de llama que comprenden al menos un polímero termoplástico y una cantidad retardante de llama de al menos un polímero aniónico estirénico bromado de esta invención.

Los termoplásticos particulares con los que los polímeros aniónicos estirénicos bromados de esta invención se pueden mezclar de conformidad con otras realizaciones de esta invención incluyen tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, tereftalato de dimetileno policiclohexileno, tereftalato de politrimetileno, mezclas o mixturas de dos o más de éstos, y poliésteres termoplásticos copoliméricos análogos, especialmente cuando se llenan o se refuerzan con una carga de refuerzo tal como fibra de vidrio. Los poliésteres termoplásticos preferidos son el tereftalato de polietileno y el tereftalato de polibutileno. Los termoplásticos de poliamida, tales como poliamida 6, poliamida 6,6, poliamida 12, etc., de nuevo preferentemente cuando están rellenos de vidrio, también pueden ser retardantes de llama efectivos de la misma manera. Otros polímeros termoplásticos que pueden ser retardantes de llama efectivos mediante la adición de un polímero aniónico estirénico bromado de esta invención incluyen, pero no se limitan a polímeros de estireno, poliestirenos de alto impacto, poliestirenos cristalinos, poliolefinas, ABS, MABS, SAN, policarbonatos aromáticos, éteres de polifenileno, y mezclas de polímeros tales como mezclas de policarbonato aromático-ABS, mezclas de éter de polifenileno-poliestireno, y sustancias similares. Un grupo de polímeros termoplásticos que pueden ser retardantes de llama efectivos mediante el uso de al menos un polímero aniónico estirénico bromado de esta invención es (1) un polímero estirénico termoplástico, (2) un polímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno termoplástico, (3) un poliéster termoplástico, o (4) una poliamida termoplástica. Se pueden incluir aditivos convencionales, tales como agentes sinérgicos retardantes de llama, antioxidantes, estabilizadores de UV, pigmentos, modificadores de impacto, cargas, eliminadores de ácidos, agentes de soplado, y similares, con las formulaciones según sea apropiado. Las mezclas de polímeros preferidos de esta invención contienen un agente sinérgico retardante de llama o una carga o refuerzo de fibra de vidrio, y lo más preferentemente tanto un agente sinérgico, como un refuerzo y/o carga de fibra.

Los retardantes de llama de polímero aniónico estirénico bromado de esta invención se utilizan en cantidades de retardante de llama que normalmente están dentro del intervalo del 5 al 25 % en peso, el % en peso que se basa en el peso total de la formulación o mezcla de polímero termoplástico. Cuando se utiliza, la cantidad de cargas de refuerzo tales como fibra de vidrio normalmente estará en el intervalo de hasta el 50 % en peso en base al peso total de la composición acabada. La cantidad de agente sinérgico retardante de llama, cuando se utiliza, tal como trióxido de antimonio, pentóxido de antimonio, antimoniato sódico, antimoniato de potasio, óxido de hierro, borato de zinc, o un agente sinérgico análogo generalmente estará en el intervalo de hasta el 12 % en peso en base al peso total de la composición acabada. Son permisibles desviaciones de los intervalos de proporciones precedentes siempre que se considere necesario o conveniente, habida cuenta de las circunstancias particulares de que se trate, y dichas desviaciones están dentro del alcance y de la contemplación de esta invención.

Las composiciones de mezclas maestras en las que los componentes, excepto para el polímero termoplástico de sustrato, que están en proporciones relativas adecuadas pero se mezclan en una cantidad menor del polímero de sustrato, también están dentro del alcance de esta invención. Así, esta invención incluye composiciones que comprenden al menos un polímero termoplástico tal como un tereftalato de polialquileno o un polímero de nailon o un poliestireno de alto impacto con el que se ha mezclado un polímero aniónico estirénico bromado (preferentemente un poliestireno aniónico bromado) de esta invención en una relación en peso (polímero de sustrato:poliestireno bromado) en el intervalo de, por ejemplo, 1:99 a 70:30. Dichas mezclas maestras no necesitan, pero también pueden contener, material de carga o de refuerzo de fibra y/o al menos un agente sinérgico retardante de llama tal como óxido de hierro, borato de zinc, o preferentemente un agente sinérgico de óxido de antimonio, tal



como trióxido de antimonio, pentóxido de antimonio, antimoniato de sodio, o antimoniato de potasio. Ejemplos típicos de agentes de refuerzo o cargas que se pueden utilizar incluyen E-vidrio de bajo contenido de álcalis, fibras de carbono, fibras de titanato de potasio, esferas o microbalones de vidrio, barbas, talco, wollastonita, caolín, tiza, caolín calcinado, y sustancias similares. Se pueden utilizar agentes de encolado con dichos agentes de refuerzo o cargas, si se desea. En el mercado hay disponibles una serie de tereftalatos de polialquileño con fibra de vidrio adecuados o composiciones de moldeo de nailon, y estos se pueden utilizar en la preparación de las composiciones de esta invención.

También esta invención proporciona mezclas de aditivos compuestos de un polímero aniónico estirénico bromado de esta invención y un agente sinérgico tal como, por ejemplo, una mezcla de 75 partes en peso de un poliestireno aniónico bromado y 25 partes en peso de un agente sinérgico como trióxido de antimonio, pentóxido de antimonio, antimoniato sódico, antimoniato de potasio, óxido de hierro, borato de zinc, o un agente sinérgico análogo. Normalmente, dichas mezclas contendrán en el intervalo de 70 a 98 partes en peso del poliestireno aniónico bromado y de 30 a 2 partes en peso de agente sinérgico, con el total de los dos componentes que son 100 partes en peso. También se pueden incluir cantidades adecuadas de otros componentes aditivos adecuados en dichas mezclas de aditivos.

Se pueden utilizar diversos procesos conocidos para preparar las mezclas o formulaciones que constituyen dichas composiciones adicionales de esta invención. Por ejemplo, el polímero de tereftalato de polialquileño o un polímero de nailon y el polímero aniónico estirénico bromado tal como poliestireno aniónico bromado y cualquier otro componente o ingrediente a incorporar en la mezcla acabada se pueden mezclar juntos en forma de polvo y a continuación se pueden moldear por extrusión, moldeo por compresión o moldeo por inyección. Asimismo, los componentes se pueden mezclar juntos en un mezclador Banbury, un mezclador Brabender, un molino de rodillos, una amasadora, u otro dispositivo de mezcla similar y, a continuación, se pueden conformar en la forma o configuración deseada, tal como por extrusión seguida de trituración en gránulos o pellas, o por otros métodos conocidos.

Las composiciones termoplásticas preferidas de esta invención tienen la capacidad de formar especímenes moldeados de 1,6 y 3,2 milímetro de espesor (espesor de 1/16 y 1/8 pulgadas) que pasan al menos el ensayo UL 94 V2.

#### Métodos analíticos

Se pueden utilizar o adaptar métodos analíticos conocidos para su uso en el ensayo de las características de los polímeros de esta invención. Sin embargo, para mantener la coherencia, se deben utilizar los métodos siguientes.

Contenido de bromo total. Dado que los polímeros aniónicos estirénicos bromados tienen una buena solubilidad, o al menos una solubilidad satisfactoria, en disolventes tales como tetrahidrofurano (THF), la determinación del contenido total de bromo para los polímeros aniónicos estirénicos bromados se logra fácilmente mediante el uso convencional de técnicas de fluorescencia de rayos X. La muestra analizada es una muestra diluida, por ejemplo, 0,1 ± 0,05 g de poliestireno bromado en 60 ml de THF. El espectrómetro de XRF puede ser un espectrómetro Phillips PW1480. Como patrón de calibración se utiliza una solución estandarizada de bromobenceno en THF. Los valores totales de bromo descritos en el presente documento y publicados en los ejemplos se basan en el método de análisis XRF.

Ensayo del valor del color en solución de Hunter. Para determinar los atributos de color de los polímeros bromados de esta invención, de nuevo se hace uso de la capacidad de disolver los polímeros aniónicos estirénicos bromados en disolventes fáciles de obtener, tales como clorobenceno. El método analítico utilizado es bastante sencillo. Pesar 5 g ± 0,1 g del poliestireno bromado en un tubo de centrifuga de 50 ml. Añadir también al tubo 45 g ± 0,1 g de clorobenceno. Cerrar el tubo y agitar durante 1 hora en un agitador por movimiento de muñeca. Después del período de agitación de 1 hora, examinar la solución para sólidos no disueltos. Si hay presente turbidez, centrifugar la solución durante 10 minutos a 4000 rpm. Si la solución aún no es clara, centrifugar durante 10 minutos más. En caso de que la solución permanezca nebulosa, debe desecharse por no poder realizar una medición precisa. Sin embargo, y este es el caso la mayoría de las veces, si se obtiene una solución clara, se somete a ensayo en un espectrocolorímetro HunterLab ColorQuest Sphere Spectrocolorimeter. Se utiliza una célula de transmisión que tiene una longitud de transmisión de 20 mm. El colorímetro se ajusta a "Delta E-lab" para reportar el color como ΔE y para dar valores de color de "L", "a" y "b". El color del producto se determina como la diferencia de color total, el ΔE, utilizando las escalas de Hunter L, a, y b para el 10 % en concentraciones en peso del producto en clorobenceno frente a clorobenceno según la fórmula:

$$\Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2}$$

Ensayo de color térmico a 320 °C. Para determinar el color térmico de una muestra, se utiliza el aparato de Ensayo de estabilidad térmica a 320 °C. Una parte de la muestra, 2,50 ± 0,01 g, se coloca en cada uno de cuatro tubos de

ensayo nuevos y limpios de 20x150 mm. Con un tapón de neopreno y tubo fluoroelastómero Viton<sup>®</sup>, cada tubo de ensayo se conecta a una línea de purga de nitrógeno con el gas que sale del tubo de ensayo que está ventilado a un lavador cáustico acuoso. Con una purga de nitrógeno constante a 0,5 SCFH, los tubos de ensayo se calientan a 320 °C en un baño de sal fundida (51,3 % de KNO<sub>3</sub>/48,7 % de NaNO<sub>3</sub>) durante 15 minutos, seguido de 5 minutos a temperatura ambiente. Los residuos de cada tubo de ensayo se combinan entonces para proporcionar suficiente muestra para una medición de color de la solución. Una parte de 5 g ± 0,1 g del residuo se pesa en un tubo de centrífuga de 50 ml junto con una parte de 45 g ± 0,1 g de clorobenceno. Se cierra el tubo y se agita durante 1 hora en un agitador de movimiento de muñeca. Después del período de agitación de 1 hora, se examina la solución para sólidos no disueltos. Si hay presente turbidez, centrifugar la solución durante 10 minutos a 4000 rpm. Si la solución aún no es clara, centrifugar durante 10 minutos más. En caso de que la solución permanezca nebulosa, debe desecharse por no poder realizar una medición precisa. Sin embargo, y este es el caso la mayoría de las veces, si se obtiene una solución clara, se somete a ensayo en un espectrocolorímetro HunterLab ColorQuest Sphere Spectrocolorimeter. Se utiliza una célula de transmisión que tiene una longitud de transmisión de 20 mm. El colorímetro se ajusta a "Delta E-lab" para reportar el color como ΔE y para dar valores de color de "L", "a" y "b". El color del producto se determina como la diferencia de color total, el ΔE, utilizando las escalas de Hunter L, a, y b para el 10 % en concentraciones en peso del producto en clorobenceno frente a clorobenceno según la fórmula:

$$\Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2}$$

Valores de DSC. Los valores de DSC se obtuvieron con un TA Instruments DSC Model 2920. Las muestras se calientan desde 25 °C a 400 °C a 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno.

Análisis termogravimétrico. El análisis termogravimétrico (TGA) se utiliza también para analizar el comportamiento térmico de los polímeros aniónicos estirénicos bromados de esta invención. Los valores de TGA se obtienen mediante el uso de un analizador termogravimétrico de TA Instruments. Cada muestra se calienta en una bandeja de Pt de 25 °C a 600 °C a 10 °C/min con un flujo de nitrógeno de 50 a 60 ml/min.

Ensayo de estabilidad térmica a 320 °C. Para determinar la estabilidad térmica y estimar el potencial corrosivo de una muestra, se utiliza el Ensayo de estabilidad térmica a 320 °C. El procedimiento de ensayo es esencialmente como se describe en la patente de Estados Unidos n.º 5.637.650 excepto por que la temperatura utilizada es de 320 °C en lugar de 300 °C. La razón de usar una temperatura más alta es que los polímeros de esta invención no dependen cantidades medibles de HBr a 300 °C. Por lo tanto, en la realización de este ensayo, cada muestra se realizó por duplicado. Una muestra de 2,00 g ± 0,01 se coloca en un tubo de ensayo nuevo y limpio de 20x150 mm. Con un tapón de neopreno y tubo de fluoroelastómero Viton<sup>®</sup>, el tubo de ensayo está conectado a una línea de purga de nitrógeno con el gas de salida del tubo de ensayo que pasa sucesivamente a través de las fritas de dispersión de gas debajo de la superficie en tres frascos de filtro de brazo lateral de 250 ml cada uno que contiene 200 ml de NaOH 0,1 N y 5 gotas de fenoltaleína. Con una purga de nitrógeno constante a 0,5 SCFH, el tubo de ensayo se calienta a 320 °C en un baño de sal fundida (51,3 % de KNO<sub>3</sub>/48,7 % de NaNO<sub>3</sub>) durante 15 minutos, seguido de 5 minutos a temperatura ambiente. El tubo de ensayo que contiene la muestra a continuación se reemplaza con un tubo de ensayo limpio y seco, y el aparato se purga con nitrógeno durante 10 minutos adicionales con el tubo de ensayo vacío en el baño de sal a 320 °C. Los tubos de ensayo, los tubos y los tubos de dispersión de gas se aclaran todos con agua desionizada, y el enjuague se combina cuantitativamente con las soluciones en los tres frascos de recogida. La solución combinada se acidificó con HNO<sub>3</sub> 1:1 y se valora con AgNO<sub>3</sub> 0,01 N utilizando un valorador potenciométrico automático (Metrohm 670, 716, 736, o equivalente). Los resultados se calculan como ppm de HBr, ppm de HCl, y ppm equivalentes de HBr como sigue:

ppm de HBr = (EP 1) (N) (80912)/(peso de la muestra).

ppm de HCl = (EP 2 - EP 1) (N) (36461)/(peso de la muestra).

ppm equivalentes de HBr = (EP 2) (N) (80912)/(peso de la muestra).

en la que EP (x) = ml de AgNO<sub>3</sub> utilizados para llegar al punto final x; y N = normalidad de AgNO<sub>3</sub>. El tubo se secó a fondo con nitrógeno antes del siguiente análisis. Cada día antes de la primera muestra, se analizaron tres tubos de ensayo limpios vacíos como blancos para asegurar que no haya haluro de hidrógeno residual en el sistema.

#### Análisis de RMN

Para determinar el contenido de bromobenceno volátil de los polímeros aniónicos estirénicos bromados, se obtuvieron los espectros de RMN de protón usando un espectrómetro Bruker DPX 400 MHz para soluciones de polímero aniónico estirénico bromado al 10 % en peso en disulfuro de carbono/diclorometano-d<sub>2</sub> (32 barridos y retardo del pulso de 5 s). Se disuelve ácido trifluoroacético (1 gota) en cada solución en el tubo de RMN antes del análisis. Después de ajustar el pico CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (tripleto) a 5,3 ppm y de corregir la línea basal del espectro para eliminar las contribuciones de los protones aromáticos del polímero aniónico estirénico bromado, se integran las siguientes

señales:

Singlete cerca de 8,1 ppm para el 1,2,4,5-tetrabromobenceno

Doblete cerca de 7,8 ppm para el 1,2,4-tribromobenceno

Singlete cerca de 7,5 ppm para el 1,4-dibromobenceno

- 5 También se obtienen las integrales de la región alifática (0,4-3,5 ppm) y la región aromática (5,6-8,2 ppm) del polímero aniónico estirénico bromado. Usando estas integrales y los pesos moleculares de los componentes de interés se calcula la cantidad de cada componente. La suma de las cantidades de 1,2,4,5-tetrabromobenceno, 1,2,4-tribromobenceno, y 1,4-dibromobenceno define el contenido de bromobenceno volátil del polímero aniónico estirénico bromado como se usa en esta invención.
- 10 Para determinar la extensión de bromación en orto de los anillos aromáticos en el polímero, los espectros de RMN de protón se obtienen utilizando un espectrómetro Bruker DPX 400 MHz a una temperatura de la sonda de 120 °C para soluciones del 20 % en peso de poliestireno bromado en 1,1,2,2-tetracloroetano- $d_2$ . Después de las correcciones normales de procesamiento y de la línea basal, el área de los picos anchos se integra entre 3,8 y 2,2 ppm y 2,2 y 0,9 ppm. La suma de estas dos áreas, después de la corrección de los grupos terminales y el disolvente residual, representa los tres protones de la cadena por unidad de repetición de polímero. La zona de 3,8 a 2,2 ppm representa el protón metino de la cadena en el que el anillo aromático asociado tiene al menos un átomo de bromo en orto. El porcentaje de unidades de polímero que tienen bromación del anillo en orto se determina a partir de estas integrales.
- 15

#### Pesos moleculares promedio en peso por GPC

- 20 Los valores de  $M_w$  se obtienen mediante GPC usando una bomba de HPLC Waters modelo 510 y, como detectores, un detector de índice de refracción Waters, Modelo 410 y un detector de dispersión de luz de Precision Detectors, Modelo PD2000. Las columnas son Waters,  $\mu$ Styragel, 500, 10.000 y 100.000. El inyector automático es un Shimadzu, Modelo Sil 9A. Rutinariamente se utiliza un patrón de poliestireno ( $M_w = 185.000$ ) para verificar la exactitud de los datos de dispersión de luz. El disolvente utilizado es tetrahidrofurano, grado HPLC. El procedimiento de ensayo utilizado implicaba la disolución de 0,015-0,020 g de muestra en 10 ml de THF. Se filtra una alícuota de esta solución y se inyectan 50  $\mu$ l en las columnas. La separación se analizó utilizando el *software* proporcionado por Precision Detectors para el detector de dispersión de luz PD 2000.
- 25

- Ensayo del índice de flujo de fusión. Para determinar el índice de flujo de fusión de los polímeros aniónicos estirénicos bromados de esta invención, se utilizan el procedimiento y los equipos de ensayo del método de ensayo ASTM D1238-00. El plastómetro de extrusión se opera a 2,16 kg de presión aplicada y a una temperatura de 220 °C. Las muestras utilizadas en los ensayos son muestras no adulteradas ordenadas de los polímeros analizados.
- 30

- Tal como se usa en este documento, "APS" designa poliestireno aniónico, y "BrAPS" designa poliestireno aniónico bromado. El término " $M_w$ " significa peso molecular promedio en peso y el término " $M_n$ " significa peso molecular promedio en número, ambos como se determina por GPC (detector de dispersión de la luz) descrito anteriormente.
- 35 El término "CSTR" significa reactor continuo de tanque agitado. "BCM" significa bromoclorometano.

Los siguientes ejemplos ilustran la práctica de esta invención y no están destinados a limitar el alcance genérico de esta invención.

#### **Ejemplo de referencia A**

- 40 Para esta bromación continua, se bombean dos corrientes de alimentación en la parte inferior del reactor de vidrio. La corriente de bromo, que contiene el catalizador de  $AlBr_3$  disuelto, y la solución de APS en BCM se dosificaron en el reactor usando dos bombas separadas. Se utilizó un CSTR de vidrio de capacidad de 80 ml para la reacción. El reactor tenía una camisa de vacío aislante exterior y una camisa interior para la circulación de refrigerante de glicol. El recipiente tenía dos puertos de entrada en la parte inferior para el suministro de soluciones de reactivo directamente debajo de la pala de la turbina inferior del agitador de turbina dual de teflón (operado a 400 rpm). Un
- 45 puerto de desbordamiento situado justo por encima de la pala de la turbina superior permitía que la mezcla de reacción fluyese por gravedad a un divisor que podía dirigir el flujo al reactor de extinción del producto principal (matraz de fondo redondo de 5 l con camisa completa y agitador de paletas) o un reactor de extinción de residuos secundarios (Erlenmeyer de 2 l con agitador magnético). Los gases de salida del CSTR se pasaron por la cabeza a través del condensador de Friedrich y a un lavador cáustico acuoso con la ayuda de una purga de nitrógeno constante en la parte superior del condensador. Durante la bromación, se apagaron las luces de la habitación y de la campana y el reactor se envolvió con papel de aluminio para reducir al mínimo la fotobromación.
- 50

Se utilizaron dos bombas idénticas (bomba peristáltica Ismatec, Cole-Parmer SY-78017-00) para administrar soluciones de bromo/ $\text{AlBr}_3$  y APS/BCM al CSTR usando líneas de alimentación de polímero de teflón (0,32 cm (1/8")) y polímero Viton (0,25 cm (0,10")), Cole-Parmer, SY-07605-46). La operación se inició cargando el CSTR con BCM seco (173,7 g) y el enfriamiento de los contenidos del reactor a  $-6^\circ\text{C}$ . Las alimentaciones de la solución de bromo (5,44 g de  $\text{AlBr}_3$  en 618,2 g de  $\text{Br}_2$ ) y la solución de APS (150,0 g de APS en 1350,0 g de BCM, 10,0 % en peso de APS) al reactor se iniciaron al mismo tiempo y ambas se mantienen constante durante toda la operación. La tasa media de alimentación de bromo era 1,90 ml/min y la tasa media de alimentación de APS era 7,60 ml/min. Para los primeros 30 min de operación, la corriente de rebosamiento del CSTR se dirigió al reactor de extinción de residuos (que contiene 530 g del 5 % en peso de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  acuoso). Después de este punto, la corriente de rebosamiento se desvió al reactor de extinción principal (que contiene 865 g del 4 % en peso de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  acuoso) para recoger el producto en estado estacionario hasta que las soluciones de la alimentación se agotaron (77 min). La temperatura del CSTR fue de  $+2^\circ\text{C}$  durante la operación en estado estacionario. El tiempo medio de permanencia de la masa de reacción en el CSTR fue de 8 min. La fase orgánica en el reactor de extinción principal se transfirió a un embudo de separación de 2 l. Se utilizaron tres lavados acuosos (800 g cada uno) para eliminar el ácido residual y las sales.

La fase orgánica neutralizada se bombea en 4 l de agua caliente agitada vigorosamente ( $98^\circ\text{C}$ ) para obtener una suspensión de sólido blanco finamente dividido en agua. La suspensión se filtró por succión, y el sólido se lavó sobre el filtro con agua (3x2 l). La torta húmeda se secó en un horno purgado con nitrógeno a  $130^\circ\text{C}$  hasta un peso constante de 317,5 g. Los resultados analíticos se resumen en la Tabla 1.

## 20 EJEMPLO 1

Este ejemplo de la presente invención se llevó a cabo como se describe en el Ejemplo de referencia A, excepto por que la cantidad de catalizador de  $\text{AlBr}_3$  se redujo de 5,44 g (1,42 % en moles en base al APS) a 2,76 g (0,72 % en moles). Los análisis para el producto en estado estacionario se resumen en la Tabla 1.

## Ejemplo 2

25 Este ejemplo de la presente invención también se llevó a cabo como se describe en el Ejemplo de referencia A, excepto por que la cantidad de catalizador de  $\text{AlBr}_3$  se redujo de 5,44 g (1,42 % en moles en base al APS) a 1,80 g (0,47 % en moles). Los análisis para el producto en estado estacionario se resumen en la Tabla 1.

## Ejemplo 3

30 Este ejemplo de la presente invención se llevó a cabo como se describe en el Ejemplo de referencia A, excepto por que la cantidad de catalizador de  $\text{AlBr}_3$  se redujo de 5,44 g (1,42 % en moles en base al APS) a 1,36 g (0,35 % en moles). La reacción incompleta de bromo en el CSTR requiere el uso de más solución de sulfito de sodio en el recipiente de extinción principal (1,300 g del 8,0 % en peso) para neutralizar el exceso de  $\text{Br}_2$ , pero el resto del procedimiento de aislamiento del producto se mantuvo sin cambios. Los análisis para el producto en estado estacionario se resumen en la Tabla 1.

TABLA 1				
BROMACIÓN CONTINUA DE APS USANDO CATALIZADOR DE $\text{AlBr}_3$				
Ejemplo	Ref. A	1	2	3
Análisis de GPC de APS				
$M_n$	3400	3400	3400	3400
$M_w$	3800	3800	3800	3800
$\text{AlBr}_3$ , % en moles en base al APS	1,42	0,72	0,47	0,35
Temperatura de reacción del CSTR ( $^\circ\text{C}$ )	2	3	1	1
Concentración de la alimentación de APS (% en peso)	10,0	10,0	10,0	10,0
Tiempo de residencia medio en el CSTR (min)	8	8	8	8
Análisis del producto HP-3010				
% en peso de Br (XRF)	68,5	68,7	67,8	61,5
MFI (g/10 min, $220^\circ\text{C}/2,16$ kg)	3,1	2,1	5,7	112
HBr térmico ( $320^\circ\text{C}/15$ min)	147	<50	93	66

TABLA 1				
BROMACIÓN CONTINUA DE APS USANDO CATALIZADOR DE $\text{AlBr}_3$				
Ejemplo	Ref. A	1	2	3
Color térmica (320 °C/15 min)				
L	96,14	97,29	95,98	92,21
a	-2,83	-1,86	-1,44	-0,61
b	14,30	10,26	10,41	11,50
$\Delta E$	15,09	10,81	11,36	14,17
Color inicial, 10 % en peso en clorobenceno				
L	99,75	100,00	99,36	99,75
a	0,02	-0,11	0,02	-0,37
b	0,91	0,97	1,46	1,89
$\Delta E$	1,11	1,01	1,75	2,02
DSC, $T_g$ (°C)				
	162,7	166,9	164,8	143,5
pérdida de temp. de TGA al 1 % peso, $\text{N}_2$ (°C)				
	354,6	358,2	366,1	366,4
BrAPS por GPC				
$M_n$	13.300	13.300	13.050	10.450
$M_w$	13.400	13.500	13.200	11.500
% anillos con Br en orto				
	77,7	77,4	71,3	35,2
Rmn (ppm)				
1,4-dibromobenceno	90	4	20	19
1,2,4-tribromobenceno	320	0	90	0
1,2,4,5-tetrabromobenceno	870	250	120	0

El Ejemplo A ilustra ventajas de un proceso en el que se utilizan un tiempo de reacción corto y baja temperatura de reacción. Los Ejemplos 1, 2, y 3 ilustran la ventaja adicional, de conformidad con esta invención, de utilizar en un proceso continuo un nivel de catalizador de haluro de aluminio reducido junto con un tiempo de reacción corto y baja temperatura de reacción. En particular, como se ve de la Tabla 1, la combinación de estas características reduce esencialmente el contenido de bromobenceno del producto de polímero aniónico estirénico bromado como se produce. Además, se han mejorado aún más las propiedades térmicas tales como el HBr térmico y el color térmico.

#### Ejemplo de referencia B

En esta bromación discontinua, una parte de 2,33 g (17,5 mmol, 1,43 % mol) de cloruro de aluminio (Aldrich) se suspendió en 500,2 g de BCM seco (<15 ppm de agua) en un matraz de reacción de vidrio de 1 l, 5 bocas con camisa, enfriado a -6 °C mediante un baño de glicol circulante. El matraz de reacción que tiene una válvula de fondo de montaje empotrado de Teflon estaba equipado con un agitador de aire suspendido y una paleta de Teflon con forma de plátano, un condensador de Friedrich (glicol enfriado), y un termométrico. Se mantuvo un flujo constante de nitrógeno seco en la línea de ventilación desde el condensador para ayudar en el movimiento de los gases de salida desde el matraz a un lavador cáustico. Una parte de 315,0 g (127,6 g de APS, 1,225/n mol) de la solución del 40,5 % en peso de poliestireno aniónico en BCM seco se cargó en un cilindro graduado de 500 ml en una caja seca. El cilindro graduado se ajusta entonces para bombear la solución de APS desde el cilindro a una T de mezcla de vidrio con camisa refrigerada con glicol montada en el matraz de reacción. Se cargó bromo (529,0 g, 3,310 moles, 2,70 equivalentes) en un cilindro graduado de 250 ml y configurado para bombear el bromo a la misma T de mezcla que la solución de APS. Ambas corrientes se enfriaron por separado por el mezclador antes de combinarse en la parte inferior del aparato y gotearlas en el matraz de bromación. La mezcla de reacción se protegió de la bromación alifática iniciada por luz apagando las luces de la campana y envolviendo el matraz y la T de mezcla con papel de

aluminio. Ambas alimentaciones se iniciaron al mismo tiempo y ambas se completaron en 61 min. Se utiliza un enjuague de 99,1 g de BCM seco para el sistema de alimentación de la solución de APS para asegurar la transferencia completa del polímero al matraz de reacción mientras el nitrógeno se lava abundantemente a través del sistema de alimentación de bromo para dar la transferencia cuantitativa del bromo. La temperatura de reacción se mantuvo a -2 °C a +1 °C durante toda la adición y el período de cocción posterior de 15 min (con purga de nitrógeno de la cabeza del reactor). El catalizador se desactiva mediante la adición de 40 g de agua. A continuación, se añadió una parte de 26,5 g de sulfito de sodio acuoso al 10 % en peso para asegurar la eliminación de cualquier bromo residual. La fase orgánica se separó, y a continuación se lavó con porciones de 800 ml de agua, sosa cáustica diluida y agua. El producto se recupera de la fase orgánica lavada mediante la adición de agua caliente agitada vigorosamente (98 °C). El disolvente se destila del agua caliente que sale de una suspensión del producto de poliestireno bromado en agua. Después de filtrar por succión, el sólido blanco se lavó con agua (3 x 2 l) y se secó a un peso constante de 382,5 g (98 % de rendimiento) en un horno (130 °C) bajo una purga constante de nitrógeno. Los análisis del producto aparecen en la Tabla 2.

### Ejemplo de referencia C

En esta bromación discontinua que se llevó a cabo de una manera similar al Ejemplo de referencia B, el tiempo de reacción se redujo de aproximadamente 76 minutos a 35 minutos, y el catalizador se cambió de  $\text{AlCl}_3$  a  $\text{AlBr}_3$ . Se suspendió una parte de 2,53 g (9,49 mmol, 1,41 % mol) de bromuro de aluminio (Alfa Aesar) en 772,4 g de BCM seco (<15 ppm de agua) en un matraz de reacción de vidrio de 1 l, 5 bocas con camisa, enfriado a -3 °C mediante un baño de glicol circulante. El matraz de reacción que tiene una válvula de fondo de montaje empotrado de Teflon estaba equipado con un agitador de aire suspendido y una paleta de Teflon con forma de plátano, un condensador de Friedrich (glicol enfriado), y un termométrico. Se mantuvo un flujo constante de nitrógeno seco en la línea de ventilación desde el condensador para ayudar en el movimiento de los gases de salida desde el matraz a un lavador cáustico. Una parte de 174,3 g (70,6 g de APS, 0,678/n mol) de la solución del 40,5 % en peso de poliestireno aniónico en BCM seco se cargó en un cilindro graduado de 250 ml en una caja seca. El cilindro graduado se ajusta entonces para bombear la solución de APS desde el cilindro a una T de mezcla de vidrio con camisa refrigerada con glicol montada en el matraz de reacción. Se cargó bromo (289,9 g, 1,814 mol, 2,68 equivalentes) en un cilindro graduado de 250 ml y configurado para bombear el bromo a la misma T de mezcla que la solución de APS. Ambas corrientes se enfriaron por separado por el mezclador antes de combinarse en la parte inferior del aparato y gotearlas en el matraz de bromación. La mezcla de reacción se protegió de la bromación alifática iniciada por luz apagando las luces de la campana y envolviendo el matraz y la T de mezcla con papel de aluminio. Ambas alimentaciones se iniciaron al mismo tiempo y ambas se completaron en 30 min. Se utiliza un enjuague de 100,2 g de BCM seco para el sistema de alimentación de la solución de APS para asegurar la transferencia completa del polímero al matraz de reacción mientras el nitrógeno se lava abundantemente a través del sistema de alimentación de bromo para dar la transferencia cuantitativa del bromo. La temperatura de reacción se mantuvo a -1 °C a +3 °C durante toda la adición y el período de cocción posterior de 5 min (con purga de nitrógeno de la cabeza del reactor). El catalizador se desactiva mediante la adición de 40 g de agua. A continuación, se añadió una parte de 12,8 g de sulfito de sodio acuoso al 10 % en peso para asegurar la eliminación de cualquier bromo residual. La fase orgánica se separó, y a continuación se lavó con porciones de 1100 ml de agua, sosa cáustica diluida y agua. El producto se recupera de la fase orgánica lavada mediante la adición de agua caliente agitada vigorosamente (98 °C). El disolvente se destila del agua caliente que sale de una suspensión del producto de poliestireno bromado en agua. Después de filtrar por succión, el sólido blanco se lavó con agua (3 x 2 l) y se secó a un peso constante de 205,4 g (95 % de rendimiento) en un horno (130 °C) bajo una purga constante de nitrógeno. Los análisis del producto aparecen en la Tabla 2.

### Ejemplo 4

(No según la invención)

Esta bromación discontinua se llevó a cabo como se describe para el Ejemplo de referencia B usando el mismo poliestireno aniónico, pero con un menor nivel de  $\text{AlCl}_3$  (1,22 g, 9,15 mmol, 0,75 % molar). Las dos alimentaciones de bromo y APS se iniciaron al mismo tiempo y las dos se completaron en 60 minutos. La temperatura de reacción se mantuvo a -2 °C a 0 °C durante toda la adición y el período de cocción posterior de 5 min (con purga de nitrógeno de la cabeza del reactor). El catalizador se desactiva mediante la adición de 40 g de agua. A continuación, se añadió una parte de 19,2 g de sulfito de sodio acuoso al 10 % en peso para asegurar la eliminación de cualquier bromo residual. La fase orgánica se separó, y a continuación se lavó con agua, hidróxido sódico diluido y finalmente agua para neutralizar el ácido y eliminar el NaBr. El producto se recuperó de la fase orgánica mediante la adición de agua caliente agitada vigorosamente (98 °C). El disolvente se destiló del agua caliente que sale de una suspensión del producto de poliestireno bromado en agua. Después de filtrar por succión, el sólido blanco se lavó con agua (3 x 2 l) y se secó a un peso constante de 378,9 g (97 % de rendimiento) en un horno (130 °C) bajo una purga constante de nitrógeno. Los análisis del producto se dan en la Tabla 2.

### Ejemplo 5

En este ejemplo, la bromación discontinua descrita en el Ejemplo de referencia B se modificó mediante la eliminación de la T de mezcla de vidrio y asegurando las dos líneas de alimentación entre sí para formar un vástago sumergido que administra las dos corrientes de reactivo bajo la superficie del disolvente en el matraz de reacción. Además, se utilizó catalizador de  $\text{AlBr}_3$  en lugar de  $\text{AlCl}_3$  y se disuelve en la corriente de alimentación de bromo en lugar de cargarse en el matraz de reacción con la carga inicial del disolvente. El matraz de reacción con camisa completa de 1 litro y cinco bocas se cargó con 499,9 g de BCM seco y se enfrió a  $-5\text{ }^\circ\text{C}$ . Las soluciones de reactivo a continuación se bombearon en el disolvente frío usando una tasa promedio de 2,69 ml/min para la solución de bromo/ $\text{AlBr}_3$  (526,6 g de  $\text{Br}_2$  y 2,33 g de  $\text{AlBr}_3$ ) y 3,81 ml/min para la solución de APS/BCM (315,2 g de una solución al 40,5 % en peso). Ambas corrientes se iniciaron al mismo tiempo. La alimentación de bromo terminó en 64 minutos y la alimentación de APS terminó en 57 minutos. La temperatura de reacción se mantuvo a  $-3\text{ }^\circ\text{C}$  a  $+1\text{ }^\circ\text{C}$  durante toda la adición y el período de cocción posterior de 15 min (con purga de nitrógeno de la cabeza del reactor). El catalizador se desactiva mediante la adición de 40 g de agua. A continuación, se añadió una parte de 20,8 g de sulfito de sodio acuoso al 10 % en peso para asegurar la eliminación de cualquier bromo residual. La fase orgánica se separó, y a continuación se lavó con agua, hidróxido sódico diluido y finalmente agua para neutralizar el ácido y eliminar el  $\text{NaBr}$ . El producto se recuperó de la fase orgánica mediante la adición de agua caliente agitada vigorosamente ( $98\text{ }^\circ\text{C}$ ). El disolvente se destiló del agua caliente que sale de una suspensión del producto de poliestireno bromado en agua. Después de filtrar por succión, el sólido blanco se lavó con agua (3 x 2 l) y se secó a un peso constante de 381,4 g (98 % de rendimiento) en un horno ( $110\text{ }^\circ\text{C}$ ) bajo una purga constante de nitrógeno. Los análisis del producto se dan en la Tabla 2.

## 20 Ejemplo 6

Esta bromación continua se llevó a cabo de manera similar al Ejemplo 1, pero usando la misma solución de alimentación de APS concentrado utilizada para la reacción discontinua (Ejemplos de referencia B y C y Ejemplos 4 y 5). La operación se inició cargando el CSTR de vidrio de 80 ml con BCM seco (163,0 g) y el enfriamiento de los contenidos del reactor a  $-7\text{ }^\circ\text{C}$ . Las alimentaciones de la solución de bromo (2,29 g de  $\text{AlBr}_3$  en 525,0 g de  $\text{Br}_2$ ) y una solución de APS (127,5 g de APS en 187,3 g de BCM, 40,5 % en peso de APS) al reactor se iniciaron al mismo tiempo y ambas se mantienen constantes durante toda la operación. La velocidad de alimentación de bromo era de 2,87 ml/min y la velocidad de alimentación de APS era de 3,62 ml/min. La temperatura del CSTR varió de  $0\text{ }^\circ\text{C}$  a  $+10\text{ }^\circ\text{C}$  durante la operación. Durante los primeros 25 min, la corriente de rebosamiento del CSTR se dirigió al reactor de extinción de residuos (que contiene 635 g del 4 % en peso de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  acuoso). Después de este punto, la corriente de desbordamiento muy viscosa se desvió al reactor de extinción principal (que contiene 520 g del 4 % en peso de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  acuoso) para recoger el producto en estado estacionario. El tiempo medio de permanencia de la masa de reacción en el CSTR fue de 13 min. La fase orgánica viscosa en el reactor de extinción principal se diluyó con BCM (288 g), y a continuación la fase orgánica inferior se transfirió a un embudo de separación de 2 l. Se utilizaron dos lavados acuosos (900 g cada uno) para eliminar el ácido y las sales residuales. La fase orgánica neutralizada se bombea en 4 l de agua caliente agitada vigorosamente ( $98\text{ }^\circ\text{C}$ ) para obtener una suspensión de sólido blanco finamente dividido en agua. La suspensión se filtró por succión, y el sólido se lavó sobre el filtro con agua (3x2 l). La torta húmeda (89 g) se secó en un horno purgado con nitrógeno a  $130\text{ }^\circ\text{C}$  hasta un peso constante de 45,7 g. Los resultados analíticos se resumen en la Tabla 2.

TABLA 2

RESULTADOS DE LA BROMACIÓN DE APS					
Ejemplo	Ref B	Ref C	4	5	6
Proceso de bromación	Discontinuo	Discontinuo	Discontinuo	Discontinuo	Continuo
Catalizador	$\text{AlCl}_3$	$\text{AlBr}_3$	$\text{AlCl}_3$	$\text{AlBr}_3$ en $\text{Br}_2$	$\text{AlBr}_3$ en $\text{Br}_2$
$\text{AlX}_3$ , % mol	1,43	1,41	0,75	0,72	0,70
Temperatura máxima de reacción ( $^\circ\text{C}$ )	+1	3	0	0	+10
Tiempo total de reacción o	76	35	75	79	13
concentración de la alimentación de APS (% en peso)	40,5	40,5	40,5	40,5	40,5
$M_n$ de APS	3400	3400	3400	3400	3400
$M_w$ de APS	3800	3800	3800	3800	3800
% en peso de Br (XRF)	67,3	67,9	68,1	67,6	67,0
HBr térmico, $320\text{ }^\circ\text{C}/15\text{ min}/\text{N}_2$ (ppm)	90	180	119	76	104
Color térmico, ( $320\text{ }^\circ\text{C}/15\text{ min}/\text{N}_2$ ),					

RESULTADOS DE LA BROMACIÓN DE APS					
Ejemplo	Ref B	Ref C	4	5	6
10 % en peso en clorobenceno					
L	93,69	89,83	95,45	95,67	88,30
a	-3,32	-3,32	-2,31	-1,91	-2,62
b	21,86	30,74	14,80	13,70	31,67
$\Delta E$	22,99	32,58	15,70	14,56	33,88
Color inicial, 10 % en peso en clorobenceno					
L	99,63	99,50	99,66	99,24	99,22
a	-0,71	-0,45	-0,61	-0,55	-0,64
b	2,75	2,64	2,47	2,92	3,61
$\Delta E$	2,92	2,81	2,63	3,16	3,82
DSC, $T_g$ (°C)	167,4	168,6	166,0	159,9	162,6
temp. de pérdida de TGA al 1 % peso, $N_2$ (°C)	355,4	354,1	352,8	362,3	349,2
BrAPS por GPC					
$M_n$	13.000	12.800	13.000	13.200	12.100
$M_w$	13.200	13.200	13.500	13.400	12.400
% de anillos aromáticos con Br en orto (RMN)	77,0	76,1	72,9	69,7	66,8
MFI (g/10 min, 220 °C/2,16 kg)	5,3	5,2	5,7	7,5	12,1
RMN (ppm)					
1,4-dibromobenceno	270	640	60	40	126
1,2,4-tribromobenceno	450	1040	240	130	370
1,2,4,5-tetrabromobenceno	380	280	220	70	1100

5 Los altos contenidos de bromobenceno en el producto del Ejemplo 6 se atribuyen al hecho de que en el modo de operación continuo, la corriente de alimentación del APS en el disolvente orgánico estaba demasiado concentrada y por lo tanto se produjo una mezcla de reacción excesivamente viscosa. Esta mezcla fue difícil de manejar durante el tratamiento. Por lo tanto, cuando se realiza una operación continua, la concentración del APS en la solución que se alimenta a la zona de reacción debe mantenerse más diluida. Véase a este respecto los resultados obtenidos en los Ejemplos 1-3 de la Tabla 1.

10 Tal como se utiliza en cualquier parte en el presente documento, incluyendo las reivindicaciones, los términos "continuo" y "continuamente" representan que la operación mencionada normalmente se producirá sin interrupción en el tiempo, aunque es permisible una interrupción si es de una duración tal que no interrumpa las condiciones de estado estacionario de esa operación. Si la interrupción es de una duración que interrumpe la operación en estado estacionario, debería conseguirse una condición de estado estacionario de la operación antes de reanudar la recogida del producto.

15 Los componentes mencionados por su nombre químico o su fórmula en cualquier parte de la memoria descriptiva o las reivindicaciones de la misma, se mencionen en singular o en plural, se identifican como que existen antes de entrar en contacto con otra sustancia mencionada por su nombre químico o tipo químico (por ejemplo, otro componente, un disolvente, o etc.). Importa no qué cambios químicos, transformaciones y/o reacciones preliminares, si los hay, tienen lugar en la mezcla o solución resultante ya que dichos cambios, transformaciones y/o reacciones son el resultado natural de llevar los componentes especificados bajo las condiciones requeridas de acuerdo con



5 esta descripción. De este modo se identifican los componentes como ingredientes para reunir en relación con la realización de una operación deseada o en la formación de una composición deseada. Además, a pesar de que las reivindicaciones se puedan referir a sustancias, componentes y/o ingredientes en tiempo presente ("comprende", "es", etc.), la referencia es a la sustancia, componente o ingrediente tal como existía en el momento justo antes de que se pusiese primero en contacto, se mezclase o combinase con uno o más de otras sustancias, componentes y/o ingredientes de acuerdo con la presente descripción. El hecho de que una sustancia, componente o ingrediente pueda haber perdido su identidad original a través de una reacción o transformación química durante las operaciones de contacto, combinación o mezcla, si se realiza de acuerdo con esta divulgación y con la experiencia normal de un químico, no es de preocupación práctica.

10

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso de preparación de un polímero aniónico estirénico bromado que tiene un contenido reducido de bromobenceno volátil, proceso que comprende:

5 A) alimentar simultáneamente en una zona de reacción componentes constituidos 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 aniónico estirénico que tiene un peso molecular promedio en número por GPC en el intervalo de 2000 a 30.000 en forma de solución o suspensión en un disolvente, para formar una mezcla de reacción, en el que dichos componentes se alimentan como dos alimentaciones separadas, una de las cuales contiene no más de dos de (i), (ii), y (iii), y la otra alimentación que contiene el tercero de (i), (ii), (iii) individualmente o en combinación con no más de un otro de (i), (ii), y (iii), para formar así una mezcla de reacción que contiene una fase líquida, y mantener dicha mezcla de reacción a 10 °C o inferior, con lo que se produce la bromación del polímero aniónico estirénico, proporcionándose los componentes de modo que la cantidad de haluro de aluminio que se alimenta está al 0,8 por ciento en moles o inferior en relación a la cantidad molar de unidades de monómero aromático en el polímero aniónico estirénico que se alimenta, y tal que el polímero aniónico estirénico bromado seco al que se hace referencia en C) más adelante tendrá un contenido de bromo medido de acuerdo con el método indicado en la sección experimental, en el intervalo del 60 al 71 % en peso;

B) desactivar el catalizador, y eliminar por lavado los iones bromuro y los restos de catalizador de

1) esencialmente toda la mezcla de reacción o

2) porciones de la mezcla de reacción que hayan salido de la zona de reacción;

20 y

C) recuperar el producto de polímero aniónico estirénico bromado de la mezcla de reacción y secar dicho producto, con lo que el polímero aniónico estirénico bromado seco tiene un contenido de bromo en el intervalo del 60 al 71 % en peso y un contenido de bromobenceno volátil que es no superior a 600 ppm (en peso/peso).

25 2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en el que dichas alimentaciones simultáneas en A) son alimentaciones continuas.

3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en el que dichas alimentaciones simultáneas en A) son alimentaciones pulsadas.

4. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en el que al menos una de dicha alimentación simultánea en A) es una alimentación continua y al menos una dicha de alimentación simultánea en A) es una alimentación pulsada.

30 5. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que cada una de dichas dos alimentaciones separadas entra en la zona de reacción próxima a la otra corriente o corrientes de alimentación.

6. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que cada una de dichas dos alimentaciones separadas entra en la zona de reacción en alineación sustancial opuesta cara a cara.

35 7. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en el que una primera corriente que se forma a partir de bromo y dicho catalizador y una segunda corriente que es un polímero aniónico estirénico que tiene un peso molecular promedio en número por GPC en el intervalo de 2000 a 30.000 en forma de solución o suspensión en un disolvente; y en el que dicha primera y segunda corrientes entran en la zona de reacción próximas entre sí.

40 8. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en el que una primera corriente que se forma a partir de bromo y dicho catalizador y una segunda corriente que es un polímero aniónico estirénico que tiene un peso molecular promedio en número por GPC en el intervalo de 2000 a 30.000 en forma de solución o suspensión en un disolvente; y en el que dicha primera y segunda corrientes entran en la zona de reacción en alineación sustancial opuesta cara a cara.

9. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-8 en el que dicho agente de bromación es bromo y en el que dicho peso molecular promedio en número por GPC está en el intervalo de 2000 a 10.000.

45 10. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-9 en el que el catalizador se desactiva por extinción de la mezcla de reacción con y recuperando el coproducto de HBr en un medio de extinción acuoso.

11. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-9 en el que A) se lleva a cabo en un sistema de reacción cerrado bajo presión autógena para que el coproducto de bromuro de hidrógeno se mantenga en dicha mezcla de reacción hasta que se desactiva el catalizador.
- 5 12. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-9 en el que dicho polímero aniónico estirénico es poliestireno aniónico.
13. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-9 que se lleva a cabo como un proceso continuo.
14. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-9 que se lleva a cabo como un proceso discontinuo.
- 10 15. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-9 en el que dicho disolvente comprende (a) al menos un hidrocarburo clorado líquido alifático saturado, (b) al menos un hidrocarburo bromado líquido alifático saturado, o (c) al menos un hidrocarburo bromado y clorado líquido alifático saturado, o una mezcla compuesta de cualquiera de dos o los tres de (a), (b) y (c).
- 15 16. Un polímero aniónico estirénico bromado que tiene un contenido de bromo medido de acuerdo con el método indicado en la sección experimental, en el intervalo del 60 al 71 % en peso, bromobenceno volátil determinado por RMN no superior a 600 ppm, un valor de color  $\Delta E$  térmico de 15 o inferior, determinado a 320 °C como una solución al 10 % en peso en clorobenceno; y una estabilidad térmica en el Ensayo de estabilidad térmica a 320 °C de 125 ppm o inferior de HBr para una muestra de 2 g que se mantiene a 320 °C durante 15 minutos.
- 20 17. Un polímero aniónico estirénico bromado de acuerdo con la reivindicación 16 que tiene, además, al menos una de las siguientes propiedades adicionales:
- 3) un peso molecular promedio en número por GPC en el intervalo de 10.000 a 15.000 y una polidispersidad de 1,25 o inferior;
- 4) un valor inicial de color  $\Delta E$  de 5 o inferior.
- 25 18. Un polímero aniónico estirénico bromado de acuerdo con la reivindicación 17 que tiene las propiedades adicionales tanto de 3) como de 4).
19. Un polímero aniónico estirénico bromado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 16-18 en el que dicho contenido de bromobenceno volátil es de 300 ppm o inferior.
20. Un polímero aniónico estirénico bromado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 16-19 en el que dicho polímero aniónico estirénico bromado es poliestireno aniónico bromado.
- 30

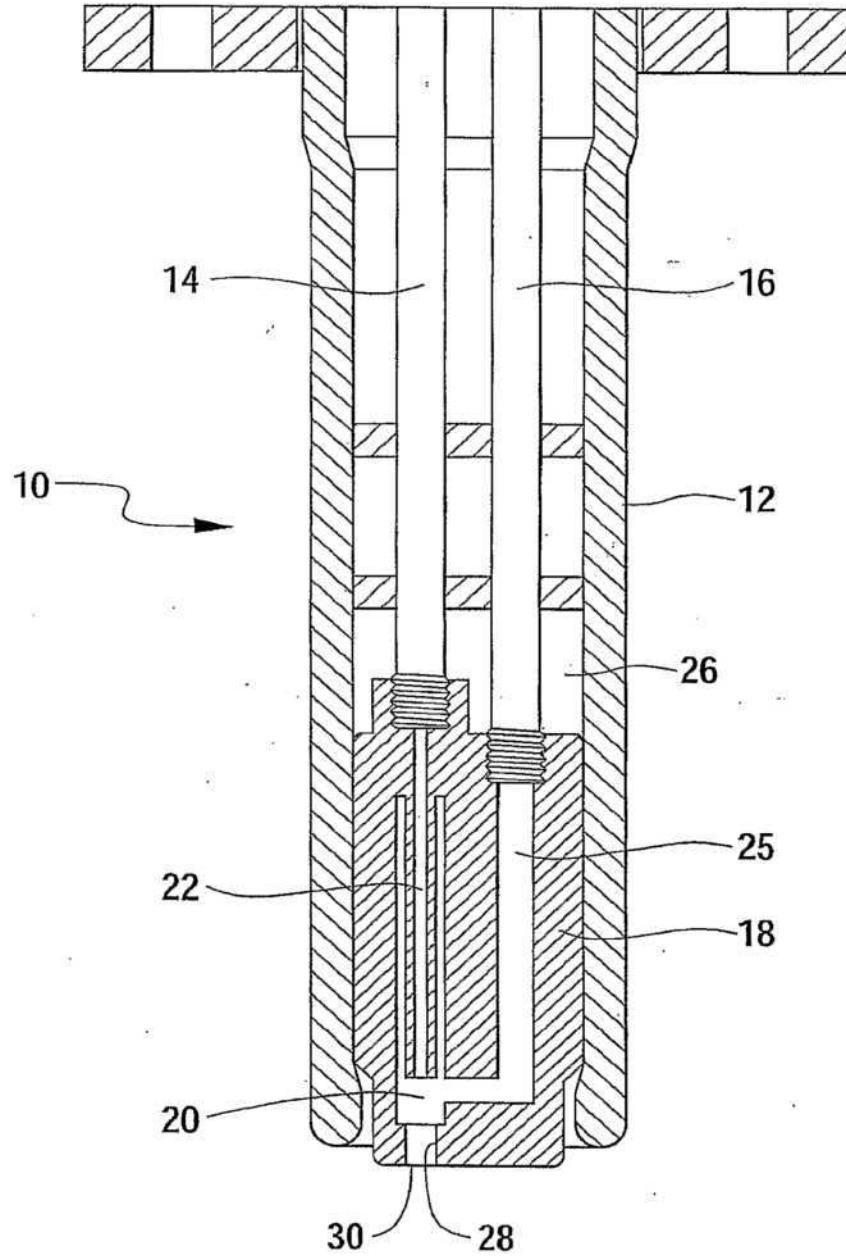


FIG. 1

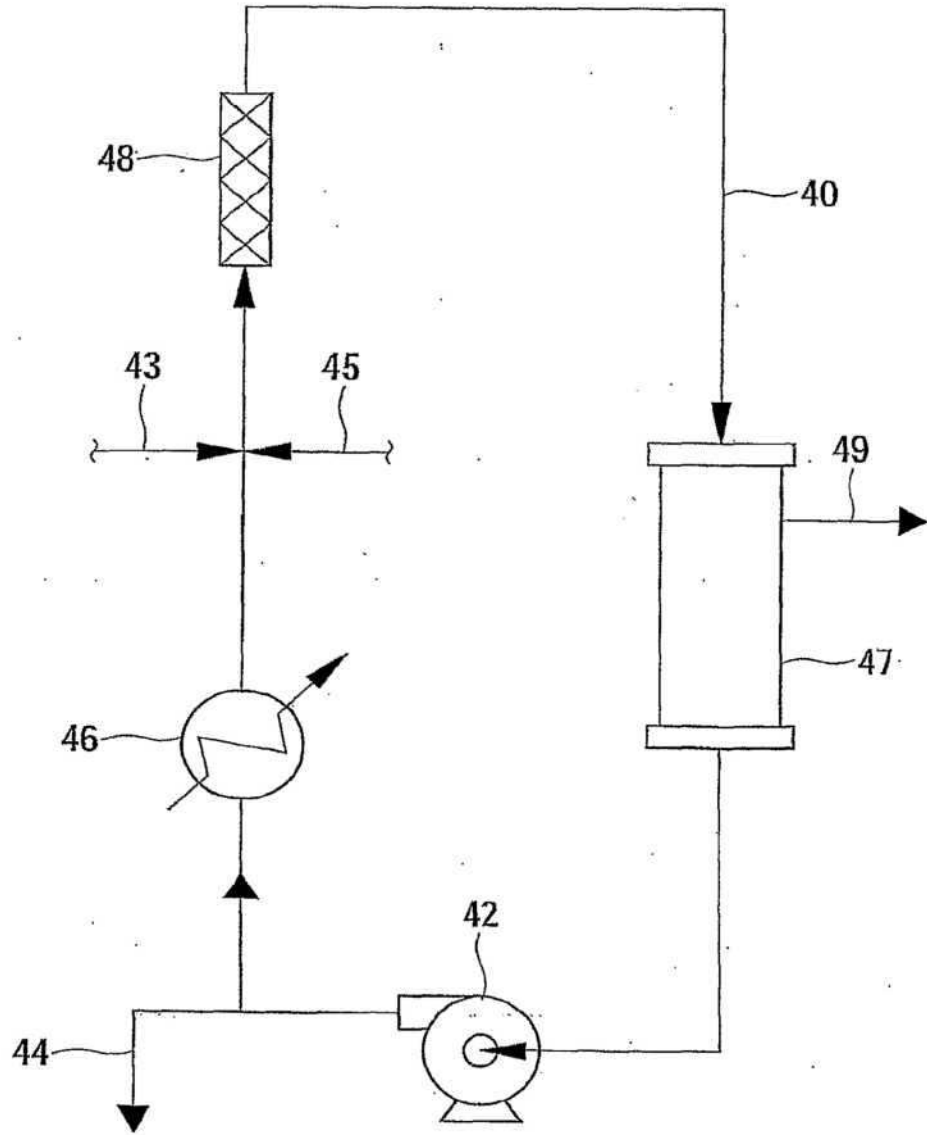


FIG. 2

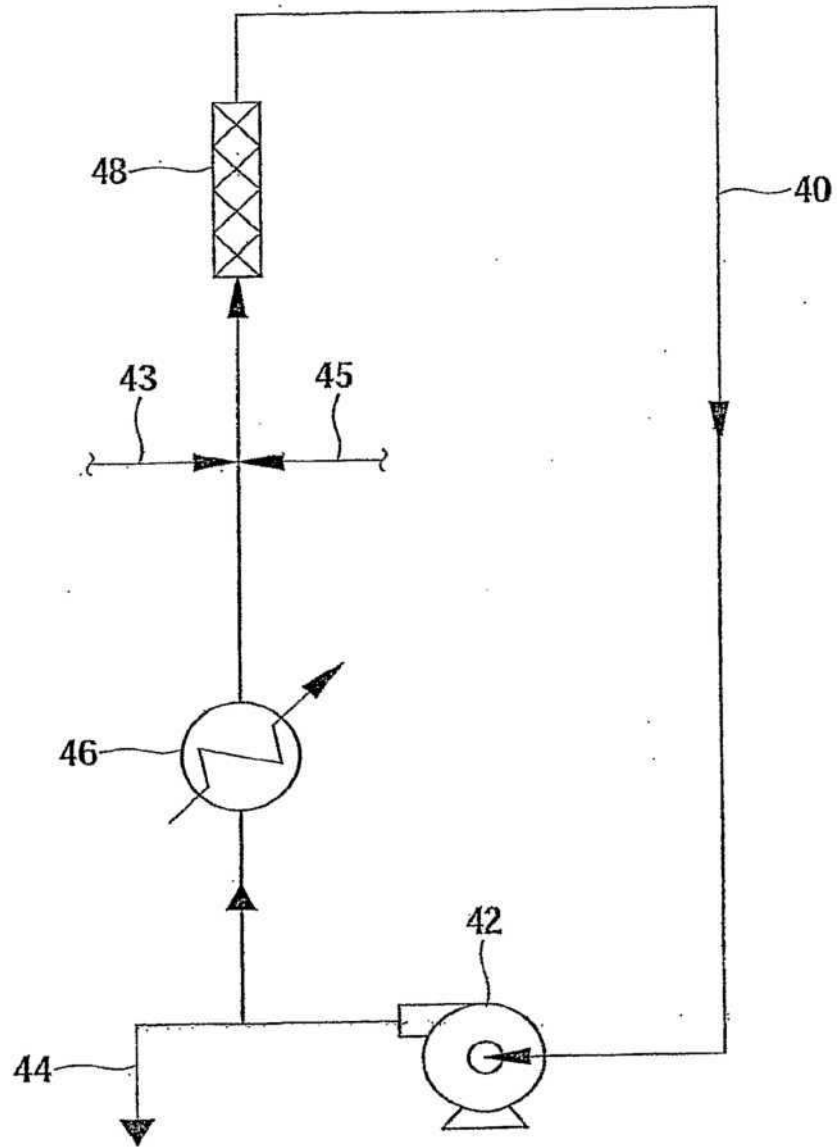


FIG. 3