

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 612 575**

51 Int. Cl.:

C08F 8/20

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.06.2006 PCT/US2006/023396**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.01.2007 WO07005233**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.06.2006 E 06773289 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.10.2016 EP 1896512**

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

30 Prioridad:

30.06.2005 US 696468 P
06.04.2006 US 790431 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.05.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

KOLICH, CHARLES, H.;
APLIN, JEFFREY, TODD y
BALHOFF, JOHN, F.

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 612 575 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 estirénicos bromados y su preparación

Antecedentes

5 Las patentes de los Estados Unidos de propiedad común números 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 del proceso anterior más conocida para producir polímeros estirénicos bromados tales como poliestireno bromado que tiene las propiedades mejor conocidas de cualquier polímero estirénico bromado conocido previamente. A este respecto, las expresiones "polímero estirénico bromado" y "poliestireno bromado" como se utilizan en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones del presente documento se refieren a un polímero bromado producido por bromación de un polímero estirénico preexistente tal como poliestireno o un copolímero estirénico y al menos otro monómero aromático de vinilo, a diferencia de un oligómero o polímero producido por oligomerización o polimerización de uno o más monómeros estirénicos bromados, siendo las propiedades de los últimos oligómeros o polímeros generalmente considerablemente diferentes del poliestireno bromado en varios aspectos.

15 A lo largo de los años se han hecho considerables esfuerzos por varias partes para mejorar las propiedades de los polímeros estirénicos bromados, como la mejora de los valores de fluidez y de color bajo. A pesar de sus mejores esfuerzos, parece que ninguna de las partes ha sido capaz de producir o proporcionar un polímero estirénico bromado que tenga los valores de fluidez altos y/o valores de color bajos y mucho menos la combinación de excelentes propiedades, de los polímeros estirénicos bromados producibles y proporcionadas por esta invención. Ni tampoco ninguna de las partes ha encontrado las relaciones de procesamiento que hagan posible la producción de este tipo de polímeros estirénicos bromados mejorados.

25 El documento WO 98/11396 divulga un proceso para la producción de poliestireno bromado, que comprende añadir un agente de bromación a una solución de poliestireno en bromoclorometano como un disolvente y un ácido de Lewis como catalizador. El documento EP 0 2010411 divulga una composición que comprende un polímero aniónicamente polimerizado bromado de un compuesto aromático de alqueno que tiene un contenido de bromo de 1 a 68 por ciento en peso.

Breve resumen de la invención

30 Ahora se ha descubierto, entre otros, que en la bromación catalizada por haluro de aluminio de un polímero estirénico, el tiempo de reacción tiene una gran influencia en el tipo de producto formado. Más específicamente, si se forma la mezcla de reacción de bromación y existe durante un período muy corto de tiempo a una temperatura adecuadamente baja y después la reacción se termina inmediatamente, se forma un polímero estirénico bromado que tiene mejores propiedades de fluidez y/o color, en comparación con productos producidos en una mezcla de reacción que existe durante un período de tiempo más largo, como por ejemplo durante un periodo de cocción de 30 minutos y un periodo de cocción de 5 minutos, haciéndose referencia a los tiempos de residencia más cortos en las patentes de los Estados Unidos de propiedad común números 6.113.3 81, 6.232.393, 6.232.408, 6.235.831, 6.235.844 y 6.521.714. Este es un resultado inesperado, porque no hay ningún cambio correspondiente en el peso molecular y los respectivos productos muestran muy poca diferencia en sus excelentes estabildades térmicas (según lo exhibido por ejemplo por la evolución térmica del HBr a 320 °C) que podrían influir de otro modo en la fluidez (medida a 220-270 °C). Las realizaciones del proceso de bromación de esta invención se pueden aplicar a la bromación de los polímeros estirénicos producidos por polimerización por radicales libres, por polimerización aniónica o por polimerización catiónica, prefiriéndose el uso de polímeros estirénicos producidos por polimerización por radicales libres y siendo más preferido el uso de polímeros estirénicos producidos por polimerización aniónica.

45 La evidencia experimental disponible indica que en la bromación catalizada por haluro de aluminio de los polímeros estirénicos, tiempos de reacción cortos dan lugar a la formación de productos de bromación cinéticos, mientras que un producto formado en una mezcla de reacción que existe durante períodos más largos de tiempo es un producto termodinámico. Cualquiera que sea el mecanismo de esta transformación, la evidencia disponible indica que la diferencia entre los respectivos productos es una diferencia en la estructura química. En la comparación de los espectros de RMN, los polímeros estirénicos bromados producidos por esta invención tienen más átomos de hidrógeno en las posiciones del anillo orto que los productos formados a partir de los mismos componentes en los procesos llevados a cabo en condiciones de reacción comparables, pero que implican tiempos de alimentación más largos y el uso de períodos de cocción. Una explicación plausible para esta diferencia es que mediante el uso de tiempos de reacción cortos, gran parte del bromo tiende a ocupar posiciones distintas de la posición(es) en orto. Por ejemplo, se espera que los isómeros 2,4,6 y 2,3,6-tribromo sean los menos favorecidos de los seis posibles isómeros tribromo para los productos fabricados con tiempos de reacción cortos y el único tribromo que no tiene bromos en orto, 3,4,5 tribromo, puede ser el más favorecido. Una alta bromación en orto tiende a introducir una considerable tensión estérica en la cadena principal del polímero, lo que a su vez puede dar lugar a conformaciones de cadena más extendidas con respecto al isómero 3,4,5-tribromo, por ejemplo. Tal extensión de la cadena

aumentaría la viscosidad de la masa fundida provocando la disminución observada en la fluidez de los isómeros que tienen mayor bromación en orto. La evidencia adicional en apoyo de los diferentes productos de bromación que se forman en virtud de esta invención es una disminución de 2 a 10 °C de la temperatura de transición vítrea observada para los productos de esta invención en comparación con productos comparables producidos con tiempos de residencia de reacción más largos.

Por consiguiente, una realización de esta invención es un proceso continuo de preparación de un polímero estirénico bromado que tiene un contenido de bromo de al menos 60 % en peso después de un tiempo de bromación de 20 minutos o menos, proceso que comprende mantener en una zona de reacción la mezcla de reacción formada de forma continua a partir de (i) un agente de bromación, (ii) una solución formada a partir de un disolvente y un polímero estirénico producido por polimerización aniónica y (iii) un catalizador de haluro de aluminio en el que los átomos de halógeno son bromo o cloro, siendo al menos uno de tales átomos de halógeno un átomo de bromo, en el que (i), (ii), y (iii) se alimentan de forma continua, pero por separado unos de otros, una mezcla de (i) y (iii) y separadamente (ii) son alimentados de forma continua, o una mezcla de (ii) y (iii) y por separado (i) son alimentados de forma continua, a una o más temperaturas en el intervalo de -20 a + 20 °C y terminando la bromación del polímero en la mezcla de reacción que sale continuamente de la zona de reacción.

Otra realización de esta invención es un polímero estirénico aniónico bromado preparado por bromación de un polímero estirénico preparado por polimerización aniónica, teniendo dicho polímero estirénico bromado (i) un contenido de bromo de al menos 66 % en peso, (ii) un peso molecular promedio en peso medido por GPC en el intervalo de 8.000 a 50.000, (iii) un índice de fluidez superior en comparación con los polímeros estirénicos aniónicos bromados comparables conocidos previamente, como se mide utilizando el método de ensayo ASTM D1238-00 y (iv) un valor de color ΔE en solución de Hunter inicial de 5 o menos, en la que el valor de color ΔE se determina en una muestra de 10 % en peso en clorobenceno y en el que dicho polímero tiene una estabilidad térmica en la prueba de estabilidad térmica a 320 °C en el que una muestra de 2,00 g se calienta a 320 °C bajo una constante purga de nitrógeno durante 15 minutos de 300 ppm de HBr o menos.

25 Descripción detallada adicional de la invención

Tecnología del proceso

Una realización de esta invención es un proceso de preparación de un polímero estirénico bromado que puede ser llevado a cabo como un proceso discontinuo o semi-discontinuo, o como un proceso continuo. Este proceso comprende mantener una mezcla de reacción formada a partir de (i) un agente de bromación, (ii) una solución de polímero estirénico en un disolvente y (iii) un catalizador de haluro de aluminio en el que cada átomo de halógeno es un átomo de cloro o bromo, siendo como promedio de al menos un átomo de halógeno tal por molécula un átomo de bromo, en una o más temperaturas en el intervalo de -20 a + 20 °C a fin de que la bromación del polímero se produzca y terminando la bromación del polímero en tal mezcla de reacción en un tiempo de bromación de 20 minutos o menos, preferiblemente 10 minutos o menos y más preferiblemente de 5 minutos o menos. Por lo general, el tiempo mínimo de bromación es de aproximadamente 1 minuto. A este respecto, el tiempo de la bromación es el tiempo durante el cual puede ocurrir la bromación. Por ejemplo, si digamos que se inicia una alimentación continua de (ii) 1 minuto después por la iniciación de una alimentación continua de (iii), 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) porque en los dos minutos previos no se produciría la bromación. En una realización más particular de este proceso, el agente de bromación es bromo. Se prefiere que al menos 50 % en peso del polímero estirénico, más preferiblemente al menos 80 % en peso del polímero estirénico, que se utiliza en la formación de la solución de polímero estirénico de (ii) anterior sea poliestireno. Incluso más preferiblemente el propio poliestireno se utiliza en la formación de la solución de (ii) anterior.

Los componentes (i) y (ii) pueden ser proporcionados para producir los polímeros estirénicos bromados que contienen cualquier cantidad adecuada de bromo, los cuales estarán generalmente en el intervalo de al menos 50 % en peso hasta un máximo de 72 % en peso. Por lo tanto, los polímeros estirénicos bromados que se pueden producir por un proceso de esta invención contienen generalmente al menos 50 % en peso, preferiblemente al menos 60 % en peso, más preferiblemente al menos 67 % en peso, y aún más preferiblemente en el intervalo de 68 a 72 en peso % de bromo. La forma de la dosificación del polímero estirénico y del agente de bromación para lograr diversos contenidos de bromo deseados son conocidas por los expertos con experiencia ordinaria en esta técnica y se han descrito en las patentes de propiedad común citadas refiere al principio de este documento. Por lo tanto cualquier persona familiarizada con la técnica que desee obtener más información puede consultar las patentes de propiedad comúnmente mencionados al principio. Una de las características muy ventajosas de esta invención es que la tecnología del proceso de esta invención proporciona propiedades significativamente mejoradas en los poliestirenos aniónicos bromados, incluso en el caso de aquellos que tienen un contenido de bromo tan alto como del 70 % en peso o superior.

Hay varias formas en las que los procesos de esta invención se pueden llevar a cabo. Uno de tales métodos, que puede denominarse un modo de operación discontinuo o semi-discontinuo implica introducir rápidamente los

componentes (i), (ii), y (iii) en un reactor tal como un reactor de tanque agitado de manera que el tiempo máximo en el que cualquier parte de los componentes está experimentando una reacción de bromación no supere los 20 minutos. A los 20 minutos o menos, la mezcla en el reactor de tanque agitado se inactiva rápidamente, ya sea por la introducción de una composición de inactivación en el reactor, o por vertimiento del contenido del reactor en un recipiente de inactivación rápido que contiene la composición de inactivación. De esta manera, ninguna parte de la mezcla de reacción se somete a bromación durante más de 20 minutos. De modo que para que la última porción de los componentes alimentados al reactor tenga tiempo suficiente para sufrir la bromación adecuada, es deseable detener las alimentaciones y permitir un período de al menos 1-2 minutos antes de terminar la bromación en o en tiempo total de 20 minutos o menos desde el inicio de las alimentaciones de al menos los componentes (i), (ii), y (iii), para servir como un período residual de al menos 1 a 2 minutos para que la última parte de los componentes sufra la bromación. Este modo de operación discontinuo o semi-discontinuo 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 de no más de 20 minutos.

Un modo preferido de operación de conformidad con esta invención implica el uso de un proceso continuo. En una de tales realizaciones preferidas de esta invención, se proporciona un proceso de preparación de un polímero estirénico bromado, proceso que comprende:

- A) hacer que la mezcla de reacción formada de forma continua a partir de los componentes comprendidos por (i) un agente de bromación, (ii) una solución de polímero estirénico en un disolvente y (iii) catalizador de haluro de aluminio en el que los átomos de halógeno son átomos de bromo o cloro y en el que al menos uno de tales átomos es un átomo de bromo, recorra continuamente a través de y salir de una zona de reacción que se mantiene a una o más temperaturas en el intervalo de -20 a + 20 °C y preferiblemente en el intervalo de 1 a 10 °C, de modo que la bromación del polímero se produce durante al menos una parte de dicho recorrido;
- B) terminar la bromación del polímero en la mezcla de reacción a medida que sale o después de que la mezcla de reacción sale de la zona de reacción; y
- C) mantener continuamente el tiempo entre la formación de la mezcla de reacción en A) y la terminación en B) en el intervalo de 1 a 20 minutos, preferiblemente en el intervalo de 1 a 10 minutos y más preferiblemente en el intervalo de 1 a 5 minutos.

En la realización de este proceso continuo, preferiblemente la mezcla de reacción que se forma de manera continua en A) está comprendida predominantemente o totalmente de una mezcla líquida, preferiblemente el agente de bromación es bromo y preferiblemente, el bromo se alimenta continuamente dentro de los confines de la mezcla de reacción líquida que se está formando continuamente. El término "confines" significa por supuesto 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 lograr mediante el uso de un inyector o una sonda de alimentación que se extiende en el cuerpo de la mezcla de reacción líquida que está siendo formada en la zona de reacción de manera que el bromo se fuerza en el líquido a medida que deja el inyector o la sonda de alimentación. En una operación discontinua/semicontinua en un tipo de tanque de recipiente de reacción agitado es deseable posicionar la parte de salida del inyector o de la sonda de modo que se encuentre en las proximidades de la periferia de las paletas de agitación de manera que el bromo se disperse rápidamente dentro del cuerpo de la mezcla de reacción líquida que se forma en la zona de reacción.

En el modo continuo de operación, 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 por la alimentación de (i), (ii), y (iii) de forma continua, pero por separado unos de otros, en la zona de reacción. Otra manera de formar la mezcla de reacción de bromación implica la alimentación de (ii) y una mezcla de (i) y (iii) de forma continua en la zona de reacción, estando la alimentación de (ii) separada de la alimentación de la mezcla de (i) y (iii). Otra manera más de formar la mezcla de reacción de bromación es alimentar una mezcla de (ii) y (iii) y una alimentación separada de (i) de forma continua en la zona de reacción. Se apreciará que puede haber una pluralidad de entradas de alimentación a la zona de reacción de uno o más de (i), (ii), y (iii). Independientemente del número de entradas de alimentación usadas y de cómo se llevan a cabo las alimentaciones (por ejemplo, como tres alimentaciones separadas o como dos alimentaciones separadas, una de las cuales es una combinación de (i) y (iii) o de (ii) y (iii) y la otra es (ii) o (i), respectivamente), las alimentaciones deben ser sustancialmente concurrentes (excepto en el arranque, cuando las alimentaciones se pueden iniciar en diferentes momentos). Las interrupciones cortas de la alimentación que no causan ningún desequilibrio sustancial en la operación pueden ser toleradas, pero si es posible, deben evitarse o al menos reducirse al mínimo para que se pueda lograr la operación en estado estacionario. Aunque se prefiere que todas las tales 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 llevar a cabo las alimentaciones en A), si se desea, se puede utilizar una alimentación continua o discontinua concurrente separada de disolvente como otra corriente de alimentación en A). Como en el caso del modo discontinuo/semicontinuo de operación, es deseable que la alimentación(es) de bromo individuales o la mezcla(s)/solución(es) de alimentación que contiene bromo sea alimentada directamente en los confines de la mezcla de reacción líquida que se forma en la zona de reacción de

manera que el bromo se disperse rápidamente dentro de tal mezcla de reacción líquida a medida que se forma. Así, la zona de reacción puede estar provista de una zona de flujo turbulento en la que se inyecta la alimentación(es) de bromo individuales o la mezcla(s)/solución(es) de alimentación que contiene bromo se inyecta en el cuerpo de una mezcla de reacción turbulenta, a medida que se va formando en la zona de reacción.

- 5 Una forma particularmente preferida de llevar a cabo el proceso continuo anterior implica proporcionar la zona de reacción de bromación con una zona de entrada aguas arriba y una zona de salida de aguas abajo y realizando A) mediante la formación continua de la mezcla de reacción mediante la alimentación continua de (i), (ii) y (iii), ya sea por separado o en las combinaciones descritas anteriormente, en la zona de entrada de aguas arriba. De esta manera, la mezcla de reacción se produce de forma continua en la zona de reacción. Preferiblemente, tal mezcla de
10 reacción comprende una fase líquida en la que se puede producir la bromación del polímero estirénico, el recorrido continuo de la mezcla de reacción en A) es desde la zona de entrada aguas arriba hasta la zona de salida aguas abajo y al menos la temperatura media de la fase líquida de la mezcla de reacción durante dicho recorrido continuo se mantiene a una o más temperaturas en el intervalo de -20 a +20 °C, preferiblemente en el intervalo de 1 a 10 °C y más preferiblemente en el intervalo de 1 a 5 °C. Además, la salida de la mezcla de reacción en A) desde la zona de
15 reacción es preferiblemente de la zona de salida aguas abajo y la mezcla de reacción a medida que sale de la zona de reacción se hace pasar a una zona de inactivación rápida en la que la mezcla de reacción se inactiva con una composición de inactivación compuesta de agua en el estado líquido.

- En la realización de un proceso continuo de esta invención, generalmente 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
20 de la alimentación de los componentes (i), (ii), y (iii), de tal manera que el volumen de los contenidos de la zona de reacción que se desplazan se mantienen sustancialmente constantes. Por lo tanto, por lo general es preferible tener alimentaciones continuas en la zona de reacción y flujos continuos desde la zona de reacción, ya que esto tiende a hacer que sea más fácil mantener un volumen esencialmente constante en la zona de reacción. Sin embargo, es posible utilizar alimentaciones de impulsos a la zona de reacción o una o más corrientes de impulsos que salen de la
25 zona de reacción, manteniendo al mismo tiempo el volumen de la mezcla de reacción en la zona de reacción sustancialmente constante.

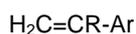
- La terminación de la bromación en B) del proceso continuo se lleva a cabo generalmente por inactivación rápida de la mezcla de reacción que sale de la zona de reacción con una composición de inactivación a medida que sale de después de salir dicha mezcla de reacción de la zona de reacción. La composición de inactivación comprende
30 generalmente agua en el estado líquido. La etapa de inactivación se puede llevar a cabo tanto de forma discontinua como continua. La inactivación discontinua implica la recogida durante un corto período de tiempo de la mezcla de reacción a medida que sale de la zona de reacción y luego inactivar rápidamente esa cantidad en o con la composición de inactivación. La inactivación continua implica que la mezcla de reacción a medida que sale continuamente de la zona de reacción sea inactivada en o con la composición de inactivación.

- El procesamiento de la composición de inactivación acuosa puede variar considerablemente. Generalmente, sin embargo, la composición de inactivación comprenderá al menos agua en el estado líquido. Una solución acuosa de una o más sales adecuadas también se puede utilizar como una composición de inactivación. Los ejemplos no limitativos de sales que pueden utilizarse en la formación de composiciones de inactivación rápida incluyen sulfito de sodio, bisulfito de sodio y borohidruro de sodio. Las temperaturas de la composición de inactivación también pueden
40 variar, pero generalmente estarán en el intervalo de 0 a 30 °C. La concentración de la composición de inactivación comprendida por una o más sales adecuadas en el agua también es susceptible de variación. En la práctica real, se ha encontrado que las soluciones de 1 % a 10 % de sulfito de sodio en agua son convenientes para su uso como composiciones de inactivación. Sin embargo, se pueden utilizar otras concentraciones. El uso de agua solo como la composición de inactivación también es posible.

45 Componentes usados como alimentaciones en la zona de reacción

- Tanto en el modo discontinuo/semicontinuo de operación 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
50 común mencionadas al principio de este documento. Sin embargo, otros agentes de bromación se pueden utilizar en la práctica de esta invención. Entre los agentes de bromación conocidos que se pueden usar son cloruro de bromo, N-bromosuccinimida, 1,3-dibromohidantoína y tribromuro de piridinio.

- Los polímeros estirénicos que son bromados para formar polímeros estirénicos bromados usando un proceso de esta invención son homopolímeros de estireno o copolímeros de estireno con otros monómeros aromáticos de vinilo.
55 Entre los monómeros aromáticos de vinilo adecuados a partir de los que los que se pueden formar polímeros estirénicos son los que tienen la fórmula:



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 (incluidos los grupos aromáticos sustituidos con un anillo alquílico) de 6 a 10 átomos de carbono. El propio poliestireno es un polímero estirénico preferido, y el poliestireno aniónico es incluso más preferido que el polímero estirénico que se ha de bromar. Puede hacerse uso sin embargo de otros polímeros estirénicos tales como los preparados a partir de al menos 50 por ciento en peso, y más deseablemente al menos 80 por ciento en peso del estireno y/ o *alfa*-metilestireno, correspondiendo el resto a monómeros estirénicos sustituidos en el anillo. Por lo tanto, los "polímeros estirénicos" utilizados en la práctica de esta invención son polímeros de uno o más monómeros estirénicos en los que al menos 50 %, preferiblemente al menos 80 %, y más preferiblemente esencialmente 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 50 %, preferiblemente al menos 80 % y más preferiblemente esencialmente 100 % de todos estos grupos fenilo tienen un átomo de hidrógeno en cada posición orto.

Ejemplos de monómeros adecuados para producir tales polímeros estirénicos son estireno, *alfa*-metilestireno, *orto*-metilestireno, *meta*-metilestireno, *para*-metilestireno, *para*-etilestireno, isopropeniltolueno, vinilnaftaleno, isopropenilnaftaleno, vinilbifenilo, vinilantraceno, dimetilestirenos y terc-butilestireno.

Los polímeros estirénicos utilizados en los procesos de bromación de esta invención son generalmente polímeros producidos por procedimientos de polimerización catiónica, por radicales libres o aniónica. Un excelente proceso para la producción de poliestireno aniónico se describe en la patente de los Estados Unidos de propiedad común N.º 6.657.028. Los polímeros estirénicos preparados por iniciación por radicales libres están disponibles en el mercado. Entre tales polímeros estirénicos que están bien adaptados para su uso en la formación de polímeros estirénicos bromados en virtud de la presente invención está Styron® 612 que es comercializado por The Dow Chemical Company. Sin embargo, se pueden usar los poliestirenos que contienen aditivos tales como Styron 668, Styron 677, Styron 680 de The Dow Chemical Company, así como EA 3300, MB 3200, MC 3100 o EA 3000 de Chevron Chemical Company, o materiales equivalentes de otros fabricantes. Los métodos para producir los polímeros estirénicos catiónicos son conocidos y se describen en la literatura. Entre los polímeros estirénicos producidos por polimerización por radicales libres y los polímeros estirénicos producidos por polimerización aniónica, se prefieren los polímeros estirénicos aniónicos.

Las combinaciones o mezclas de dos o más polímeros estirénicos también se pueden bromar mediante un proceso de bromación de esta invención. Tales combinaciones o mezclas pueden estar compuestas de dos o más polímeros estirénicos diferentes producidos por polimerización catiónica, por polimerización por radicales libres o por polimerización aniónica. También se puede utilizar una combinación o mezcla de al menos un polímero estirénico preparado por polimerización por radicales libres y al menos un polímero estirénico preparado por polimerización aniónica como el sustrato de polímero para bromar por un proceso de esta invención.

Los polímeros estirénicos aniónicos utilizados como materias primas en la fabricación de polímeros estirénicos bromados de esta invención por lo general tienen pesos moleculares promedio en peso por GPC en el intervalo de 2.000 a 20.000 Daltons, preferiblemente en el intervalo de 3.000 a 10.000 Daltons y más preferiblemente en el intervalo de 3.000 a 7.000 Daltons. Los polímeros estirénicos formados por polimerización por radicales libres utilizados como materias primas en los procesos de bromación de esta invención tienen de manera deseable pesos moleculares promedio en peso por GPC en el intervalo de 30.000 a 500.000 Daltons, preferentemente en el intervalo de 50.000 a 300.000 Daltons y más preferiblemente en el intervalo de 150.000 a 300.000. Los polímeros estirénicos formados por polimerización catiónica utilizados como materia prima en los procesos de bromación de esta invención tienen de manera deseable pesos moleculares promedio en peso por GPC en el intervalo de 2.000 a 20.000 Daltons, preferiblemente en el intervalo de 3.000 a 10.000 Daltons y más preferiblemente en el intervalo de 3.000 a 7.000 Daltons.

Se puede utilizar cualquiera de una variedad de disolventes orgánicos adecuados como el disolvente para el polímero estirénico. De este modo puede hacerse uso de sustancias tales como, por ejemplo, diclorometano, dibromometano, bromoclorometano, bromotriclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, 1,2-dibromoetano, 1,1-dibromoetano, 1-bromo-2-cloroetano, 1,2-dicloroetano, 1,1,2-tribromoetano, 1,1,2,2-tetrabromoetano, 1,2-dibromopropano, 1-bromo-3-cloropropano, 1-bromobutano, 2-bromobutano, 2-bromo-2-metilpropano, 1-bromopentano, 1,5-dibromopentano, 1-bromo-2-metilbutano, 1-bromohexano, 1-bromoheptano, bromociclohexano e isómeros, homólogos o análogos líquidos de los mismos. Se pueden usar mezclas líquidas de dos o más de tales compuestos. El bromoclorometano es un disolvente particularmente preferido.

El polímero 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 semidiscontinua 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 suspender o disolver el catalizador. En un modo continuo de operación, si se desea, se puede introducir en la zona de reacción una corriente separada de disolvente adicional.

Con los polímeros estirénicos aniónicos que tienen un peso molecular promedio en peso por GPC en el intervalo de 3.000 a 10.000, preferiblemente la solución de polímero estirénico utilizado contendrá en el intervalo de 250 a 700 gramos de polímero estirénico por kg de disolvente. Con polímeros estirénicos aniónicos de pesos moleculares más altos, las soluciones deben ser más diluidas para compensar el aumento de la viscosidad de tales soluciones de polímero.

Como se señaló anteriormente, 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 halógeno son átomos de bromo o cloro y en el que al menos uno de tales átomos es un átomo de bromo. Uno de tales catalizadores que es muy útil en la formación de la mezcla de reacción es el tribromuro de aluminio debido a su buena solubilidad en bromo y disolventes halohidrocarbonados, tales como dibromometano y bromoclorometano. Los haluros de aluminio que contienen tanto átomo(s) de bromo como átomo(s) de cloro que pueden ser utilizados en la formación de la mezcla de reacción incluyen sustancias tales como dicloruro de bromuro de aluminio (AlBrCl_2 , N.º Reg. 60284-44-8), cloruro de dibromuro de aluminio (AlBr_2Cl I, 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 dibromo-tetraclorodialuminio ($\text{Al}_2\text{Br}_2\text{Cl}_4$, N.º Reg. 162719-12-2). En todas las realizaciones de esta invención, un catalizador preferido alimentado a la mezcla de reacción es tribromuro de aluminio.

Se puede preparar fácilmente una solución de catalizador adecuada ya sea para la bromación discontinua como continua mediante la combinación de AlCl_3 sólido (una sustancia que no es soluble en bromo) y HBr gaseoso en bromo líquido caliente (40-50 °C). Un intercambio de halógeno rápido produce un catalizador de haluro de bromoaluminio soluble y HCl. El uso de un catalizador de este tipo (con o sin la copresencia de HCl) es particularmente preferido.

Polímeros estirénicos aniónicos bromados de la invención

Los polímeros estirénicos aniónicos bromados novedosos pueden ser producidos por el uso de la tecnología del proceso de esta invención. Los nuevos polímeros estirénicos aniónicos bromados de esta invención tienen (i) índices de fluidez superiores en comparación con los polímeros estirénicos aniónicos bromados previamente conocidos comparables y (ii) un alto contenido de bromo. También tienen un bajo contenido de cloro (p.ej., 500 ppm o menos, y preferiblemente 100 ppm o menos) y por lo tanto son menos corrosivos para el equipo en el que se procesan, tal como mezcladores y extrusores.

Los nuevos polímeros estirénicos aniónicos bromados preferidos de esta invención tienen altos contenidos de bromo y también tienen porcentajes más bajos de anillos aromáticos con átomos de bromo sustituidos en orto, en comparación con los polímeros estirénicos aniónicos bromados comparables conocidos previamente. Generalmente, los nuevos polímeros estirénicos aniónicos bromados comparables de esta invención, especialmente los que tienen un contenido de bromo en el intervalo de 67 a 71 % en peso, tienen al menos 5 % menos de anillos aromáticos con átomos de bromo sustituidos en orto en comparación con los polímeros estirénicos aniónicos bromados comparables conocidos previamente. De hecho, los experimentos han demostrado que los poliestirenos aniónicos bromados de esta invención que tienen contenidos de bromo en el intervalo de 67 a 69 % en peso pueden tener al menos 10 % menos de anillos aromáticos con átomos de bromo sustituidos en orto en comparación con el poliestireno aniónico bromado comparable conocido previamente.

Los nuevos polímeros estirénicos aniónicos bromados más preferidos de esta invención también tienen (A) una estabilidad térmica en la Prueba de estabilidad térmica a 320 °C de 300 ppm o menos de HBr (aún más preferiblemente de 200 ppm de HBr o menos y aún más preferiblemente 125 ppm de HBr o menos) o (B) un valor de color ΔE inicial de 5 o menos (aún más preferiblemente 3 o menos). Los nuevos polímeros estirénicos aniónicos bromados de esta invención aún más preferidos también tiene las propiedades (A) y (B). Los polímeros estirénicos aniónicos bromados novedosos de esta invención son preferiblemente polímeros de poliestireno aniónicos bromados.

En la presente memoria, incluyendo las reivindicaciones, la expresión "polímero(s) estirénico(s) aniónico(s) bromado(s) comparable(s) conocido(s) previamente" indica un polímero estirénico aniónico que (1) se produce a partir del mismo lote de polímero estirénico aniónico o que se produce a partir de un polímero estirénico aniónico producido utilizando el mismo tipo de iniciador de la polimerización aniónico y el mismo tipo de composición de monómero estirénico (es decir, ambos polímeros estirénicos bromados que se comparan están formados por bromación del polímero estirénico aniónico que se preparó usando el mismo tipo y cantidad de sistema de polimerización aniónica y ambos tales polímeros estirénicos antes de la bromación se prepararon por polimerización del mismo monómero que el estireno solo, o si es un copolímero estirénico, a partir de los mismos monómeros estirénicos en las mismas proporciones); (2) tiene un contenido de bromo superior a 66 % en peso que se diferencia del contenido de bromo del nuevo polímero estirénico aniónico bromado de esta invención (que también tiene un contenido de bromo superior al 66 % en peso) en no más de 1,5 % en peso y (3) tiene un peso molecular promedio en peso por GPC que difiere del peso molecular promedio en peso por GPC de los dos polímeros estirénicos aniónicos bromados que se comparan de no más de 7,5 %.

De manera deseable, el peso molecular promedio en peso por GPC de los polímeros estirénicos aniónicos bromados de esta invención está en el intervalo de 8.000 a 50.000 Daltons, preferiblemente en el intervalo de 10.000 a 30.000 Daltons y más preferiblemente en el intervalo de 10.000 a 20.000 Daltons.

5 Estos nuevos polímeros estirénicos aniónicos bromados poseen nuevas y útiles propiedades, especialmente la mejora de las propiedades de fluidez y en muchos casos un color inicial superior (generalmente medido como ΔE) y una excelente estabilidad térmica (generalmente medida por un procedimiento de estabilidad térmica estándar descrito más adelante). Cuando se comparan los espectros de RMN, el poliestireno aniónico bromado producido de acuerdo con esta invención tiene más átomos de hidrógeno en las posiciones del anillo en orto que los productos formados a partir de los mismos componentes en los procesos llevados a cabo en condiciones de reacción comparables, pero que implican tiempos de alimentación más largos y el uso de períodos de cocción. Además, una disminución de 2 a 10 °C de la temperatura de transición vítrea observada para un poliestireno aniónico bromado de esta invención en comparación con productos comparables producidos con tiempos de residencia de reacción más largos sirve como prueba adicional de que los polímeros estirénicos aniónicos bromados de esta invención son, de hecho, diferentes de los polímeros estirénicos aniónicos previamente conocidos. Por lo tanto las propiedades mejoradas y los resultados analíticos apuntan a una nueva estructura química de los polímeros estirénicos bromados de esta invención, es decir, los átomos de bromo en los polímeros estirénicos bromados de esta invención tienden a ocupar posiciones distintas de la posición(es) en orto.

20 Cualquiera que sea el mecanismo, esta invención proporciona como otra realización un polímero estirénico aniónico bromado producido por un proceso de esta invención en el que el polímero estirénico aniónico bromado cuando se calienta a una temperatura y presión a la que se produce un flujo apreciable del polímero líquido, tiene una fluidez mayor que el polímero estirénico aniónico bromado producido en un proceso discontinuo en el que (a) las mismas cantidades y proporciones de (i), (ii) y (iii) son alimentados durante 30 minutos a un reactor mantenido a la misma temperatura de reacción y (b) la mezcla de reacción se mantiene a la misma temperatura durante un periodo de cocción de 5 minutos.

25 Los nuevos polímeros estirénicos aniónicos bromados de esta invención son polímeros estirénicos aniónicos bromados, prefiriéndose particularmente el poliestireno aniónico bromado. De los polímeros estirénicos bromados preparados usando la polimerización por radicales libres o la polimerización catiónica, se prefieren los poliestirenos bromados preparados usando la polimerización por radicales libres.

30 Otra propiedad deseable de los polímeros estirénicos bromados producidos por un proceso de bromación de esta invención, especialmente de los polímeros estirénicos aniónicos bromados de esta invención como el poliestireno aniónico bromado, es su alta estabilidad térmica en la Prueba de estabilidad térmica a 320 °C como se describe en lo sucesivo. Los polímeros estirénicos bromados preferidos, especialmente los polímeros estirénicos aniónicos bromados tal como el poliestireno aniónico bromado, tienen una estabilidad térmica en la prueba de 300 ppm de HBr o menos y tales polímeros más preferidos tienen una estabilidad térmica en la prueba de 200 ppm de HBr o menos. 35 Polímeros estirénicos bromados aún más preferidos de esta invención, especialmente los polímeros estirénicos aniónicos bromados tales como el poliestireno aniónico bromado, son aquellos que tienen una estabilidad térmica en la Prueba de estabilidad térmica a 320 °C de 125 ppm de HBr o menos.

Otra característica más de los polímeros estirénicos bromados producidos por un proceso de esta invención, especialmente los polímeros estirénicos aniónicos bromados, como el poliestireno aniónico bromado, es su bajo valor de color como se ilustra por la Prueba de valor de color en solución de Hunter descrita más adelante. Los polímeros estirénicos bromados preferidos de esta invención, especialmente los polímeros estirénicos aniónicos bromados tal como el poliestireno aniónico bromado, son aquellos que tienen un valor inicial de color ΔE por la prueba de Hunter de 5 o menos, y más preferiblemente de 3 o menos. Se prefieren especialmente los polímeros estirénicos bromados producidos por un proceso de esta invención, especialmente los polímeros estirénicos aniónicos bromados, tal como el poliestireno aniónico bromado, no solo poseen las características de fluidez mejoradas descritas anteriormente, sino que además tienen una estabilidad térmica en la Prueba de estabilidad térmica a 320 °C o un valor de color ΔE inicial como el que se describe en los dos párrafos inmediatamente precedentes. Más especialmente los polímeros estirénicos bromados preferidos de esta invención poseen no sólo las características de fluidez mejoradas descritas anteriormente, sino que además tienen una estabilidad térmica en la Prueba de estabilidad térmica a 320 °C y un valor de color ΔE inicial como se describe en los dos párrafos inmediatamente precedentes. 50

Los polímeros estirénicos bromados que se pueden producir por los procesos de esta invención pueden contener cualquier cantidad adecuada de bromo. Generalmente contienen al menos 50 % en peso, preferiblemente al menos 60 % en peso y más preferiblemente al menos 67 % en peso. El contenido de bromo en el intervalo de 66 a 71 % en peso y en el intervalo de 67 a 70 % en peso también son deseables. Otro intervalo deseable es de 68 a 72 % en peso de bromo. 55

Usos de polímeros estirénicos bromados

Los polímeros estirénicos bromados producidos de acuerdo con esta invención se pueden utilizar como retardantes de la llama para varios materiales poliméricos tales como materiales y resinas poliméricas termoplásticas y termoendurecibles. Las características de fluidez mejoradas de los polímeros estirénicos aniónicos bromados de esta invención aumentan su utilidad para tales aplicaciones. Por ejemplo, su fluidez mejorada les permite ser mezclados en estado fundido más fácilmente con los polímeros termoplásticos y ser más fáciles de aplicar a los polímeros o resinas termoestables como revestimientos o como aglutinantes retardantes de la llama. Los pesos moleculares medios en peso de los polímeros del sustrato que pueden ser retardantes de la llama conforme a esta invención pueden variar ampliamente, desde polímeros de bajo peso molecular hasta polímeros de muy alto peso molecular. Los métodos para producir los diversos polímeros termoplásticos o termoendurecibles que pueden ser retardantes de la llama con los polímeros estirénicos bromados de esta invención son conocidos por los expertos con experiencia ordinaria en la técnica. Otras personas que no estén familiarizados con estos aspectos, deben consultar la extensa bibliografía que existe sobre estos temas.

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

Termoplásticos particulares con los que se pueden mezclar los polímeros estirénicos aniónicos bromados de esta invención de conformidad con otras realizaciones de esta invención incluyen tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, tereftalato de policiclohexileno dimetileno, tereftalato de politrimetileno, las combinaciones o mezclas 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. Poliésteres termoplásticos preferidos son tereftalato de polietileno y tereftalato de polibutileno. Los termoplásticos de poliamida, tales como poliamida 6, poliamida 6,6, poliamida 12, y similares, de nuevo preferiblemente rellenos con fibra de vidrio, pueden ser igualmente también retardantes de la llama efectivos. Otros polímeros termoplásticos que pueden ser retardantes de la llama efectivos mediante la adición de un polímero estirénico bromado de esta invención incluyen pero no se limitan a polímeros estirénicos, poliestirenos de alto impacto, poliestirenos de cristal, poliolefinas, ABS, MABS, SAN, policarbonatos aromáticos, éteres de polifenileno y combinaciones de polímeros tales como combinaciones de policarbonato aromático-ABS, combinaciones de polifenileno éter-poliestireno y sustancias similares. Un grupo de polímeros termoplásticos que pueden ser retardantes de la llama efectivos mediante el uso de al menos un polímero estirénico aniónico 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. Los aditivos convencionales, tales como sinergistas retardantes de la llama, antioxidantes, estabilizadores de UV, pigmentos, modificadores de impacto, cargas, eliminadores de ácidos, agentes de soplado y similares, se pueden incluir con las formulaciones según sea apropiado. Combinaciones de polímeros preferidas de esta invención contienen un agente sinérgico retardante de la llama o una carga o refuerzo de fibra de vidrio y lo más preferiblemente tanto un agente sinérgico como una fibra de refuerzo y/o carga.

El polímero estirénico bromado formado por un proceso de esta invención y, especialmente los polímeros estirénicos aniónicos bromados, tal como el poliestireno aniónico bromado de esta invención, se utilizan en cantidades retardantes de la llama, que generalmente están dentro del intervalo de 5 a 25 % en peso, estando el % en peso basado 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 estará generalmente en el intervalo de hasta aproximadamente 50 % en peso basado en el peso total de la composición acabada. La cantidad de sinergista retardante de la llama, cuando se utiliza, tal como trióxido de antimonio, pentóxido de antimonio, antimoniato de sodio, antimoniato de potasio, óxido de hierro, borato de zinc o un sinergista análogo generalmente estará en el intervalo de hasta aproximadamente 12 % en peso basado en el peso total de la composición acabada. Las desviaciones de los intervalos de las proporciones precedentes son permisibles siempre que se considere necesario o conveniente, habida cuenta de las circunstancias particulares que nos ocupan y tales desviaciones están dentro del alcance y de la contemplación de esta invención.

Las composiciones de mezclas maestras en las que los componentes, salvo el polímero termoplástico del sustrato, 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 polialquileño o un polímero de nylon o un poliestireno de alto impacto con el que se ha mezclado un polímero estirénico aniónico bromado (preferiblemente un poliestireno aniónico bromado) de esta invención en una relación en peso (polímero de sustrato:polímero o poliestireno estirénico aniónico bromado) en el intervalo de, por ejemplo, 1:99 a 70:30. Tales mezclas maestras pueden no contener o contener una carga o fibra de refuerzo y/o al menos un sinergista retardante de la llama tales como óxido de hierro, borato de zinc, o preferiblemente un sinergista óxido de antimonio, tales como trióxido de antimonio, pentóxido de antimonio, antimoniato de sodio o antimoniato de potasio. Ejemplos típicos de agentes o sustancias de refuerzo o cargas que se pueden utilizar incluyen vidrio E con bajo contenido de álcalis, fibras de carbono, fibras de

titanato de potasio, esferas de vidrio o microbalones, fibras cortas, talco, wollastonita, caolín, tiza, caolín calcinado y sustancias similares. Los agentes de apresto se pueden utilizar con tales agentes de refuerzo o cargas, si se desea. En el mercado existen diferentes tereftalatos de polialquileño con fibra de vidrio adecuados o composiciones de moldeo de nylon que se pueden utilizar en la preparación de las composiciones de esta invención.

- 5 También se proporcionan por esta invención mezclas de aditivos compuestos de un polímero estirénico aniónico 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 de sodio, antimoniato de potasio, óxido de hierro, borato de zinc o un sinergista análogo. Generalmente, tales mezclas contendrán en el intervalo de 70 a 98 partes en peso del poliestireno aniónico bromado y de 30 a 2 partes en peso del sinergista, siendo el total de los dos componentes 100 partes en peso. Las cantidades adecuadas de otros componentes aditivos adecuados también pueden ser incluidos en tales mezclas de aditivos.

- 15 Se pueden utilizar diversos procedimientos conocidos para preparar las mezclas o formulaciones que constituyen tales composiciones adicionales de esta invención. Por ejemplo, el polímero de tereftalato de polialquileño o un polímero de nylon y el polímero estirénico bromado, tal como poliestireno bromado y cualquier otro componente o ingredientes a ser incorporados en la mezcla acabada se pueden mezclar juntos en forma de polvo y a continuación moldearse por extrusión, 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, formarse en la forma o configuración deseada, tal como por extrusión seguida de trituración en gránulos o pellets, o por otros métodos conocidos.

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

Métodos analíticos

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

- 30 Contenido total de bromo. Dado que los polímeros estirénicos bromados tienen una buena, o al menos satisfactoria, solubilidad en disolventes tales como tetrahidrofurano (THF), la determinación del contenido total de bromo para los polímeros estirénicos bromados se logra fácilmente mediante el uso de técnicas de fluorescencia de rayos X convencionales. La muestra analizada es una muestra diluida, digamos $0,1 \pm 0,05$ g de poliestireno bromado en 60 ml de THF. El espectrómetro de XRF puede ser un espectrómetro Phillips PW1480. Una solución estandarizada de bromobenceno en THF se utiliza como patrón de calibración. Los valores totales de bromo descritos en la presente memoria y presentados en los Ejemplos se basan en el método de análisis XRF.

- 35 Prueba de valor de color en solución de Hunter. Para determinar los atributos de color de los polímeros bromados de esta invención, se hace uso de nuevo de la capacidad de disolver los polímeros estirénicos bromados en disolventes fáciles de obtener, tales como clorobenceno. El método analítico utilizado es bastante sencillo. Pesar $5 \text{ g} \pm 0,1$ g del poliestireno bromado en un tubo de centrífuga de 50 ml. Añadir también al tubo $45 \text{ g} \pm 0,1$ g de clorobenceno. Cerrar el tubo y agitar durante 1 hora en un agitador de acción de muñeca. Después del período de agitación de 1 hora, examinar la solución para determinar los sólidos no disueltos. Si se observa una neblina, centrifugar la solución durante 10 minutos a 4.000 rpm. Si la solución no es todavía clara, centrifugar durante 10 minutos más. En caso de que la solución permanezca nebulosa, debe desecharse al no poderse hacer una medición precisa. Si, sin embargo, y este es el caso la mayor parte del tiempo, se obtiene una solución clara, esta se somete a la prueba en un Espectrocolorímetro HunterLab ColorQuest Sphere. Se utiliza una célula de transmisión que tiene una longitud de transmisión de 20 mm. El colorímetro se ajusta en "Delta E-lab" para dar 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 (ΔE) utilizando las escalas L, a, b de Hunter para las concentraciones 10 % en peso del producto en clorobenceno frente a clorobenceno según la fórmula:

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

- 50 Valores de DSC. Los valores de DSC se obtuvieron con un analizador de DSC de TA Instruments Modelo 2920. Las muestras se calentaron desde 25 °C hasta 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 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 desde 25 °C hasta aproximadamente 600 °C a 10 °C/min con un flujo de nitrógeno de 50-60 ml/min.

Prueba de estabilidad térmica a 320 °C. Para determinar la estabilidad térmica y estimar el potencial corrosivo de una muestra, se utiliza la Prueba de estabilidad térmica a 320 °C. El procedimiento de ensayo esencialmente como se describe en la patente US-5.637.650 excepto que la temperatura utilizada sea de 320 °C en lugar de 300 °C. La razón para usar tal temperatura más alta es que los polímeros de esta invención no implican cantidades medibles de HBr a 300 °C. Por lo tanto, en la realización de esta prueba, cada muestra se realizó por duplicado. Se colocó una muestra de 2,00 g ± 0,01 en un nuevo tubo de ensayo limpio de 20x150 mm. Con un tapón de neopreno y un tubo de fluoroelastómero de Viton®, el tubo de ensayo está conectado a una línea de purga de nitrógeno, pasando el gas de salida desde el tubo de ensayo sucesivamente a través de las fritas de dispersión de gas por debajo de la superficie en tres frascos matraces de filtro de brazo lateral de 250 ml conteniendo cada uno 200 ml de NaOH 0,1 N y 5 gotas de fenoltaleína. Con una purga de nitrógeno constante en SCFH 0,5, el tubo de ensayo se calienta a 320 °C en un baño de sal fundida (KNO₃ 51,3 %/NaNO₃ 48,7 %) durante 15 minutos, seguido de 5 minutos a temperatura ambiente. El tubo de ensayo que contiene la muestra se reemplaza después 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 lavan todos con agua desionizada y el enjuague se combina cuantitativamente con las soluciones en los tres frascos de recogida. La solución combinada se acidifica con 1:1 HNO₃ y se valora con AgNO₃ 0,01 N utilizando un titulador potenciométrico automático (Metrohm 670 716 736, o equivalente). Los resultados se calculan como ppm de HBr, ppm de HCl y equivalentes de ppm de HBr como sigue:

$$\text{ppm HBr} = (\text{EP } 1)(\text{N})(80912)/(\text{peso muestra})$$

$$\text{ppm HCl} = (\text{EP } 2 - \text{EP } 1)(\text{N})(36461)/(\text{peso muestra})$$

$$\text{ppm HBr equivalentes} = (\text{EP } 2)(\text{N})(80912)/(\text{peso muestra})$$

donde EP (x) = ml de AgNO₃ utilizado para alcanzar el punto final x; y N = normalidad de AgNO₃. El tubo se seca a fondo con nitrógeno antes del siguiente análisis. Cada día antes de la primera muestra, se analizan tres tubos de ensayo limpios vacíos como blanco para asegurar que no haya haluro de hidrógeno residual en el sistema.

25 Análisis de RMN

Los espectros de RMN de protón se adquirieron usando un instrumento Bruker DPX 400 MHz a una temperatura de la sonda de 120 °C para las soluciones de aproximadamente 20 % en peso de poliestireno bromado en 1,1,2,2-tetracloroetano-d₂. Después de las correcciones de procesamiento y de la línea de base normales, el área de los picos anchos está integrado entre 3,8 y 2,2 ppm y 2,2 a 0,9 ppm. La suma de estas dos áreas, después de la corrección de los grupos terminales y disolvente residual, representa los tres protones de la cadena por unidad de repetición de polímero. El área de 3,8 a 2,2 ppm representa el protón metino de la cadena donde 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.

Pesos moleculares promedio en peso por GPC

35 Los valores M_w se obtuvieron por GPC usando una bomba de HPLC Waters modelo 510 y, como detectores, un detector del índice de refracción Waters, Modelo 410 y un detector de dispersión de la luz de precisión, Modelo PD2000. Las columnas fueron Waters, μStyragel, 500Å, 10.000 Å y 100.000 Å. El inyector automático fue un Shimadzu, Modelo Sil 9A. Se utilizó rutinariamente un patrón de poliestireno (M_w = 185.000) para verificar la exactitud de los datos de dispersión de la luz. El disolvente utilizado era tetrahidrofurano, grado HPLC. El procedimiento de ensayo utilizado implicaba la disolución de 0,015-0,020 g de muestra en 10 ml de THF. Una alícuota de esta solución se filtra y se inyectan 50 μl en las columnas. La separación se analizó utilizando el software proporcionado por los detectores de precisión para el detector de dispersión de la luz PD 2000.

45 Prueba del índice de fluidez. Para determinar el índice de fluidez de los polímeros estirénicos bromados de esta invención, se utiliza el procedimiento y los equipos de prueba del método de ensayo ASTM D1238-00. El plastómetro de extrusión se opera a 2,16 kg de presión aplicada y a una temperatura seleccionada de 220 °C, 235 °C o 270 °C que proporciona un flujo mensurable de la muestra de polímero fundido a analizar. Las muestras utilizadas en las pruebas son un polímero estirénico bromado de esta invención o una muestra de uno o más polímeros estirénicos bromados comparables previamente conocidos con los que se compara el polímero de esta invención. Todas estas pruebas se realizaron utilizando muestras no adulteradas puras de cada uno de los respectivos polímeros.

50 Tal como se utiliza en toda esta solicitud, "APS" se usa de manera intercambiable con y está destinado a designar poliestireno aniónico. El término "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, determinados ambos por GPC (detector de dispersión de luz) como se ha descrito anteriormente. El término "CSTR" significa reactor de

tanque agitado continuo.

Los siguientes Ejemplos numerados ilustran la práctica de esta invención y no están destinados a limitar el alcance genérico de esta invención. También se presentan con fines de referencia los Ejemplos con letra que ilustran la preparación y las propiedades de los polímeros estirénicos bromados formados usando la tecnología del proceso mejor conocida previamente. Se observará que en los Ejemplos de referencia se utilizaron tiempos de reacción o tiempos de residencia relativamente largos, mientras que los Ejemplos de acuerdo con esta invención, implican el uso de tiempos de reacción o tiempos de residencia relativamente cortos. La comparación de los resultados de estos respectivos Ejemplos ilustra así algunas de las ventajas proporcionadas por esta invención.

EJEMPLO DE REFERENCIA A

Esta bromación discontinua se llevó a cabo utilizando un poliestireno aniónico que tiene un peso molecular promedio en número de 2.900 y un peso molecular promedio en peso de 3.400. Se suspendió una porción de 2,46 g (18,5 mmol) de cloruro de aluminio (Aldrich) en 645,9 g de BCM seco (> 15 ppm de agua) en un matraz de reacción de vidrio, con camisa, de 5 bocas, de 1 l, enfriado a -6 °C mediante un baño de glicol circulante. El matraz de reacción que tiene montada una válvula inferior de polímero Teflon® estaba equipado con un agitador de aire superior y una pala con cuchilla de tipo banana de polímero de Teflon, condensador de Friedrich (refrigerado por glicol) y termopozo. Se mantuvo un flujo constante de nitrógeno seco en la línea de ventilación del condensador para facilitar el movimiento de los gases de salida desde el matraz hasta un lavador cáustico. Se cargó una porción de 335,37 g de una solución de 40,0 % en peso (134,2 g de APS, 1,29/n moles) del poliestireno aniónico en BCM seco en una probeta graduada de 500 ml en una caja seca. La probeta graduada se ajustó a continuación para bombear la solución de APS desde la probeta hasta un conector de mezcla en T de vidrio enfriado con hielo, con camisa, montado en el matraz de reacción. Se cargó bromo (555,7 g, 3,48 moles, 2,70 equivalentes) en una probeta graduada de 250 ml y se ajustó para bombear el bromo al mismo conector de mezcla en T que la solución APS. Ambas corrientes se enfriaron por separado por el mezclador antes de combinarse en la parte inferior del aparato y dejar gotear en el matraz de bromación. La mezcla de reacción se protegió de la bromación alifática foto-iniciada apagando las luces del extractor y envolviendo el matraz y el conector de mezcla en T con papel de aluminio. Ambas alimentaciones se iniciaron al mismo tiempo y se completaron en 80 min. Un enjuague de 102 g de BCM seco se utilizó para el sistema de alimentación de la solución APS para asegurar la transferencia completa del polímero al matraz de reacción mientras que el nitrógeno se lavaba 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 -4 °C durante toda la adición y posterior período de cocción de 15 min (con purga de nitrógeno de la parte superior del reactor). El catalizador se desactivó mediante la adición de 50 g de agua. A continuación, se añadió una porción 200 g de sulfito de sodio acuoso al 10 % en peso para asegurar la eliminación de cualquier bromo residual. La fase orgánica se separó y luego se lavó con agua (4 x 1 l) hasta la neutralidad. El producto se recuperó de la fase orgánica mediante la adición de agua caliente (98 °C) agitada vigorosamente. El disolvente se destiló del agua caliente dejando 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 hasta un peso constante de 399,2 g (97 % de rendimiento) en un horno (123 °C) con una purga de nitrógeno constante. El análisis del producto aparece en la Tabla 1.

EJEMPLO 1

Esta bromación continua se llevó a cabo utilizando un poliestireno aniónico que tiene un peso molecular promedio en número de 3.200 y un peso molecular promedio en peso de 3.300 con tres corrientes de alimentación al reactor. Se usó un CSTR de vidrio de 80 ml de capacidad para el proceso. El reactor tenía una camisa aislante de vacío exterior y una cubierta interior para la circulación del refrigerante de glicol. El recipiente tenía tres 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 de polímero de Teflon doble (operado a 400 rpm). Un puerto de desbordamiento situado justo por encima de la pala de la turbina superior permitió que la mezcla de reacción fluyese por gravedad hasta un divisor capaz de dirigir el flujo hasta el tanque de inactivación del producto principal (matraz de fondo redondo, recubierto totalmente con camisa, de 5 l con agitador de pala) o a un tanque de inactivación de residuos secundarios (Erlenmeyer de 2 l con agitador magnético). Los gases de salida del CSTR pasaban por encima 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 sala y del extractor para minimizar la fotobromación.

Se utilizó un motor con una única bomba (bomba peristáltica Ismatec, Cole-Parmer SY-78017-00) que tiene dos cabezas de la bomba para suministrar volúmenes iguales de las soluciones de bromo y PS al CSTR utilizando líneas de alimentación del polímero de Teflon (0,31 cm) y fluoroelastómero Viton (0,25 cm, Cole-Parmer, SY-07605-46). Se utilizó una bomba peristáltica independiente (Masterfiex 7550-90) para alimentar la solución de $\text{AlBr}_3/\text{CH}_2\text{Br}_2$ utilizando una línea de alimentación de polímero de Teflon (1/8") y fluoroelastómero Viton (N.º 14).

Se eligieron concentraciones de las soluciones de BCM de APS (30,0 % en peso, $d = 1,545 \text{ g/ml}$) y bromo (72,1 % en peso, $d = 2,660 \text{ g/ml}$) de manera que volúmenes iguales proporcionarían 2,7 equivalentes de bromo por cada

anillo aromático en el APS. Mediante el uso de una única bomba para transferir volúmenes iguales de estas dos soluciones al reactor, las pulsaciones de las dos corrientes de alimentación se emparejan y se espera que esencialmente no se produzca ningún cambio instantáneo en estequiometría durante el funcionamiento del CSTR. El catalizador de bromación de AlCl_3 insoluble estándar usado en el proceso discontinuo fue sustituido por el AlBr_3 soluble. Se usó una solución de AlBr_3 10,58 % en peso 1,0 molar comercial (Aldrich) en dibromometano (DBM). No se puede utilizar BCM en lugar de DBM para la disolución del AlBr_3 debido al intercambio de halógeno que convierte el bromuro soluble en el cloruro insoluble en cuestión de varios minutos a temperatura ambiente.

La operación se inició cargando el CSTR con BCM seco (150,5 g) y 8 ml de la solución de AlBr_3 . Después de enfriar el contenido del CSTR a $-9\text{ }^\circ\text{C}$, se iniciaron las alimentaciones de bromo y APS (tasa 4,8 ml/min para cada corriente) y la velocidad de alimentación de AlBr_3 se ajusta a un ajuste de la bomba de 0,35 ml/min. La temperatura del CSTR subió rápidamente hasta $+1\text{ }^\circ\text{C}$ y luego, lentamente, se incrementó hasta llegar a $+3\text{ }^\circ\text{C}$ al final de la operación. Durante los primeros 26 min, la corriente de rebose del CSTR fue dirigida al tanque de inactivación de residuos (que contiene 850 g de Na_2SO_3 acuoso al 2 % en peso). En este punto, se asumió que se había alcanzado una condición de estado estable (más de 3 tiempos de residencia), por lo que la corriente de rebosamiento se desvió al tanque de inactivación principal (que contiene 1,590 g de Na_2SO_3 acuoso al 2 % en peso) para recoger el producto en estado estable hasta que se utiliza por completo la solución PS (48 min). Una pequeña cantidad (41,0 g) de la solución de bromo no se utilizó. Los pesos de las soluciones de alimentación utilizadas durante los 74 min de operación fueron:

- 1) 30,0 % en peso de APS en BCM, 619,26 g (1,78 moles)
- 2) 72,1 % en peso de Br_2 en BCM, 1026,0 g, (4,63 mol), 2,60 equiv.
- 3) 10,6 % en peso de AlBr_3 en DBM, 84,9 g (0,0337 moles), 1,89 % en moles

La fase orgánica de color blanco (934,7 g) en el tanque de inactivación principal se separó de la fase acuosa y se combinó en un embudo de separación de 2 l con un enjuague de BCM (143,7 g) del recipiente de inactivación. Se usaron tres lavados acuosos (900 g cada uno) para eliminar el ácido residual y las sales. La fase orgánica blanca neutralizada se bombeó en 5 l de agua caliente ($98\text{ }^\circ\text{C}$) agitada vigorosamente para obtener una suspensión de un sólido blanco finamente dividido en agua. La suspensión se filtró por succión y el sólido se lavó del filtro con agua (3x2 l). La torta húmeda (588 g) se secó en un horno purgado con nitrógeno a $122\text{ }^\circ\text{C}$ hasta un peso constante de 389,8 g. Los resultados analíticos se resumen en la Tabla 1.

EJEMPLO DE REFERENCIA B

Esta bromación discontinua se llevó a cabo utilizando un poliestireno aniónico que tiene un peso molecular promedio en número de 2.900 y un peso molecular promedio en peso de 5.700. Se suspendió una porción de 2,75 g (20,6 mmol) de cloruro de aluminio (Aldrich) en 550,3 g de BCM seco ($> 15\text{ ppm}$ de agua) en un matraz de reacción de vidrio, con camisa, de 5 bocas, de 1 l, enfriado a $-8\text{ }^\circ\text{C}$ mediante un baño de glicol circulante. El matraz de reacción que tiene montada una válvula inferior de polímero Teflon[®] estaba equipado con un agitador de aire superior y una pala con cuchilla de tipo banana de polímero de Teflón, condensador de Friedrich (refrigerado por glicol) y termopozo. Se mantuvo un flujo constante de nitrógeno seco en la línea de ventilación del condensador para facilitar el movimiento de los gases de salida desde el matraz hasta un lavador cáustico. Se cargó una porción de 374,92 g de una solución de 40,0 % en peso (149,97 g de APS, 1,44/n moles) del poliestireno aniónico en BCM seco en una probeta graduada de 500 ml en una caja seca. La probeta graduada se ajustó a continuación para bombear la solución de APS desde la probeta hasta un conector de mezcla en T de vidrio enfriado con hielo, con camisa, montado en el matraz de reacción. Se cargó bromo (621,6 g, 3,890 moles, 2,70 equivalentes) en una probeta graduada de 250 ml y se ajustó para bombear el bromo al mismo conector de mezcla en T que la solución APS. Ambas corrientes se enfriaron por separado por el mezclador antes de combinarse en la parte inferior del aparato y dejar gotear en el matraz de bromación. La mezcla de reacción se protegió de la bromación alifática foto-iniciada apagando las luces del extractor y envolviendo el matraz y el conector de mezcla en T con papel de aluminio. Ambas alimentaciones se iniciaron al mismo tiempo y se completaron en 72 min. Un enjuague de 112 g de BCM seco se utilizó para el sistema de alimentación de la solución APS para asegurar la transferencia completa del polímero al matraz de reacción mientras que el nitrógeno se lavaba abundantemente a través del sistema de alimentación de bromo para dar la transferencia cuantitativa del bromo. La temperatura de reacción se mantuvo a $-3\text{ }^\circ\text{C}$ a $-5\text{ }^\circ\text{C}$ durante toda la adición y posterior período de cocción de 15 min (con purga de nitrógeno de la parte superior del reactor). El catalizador se desactivó mediante la adición de 50 g de agua. A continuación, se añadió una porción 86,4 g de sulfito de sodio acuoso al 10 % en peso para asegurar la eliminación de cualquier bromo residual. La fase orgánica se separó y luego se lavó con agua (4 x 1 l) hasta la neutralidad. El producto se recuperó de la fase orgánica mediante la adición de agua caliente ($98\text{ }^\circ\text{C}$) agitada vigorosamente. El disolvente se destiló del agua caliente dejando 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 hasta un peso constante de 4443,8 g (96 % de rendimiento) en un horno ($118\text{ }^\circ\text{C}$) con una purga de nitrógeno constante. El análisis del producto aparece en la Tabla 1.

EJEMPLO 2

Esta bromación continua se llevó a cabo como se describe en el Ejemplo 1 utilizando un poliestireno aniónico que tiene un peso molecular promedio en número de 2.900 y un peso molecular promedio en peso de 5.700. La operación se inició cargando el CSTR con BCM seco (149,8 g) y 9 ml de la solución de AlBr_3 . Después de enfriar el contenido del CSTR a $-12\text{ }^\circ\text{C}$, se iniciaron las alimentaciones de bromo y APS (velocidad 4,8 ml/min para cada corriente) y la velocidad de alimentación de AlBr_3 se ajustó a un ajuste de la bomba de 0,21 ml/min. La temperatura del CSTR se mantuvo entre $1\text{ }^\circ\text{C}$ y $+3\text{ }^\circ\text{C}$ durante la reacción. Durante los primeros 25 min, la corriente de rebose del CSTR fue dirigida al tanque de inactivación de residuos (que contiene 1,034 g de 2 % en peso de Na_2SO_3 acuoso). En este punto, se asumió que se había alcanzado una condición de estado estable (más de 3 tiempos de residencia), por lo que la corriente de rebosamiento se desvió al tanque de inactivación principal (que contiene 1,757 g de 2 % en peso de Na_2SO_3 acuoso) para recoger el producto en estado estable hasta que se agote la solución APS (70 min). Una pequeña cantidad (66,6 g) de la solución de bromo no se utilizó. Los pesos de las soluciones de alimentación utilizadas durante los 95 min de operación fueron:

- 1) 30,0 % en peso de APS en BCM, 801,1 g (2,30 mol)
- 2) 72,3 % en peso de Br_2 en BCM, 1319,8 g, (5,97 mol), 2,60 equiv.
- 3) 10,6 % en peso de AlBr_3 en DBM, 82,6 g (0,0327 mol), 1,42 % en moles.

La fase orgánica de color blanco (1.224,0 g) en el tanque de inactivación principal se separó de la fase acuosa y se combinó en un embudo de separación de 2 l con un enjuague de BCM (205 g) del recipiente de inactivación. Se usaron cuatro lavados acuosos para eliminar el ácido residual y las sales. La fase orgánica blanca neutralizada se bombeó en 5 l de agua caliente ($98\text{ }^\circ\text{C}$) agitada vigorosamente para obtener una suspensión de un sólido blanco finamente dividido en agua. La suspensión se filtró por succión y el sólido se lavó del filtro con agua (3x2 l). La torta húmeda (850 g) se secó en un horno purgado con nitrógeno a $130\text{ }^\circ\text{C}$ hasta un peso constante de 521,3 g. Los resultados analíticos se resumen en la Tabla 1.

EJEMPLO DE REFERENCIA C

Esta bromación discontinua se llevó a cabo como se describe en el Ejemplo de Referencia B utilizando un poliestireno aniónico que tiene un peso molecular promedio en número de 3.600 y un peso molecular promedio en peso de 7.500. Los resultados analíticos del producto se resumen en la Tabla 1.

EJEMPLO 3

Esta bromación continua se llevó a cabo como se describe en el Ejemplo 1 utilizando un poliestireno aniónico que tiene un peso molecular promedio en número de 3.600 y un peso molecular promedio en peso de 7.500. Los análisis del producto se resumen en la Tabla 1.

TABLA 1

REACCIONES DE BROMACIÓN DISCONTINUA Y CONTINUA						
Ejemplo	Ref A	1	Ref B	2	RefC	3
Proceso de bromación	Discontinua	Continua	Discontinua	Continua	Discontinua	Continua
Catalizador	AlCl_3	AlBr_3	AlCl_3	AlBr_3	AlCl_3	AlBr_3
AlX_3 , % en moles	1,43	1,89	1,43	1,42	1,45	1,45
Temp. de reacción máxima ($^\circ\text{C}$)	-1	+4	-3	+3	-4	+2
Tiempo de reacción total o tiempo medio de residencia (min)	80	8	87	8	88	8
Concentración de la alimentación de APS (% en peso)	40,0	30,0	40,0	30,0	38,9	30,0
APS M_n	2900	3200	2900	2900	3600	3600
APS M_w	3400	3300	5700	5700	7500	7500
Análisis del producto BrAPS						
Br % en peso (XRF)	68,9	67,4	68,8	68,4	69,1	69,0
Estab. térmica HBr, $320\text{ }^\circ\text{C}/15\text{ min}/\text{N}_2$ (ppm)	187	59	115	112	77	99
Estab. térmica color, ($320\text{ }^\circ\text{C}/15\text{ min}/\text{N}_2$), 10 % en peso en clorobenceno						
L	93,46	95,29	95,41	95,34	95,04	94,36
a	-2,31	-2,69	-3,59	-2,55	-5,12	-2,85

REACCIONES DE BROMACIÓN DISCONTINUA Y CONTINUA						
Ejemplo	Ref A	1	Ref B	2	RefC	3
b	19,11	17,17	16,04	15,21	22,91	16,81
ΔE	20,39	18,02	17,06	16,14	23,86	18,01
Color inicial, 10 % en peso en clorobenceno						
L	99,34	99,84	99,92	99,50	99,72	99,73
a	-0,53	0,38	-0,51	0,24	-0,21	-0,04
b	2,59	-0,13	2,27	1,07	1,63	1,83
ΔE	2,84	0,18	2,35	1,32	1,77	1,93
DSC, T _g (°C)	159,9	158,2	160,6	155,6	169,2	161,8
TGA pérdida temp. 1 % en peso, N ₂ (°C)	351,1	343,7	349,6	350,7	359,0	350,8
BrAPS GPC						
M _n	12.100	12.400	13.200	13.000	18.200	15.300
M _w	13.100	13.000	22.400	22.100	29.600	28.700
% Anillos aromáticos con Br en orto (RMN)	77,8	67,4	82,4	68,0	81,6	70,8
MFI (g/10 min, 220 °C/2.61 kg)	9,5	19,0	3,3	12,1	1,0	2,4

Los poliestirenos aniónicos bromados de los Ejemplos 1 y 2 son productos nuevos de esta invención que tienen valores ΔE iniciales en la solución extremadamente bajos. Estos poliestirenos aniónicos bromados también poseen otras propiedades altamente deseables tales como un alto contenido de bromo, altas estabilidades térmicas en la Prueba de estabilidad térmica a 320 °C, y peso promedio en peso por GPC y peso promedio en número por GPC en intervalos que les permiten ser fácilmente mezcladas con una amplia variedad de polímeros de termoplásticos. Por lo que se sabe actualmente, el valor ΔE inicial en la solución más bajo descrito para un poliestireno aniónico bromado es 1,74, y el polímero tenía una estabilidad térmica muy inferior en la prueba de estabilidad térmica incluso cuando se lleva a cabo a 300 °C en lugar de a 320 °C como en los Ejemplos 1 y 2 anteriores y un peso molecular promedio en peso por GPC significativamente mayor. Véase a este respecto, la patente US-6.521.714, por ejemplo, la columna 33, líneas 55-67, columna 34, líneas 32-67 y Tabla VI, Ejemplo CE-6.

EJEMPLO DE REFERENCIA D

Esta bromación discontinua se llevó a cabo como se describe en el Ejemplo de Referencia A utilizando un poliestireno aniónico que tiene un peso molecular promedio en número de 3.400 y un peso molecular promedio en peso de 3.800. Se suspendió una porción de 1,22 g (9,15 mmol) de cloruro de aluminio en 499,1 g de BCM seco (> 15 ppm de agua) en un matraz de reacción de vidrio, con camisa, de 5 bocas, de 1 l, enfriado a -5 °C mediante un baño de glicol circulante. El matraz de reacción que tiene montada una válvula inferior de polímero Teflon® estaba equipado con un agitador de aire superior y una pala con cuchilla de tipo banana de polímero de Teflón, condensador de Friedrich (refrigerado por glicol) y termopozo. Se mantuvo un flujo constante de nitrógeno seco en la línea de ventilación del condensador para facilitar el movimiento de los gases de salida desde el matraz hasta un lavador cáustico para la neutralización del subproducto HBr. Se cargó una porción de 315,0 g de una solución de 40,5 % en peso (127,6 g de APS, 1,23/n moles) del poliestireno aniónico en BCM seco en una probeta graduada de 250 ml en una caja seca. La probeta graduada se ajustó a continuación para bombear la solución de APS desde la probeta hasta un conector de mezcla en T de vidrio enfriado con hielo, con camisa, montado en el matraz de reacción. Se cargó bromo (529,3 g, 3,31 moles, 2,70 equivalentes) en una probeta graduada de 250 ml y se ajustó para bombear el bromo al mismo conector de mezcla en T que la solución APS. Ambas corrientes se enfriaron por separado por el mezclador antes de combinarse en la parte inferior del aparato y dejar gotear en el matraz de bromación. La mezcla de reacción se protegió de la bromación alifática foto-iniciada apagando las luces del extractor y envolviendo el matraz y el conector de mezcla en T con papel de aluminio. Ambas alimentaciones se iniciaron al mismo tiempo y se completaron en 60 min. La temperatura de reacción se mantuvo a -2 °C a 0 °C durante toda la adición y posterior período de cocción de 15 min (con purga de nitrógeno de la parte superior del reactor). El catalizador se desactivó mediante la adición de 40 g de agua. A continuación, se añadió una porción 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 luego 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 a 4 l de agua caliente (98 °C) agitada vigorosamente. El disolvente se destiló del agua caliente dejando una suspensión del producto de poliestireno bromado en agua. Después de filtrar por succión la suspensión, el sólido blanco se lavó con agua (3 x 2 l) y se secó hasta un peso constante de 378,9 g (97 % de rendimiento) en un horno (130 °C) con una purga de nitrógeno constante. El análisis del producto aparece en la Tabla 2.

EJEMPLO DE REFERENCIA E

Esta bromación discontinua se llevó a cabo como se describe en el Ejemplo de Referencia D usando el mismo poliestireno aniónico, pero con un mayor nivel de AlCl_3 . Las alimentaciones de bromo y APS se iniciaron al mismo tiempo y ambos fueron completados en 61 min. La temperatura de reacción se mantuvo desde $-2\text{ }^\circ\text{C}$ hasta $+1\text{ }^\circ\text{C}$ durante toda la adición y el período posteriores de 15 min de cocción (con purga de nitrógeno de la parte superior del reactor). El catalizador se desactivó mediante la adición de 40 g de agua. A continuación, se añadió una porción 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 luego 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 ($98\text{ }^\circ\text{C}$) agitada vigorosamente. El disolvente destilado del agua caliente deja una suspensión del producto de poliestireno bromado en agua. Después de filtrar por succión, el sólido blanco se lavó con agua ($3 \times 2\text{ l}$) y se secó hasta un peso constante de 382,5 g (98 % de rendimiento) en un horno ($130\text{ }^\circ\text{C}$) con una purga constante de nitrógeno. Los análisis del producto se dan en la Tabla 2.

EJEMPLO DE REFERENCIA F

Esta bromación discontinua fue similar al Ejemplo de referencia E usando el mismo poliestireno aniónico, pero sustituyendo el AlCl_3 por catalizador AlBr_3 y reduciendo el tiempo de reacción desde un tiempo total de 75 min hasta 35 min. Se suspendió una porción de 2,53 g (9,49 mmol) de bromuro de aluminio (Alfa) en 772,4 g de BCM seco ($> 15\text{ ppm}$ de agua) en un matraz de reacción de vidrio, con camisa, de 5 bocas, de 1 l, enfriado a $-3\text{ }^\circ\text{C}$ mediante un baño de glicol circulante. El matraz de reacción que tiene montada una válvula inferior de polímero Teflon[®] estaba equipado con un agitador de aire superior y una pala con cuchilla de tipo banana de polímero de Teflón, condensador de Friedrich (refrigerado por glicol) y termopozo. Se mantuvo un flujo constante de nitrógeno seco en la línea de ventilación del condensador para facilitar el movimiento de los gases de salida desde el matraz hasta un lavador cáustico. Se cargó una porción de 174,3 g de una solución de 40,5 % en peso (70,6 g de APS, 0,678/n moles) del poliestireno aniónico en BCM seco en una probeta graduada de 250 ml en una caja seca. La probeta graduada se ajustó a continuación para bombear la solución de APS desde la probeta hasta un conector de mezcla en T de vidrio enfriado con hielo, con camisa, montado en el matraz de reacción. Se cargó bromo (289,9 g, 1,814 moles, 2,68 equivalentes) en una probeta graduada de 200 ml y se ajustó para bombear el bromo al mismo conector de mezcla en T que la solución APS. Ambas corrientes se enfriaron por separado por el mezclador antes de combinarse en la parte inferior del aparato y dejar gotear en el matraz de bromación. La mezcla de reacción se protegió de la bromación alifática foto-iniciada apagando las luces del extractor y envolviendo el matraz y el conector de mezcla en T con papel de aluminio. Ambas alimentaciones se iniciaron al mismo tiempo y se completaron en 30 min. Un enjuague de 100 g de BCM seco se utilizó para el sistema de alimentación de la solución APS para asegurar la transferencia completa del polímero al matraz de reacción mientras que el nitrógeno se lavaba abundantemente a través del sistema de alimentación de bromo para dar la transferencia cuantitativa del bromo. La temperatura de reacción se mantuvo a $+1\text{ }^\circ\text{C}$ a $+3\text{ }^\circ\text{C}$ durante toda la adición y posterior período de cocción de 5 min (con purga de nitrógeno de la parte superior del reactor). El catalizador se desactivó mediante la adición de 40 g de agua. A continuación, se añadió una porción 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 luego 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 ($98\text{ }^\circ\text{C}$) agitada vigorosamente. El disolvente se destiló del agua caliente dejando una suspensión del producto de poliestireno bromado en agua. Después de filtrar por succión la suspensión, el sólido blanco se lavó con agua ($3 \times 2\text{ l}$) y se secó hasta un peso constante de 205,4 g (96 % de rendimiento) en un horno ($130\text{ }^\circ\text{C}$) con una purga de nitrógeno constante. El análisis del producto aparece en la Tabla 2.

EJEMPLO 4

Esta bromación continua utilizó el mismo poliestireno aniónico utilizado en los ejemplos de referencia D, E, y F (peso molecular promedio en número de 3.400 y un peso molecular promedio en peso de 3.800), con solo dos corrientes de alimentación al reactor. 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 usó un CSTR de vidrio de 80 ml de capacidad para la reacción. El reactor tenía una camisa de vacío aislante exterior y una camisa interior para la circulación del refrigerante de glicol. El recipiente tenía dos puertos de entrada en la parte inferior para el suministro de las soluciones de reactivo directamente por debajo de la pala de la turbina inferior del agitador de turbina de polímero Teflón doble (que funciona a 400 rpm). Un 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 capaz de dirigir el flujo al tanque de inactivación del producto principal (matraz de fondo redondo totalmente recubierto con camisa de 5 l con agitador de paletas) o a un tanque de inactivación de residuos secundario (Erlenmeyer de 2 l con agitador magnético). Los gases de salida del CSTR pasaban por encima 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 sala y del extractor para minimizar la fotobromación.

Se utilizaron dos bombas idénticas (bomba peristáltica Ismatec, Cole-Parmer SY-78017-00) para suministrar las soluciones de bromo/ AlBr_3 y APS/BCM al CSTR utilizando líneas de alimentación del polímero de Teflón (0,31 cm) y fluoroelastómero Viton (0,25 cm, Cole-Parmer, SY-07605-46). La operación se inició cargando el CSTR con BCM seco (163,0 g) y enfriando los contenidos del reactor a -7°C . La solución de bromo (2,29 g de AlBr_3 en 525,0 g de Br_2) y la solución de APS (127,5 g de APS en 187,3 g de BCM, 40,5 % en peso de APS) alimentadas en el reactor se iniciaron al mismo tiempo y ambas se mantuvieron constantes durante toda la operación. La velocidad de alimentación del bromo fue 2,87 ml/min y la velocidad de alimentación de APS fue 3,62 ml/min. La temperatura del CSTR varió de 0°C a $+10^\circ\text{C}$ durante la operación. Durante los primeros 25 min, la corriente de rebose del CSTR fue dirigida al tanque de inactivación de residuos (que contiene 635 g de 4 % en peso de Na_2SO_3 acuoso). A partir de este punto, la corriente de rebosamiento se desvió al tanque de inactivación principal (que contiene 520 g de 4 % en peso de Na_2SO_3 acuoso) para recoger el producto en estado estable. Una pequeña cantidad (10 g) de la solución de bromo quedaba sin utilizar cuando la solución de APS se había agotado después de 60 min de operación. Los pesos de las soluciones de alimentación utilizadas fueron:

- 1) 40,5 % en peso de APS en BCM, 314,8 g (224/n moles de APS)
- 2) Br_2 , 515 g (22 mol) 2,63 equiv.
- 3) 43 % en peso de AlBr_3 en Br_2 2,25 g (0,0084 moles), 0,69 % en moles

El tiempo medio de permanencia de la masa de reacción en el CSTR fue de 13 min. La fase orgánica en el tanque de inactivación principal se diluyó con BCM (288 g) y 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 residual y las sales.

La fase orgánica neutralizada se bombeó en 4 l de agua caliente (98°C) agitada vigorosamente para obtener una suspensión de un sólido de color 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°C hasta un peso constante de 45,7 g. Los resultados analíticos se resumen en la Tabla 2.

TABLA 2

RESULTADOS DE LA BROMACIÓN DEL APS				
Ejemplo	Ref D	Ref E	Ref F	4
Proceso de bromación	Discontinua	Discontinua	Discontinua	Continua
Catalizador	AlCl_3	AlCl_3	AlBr_3	AlBr_3
AlX_3 , % en moles	0,75	1,43	1,41	0,69
Temp. de reacción máxima ($^\circ\text{C}$)	0,00	+1	+3	+10
Tiempo de reacción total o tiempo medio de residencia (min)	75	76	35	13
Concentración de la alimentación de APS (% en peso)	40,5	40,5	40,5	40,5
APS M_n	3400	3400	3400	3400
APS M_w	3800	3800	3800	3800
Análisis del producto BrAPS				
Br % en peso (XRF)	68,1	67,3	67,9	67,0
Estab. térmica HBr, $320^\circ\text{C}/15$ min/ N_2 (ppm)	119	90	180	104
Estab. térmica color, ($320^\circ\text{C}/15$ min/ N_2), 10 % en peso en clorobenceno				
L	95,45	93,69	89,83	88,30
a	-2,31	-3,32	-3,32	-2,62
b	14,80	21,86	30,74	31,67
ΔE	15,70	22,99	32,58	33,88
Color inicial, 10 % en peso en clorobenceno				
L	99,66	99,63	99,50	99,22
a	-0,61	-0,71	-0,45	-0,64
b	2,47	2,75	2,64	3,61
ΔE	2,63	2,92	2,81	3,82
DSC, T_g ($^\circ\text{C}$)	166,0	167,4	168,6	162,6
TGA pérdida temp. 1 % en peso, N_2 ($^\circ\text{C}$)	352,8	355,4	354,1	349,2

RESULTADOS DE LA BROMACIÓN DEL APS				
Ejemplo	Ref D	Ref E	Ref F	4
BrAPS GPC				
M _n	13.000	13.000	12.800	12.100
M _w	13.500	13.200	13.200	12.400
% Anillos aromáticos con Br en orto (RMN)	72,9	77,0	76,1	66,8
MFI (g/10 min, 220 °C/2,16 kg)	5,7	5,3	5,2	12,1

EJEMPLO DE REFERENCIA G

5 Esta bromación discontinua se llevó a cabo utilizando un poliestireno aniónico que tiene un peso molecular promedio en número de 3.200 y un peso molecular promedio en peso de 3.300. La carga de bromo se aumentó desde 2,70 hasta 3,00 equivalentes de bromo por anillo aromático. Se suspendió una porción de 5,44 g (20,4 mmol) de bromuro de aluminio (Aldrich) en 199,8 g de BCM seco (> 15 ppm de agua) en un matraz de reacción de vidrio, con camisa, de 5 bocas, de 1 l, enfriado a -4 °C mediante un baño de glicol circulante. El matraz de reacción que tiene montada una válvula inferior de polímero Teflon® estaba equipado con un agitador de aire superior y una pala con cuchilla de tipo banana de polímero de Teflón, condensador de Friedrich (refrigerado por glicol) y termopozo. Se mantuvo un flujo constante de nitrógeno seco en la línea de ventilación del condensador para facilitar el movimiento de los gases de salida desde el matraz hasta un lavador cáustico. Se cargó una porción de 500,0 g de una solución de 30,0 % en peso (150,0 g de APS, 1,44/n moles) del poliestireno aniónico en BCM seco en una probeta graduada de 500 ml en una caja seca. La probeta graduada se ajustó a continuación para bombear la solución de APS desde la probeta hasta un conector de mezcla en T de vidrio enfriado con hielo, con camisa, montado en el matraz de reacción. Se cargó una solución de BCM (198,9 g) y bromo (690,4 g, 4,320 moles, 3,00 equivalentes) en una segunda probeta graduada de 500 ml y se ajustó para bombear el bromo al mismo conector de mezcla en T que la solución APS. Se usó un motor de una bomba (bomba peristáltica Ismatec, Cole-Parmer SY-78017-00) que tiene dos cabezas de bomba para suministrar volúmenes iguales de las soluciones de APS y bromo al conector de mezcla en T. Ambas corrientes se enfriaron por separado por el mezclador antes de combinarse en la parte inferior del aparato y dejar gotear en el matraz de bromación. La mezcla de reacción se protegió de la bromación alifática foto-iniciada apagando las luces del extractor y envolviendo el matraz y el conector de mezcla en T con papel de aluminio. Ambas alimentaciones se iniciaron al mismo tiempo y se completaron en 85 min. Un enjuague de 100 g de BCM seco se utilizó para el sistema de alimentación de la solución APS para asegurar la transferencia completa del polímero al matraz de reacción mientras que el nitrógeno se lavaba abundantemente a través del sistema de alimentación de bromo para dar la transferencia cuantitativa del bromo. La temperatura de reacción se mantuvo a -3 °C a 0 °C durante toda la adición y posterior período de cocción de 15 min (con purga de nitrógeno de la parte superior del reactor). El catalizador se desactivó mediante la adición de 8,7 g de agua. La fase orgánica se separó y luego se lavó con agua, sosa cáustica diluida y finalmente agua. El producto se recuperó de la fase orgánica mediante la adición de agua caliente (98 °C) agitada vigorosamente. El disolvente se destiló del agua caliente dejando 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 hasta un peso constante de 471,9 g (95 % de rendimiento) en un horno (120 °C) con una purga de nitrógeno constante. El análisis del producto aparece en la Tabla 3.

EJEMPLO 5

35 Esta bromación continua se llevó a cabo como se describe en el Ejemplo 1 utilizando 3,00 equivalentes de bromo. El APS utilizado fue el mismo que el utilizado en el Ejemplo de Referencia G. Los análisis del producto se dan en la Tabla 3.

EJEMPLO DE REFERENCIA H

40 Esta bromación discontinua se llevó a cabo utilizando un poliestireno aniónico que tiene un peso molecular promedio en número de 6.200 y un peso molecular promedio en peso de 6.800 siguiendo el procedimiento por lotes descrito en el Ejemplo de referencia A, excepto por un aumento en la carga de bromo hasta 3,00 equivalentes. Se suspendió una porción de 8,36 g (62,7 mmol) de cloruro de aluminio (Aldrich) en 799,1 g de BCM seco (> 15 ppm de agua) en un matraz de reacción de vidrio, con camisa, de 5 bocas, de 5 l, enfriado a -3 °C mediante un baño de glicol circulante. El matraz de reacción que tiene montada una válvula inferior de polímero Teflon® estaba equipado con un agitador de aire superior y una pala con cuchilla de tipo banana de polímero de Teflón, condensador de Friedrich (refrigerado por glicol) y termopozo. Se mantuvo un flujo constante de nitrógeno seco en la línea de ventilación del condensador para facilitar el movimiento de los gases de salida desde el matraz hasta un lavador cáustico. Se cargó una porción de 2.093,7 g de una solución de 20,0 % en peso (418,7 g de APS, 4,02/n moles) del poliestireno aniónico en BCM seco en un matraz de 2 l ml en una caja seca. El matraz se ajustó a continuación para bombear la solución de APS desde el matraz hasta un conector de mezcla en T de vidrio enfriado con hielo, con camisa,

montado en el matraz de reacción. Se cargó bromo (1.927,1 g, 12,06 moles, 3,00 equivalentes) en un segundo matraz de 2 l y se ajustó para bombear el bromo al mismo conector de mezcla en T que la solución APS. Ambas corrientes se enfriaron por separado por el mezclador antes de combinarse en la parte inferior del aparato y dejar gotear en el matraz de bromación. La mezcla de reacción se protegió de la bromación alifática foto-iniciada apagando las luces del extractor y envolviendo el matraz y el conector de mezcla en T con papel de aluminio. Ambas alimentaciones se iniciaron al mismo tiempo y se completaron en 196 min. Un enjuague de 103 g de BCM seco se utilizó para el sistema de alimentación de la solución APS para asegurar la transferencia completa del polímero al matraz de reacción mientras que el nitrógeno se lavaba abundantemente a través del sistema de alimentación de bromo para dar la transferencia cuantitativa del bromo. La temperatura de reacción se mantuvo a $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante toda la adición y posterior período de cocción de 15 min (con purga de nitrógeno de la parte superior del reactor). El catalizador se desactivó mediante la adición de 72 g de agua. A continuación, se añadió una porción 73,8 g de sulfito de sodio acuoso al 10 % en peso para asegurar la eliminación de cualquier bromo residual. La fase orgánica se separó y luego se lavó con agua, sosa cáustica diluida y agua. El producto se recuperó de la fase orgánica mediante la adición a 6 l de agua caliente ($98\text{ }^{\circ}\text{C}$) agitada vigorosamente en un recipiente de 12 l. El disolvente se destiló del agua caliente dejando 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 hasta un peso constante de 1.337,1 g (97 % de rendimiento) en un horno ($150\text{ }^{\circ}\text{C}$) con una purga de nitrógeno constante. El análisis del producto aparece en la Tabla 3.

20 EJEMPLO 6

Esta bromación continua utilizó el mismo poliestireno aniónico utilizado en el Ejemplo de referencia H (peso molecular promedio en número de 6.200 y un peso molecular promedio en peso de 6.800), con solo dos corrientes de alimentación al reactor. 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 usó un CSTR de vidrio de 80 ml de capacidad para la reacción. El reactor tenía una camisa de vacío aislante exterior y una camisa interior para la circulación del refrigerante de glicol. El recipiente tenía dos puertos de entrada en la parte inferior para el suministro de las soluciones de reactivo directamente por debajo de la pala de la turbina inferior del agitador de turbina de polímero Teflón doble (que funciona a 400 rpm). Un 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 capaz de dirigir el flujo al tanque de inactivación del producto principal (matraz de fondo redondo totalmente recubierto con camisa de 5 l con agitador de paletas) o a un tanque de inactivación de residuos secundario (Erlenmeyer de 2 l con agitador magnético). Los gases de salida del CSTR pasaban por encima 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 sala y del extractor para minimizar la fotobromación

Se utilizaron dos bombas idénticas (bomba peristáltica Ismatec, Cole-Parmer SY-78017-00) para suministrar las soluciones de bromo/ AlBr_3 y APS/BCM al CSTR utilizando líneas de alimentación del polímero de Teflón (0,31 cm) y fluoroelastómero Viton (0,25 cm, Cole-Parmer, SY-07605-46). La operación se inició cargando el CSTR con BCM seco (170,2 g) y enfriando los contenidos del reactor a $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$. La solución de bromo (18,01 g de AlBr_3 en 2070,9 g de Br_2) y la solución de APS (450,58 g de APS en 1.802,3 g de BCM, 20,0 % en peso de APS) alimentadas en el reactor se iniciaron al mismo tiempo y ambas se mantuvieron constantes durante toda la operación. La velocidad de alimentación del bromo fue 2,93 ml/min y la velocidad de alimentación de APS fue 6,29 ml/min. La temperatura del CSTR varió de $+3\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $+7\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante la operación. Durante los primeros 25 min, la corriente de rebose del CSTR fue dirigida al tanque de inactivación de residuos (que contiene 468 g de 5 % en peso de Na_2SO_3 acuoso). A partir de este punto, la corriente de rebosamiento se desvió al tanque de inactivación principal (que contiene 607 g de 7 % en peso de Na_2SO_3 acuoso) para recoger el producto en estado estable. Una pequeña cantidad (62,9 g) de la solución de bromo quedaba sin utilizar cuando la solución de APS se había agotado después de 221 min de operación. Los pesos de las soluciones de alimentación utilizadas fueron:

- 1) 20,0 % en peso de APS en BCM, 2.252,9 g (4,326/n moles de APS)
- 2) Br_2 , 2.008,0 g (12,57 moles), 2,90 equiv.
- 3) 0,86 % en peso de AlBr_3 en Br_2 , 17,46 g (0,0655 moles), 1,51 % en moles

El tiempo medio de permanencia de la masa de reacción en el CSTR fue de 9 min. La fase orgánica en el tanque principal de inactivación se transfirió a un embudo de separación de 2 l y después se diluyó con un enjuague de BCM (538 g) del tanque inactivación. Después, la fase orgánica diluida se lavó con agua, sosa cáustica diluida y finalmente, agua para eliminar el ácido residual y las sales. La fase orgánica neutralizada se bombeó en 6 l de agua caliente ($98\text{ }^{\circ}\text{C}$) agitada vigorosamente para obtener una suspensión de color blanco sólido finamente dividido en agua. La suspensión se filtró por succión, y el sólido se lavó sobre el filtro con agua (3x2L). La torta húmeda (1,702 g) se secó en un horno purgado con nitrógeno a $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta un peso constante de 1,219,3 g. Los resultados analíticos del producto se resumen en la Tabla 3.

TABLA 3

REACCIONES DE BROMACIÓN DISCONTINUA Y CONTINUA PARA PRODUCTOS BrPS CON ALTO CONTENIDO DE BROMO				
Ejemplo	Ref G	5	Ref H	6
Proceso de bromación	Discontinua	Discontinua	Discontinua	Continua
Catalizador	AlBr ₃	AlBr ₃	AlCl ₃	AlBr ₃
AlX ₃ , % en moles	1,42	1,22	1,56	1,51
Temp. de reacción máxima (°C)	0	5	-1	7
Tiempo de reacción total o tiempo medio de residencia (min)	100	8	211	9
Concentración de la alimentación de APS (% en peso)	30,0	30,0	20,0	20,0
APS M _n	3200	3200	6100	6100
APS M _w	3300	3300	6800	6800
Análisis del producto BrAPS				
Br % en peso (XRF)	70,3	69,9	70,1	69,4
Estab. térmica HBr, 320 °C/15 min/N ₂ (ppm)	180	203	168	279
Estab. térmica color, (320°C/15 min/N ₂), 10 % en peso en clorobenceno				
L	90,44	93,87	64,71	79,77
a	-1,12	-2,17	9,20	2,27
b	20,15	16,98	24,56	19,75
ΔE	22,49	18,26	44,35	28,76
Color inicial, 10 % en peso en clorobenceno				
L	99,60	100,08	95,95	99,40
a	-1,29	-0,47	-1,72	-0,84
b	4,19	1,69	11,29	3,64
ΔE	4,37	1,74	12,23	3,78
DSC, T _g (°C)	174,2	170,8	184,1	178,7
TGA pérdida temp. 1 % en peso, N ₂ (°C)	356,4	353,2	361,9	357,5
BrAPS GPC				
M _n	11.000	12.900	21.400	23.800
M _w	13.500	13.200	26.100	24.000
% Anillos aromáticos con Br en orto (RMN)	90,7	84,3	85,3	78,8
MFI (g/10 min, 235°C/2.16 kg)	9,5	20,5	---	---
MFI (g/10 min, 270°C/2.16 kg)	---	---	47,2	96,7

5 La Tabla 4 resume los resultados de la evaluación de mezclas de polímeros de nylon 6,6 con fibra de vidrio que contienen diversos retardantes de la llama bromados. Los retardantes de la llama utilizados fueron polímero Saytex[®] HP-3010 (poliestireno bromado; Albemarle Corporation), Great Lakes PDBS-80[™] y muestras de poliestirenos bromados de esta invención de los Ejemplos 5 y 6 y muestras de poliestirenos bromados Ejemplos de Referencia G y H.

TABLA 4

Muestra de BrPS	Comercial	PDBS-80 Comercial	Ej. 5	Ref. G	Ex. 6	Ref. H
Piezas de Zytel [®] 70G43L polímero (43 % fibra de vidrio)	69,9	69,9	70,0	70,0	70,0	70,0
Piezas de Zytel 101 polímero	2,8	0,4	3,2	3,2	3,2	3,2

ES 2 612 575 T3

Muestra de BrPS	Comercial	PDBS-80 Comercial	Ej. 5	Ref. G	Ex. 6	Ref. H
Piezas de Saytex® 3010, 68,0 %	20,7	--	--	--	--	--
Piezas de PDBS-80™ Retardante de la llama	--	23,1	--	--	--	--
Piezas de BrPS Pm 3300 APS, 69,9 % Br (Br continuo)	--	--	20,2	--	--	--
Piezas de BrPS Pm 3300 APS, 70,3 % Br (Br discontinuo)	--	--	--	20,2	--	--
Piezas de BrPS Pm 6800, APS, 69,4 % Br (Br continuo)	--	--	--	--	20,2	--
Piezas de BrPS Pm 6800 APS, 70,1 % Br (Br discontinuo)	--	--	--	--	--	20,2
Piezas de Trióxido de antimonio	6,2	6,2	6,2	6,2	6,2	6,2
Piezas de PTFE Teflon®	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
RESULTADOS DE LAS PRUEBAS						
UL-94 1,58 mm	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
Tiempo de combustión T1	25,5	18,9	21,0	24,6	37,3	16,6
Tiempo de combustión T1 + T2	30,4	23,0	25,4	30,1	45,5	24,8
Goteo	No	No	No	No	No	No
Viscosidad de la masa fundida a 250 °C, 7300 1/seg; Pa* seg	49	45	--	--	59	61
Viscosidad de la masa fundida a 265 °C, 7300 1/seg; Pa* seg	44	43	44	49	--	--
Izod con entalladura, J	2,03	1,76	2,44	2,44	2,30	2,16
Tracción a la rotura, MPa	131	122,03	143,41	144,10	133,68	133,75
Elongación a la rotura, %	2,9	2,7	3,3	3,6	3,2	3,3

De lo anterior se puede ver que la presente invención incluye varias realizaciones adicionales, tales como por ejemplo:

I) Un proceso para preparar un polímero estirénico bromado que tiene mejores propiedades de fluidez medibles mediante el uso del método de ensayo ASTM D1238-00, proceso que comprende:

- 5 A) formar continuamente una mezcla de reacción a partir de (i) un agente de bromación, (ii) una solución de polímero estirénico en un disolvente y (iii) catalizador de haluro de aluminio en el que los átomos de halógeno son bromo o cloro, siendo al menos uno de tales átomos de halógeno un átomo de bromo;
- 10 B) hacer que dicha mezcla de reacción se desplace continuamente a través de y salga de una zona de reacción mantenida a una o más temperaturas en el intervalo de -20 a + 20 °C (preferiblemente en el intervalo de 1 a 10 °C y más preferiblemente en el intervalo de 1 a 5 °C), de modo que la bromación del polímero se produzca durante al menos una parte de dicho recorrido;
- C) terminar la bromación del polímero en la mezcla de reacción a medida que sale o después de la salida de la mezcla de reacción de la zona de reacción; y
- 15 D) mantener continuamente el tiempo entre la formación de la mezcla de reacción en A) y la terminación en C) en el intervalo de 20 minutos o menos (preferiblemente 10 minutos o menos y más preferiblemente 5 minutos o menos).

II) un proceso de preparación de un producto de polímero estirénico bromado que tiene mejores propiedades de fluidez a 235 °C y 2,16 kg o a 270 °C y 2,16 kg en la prueba del índice de fluidez, proceso que comprende:

- 20 A) formar continuamente en, y retirar continuamente de, una zona de reacción mantenida a una o más temperaturas en el intervalo de -20 °C a + 20 °C (preferiblemente en el intervalo de 1 a 10 °C y más preferiblemente en el intervalo de 1 a 5 °C), una mezcla de reacción de bromación formada a partir de (i) un agente de bromación, (ii) una solución de polímero estirénico en un disolvente y (iii) catalizador de haluro de aluminio en el que los átomos de halógeno son bromo o cloro, siendo al menos un átomo de halógeno un átomo de bromo;
- 25 B) proporcionar a la mezcla de reacción en la zona de reacción un tiempo de residencia para que se produzca la bromación del polímero, estando tal tiempo de residencia en el intervalo de no más de aproximadamente 20 minutos (preferiblemente 10 minutos o menos y más preferiblemente 5 minutos o menos) entre la formación y extracción de la mezcla de reacción; y
- 30 C) terminar la bromación del polímero en la mezcla de reacción extraída en 10 minutos (preferiblemente en 5 minutos) después de la extracción, siendo el tiempo total de B) y C) de no más de aproximadamente 20 minutos.

III) Un proceso como en i) o ii) en el que la bromación del polímero se termina en C) por inactivación de la mezcla de reacción extraída con una composición de inactivación que comprende agua en el estado líquido.

35 Tal como se utiliza en cualquier lugar de la presente memoria, incluyendo las reivindicaciones, los términos "continua" y "continuamente" denotan que la operación mencionada procederá normalmente sin interrupción en el tiempo, sin embargo, es permisible una interrupción si esta es de una duración que no interrumpa las condiciones de equilibrio de esa operación. Si la interrupción es de una duración que interrumpe el estado de equilibrio de la operación, se deberá alcanzar una condición de equilibrio antes de reanudar la recogida del producto.

40 Se ha de entender que los componentes referidos por su nombre o fórmula química en cualquier lugar de la memoria descriptiva o las reivindicaciones de la misma, ya 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, o un disolvente). No importa qué cambios químicos, transformaciones y/o reacciones preliminares, si los hay, tengan lugar en la mezcla resultante o solución, ya que tales cambios, transformaciones y/o reacciones son el resultado natural de poner los componentes especificados juntos en las condiciones requeridas de acuerdo con esta memoria. Así se identifican los componentes como ingredientes para ser reunidos en relación con la realización de una operación deseada o en la formación de una composición deseada. Aunque en las reivindicaciones posteriores se puede hacer referencia a sustancias, componentes y/o ingredientes en tiempo presente ("comprende", "es"), la referencia es a la sustancia, componente o ingrediente tal como existía en el momento justo antes de que entrara en contacto, se combinase o mezclase por primera vez con una o más de otras sustancias, componentes y/o ingredientes de acuerdo con la presente memoria. El hecho de que una sustancia, componente o ingrediente pueda haber perdido su identidad original a través de una reacción química o transformación durante el transcurso de las operaciones de contacto, combinación o mezcla, si se realiza de acuerdo con esta memoria y con la aplicación del sentido común y los conocimientos ordinarios de un químico, es por lo tanto totalmente irrelevante para una comprensión exacta y la apreciación del verdadero significado y el contenido de esta memoria y las reivindicaciones de la misma.

55

REIVINDICACIONES

1. Un proceso continuo de preparación de un polímero estirénico bromado que tiene un contenido de bromo de al menos 60 % en peso después de un tiempo de bromación de 20 minutos o menos, proceso que comprende mantener en una zona de reacción, la mezcla de reacción formada de forma continua a partir de (i) un agente de bromación, (ii) una solución formada a partir de un disolvente y un polímero estirénico preparada por polimerización aniónica y (iii) un catalizador de haluro de aluminio en el que los átomos de halógeno son bromo o cloro, siendo al menos uno de tales átomos de halógeno un átomo de bromo, en el cual (i), (ii), y (iii) se alimentan continuamente pero por separado unos de otros, una mezcla de (i) y (iii) y por separado (ii) se alimentan de forma continua, o una mezcla de (ii) y (iii) y por separado (i) se alimentan de forma continua, a una o más temperaturas en el intervalo de -20 a +20 °C y terminar la bromación del polímero en la mezcla de reacción que sale continuamente de la zona de reacción.
2. Un proceso según la reivindicación 1, en el que (i) es bromo.
3. Un proceso según la reivindicación 1, en el que la solución de (ii) es una solución de poliestireno.
4. Un proceso según la reivindicación 2, en el que la solución de (ii) es una solución de poliestireno, en el que dicha mezcla de reacción se proporciona de manera que el poliestireno bromado formado en el proceso tiene un contenido de bromo de al menos 66 % en peso, en el que el peso molecular promedio en peso del poliestireno usado en la formación de (ii) da como resultado el poliestireno bromado formado en el proceso que tiene un peso molecular promedio en peso por GPC en el intervalo de 8.000 a 50.000, y en el que el poliestireno bromado formado en el proceso tiene un índice de fluidez superior en comparación con polímeros estirénicos bromados comparables conocidos previamente, medido utilizando el método de ensayo ASTM D1238-00.
5. Un proceso según la reivindicación 4, en el que dicho peso molecular promedio en peso por GPC está en el intervalo de 10.000 a 20.000 y en el que el poliestireno bromado formado en el proceso tiene un valor de color ΔE en solución de Hunter inicial de 3 o menos, en el que el valor de color ΔE se determina en una muestra de 10 % en peso en clorobenceno.
6. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 3-4, en el que se forma un poliestireno bromado que tiene un contenido de bromo en el intervalo de 67 a 70 % en peso.
7. Un proceso según la reivindicación 1, en el que (iii) está compuesto de tribromuro de aluminio.
8. Un proceso según la reivindicación 7, en el que (i) es bromo.
9. Un proceso según la reivindicación 8, en el que al menos 50 % en peso del polímero estirénico utilizado en la formación de (ii) está compuesto de poliestireno.
10. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 3-5 u 8-9, en el que se forma un poliestireno bromado que tiene un contenido de bromo en el intervalo de 66 a 71 % en peso.
11. Un proceso según la reivindicación 1, en el que
- (A) dicha mezcla de reacción se hace desplazarse continuamente a través de y salir de dicha zona de reacción, (B) la bromación del polímero en la mezcla de reacción se termina a medida que sale o después de salir la mezcla de reacción de dicha zona de reacción, y (C) el tiempo entre la formación de dicha mezcla de reacción y la terminación de la reacción se mantiene de forma continua en el intervalo de 1 a 20 minutos.
12. Un proceso según la reivindicación 11, en el que la terminación de la bromación del polímero en B) se lleva a cabo por inactivación de la mezcla de reacción que sale de la zona de reacción con una composición de inactivación a medida que sale o después de salir dicha mezcla de reacción de la zona de reacción, comprendiendo dicha composición de inactivación agua en el estado líquido.
13. Un proceso según la reivindicación 12, en el que la inactivación se lleva a cabo por inactivación de forma discontinua de la mezcla de reacción que sale de la zona de reacción.
14. Un proceso según la reivindicación 12, en el que la inactivación se lleva a cabo de forma continua.
15. Un proceso según la reivindicación 11, en el que (i) es bromo.

16. Un proceso según la reivindicación 15, en el que la mezcla de reacción formada de manera continua en A) está comprendida predominantemente o totalmente por una mezcla líquida, y en la que el bromo se alimenta continuamente dentro de los confines de dicho líquido.
17. Un proceso según la reivindicación 16, en el que (iii) está compuesto de tribromuro de aluminio.
- 5 18. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 17, en el que dicha mezcla de reacción de bromación se forma por la alimentación de (i) y (ii) de forma continua, pero separado uno de otro, en la zona de reacción, y la alimentación de (iii) como una alimentación continua separada y/o como una alimentación pulsante con intervalos de tiempo entre pulsos.
19. Un proceso según la reivindicación 18, en el que (iii) se alimenta como una alimentación continua separada.
- 10 20. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 11-17, en el que dicha mezcla de reacción de bromación se forma por la alimentación de (ii) y una mezcla de (i) y (iii) de forma continua en la zona de reacción, siendo la alimentación de (ii) separada de la alimentación de la mezcla de (i) y (iii).
21. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1-17, en el que dicho tiempo en C) está en el intervalo de 1 a 10 minutos.
- 15 22. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1-17, en el que dicho tiempo en C) está en el intervalo de 1 a 5 minutos.
23. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 11-17, en el que la solución de (ii) es una solución de poliestireno y en el que dicho tiempo en C) está en el intervalo de 1 a 10 minutos.
24. Un proceso según la reivindicación 23, en el que dicho tiempo en C) está en el intervalo de 1 a 5 minutos.
- 20 25. Un proceso según la reivindicación 11, en el que dicha zona de reacción tiene una zona de entrada aguas arriba y una zona de salida aguas abajo; en el que en A) la mezcla de reacción se forma continuamente mediante la alimentación continua de (i), (ii) y (iii) en dicha zona de entrada aguas arriba para producir continuamente dicha mezcla de reacción en la zona de reacción; en el que dicha mezcla de reacción comprende una fase líquida en la que se puede producir la bromación del polímero estirénico; en el que el recorrido continuo de dicha mezcla de reacción en A) es desde dicha zona de entrada aguas arriba hasta dicha zona de salida aguas abajo y al menos la temperatura media de la fase líquida de la mezcla de reacción durante dicho recorrido continuo se mantiene a dicha una o más temperaturas en el intervalo de -20 a +20 °C; en el que la salida de la mezcla de reacción en A) de la zona de reacción es desde dicha zona de salida aguas abajo y en el que la mezcla de reacción que sale de la zona de reacción se hace pasar a una zona de inactivación en la que la mezcla de reacción se inactiva con una composición de inactivación comprendida por agua en el estado líquido.
- 25 30 26. Un proceso según la reivindicación 25, en el que la velocidad de la salida de la mezcla de reacción de la zona de reacción en A) en relación con la velocidad de la alimentación continua en A) se mantiene de tal manera que el volumen de los contenidos del desplazamiento de la zona de reacción se mantiene sustancialmente constante.
- 35 27. Un proceso según la reivindicación 25, en el que (i) es bromo y (iii) está compuesto de tribromuro de aluminio; en el que dicha alimentación continua de (i), (ii) y (iii) se lleva a cabo por la alimentación de (ii) y una mezcla de (i) y (iii) de forma continua en la zona de reacción, estando separada la alimentación de (ii) de la alimentación de la mezcla de (i) y (iii); y en el que dichas una o más temperaturas se mantienen en el intervalo de 1 a 10 °C.
28. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 8, 11-17 o 27, en el que la solución de (ii) es una solución de poliestireno.
- 40 29. Polímero estirénico bromado preparado por bromación de un polímero estirénico producido por polimerización aniónica, teniendo dicho polímero estirénico bromado (i) un contenido de bromo de al menos 66 % en peso, (ii) un peso molecular promedio en peso por GPC en el intervalo de 8.000 a 50.000, (iii) un índice de fluidez superior en comparación con polímeros estirénicos aniónicos bromados comparables conocidos previamente, medido utilizando el método de ensayo ASTM D1238-00 y (iv) un valor de color ΔE en solución de Hunter inicial de 5 o menos, en el que el valor de color ΔE se determina en una muestra de 10 % en peso en clorobenceno y en el que dicho polímero tiene una estabilidad térmica en la prueba de estabilidad térmica a 320 °C, en la cual una muestra de 2,00 g se calienta a 320 °C bajo una purga constante de nitrógeno durante 15 minutos, de 300 ppm de HBr o menos.
- 45 30. Polímero estirénico bromado según la reivindicación 29, en el que dicho polímero tiene una estabilidad térmica en la prueba de estabilidad térmica a 320 °C, en la cual una muestra de 2,00 g se calienta a 320 °C bajo una purga constante de nitrógeno durante 15 minutos, de 125 ppm de HBr o menos, en el que dicho polímero tiene un peso
- 50

molecular promedio en peso por GPC en el intervalo de 10.000 a 20.000, y en el que dicho polímero tiene un valor de color ΔE en solución de Hunter inicial de 3 o menos, en el que el valor de color ΔE se determina en una muestra de 10 % en peso en clorobenceno.

- 5 31. Polímero estirénico bromado según cualquiera de las reivindicaciones 29-30, en el que dicho polímero es poliestireno bromado aniónico.
32. Polímero estirénico bromado según la reivindicación 29, en el que dicho polímero tiene un contenido de bromo en el intervalo de 67 a 69 % en peso.
- 10 33. Polímero estirénico bromado según la reivindicación 29, en el que dicho polímero tiene una estabilidad térmica en la prueba de estabilidad térmica a 320 °C, en la cual una muestra de 2,00 g se calienta a 320 °C bajo una purga constante de nitrógeno durante 15 minutos, de 200 ppm de HBr o menos.
34. Polímero estirénico bromado según la reivindicación 29, en el que dicho polímero tiene una estabilidad térmica en la prueba de estabilidad térmica a 320 °C, en la cual una muestra de 2,00 g se calienta a 320 °C bajo una purga constante de nitrógeno durante 15 minutos, de 125 ppm de HBr o menos.
- 15 35. Polímero estirénico bromado según la reivindicación 29, en el que dicho polímero tiene un valor de color ΔE en solución de Hunter inicial de 3 o menos, en el que el valor de color ΔE se determina en una muestra de 10 % en peso en clorobenceno.
- 20 36. Polímero estirénico bromado según la reivindicación 29, en el que dicho polímero tiene una estabilidad térmica en la prueba de estabilidad térmica a 320 °C, en la cual una muestra de 2,00 g se calienta a 320 °C bajo una purga constante de nitrógeno durante 15 minutos, de 125 ppm de HBr o menos y en el que dicho polímero tiene un valor de color ΔE en solución de Hunter inicial de 3 o menos, en el que el valor de color ΔE se determina en una muestra de 10 % en peso en clorobenceno.
37. Polímero estirénico bromado según cualquiera de las reivindicaciones 29-31 o 33-36, en el que dicho polímero tiene un contenido de bromo en el intervalo de 67 a 70 % en peso.
- 25 38. Polímero estirénico bromado según cualquiera de las reivindicaciones 29-36, en el que dicho polímero es poliestireno aniónico bromado.
39. Polímero estirénico bromado según la reivindicación 29, en el que dicho polímero tiene un peso molecular promedio en peso por GPC en el intervalo de 10.000 a 30.000.
40. Polímero estirénico bromado según la reivindicación 29, en el que dicho polímero tiene un peso molecular promedio en peso por GPC en el intervalo de 10.000 a 20.000.
- 30 41. Una composición retardante de la llama que comprende una mezcla de al menos un polímero termoplástico y una cantidad retardante de la llama de al menos un polímero estirénico bromado según cualquiera de las reivindicaciones 29-40.
- 35 42. Una composición según la reivindicación 41, en el que dicho polímero termoplástico es un polímero estirénico termoplástico, un polímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno termoplástico, un poliéster termoplástico o una poliamida termoplástica.
43. Un método de retardo de la llama de un polímero termoplástico o una resina termoestable, método que comprende la mezcla con los mismos o la aplicación de un revestimiento sobre los mismos de al menos un polímero estirénico bromado según cualquiera de las reivindicaciones 29-40.
- 40 44. Polímero estirénico bromado según la reivindicación 29, en el que dicho polímero tiene un valor de color ΔE en solución de Hunter inicial en el intervalo de hasta 1,50, en el que el valor de color ΔE se determina en una muestra de 10 % en peso en clorobenceno.
- 45 45. Polímero estirénico bromado según la reivindicación 44, en el que dicho valor de color ΔE en solución de Hunter inicial está en el intervalo de 0,15 a 1,40.
46. Polímero estirénico bromado según la reivindicación 44, en el que dicho valor de color ΔE en solución de Hunter inicial está en el intervalo de 0,18 a 1,32.

- 5 47. Polímero estirénico bromado según cualquiera de las reivindicaciones 44-46, en el que (1) el peso molecular promedio en peso por GPC está en el intervalo de 10.000 a 30.000, (2) la estabilidad térmica en la prueba de estabilidad térmica a 320 °C, en la cual una muestra de 2,00 g se calienta a 320 °C bajo una purga constante de nitrógeno durante 15 minutos, es de 200 ppm de HBr o menos y (3) el contenido de bromo está en el intervalo de 67 a 70 % en peso.
48. Polímero estirénico bromado según la reivindicación 47, en el que dicho polímero tiene una combinación de dos cualesquiera de (1), (2), (3).
49. Polímero estirénico bromado según la reivindicación 47, en el que dicho polímero tiene una combinación de los tres de (1), (2), (3).
- 10 50. Polímero estirénico bromado según cualquiera de las reivindicaciones 47-49, en el que dicho polímero es poliestireno bromado.