

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 694 728**

51 Int. Cl.:

C08F 12/00 (2006.01)

C08F 8/22 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08F 112/08 (2006.01)

C08F 112/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.06.2008 PCT/US2008/066218**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.12.2008 WO08154453**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.06.2008 E 08770419 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.08.2018 EP 2158232**

54 Título: **Polímeros bromados de bajo peso molecular y su uso en formulaciones termoplásticas**

30 Prioridad:

07.06.2007 US 942599 P

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

26.12.2018

73 Titular/es:

ALBEMARLE CORPORATION (100.0%)

451 Florida Street

Baton Rouge, LA 70801-1765, US

72 Inventor/es:

LAYMAN, WILLIAM, J.;

MACK, ARTHUR, G.;

KOLICH, CHARLES, H. y

KUMAR, GOVINDARAJULU

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 694 728 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 bromados de bajo peso molecular y su uso en formulaciones termoplásticas

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a composiciones retardantes de llama que contienen polímeros de vinilo aromático, de transferencia de cadena, aniónicos bromados, denominados en lo sucesivo en el presente documento "ACTVAP" bromados. Las composiciones pueden acomodar un alto contenido de bromo mientras aún exhiben un bajo contenido de bromo térmicamente lábil. Las composiciones tienen temperaturas de transición vítrea, T_g , que son predictivas de flujos en estado fundido aceptables en formulaciones basadas en poliestireno de alto impacto (HIPS) y acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS). Los artículos producidos a partir de tales formulaciones tienen buenas
10 temperaturas de distorsión térmica. Las composiciones son candidatos adecuados a retardante de llama para su uso en formulaciones termoplásticas, por ejemplo formulaciones de HIPS y ABS.

Antecedentes

15 Las composiciones poliestirénicas (polímero estirénico) bromadas se han usado durante mucho tiempo como retardantes de llama en formulaciones termoplásticas. Los poliestirenos bromados se pueden producir por bromación de poliestirenos, obteniéndose los poliestirenos a partir de polimerización por radicales libres o aniónica de un monómero estirénico; véanse, por ejemplo, los documentos de Patente de Estados Unidos del presente solicitante 5.677.390, 5.686.538, 5.767.203, 5.852.131, 5.852.132, 5.916.978, 6.207.765, 6.232.393, 6.232.408, 6.235.831, 6.235.844, 6.326.439, y 6.521.714. Además, el documento de Patente US 2007/004870 A1 desvela un proceso de preparación de polímero estirénico bromado, proceso que comprende mantener una mezcla de reacción
20 formada a partir de un agente de bromación, una solución de polímero estirénico formada mediante el uso de un iniciador de polimerización aniónico en un disolvente, y un catalizador de haluro de aluminio en el que los átomos de halógeno son bromo o cloro siendo al menos uno de tales átomos de halógeno un átomo de bromo, a una o más temperaturas en el intervalo de -20 a $+20$ °C, y terminar la bromación del polímero en la mezcla de reacción en un tiempo de bromación de 20 minutos o menos.

25 Aunque que las composiciones anteriores tienen y están consiguiendo un considerable éxito comercial, el experto en la materia siempre está buscando el producto de la siguiente generación que muestre promesas comerciales.

Sumario de la invención

30 La presente invención se refiere a composiciones de retardante de llama que comprenden una composición de retardante de llama que comprende una distribución de polímero de vinilo aromático, de transferencia de cadena, aniónico bromado (ACTVAP), en la que la composición: (i) contiene al menos un 72 % en peso de bromo según se determina mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X (XRF); y (ii) contiene menos de 1000 ppm (peso/peso) de Br térmicamente lábil, basándose los valores de % en peso y ppm en el peso total de la composición; y en la que la distribución de polímero de vinilo aromático antes de la bromación se obtuvo aniónicamente y tuvo su distribución de longitud de cadena determinada por un mecanismo de transferencia de cadena mediante el que la
35 distribución del ACTVAP antes de la bromación se representa mediante la fórmula:



40 en la que Ar es un grupo arilo, R es un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ o un átomo de hidrógeno y n es el número medio de unidades de repetición y se basa en el peso molecular promedio en número, M_n , de la distribución de ACTVAP. Dentro del ámbito de la invención se encuentran composiciones en las que el ACTVAP bromado es un polímero de estireno, de transferencia de cadena, aniónico bromado (ACTSP). Además, la presente invención se refiere a composiciones de retardante de llama que comprenden una distribución de polímero de estireno, de transferencia de cadena, aniónico bromado (ACTSP), en la que la composición: (i) tiene una temperatura de transición vítrea (T_g), según se determina mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) en el intervalo de 35 °C a 165 °C; (ii) contiene de un 72 a un 78 % en peso de bromo según se determina mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X; y
45 (iii) contiene menos de 1000 ppm (peso/peso) de Br térmicamente lábil, basándose los valores de % en peso y ppm en el peso total de la composición.

50 ACTVAP y ACTSP, como se usan en el presente documento, son acrónimos de, en el primer caso, polímero de vinilo aromático y, en el segundo caso, polímero de estireno que se han obtenido aniónicamente y que han tenido sus respectivas distribuciones de longitud de cadena determinadas por un mecanismo de transferencia de cadena. Estos polímeros se broman posteriormente para producir las composiciones de retardante de llama de la presente invención. El agente de transferencia de cadena es preferentemente tolueno.

El uso de los mecanismos de transferencia de cadena permite el uso de cantidades catalíticas de los iniciadores de

5 polimerización de alquil litio convencionales. Los iniciadores de alquil litio también se usan ampliamente en la polimerización convencional del estireno. Sin embargo, en ese caso el crecimiento del polímero no está determinado por la transferencia de cadena, sino en su lugar por la interrupción del grupo terminal de litio, requiriendo de ese modo el uso de cantidades estequiométricas (en lugar de cantidades catalíticas) de alquilos de litio para obtener las longitudes de cadena poliméricas deseadas. De ese modo, los polímeros que usan un mecanismo de transferencia de cadena para determinar la longitud de cadena disfrutan de una ventaja de coste considerable que se habitúa a la ventaja de coste de las composiciones de la presente invención.

10 Las composiciones de retardante de llama de la presente invención exhiben, entre otras cosas, una temperatura de transición vítrea, es decir T_g , que predice que el uso de tales composiciones en formulaciones de HIPS y ABS de retardo de llama no frustrará las cualidades de moldeado y que los artículos moldeados producidos a partir de tales formulaciones tendrán temperaturas de distorsión térmica (HDT) aceptables.

La combinación de una T_g favorable combinada con un alto contenido de bromo y un bajo contenido de bromo térmicamente lábil proporciona una composición retardante de llama de la presente invención particularmente preferente.

15 El mayor contenido de bromo significa que las composiciones de retardante de llama de la presente invención pueden suministrar más bromo, y por lo tanto más retardo de llama, a una formulación de HIPS o ABS que el mismo peso de una composición que tiene un contenido de bromo menor. Esa cualidad ofrece oportunidades de ahorro de coste para el fabricante del artículo termoplástico final.

20 Se desean bajos contenidos de bromo térmicamente lábil dado que las condiciones de formación de compuesto de la formulación y de fabricación de artículos tienden a liberar bromo térmicamente lábil en forma de HBr, gas que puede ser destructivo del equipo de formación de compuestos y de moldeado.

25 En lo que respecta al bromo en la formulación de HIPS o ABS o los artículos formados a partir de la misma, se menciona que las composiciones de la presente invención están básicamente exentas (menos de 50 ppm), si no totalmente exentas, de bromo ocluido. El bromo ocluido es bromo capturado en la composición de retardante de llama en forma de Br_2 . Las cantidades significativas de tal bromo no son deseables por razones obvias.

30 Las composiciones de retardante de llama de la presente invención tienen un perfil de análisis termogravimétrico (TGA) que predice que las composiciones son lo suficiente térmicamente estables para no degradarse excesivamente en las condiciones de la formación de compuestos y de moldeado pero se degradarán lo suficiente para liberar su sustituyente de bromo a las temperaturas mucho mayores experimentadas en un "frente de llama". La expresión "frente de llama" se refiere a la proximidad de un fuego al artículo de HIPS o ABS con retardo de llama. El fuego puede estar justo adyacente al artículo o emanar del propio artículo.

35 Las composiciones de retardante de llama de la presente invención tienen buen color. Son de color blanco agua o al menos casi blanco agua cuando se someten a ensayo mediante el ensayo de valor de color de solución de Hunter, véase posteriormente la sección "Métodos analíticos". Además, las composiciones tienen excelentes valores de YI cuando se someten a ensayo de acuerdo con la norma ASTM D1925. Tales valores de YI están asociados a una composición que tiene un color blanco o casi blanco cuando se somete a ensayo de color en forma de un sólido.

40 El ACTVAP o el ACTSP bromado que se encuentra en las composiciones de la presente invención se obtienen a partir de la bromación de los correspondientes ACTVAP o ACTSP. El ACTVAP o ACTSP sin bromar también se puede denominar ACTVAP o ACTSP precursor o base. El ACTVAP o ACTSP base puede tener hasta aproximadamente un 25 % de área de GPC relativa de monoadocto, por ejemplo 1,3-diarilpropano. Cuando los grupos arilo son grupos fenilo, el monoadocto es 1,3-difenilpropano. Sin embargo, cuando se desee, el ACTVAP o ACTSP base se puede alterar, antes de la bromación, para que tenga un contenido inferior de monoadocto. La alteración se efectúa habitualmente por destilación para reducir el contenido de monoadocto del ACTVAP o ACTSP base. Tal alteración se cree que es deseable dado que se puede formular la teoría, aunque la presente invención no se limita a tal teoría, de que el monoadocto tiende a bromarse con mayor rapidez y, de ese modo, a consumir el bromo disponible a una velocidad mayor que el consumido por las cadenas de polímero de mayor peso molecular que componen el ACTVAP o ACTSP base. Se cree que tal consumo de bromo mayor distorsiona el grado y la homogeneidad de la bromación del resto de los constituyentes del polímero de mayor peso molecular. La homogeneidad de bromación afecta al grado de uniformidad en la distribución del aril bromo a lo largo de la cadena de polímero. Habitualmente, los grupos arilo que no son grupos extremos son cinéticamente más lentos en la bromación y por lo tanto es más difícil que se bromen en mayor medida que los grupos arilo terminales o de "grupo extremo" debido a impedimentos estéricos resultantes de la estructura molecular interna.

55 La distribución desproporcionada del bromo entre el monoadocto bromado y el resto de los constituyentes del polímero en el ACTVAP o ACTSP bromado puede dar como resultado una composición de retardante de llama con una menor temperatura de transición vítrea, T_g , que la que se produciría de otro modo. Si se reduce demasiado, la

menor T_g predice una mejora del rendimiento de moldeado (mayor índice de flujo en estado fundido) para el HIPS o ABS hospedador y una mayor temperatura de distorsión térmica (HDT) para los artículos producidos a partir del HIPS o ABS con retardo de llama.

5 En la siguiente "Descripción detallada de la invención" se da una descripción adicional de las composiciones de la presente invención. Las composiciones a las que se aplica la descripción, en parte o en su totalidad, están dentro del ámbito de las invenciones que se desvelan en el presente documento.

Los artículos termoplásticos que contienen una cualquiera o más de las composiciones de la presente invención están dentro del ámbito de la invención.

Descripción detallada de la invención

10 Composiciones de la presente invención

Las composiciones de la presente invención son predominantes en ACTVAP o ACTSP bromado. En general, las composiciones contendrán al menos un 97 % en peso de ACTVAP o ACTSP bromado, siendo el resto impurezas de productos secundarios. Tales impurezas son, en su mayor parte, productos secundarios de los procesos de polimerización o bromación que se usan para obtener finalmente el ACTVAP o ACTSP bromado. Las composiciones de retardante de llama más preferentes de la presente invención contienen de un 99 a un 99,95+ % en peso de polímero basado en el peso total de la composición.

El ACTVAP base se puede representar mediante la fórmula:



20 en la que Ar es un grupo arilo, R es un grupo alquilo C₁-C₄ o un átomo de hidrógeno y n_{medio} es el número medio de unidades de repetición y se basa en el peso molecular promedio en número, M_n , de la distribución de ACTVAP. n_{medio} se calcula:

$$n_{\text{medio}} = (M_n - \text{peso fórmula ArCRH} - \text{peso fórmula ArCH}_2\text{CH}_2) / (\text{peso fórmula ArCH}_2\text{CH}_2)$$

Los ACTSP base son los que tienen la estructura:



25 en la que el valor medio n_{medio} se determina mediante la fórmula:

$$n_{\text{medio}} = (M_n - 196,29) / 104,15.$$

El método de determinación de M_n para ACTVAP y ACTSP se describe en la sección "Métodos analíticos" del presente documento.

30 El método de polimerización para la producción de ACTVAP o ACTSP base se puede describir en términos generales como la polimerización aniónica de compuesto aromático de vinilo/estireno en presencia de disolvente de tolueno (que también participa como el agente de transferencia) y una cantidad catalítica de butil litio que se estimula con *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamina (TMEDA). Véanse los Ejemplos ACTSP 1-12 en el presente documento.

35 Por las razones que se han discutido anteriormente, el contenido de monoadducto del ACTVAP o ACTSP base de la invención es preferente que no exceda de un 25 % de área de GPC de monoadducto, por ejemplo 1,3-difenilpropano para ACTSP (véase el análisis por GPC en la sección "Métodos analíticos" del presente documento). Algunos de los ACTVAP o ACTSP base de la presente invención se diseñan para contener no más de un 10 % de área de GPC de monoadducto, mientras que otros se diseñan para contener no más de un 5 % de área de GPC de monoadducto. El ACTVAP o ACTSP base casi exento de monoadducto contendrá no más de un 1 % de área de GPC de monoadducto. Las composiciones de la presente invención reflejarán la cantidad de monoadducto presente en el ACTVAP o ACTSP con sus propios contenidos de monoadducto bromado de porcentajes de área de GPC similares. Por ejemplo, una composición producida a partir de ACTVAP o ACTSP que contiene menos de un 25 % de área de GPC contendrá a su vez menos de un 25 % de área de GPC de monoadducto bromado, basado en el peso total de la composición.

45 Dado que las composiciones de retardante de llama de la presente invención contienen al menos un 97 % de ACTVAP o ACTSP bromado y, en casos preferentes, un 99 % en peso o más de ACTVAP o ACTSP bromado, el peso molecular medido para las composiciones de la presente invención se considera que es el mismo que para los componentes de ACTVAP o ACTSP bromado. Cuando las composiciones y el ACTVAP o ACTSP bromado de la

presente invención se someten a análisis polimérico por GPC (véase la sección "Métodos analíticos" en el presente documento), se medirá un M_w en el intervalo de 1000 a 21.000 daltons, preferentemente en el intervalo de 1250 a 14.000 daltons. El intervalo para el valor de M_n estará en el intervalo de 860 a 18.500 daltons, preferentemente en el intervalo de 1070 a 8200 daltons. La polidispersidad (M_w/M_n) es inferior a 2,2 y en general se descubre que está en el intervalo de 1,1 a 1,7.

Una característica importante de las composiciones de retardante de llama de la presente invención es su compatibilidad con el sustrato termoplástico hospedador, por ejemplo formulaciones de HIPS y ABS. La compatibilidad se evidencia por el tamaño de dominio relativamente pequeño de las composiciones de la presente invención en los artículos formados a partir de la formulación termoplástica hospedadora. La compatibilidad es una función del grado de miscibilidad de las composiciones en el sustrato termoplástico hospedador. Los tamaños de dominio de 0,5 a 2 micrómetros son característicos de composiciones de la presente invención en artículos de HIPS o ABS formados. La miscibilidad se considera que es función del tamaño de polímero y de la T_g de la composición. Generalmente, los retardantes de llama no poliméricos contienen mayores niveles de aril bromo, por ejemplo > 71 % en peso de bromo, y los polímeros bromados de alto peso molecular no disfrutaban de esta compatibilidad.

Las composiciones de retardante de llama preferentes de la presente invención tienen una T_g en el intervalo de 35 °C a 165 °C, y preferentemente en el intervalo de 75 °C a 135 °C. Tales valores de T_g auguran una buena moldeabilidad cuando se formulan en HIPS o ABS y buenos valores de HDT para productos moldeados a partir de tales formulaciones. Si el valor de T_g es demasiado alto, las cualidades de moldeo de la formulación exhibirán un flujo en estado fundido demasiado bajo, mientras que si la T_g es demasiado alta, los valores de HDT para el artículo moldeado final pueden ser inaceptablemente bajos. El análisis de la temperatura de transición vítrea se describe en la sección "Métodos analíticos" en el presente documento.

Las composiciones de retardante de llama de la presente invención contienen al menos un 72 % en peso de bromo según se determina mediante análisis de la composición del retardante de llama mediante análisis de fluorescencia de rayos X (véase la sección "Métodos analíticos" en el presente documento). Dado que los componentes de ACTVAP o ACTSP bromado de las composiciones de la presente invención se producen a partir de ACTVAP o ACTSP base bien diseñado y muy robusto es posible aplicar condiciones de proceso de bromación que impulsen el contenido de bromo de estos polímeros a niveles muy altos sin que acompañe una producción excesiva de bromo térmicamente lábil, ni una degradación de cadena excesiva. Las composiciones de retardante de llama de la presente invención contienen de un 72 % en peso a un 80 % en peso de bromo. Se cree que un intervalo particularmente comercialmente atractivo será de un 72 % en peso a un 79 % en peso de bromo. Se cree que los contenidos de bromo de un 72 % en peso a un 78 % en peso de bromo son los más favorables desde un punto de vista comercial. Los altos contenidos de bromo para las composiciones de retardante de llama de la presente invención permitirían menores cargas de retardante de llama basadas en el peso sin sacrificar el contenido de bromo retardante de llama del producto final de HIPS o ABS. Los valores de % en peso de bromo anteriores se basan en el peso total de la composición de retardante de llama.

Las composiciones de retardante de llama de la presente invención promediarán de 3 a 4,8 sustituyentes de bromo por grupo arilo en la distribución de polímero. Preferentemente, promediarán de 3 a 4,6 sustituyentes de bromo por grupo arilo en la distribución de polímero. De ese modo, cada grupo arilo en la distribución de polímero puede contener de 3 a 5 sustituyentes de bromo por grupo arilo (basado en un grupo arilo individual y no promedio). La expresión "distribución de polímero" significa los constituyentes de polímero totales según se miden mediante análisis por GPC de la composición de retardante de llama e incluye cualquier monoadducto bromado presente como constituyente de polímero de la distribución. No se incluye el agente de transferencia de cadena residual o monómero de estireno, si estuviera presente. Como se ha mencionado anteriormente, dado que las composiciones de la presente invención tienen un contenido muy alto de ACTVAP o ACTSP bromado, el número de constituyentes de bromo en las composiciones de la presente invención es básicamente el mismo que para el ACTVAP o ACTSP bromado. El número medio de sustituyentes de bromo se calcula por combinación del % en peso de bromo mediante medición de XRF y GPC para M_n . El cálculo se ilustra como sigue a continuación:

Para 1 mol de material con la fórmula,



donde x es el número medio de átomos de bromo por grupo fenilo. Entonces,

$$x = Br_{\text{moles}} / Fenilo_{\text{medio}}$$

Los moles totales de bromo (Br_{moles}) vienen dados por:

$$Br_{\text{moles}} = (M_n (\text{bromado})) - (\% \text{ en peso de Br} / 80)$$

ES 2 694 728 T3

El número medio de anillos de fenilo en un mol ($Fenilo_{medio}$) viene dado por

$$Fenilo_{medio} = 2 + n_{medio}$$

donde:

$$n_{medio} = (M_n \text{ (sin bromar)} - 196,29) / 104,15$$

5 y:

$$M_n \text{ (sin bromar)} = M_n \text{ (bromado)} * (1 - (\% \text{ en peso de Br} / 100)),$$

por lo tanto x viene dado por

$$x = Br_{moles} / Fenilo_{medio} = M_n \text{ (bromado)} * ((\% \text{ en peso de Br} / 80) / 2 + n_{medio})$$

$$x = M_n \text{ (bromado)} * ((\% \text{ en peso de Br} / 80) / (2 + [(M_n \text{ (sin bromar)} - 196,29) / 104,15]))$$

$$10 \quad x = M_n \text{ (bromado)} * (\% \text{ en peso de Br} / 80) / (2 + [(M_n \text{ (sin bromar)} * (1 - (\% \text{ en peso de Br} / 100)) - 196,29) / 104,15])$$

Los valores de x se dan para cada uno de los Ejemplos bromados en la Tabla I.

15 El % en peso de bromo se ve afectado por la selección de los parámetros de proceso para la bromación en el caso de ACTVAP o ACTSP. Los parámetros, tales como tiempo de bromación, catalizador usado, cantidad de catalizador, disolvente de reacción, temperatura de reacción y cantidad de bromo presente, puede influir en la cantidad de bromación obtenida (véanse los Ejemplos de bromación 1-30).

A pesar de los contenidos de bromo relativamente altos de las composiciones de retardante de llama de la presente invención, es una característica de tales composiciones que exhiben contenidos relativamente bajos de bromo térmicamente lábil.

20 La cantidad de bromo térmicamente lábil en las composiciones de la presente invención es baja y está dentro del intervalo de los límites detectables del ensayo para 1000 ppm (peso/peso y basado en el peso total de la composición) según se mide a 300 °C durante 15 minutos de acuerdo con el método que se describe en la sección "Métodos analíticos" del presente documento. Los contenidos de bromo lábil también están dentro de los intervalos más estrechos de los límites detectables del ensayo para 750 ppm y de los límites detectables del ensayo para 500 ppm. Véanse los Ejemplos de bromación 1-30. Los límites detectables del ensayo se evidencian mediante una
25 pérdida inaceptable de precisión, que ocurre habitualmente cuando se intenta medir bromo térmicamente lábil en cantidades menores de 50 ppm. Se ha de entender que las composiciones de retardante de llama de la presente invención pueden contener cantidades de bromo térmicamente lábil menores de 50 ppm cuando se determinan mediante ensayos que son capaces de precisión y exactitud para estas concentraciones bajas.

30 Además de tener bajos contenidos de bromo térmicamente lábil, las composiciones de la presente invención deben ser de otro modo térmicamente estables. Deben ser térmicamente estables de un modo tal que no se degraden durante los procesos de moldeado o formación de compuestos. También deben ser estables en las condiciones esperadas de uso, transporte y almacenamiento. Pero dado que la composición no puede ser demasiado estable para que funcione como retardante de llama en el sustrato de HIPS o ABS hospedador, el constituyente de ACTVAP o ACTSP bromado necesita degradarse térmicamente solo de cara a una amenaza de fuego. Una característica del
35 aril bromo es que, cuando se encuentra en una mezcla con un sinergista de retardante de llama, se degrada y libera su bromo retardante de llama a una temperatura que es muy cercana a las temperaturas que se esperarían en un "frente de llama". Tal liberación permite que el bromo interfiera con la química de la llama y funciona de ese modo como retardante de llama.

40 La industria de retardantes de llama considera que el análisis termogravimétrico (TGA) es un indicador de la forma en la que rinde un candidato a retardante de llama en uso real. Las composiciones de la presente invención tienen una pérdida de un 5 % en peso por TGA, en atmósfera de nitrógeno a una temperatura en el intervalo de 290 °C a 380 °C. Se espera que la industria de los retardantes de llama prefiera una pérdida de un 5 % en peso por TGA en atmósfera de nitrógeno a una temperatura en el intervalo de 300 °C a 370 °C. Se hace referencia a la sección "Métodos analíticos" en el presente documento para una descripción de un análisis por TGA.

45 Las composiciones de la presente invención, como se indicado anteriormente, tienen buen color. Según se mide mediante el ensayo de valor de calor en solución de Hunter que se describe en la sección "Métodos analíticos" en el presente documento, la composición obtiene valores de Delta E en el intervalo de 0,417. Cuando se mide el color

para la composición sólida de acuerdo con la norma ASTM D1925, se obtienen valores de YI en el intervalo de 1 a 8. Los valores de YI preferentes están dentro del intervalo de 1 a 6.

5 Esté dentro del ámbito de la presente invención que las composiciones de la presente invención se puedan usar en una mezcla con otros retardantes de llama, por ejemplo retardantes de llama de compuesto aromático sin vinilo halogenado, por ejemplo decabromodifeniletano, decabromodifeniléter y tretrabromobisfenol A, con la condición de que los otros retardantes de llama y sus cantidades no frustren la obtención de las características deseadas de la composición.

10 Se ha de entender que, dado que la mayoría de las composiciones de la presente invención están comprendidas por al menos un 97 % en peso de ACTVAP o ACTSP bromado, cuando se indican valores cuantitativos o cualitativos para las composiciones de la presente invención, tales valores se considera que se aplican también al propio ACTVAP o ACTSP bromado cuando sea aplicable, por ejemplo T_g , contenido de % en peso de bromo, contenido de % en peso de bromo térmicamente lábil, TGA, color, pesos moleculares, etc.

Formulaciones termoplásticas de la presente invención

15 Las composiciones de retardante de llama de la presente invención se pueden usar en formulaciones termoplásticas basadas en HIPS o ABS. HIPS y ABS se conocen bien en la técnica y están disponibles en el mercado en diversas fuentes.

20 Preferentemente, las composiciones de la presente invención se usan como aditivo retardante de llama y se formulan con la formulación basada en HIPS o ABS en una cantidad suficiente para obtener el nivel de retardo de llama buscado, en general una calificación UL 94 de V-0 o V-2 para tiras de ensayo de 1/8 de pulgada producidas a partir de la formulación. La formulación puede comprender, y probablemente comprenderá, otros aditivos convencionales. Los aditivos convencionales, tales como sinergistas de retardante de llama, antioxidantes, estabilizadores de UV, supresores de goteo, pigmentos, modificadores de impacto, cargas, secuestradores de ácido, agentes de soplado, y similares, se pueden incluir seleccionados y usados en cantidades adecuadas en las formulaciones según sea apropiado para conseguir la función que cada aditivo va a realizar. Tal selección y tales cantidades están dentro de las habilidades rutinarias del experto en la materia. Las formulaciones preferentes basadas en HIPS y ABS de la presente invención contienen un sinergistas de retardante de llama.

El contenido de formulaciones basadas en HIPS y ABS con retardo de llama está dentro del intervalo de un 3 o 25 % en peso de composiciones de retardante de llama de la presente invención, basándose el % en peso en el peso total de la formulación. Las cantidades preferentes están dentro del intervalo de un 5 a un 15 % en peso.

30 Las composiciones de retardante de llama de la presente invención se usan con sinergistas de retardante de llama. Estos sinergistas son los que se usan habitualmente con retardantes de llama aril bromados y se conocen bien en la técnica. Algunos ejemplos de tales sinergistas son óxido de hierro, borato de cinc o, preferentemente, un sinergista de óxido de antimonio, tal como trióxido de antimonio, pentóxido de antimonio, antimonito de potasio, antimonito de sodio. La cantidad del sinergista de retardante de llama, cuando se usa, estará en general en el intervalo de hasta un 12 % en peso basado en el peso total de la formulación basada en HIPS o ABS. Las cantidades de sinergista a menudo estarán dentro del intervalo de un 1 a un 6 % en peso. Es posible desviarse de los intervalos de proporciones anteriores siempre que se considere necesario o deseable en las circunstancias particulares a mano, y tales desviaciones están dentro del ámbito y la contemplación de la presente invención.

40 La presente invención incluye composiciones de mezcla maestra en las que las composiciones de retardante de llama de la presente invención se mezclan con cantidades convencionales de aditivos habituales y con HIPS o ABS en una proporción en peso (HIPS o ABS:composición de la invención) en el intervalo de, digamos, 1:99 a 70:30. Tales formulaciones de mezcla maestra no necesitan contener, pero pueden contener, al menos un sinergista de retardante de llama tal como óxido de hierro, borato de cinc, o preferentemente un sinergista de retardante de llama de óxido de antimonio tal como trióxido de antimonio, pentóxido de antimonio, antimonito de potasio, antimonito de sodio. Las mezclas maestras formadas de ese modo son adecuadas para que se "suelten" en HIPS o ABS para formar la formulación acabada.

50 Se pueden usar diversos procedimientos conocidos para preparar las mezclas o las formulaciones que se describen en el presente documento. Por ejemplo, el HIPS o ABS, la composición de retardante de llama de la presente invención y cualquier otro componente o ingrediente que se use en la formulación acabada se pueden mezclar conjuntamente en forma de polvo y después de eso moldearse por extrusión, compresión, o moldearse por inyección. Del mismo modo, los componentes se pueden mezclar conjuntamente en una mezcladora Banbury, una mezcladora 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 mediante extrusión seguida de molienda en gránulos o microgránulos, o mediante otros métodos conocidos.

Las formulaciones de HIPS o ABS con retardo de llama preferentes que se describen en el presente documento son las que tienen la capacidad de formar muestras moldeadas de 3,2 milímetros de grosor (1/8 de pulgada de grosor) que superan al menos el ensayo UL 94 V0. Menos preferentes, pero todavía dentro de la utilidad comercial, son las formulaciones de HIPS o ABS que tienen la capacidad de formar muestras moldeadas de 1,6 milímetros (1/16 de pulgada) de grosor que obtienen al menos una calificación UL 94 V2.

Métodos analíticos

Se pueden usar o adaptar métodos analíticos conocidos para su uso en la evaluación de las características de las composiciones y las formulaciones de la presente invención.

Contenido de bromo total

Dado que las composiciones de la presente invención tienen una buena solubilidad, o al menos satisfactoria, en disolventes tales como tetrahidrofurano (THF), la determinación del contenido de bromo total para las composiciones de la presente invención se consigue con facilidad usando técnicas de fluorescencia de rayos X convencionales. La muestra analizada es una muestra diluida, digamos 0,1 g +/-0,05 g en 60 ml de THF. El espectrómetro de XRF puede ser un espectrómetro Phillips PW1480. Se usa una solución patrón de bromobenceno en THF como patrón de calibración. Los valores de bromo total que se describen en el presente documento y que se informan en los Ejemplos se basan todos ellos en el método analítico de XRF.

Ensayo de índice de color en solución de Hunter

Para determinar los atributos de color de las composiciones de retardante de llama de la presente invención, se hace uso de nuevo de la capacidad de disolver estas composiciones en disolventes de fácil obtención, tales como clorobenceno. El método analítico que se usa es bastante sencillo, se pesan 5 g +/-0,1 g de la composición en un tubo de centrifuga de 50 ml. Al tubo también se añaden 45 g +/-0,1 g de clorobenceno. Se cierra el tubo y se agita durante 1 hora en una agitadora de acción rotatoria. Después de un periodo de agitación de 1 hora, se examina la solución para sólidos sin disolver. Si está presente turbidez, se centrifuga la solución durante 10 minutos a 4000 rpm. Si la solución aún no es transparente, se centrifuga durante un periodo adicional de 10 minutos. Si la solución aún permanece turbia, entonces se descarta como incapaz de una medición precisa. Sin embargo, y este es el caso de la mayoría de las veces, si se obtiene una solución transparente, se somete a ensayo en un espectrocolorímetro HunterLab Color Quest Sphere. Se usa una celda de transmisión que tiene una longitud de transmisión de 20 mm. El colorímetro se ajusta a "Delta E-lab" para informar el color como ΔE y para dar los índices de color para "L", "a" y "b". El color del producto se determina como la diferencia de color total (ΔE) usando las escalas L, a, y b de Hunter para concentraciones de un 10 % en peso del producto en clorobenceno frente a clorobenceno.

Índice de amarillo en colorímetro de Hunter

Las composiciones de la presente invención se sometieron al análisis que se describe en la norma ASTM D1925.

Valores de T_g

Los valores de T_g se obtuvieron mediante DSC con un equipo de DSC de TA Instruments modelo 2920. Las muestras se calentaron a 400 °C a una velocidad de 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno. T_g se determina al observar el cambio en el calor específico de un polímero en la transición de vidrio a caucho. Esta es una transición endotérmica de segundo orden (requiere calor para llevar a cabo la transición). En DSC, la transición aparece como una transición de etapa y no como un pico tal como se observaría con una transición de fusión. Véase The Elements of Polymer Science and Engineering, An introductory Text for Engineers and Chemist, Alfred Rudin, Academic Press, Orlando FL, 1982, pág. 403.

Análisis termogravimétrico

También se usa análisis termogravimétrico (TGA) para someter a ensayo el comportamiento térmico de las composiciones de retardante de llama de la presente invención. Los valores de TGA se obtienen mediante el uso de un analizador termogravimétrico de TA Instruments. Cada muestra se calienta en un portamuestras de Pt de 25 °C a 600 °C a 10 °C/min con un flujo de nitrógeno de 50-60 ml/min.

Ensayo de estabilidad térmica (ensayo de bromo térmicamente lábil)

Este procedimiento de ensayo es básicamente como se describe en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 5.637.650. En la consecución de este ensayo, cada muestra se procesa por duplicado. Se pone una muestra de 2,00 g +/-0,01 g en un tubo de ensayo nuevo y limpio de 20 mm por 150 mm. Con un tapón de neopreno y una tubería de fluoroelastómero Viton(R), el tubo de ensayo se conecta a una línea de purga de nitrógeno con salida de

gas desde el tubo de ensayo que pasa sucesivamente a través de fritas de dispersión de gas subsuperficial en tres frascos de filtro laterales de 250 ml que contienen cada uno 200 ml de NaOH 0,1 N y 5 gotas de fenolftaleína. Con una purga de nitrógeno constante de 0,5 SCFH, el tubo de ensayo se calienta a 300 °C en un baño de sal fundida (51,3 % de KNO₃/48,7 % de NaNO₃) durante 15 minutos seguido de 5 minutos a temperatura ambiente. El tubo de ensayo que contiene la muestra se reemplaza a continuación por un tubo de ensayo seco y limpio, y el aparato se purga con nitrógeno durante un periodo adicional de 10 minutos con el tubo de ensayo vacío en el baño de sal a 300 °C. El tubo de ensayo, la tubería y los tubos de dispersión de gas se aclaran todos con agua desionizada, y el aclarado se combina cuantitativamente con las soluciones en los tres frascos de recogida. La solución combinada se acidifica con HNO₃ 1:1 y se valora con AgNO₃ 0,01 N usando un valorador potenciométrico automático (Metrohm 670, 716, 736, o equivalente). Los resultados se calculan como ppm HBr ppm: HBr = (ml AgNO₃ hasta el punto final) · (normalidad de AgNO₃) (80912) / (peso de muestra). La tubería se seca a conciencia con nitrógeno antes del siguiente análisis. Cada día antes de la primera muestra, se procesan tres tubos de muestra limpios y vacíos como blancos para asegurar que no existe ninguna cantidad residual de haluro de hidrógeno en el sistema.

Pesos moleculares por GPC para ACTVAP/ACTSP bromado

Los valores de M_w, M_n, M_z, M_p y PD se obtuvieron por GPC usando una bomba de HPLC Waters modelo 510 y, como detectores, un detector de índice de refracción Waters, modelo 410 y un detector de dispersión de luz Precision Detector, modelo PD2000. Las columnas fueron Waters, [mu]Styragel, 500 Å, 10,000 Å y 100,000 Å. El automuestrador fue un Shimadzu, modelo Sil 9A. Se usó de forma rutinaria un patrón de poliestireno (M_w = 185.000) para verificar la exactitud de los datos de dispersión de luz. El disolvente usado fue tetrahidrofurano, calidad de HPLC. Basándose en los aductos de 1,3-difenilpropano y 1,3,5-trifenilpentano aislados, y el modo de separación es exclusión por tamaño, se identifican picos de acuerdo con su orden de elución como 1,3-difenilpropano, 1,3,5-trifenilpentano, 1,3,5,7-tetrafenilheptano, 1,3,5,7,9-pentafenilnonano, etc. Los picos individuales del material oligomérico se asignan a continuación a valores teóricos de peso molecular. Se construyó una curva de calibración usando estos valores teóricos y sus correspondientes tiempos de retención. Basándose en esta calibración, se calculan y se informan los datos de distribución global. El procedimiento de ensayo usado supuso la disolución de 0,015 g - 0,020 g de muestra en 10 ml de THF. Se filtra una alícuota de esta solución y se inyectan 50 l en las columnas. La separación se analizó usando el software proporcionado por Precision Detectors para el detector de dispersión de luz PD 2000 Light Scattering Detector.

Pesos moleculares por GPC para ACTVAP y ACTSP base

Los valores de M_w, M_n, M_p, M_z y PD se obtuvieron por GPC usando un sistema modular con un automuestrador Shimadzu (modelo SIL-9), un detector de índice de refracción Shimadzu (modelo RID-6A), una bomba de HPLC Waters (modelo 510) y un calentador de columna TCM Waters. Las columnas fueron columnas Polymer Labs (Varian) Oligopore, 300 mm por 7,5 mm, n.º de catálogo 1113-6520, o equivalentes. El disolvente usado fue tetrahidrofurano, calidad de HPLC. El procedimiento de ensayo usado supuso la disolución de 0,10 g de muestra en 10 ml de THF. Se filtra una alícuota de esta solución y se inyectan 50 µl en las columnas. Los cálculos se realizaron mediante el sistema de recogida y procesamiento de datos de cromatografía de permeación en gel (GPC) Viscotek Omniseq, versión 4.2.0.237 (o equivalente).

Métodos analíticos para artículos moldeados

HDT se determinó mediante la norma ASTM D 648; Vicat, °C mediante la norma ASTM D 649; el impacto Izod mediante la norma ASTM D 256; el índice de flujo en estado fundido mediante la norma ASTM D 1238; y la calificación UL-94, 1/8" (32 mm) mediante UL 94.

Los siguientes Ejemplos ilustran los principios de la presente invención y no se pretende que limiten el ámbito genérico de la presente invención.

Ejemplos

45 EJEMPLOS DE ACTSP 1-10

General: un reactor plegado de 12 litros de vidrio esférico con camisa de aceite se equipó con un condensador de reflujo, cabeza de destilación, termopar sumergido, válvula de drenaje de fondo, y serpentines de refrigeración internos de acero inoxidable. La temperatura se mantuvo de forma ajustada en un punto de ajuste mediante un controlador PID que regula el flujo de agua a los serpentines de refrigeración. Se consiguió agitación vigorosa por medio de un montaje de agitación de cabecera comprendido por un eje de vidrio de 19 mm de DE con dos conjuntos de impulsores de vidrio, un conjunto inclinado y el otro plano, fusionados al eje. El reactor está básicamente exento de partes de PTFE humedecidas u otros materiales o elastómeros fluorados poliméricos.

En todos los ejemplos el reactor se mantuvo en una atmósfera inerte de N₂ seco durante todas las operaciones. El

reactor se cargó con el agente o agentes de transferencia de cadena a través de una pata de inmersión por medio de una bomba de diafragma. El alquil litio, los alcóxidos metálicos (cuando se usaron), los disolventes adicionales y el promotor de amina (TMEDA) se alimentaron todos ellos en la subsuperficie al agente o agentes de transferencia de cadena agitados en ese orden a través de la misma pata de inmersión. El estireno se bombeó al reactor por medio de una bomba de dosificación a través de una columna cilíndrica de 3" (76,2 mm) (1,75" (44,45 mm) diam. \approx 100 g) de óxido de aluminio básico (EMD Chemicals, óxido de aluminio 90, malla 70-230, calidad de cromatografía en columna) y se suministró en forma de una corriente o pulverización fina por encima de la superficie de la mezcla de reacción a través de dos boquillas de alimentación de 1/16" (16 mm) de DE.

EJEMPLO 1

10 **ACTSP-1 $M_w = 483$ PD = 1,32**

Se cargó tolueno, 4323 g (5,0 litros, 46,92 mol), en un reactor calentado previamente a 70 °C por medio de la camisa de aceite caliente. El controlador PID que opera los serpentines de refrigeración se ajustó para 70 °C. A medida que el contenido del reactor se calentaba a la temperatura de reacción, se cargaron 63,94 g de solución de n-BuLi (2 M en ciclohexano, 0,165 mol) a través de la pata de inmersión por debajo de la superficie de la mezcla de reacción de tolueno agitada suavemente (300 rpm). A continuación, la línea de alimentación se lavó abundantemente con 75 ml de tolueno anhidro. A continuación, una solución preparada previamente comprendida por *t*-butóxido de potasio (18,28 g, 0,163 mol), TMEDA (94,26 g, 0,811 mol), y tolueno (421,27 g, 4,7 mol) se introdujo formando un color rojo brillante característico de un anión bencilico que forma un complejo con TMEDA con desprendimiento concomitante de gas butano. La línea de subsuperficie se lavó abundantemente con una segunda alícuota de 75 ml de tolueno anhidro a través de una bomba de dosificación. Se alimentó un volumen adicional de 350 ml de tolueno anhidro a una tasa constante durante el proceso de polimerización aniónica de transferencia de cadena. La agitación del reactor se aumentó a 510 rpm y se alimentaron 2523 g de estireno (99+ %, 24,22 mol) durante 150 minutos. La bomba de dosificación bien calibrada se programó para alimentar a una tasa constante de 16,82 g/min. Se cargó ciclohexano anhidro (2 x 200 ml) en el sistema de alimentación de estireno para lavar abundantemente el lecho de alúmina y se completó la alimentación de estireno. La alimentación de estireno al reactor se consideró completa cuando no se observó más calor de reacción adicional, manifestado en general por el cierre automatizado de la válvula de solenoide de los serpentines de refrigeración del reactor.

La mezcla de reacción se inactivó a 70 °C con una alícuota de 50 ml de agua desoxigenada dando como resultado una mezcla turbia de color blanco de agua. La mezcla de reacción se lavó con agua desoxigenada (3 x 650 ml) y se pudieron realizar cortes de fase después de cierto tiempo de sedimentación. El agua o cualquier residuo o emulsión se retiraron a través de la válvula de drenaje del fondo.

La temperatura de la camisa de aceite se aumentó a 130 °C mientras se desconectaba la válvula de control de los serpentines de refrigeración. Se retiró la humedad residual durante un periodo de aproximadamente dos horas a medida que la temperatura del reactor ascendió de 65 °C a 115 °C; mientras tanto se destiló el agua, el ciclohexano y cierta cantidad de tolueno. Se retiró una muestra analítica, y el análisis por GPC proporcionó los siguientes datos: M_p : 197, M_n : 331, M_w : 368, M_z : 406, PD: 1,11.

La mezcla de reacción en bruto, 7027 g, se evaporó en una operación continua en exceso de tolueno para producir 3231 g de la corriente de producto concentrado que tenía el siguiente análisis de GPC: M_p : 300, M_n : 367, M_w : 483, M_z : 634, PD: 1,32. La evaporación continua se consiguió por medio de un evaporador de lámina delgada de agua (WFE, también conocido como Pope Still). Condiciones de operación de WFE: tasa de alimentación = 1,33 l/h, temperatura de la camisa de aceite = 185 °C, presión = 50 mm Hg y temperatura del condensador = 0 °C. Se recogió una cantidad adicional 440 g de tolueno en una trampa de hielo seco, mientras que el dedo frío condensó 3280 g de una mezcla de tolueno y 1,3-difenilpropano exento de isómeros estructurales.

EJEMPLO 2

45 **ACTSP-2 $M_w = 496$ PD = 1,32**

Se cargó tolueno, 4763 g (5,5 litros, 51,69 mol), en un reactor calentado previamente a 80 °C por medio de la camisa de aceite caliente. El controlador PID que opera los serpentines de refrigeración se ajustó para 80 °C. A medida que el disolvente se calentó a la temperatura de reacción, se cargaron 111,65 g de solución de n-BuLi (2 M en ciclohexano, 0,288 mol) a través de la pata de inmersión por debajo de la superficie de la mezcla de reacción de tolueno agitada suavemente (300 rpm). A continuación, la línea de alimentación se lavó abundantemente con 75 ml de tolueno anhidro. Una vez que la temperatura del reactor alcanzó 80 °C, se cargaron 49,46 g de *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamina (TMEDA, 0,426 mol) en el reactor a través de la línea de subsuperficie formando el color rojo brillante característico de un anión de bencil litio que forma un complejo con TMEDA con desprendimiento concomitante de gas butano. La línea de subsuperficie se lavó abundantemente con una segunda alícuota de 75 ml de tolueno anhidro a través de una bomba de dosificación. Se alimentó un volumen adicional de 350 ml de tolueno

anhidro a una tasa constante durante el proceso de polimerización aniónica de transferencia de cadena. La agitación del reactor se aumentó a 510 rpm y se alimentaron 2951 g de estireno (99+ %, 28,33 mol) durante 180 minutos. La bomba de dosificación bien calibrada se programó para alimentar a una tasa constante de 16,4 g/min. Se cargó ciclohexano anhidro (2 x 200 ml) en el sistema de alimentación de estireno para lavar abundantemente el lecho de alúmina. La alimentación de estireno al reactor se consideró completa cuando no se observó más calor de reacción adicional manifestado en general por el cierre de la válvula de control automatizada de los serpentines de refrigeración.

El controlador de temperatura PID se dejó a 80 °C y se alimentó agua a través de los serpentines de refrigeración mientras que el flujo de aceite caliente se alteraba para circunvalar la camisa del reactor. La mezcla de reacción se inactivó a 80 °C con una alícuota de 50 ml de agua desoxigenada dando como resultado una mezcla turbia de color blanco de agua. La mezcla de reacción se lavó con agua desoxigenada (3 x 650 ml). Se produjeron cortes de fase rápidamente y requirieron poco tiempo de sedimentación. El agua o cualquier residuo o emulsión se retiraron a través de la válvula de drenaje del fondo.

La temperatura de la camisa de aceite se aumentó a 130 °C mientras se desconectaba la válvula de control de los serpentines de refrigeración. Se destilaron ciclohexano, humedad residual y tolueno a través de un cabezal de destilación sencillo (1 atm) hasta que se observó una temperatura de reactor de 115 °C. Se retiró una alícuota para análisis a través de GPC (M_p : 195, M_n : 300, M_w : 416, M_z : 624, PD: 1,38)

La mezcla de reacción en bruto, 804 g, se evaporó a través de una operación continua en exceso de tolueno para producir 4011 g de una corriente de producto intermedio que tenía el siguiente análisis de GPC: M_p : 191, M_n : 314, M_w : 426, M_z : 615, PD: 1,40. La evaporación continua se consiguió por medio de un evaporador de lámina delgada de agua (WFE, también conocido como Pope Still). Las condiciones de operación de WFE fueron las siguientes: tasa de alimentación = 1,33 l/h, temperatura de la camisa de aceite = 190 °C, presión = 55 mm Hg y temperatura del condensador = 0 °C. Se recogió una cantidad adicional de 918 g de tolueno en una trampa de hielo seco, mientras que el dedo frío condensó 2942 g de una mezcla de tolueno y 1,3-difenilpropano.

Un segundo paso de los 855,4 g del concentrado a través del WFE produjo 698 g de una mezcla oligomérica con el siguiente perfil de GPC: M_p : 298, M_n : 375, M_w : 496, M_z : 715, PD: 1,32. Las condiciones de operación de WFE fueron las siguientes: tasa de alimentación = 1,33 l/h, temperatura de la camisa de aceite = 200 °C, presión = 10 mm Hg y temperatura del condensador = 0 °C. Una mezcla (155 g) de 1,3-difenilpropano y trazas de sus isómeros estructurales (difeniletanos metilados) se recogió en forma de un destilado.

EJEMPLO 3

ACTSP-3 $M_w = 530$ PD = 1,47

Se cargó tolueno, 4758 g (5,5 litros, 51,64 mol), en un reactor calentado previamente a 90 °C por medio de la camisa de aceite caliente. El controlador PID que opera los serpentines de refrigeración se ajustó para 90 °C. A medida que el disolvente se calentó a la temperatura de reacción, se cargaron 73,37 g de solución de n-BuLi (2 M en ciclohexano, 0,189 mol) a través de la pata de inmersión por debajo de la superficie de la mezcla de reacción de tolueno agitada suavemente (300 rpm). A continuación, la línea de alimentación se lavó abundantemente con 75 ml de tolueno anhidro. Una vez que la temperatura del reactor alcanzó 90 °C, se cargaron 32,72 g de N,N,N',N' -tetrametiletildiamina (TMEDA, 0,282 mol) en el reactor a través de la línea de subsuperficie formando el color rojo brillante característico de un anión de bencil litio que forma un complejo con TMEDA con desprendimiento concomitante de gas butano. La línea de subsuperficie se lavó abundantemente con una segunda alícuota de 75 ml de tolueno anhidro a través de una bomba de dosificación. Se alimentó un volumen adicional de 350 ml de tolueno anhidro a una tasa constante durante el proceso de polimerización aniónica de transferencia de cadena. La agitación del reactor se aumentó a 510 rpm y se alimentaron 2933 g de estireno (99+ %, 28,16 mol) durante 150 minutos. La bomba de dosificación bien calibrada se programó para alimentar a una tasa constante de 19,5 g/min. Se cargó ciclohexano anhidro (2 x 200 ml) en el sistema de alimentación de estireno para lavar abundantemente el lecho de alúmina. La alimentación de estireno al reactor se consideró completa cuando no se observó más calor de reacción adicional manifestado en general por el cierre de la válvula de control automatizada de los serpentines de refrigeración.

El controlador de temperatura PID se ajustó a 80 °C y se alimentó agua a través de los serpentines de refrigeración mientras que el flujo de aceite caliente se alteraba para circunvalar la camisa del reactor. La mezcla de reacción se inactivó a 80 °C con una alícuota de 50 ml de agua desoxigenada dando como resultado una mezcla turbia de color blanco de agua. La mezcla de reacción se lavó con agua desoxigenada (3 veces, 650 ml). Se produjeron cortes de fase rápidamente y requirieron poco tiempo de sedimentación. El agua o cualquier residuo o emulsión se retiraron a través de la válvula de drenaje del fondo.

La temperatura de la camisa de aceite se aumentó a 130 °C mientras se desconectaba la válvula de control de los

serpentines de refrigeración. Se destilaron ciclohexano, humedad residual y tolueno a través de un cabezal de destilación sencillo (1 atm) hasta que se observó una temperatura de reactor de 115 °C. Se retiró una alícuota para análisis a través de GPC (M_p : 196, M_n : 363, M_w : 555, M_z : 977, PD: 1,53)

5 La mezcla de reacción en bruto, 8062 g, se evaporó a través de una operación continua en exceso de tolueno para producir 3837 g de la corriente de producto concentrado que tenía el siguiente análisis de GPC: M_p : 196, M_n : 359, M_w : 530, M_z : 868, PD: 1,47. La evaporación continua se consiguió por medio de un evaporador de lámina delgada de agua (WFE, también conocido como Pope Still). Las condiciones de operación de WFE fueron las siguientes: tasa de alimentación = 1,33 l/h, temperatura de la camisa de aceite = 175 °C, presión = 70 mm Hg y temperatura del condensador = 0 °C. Se recogió una cantidad adicional de 1182 g de tolueno en una trampa de hielo seco, mientras que el dedo frío condensó 2896 g de una mezcla de tolueno y 1,3-difenilpropano.

EJEMPLO 4

ACTSP-4 $M_w = 584$ PD = 1,50

15 Se cargó tolueno, 5801 g (6,7 litros, 62,95 mol), en un reactor calentado previamente a 115 °C por medio de la camisa de aceite caliente. El controlador PID que opera los serpentines de refrigeración se ajustó para 115 °C. A medida que el disolvente se calentó cerca de la temperatura de reflujo, se cargaron 78,31 g de solución de n-BuLi (2 M en ciclohexano, 0,202 mol) a través de la pata de inmersión por debajo de la superficie de la mezcla de reacción de tolueno agitada suavemente (300 rpm). A continuación, la línea de alimentación se lavó abundantemente con 75 ml de tolueno anhidro. Una vez que la temperatura del reactor alcanzó 110 °C, se cargaron 24,73 g de N,N,N',N' -tetrametiletildiamina (TMEDA, 0,213 mol) en el reactor a través de la línea de subsuperficie formando el color rojo brillante característico de un anión de bencil litio que forma un complejo con TMEDA con desprendimiento concomitante de gas butano. La línea de subsuperficie se lavó abundantemente con una segunda alícuota de 75 ml de tolueno anhidro a través de una bomba de dosificación. Se alimentó un volumen adicional de 350 ml de tolueno anhidro a una tasa constante durante el proceso de polimerización aniónica de transferencia de cadena. La agitación del reactor se aumentó a 510 rpm y se alimentaron 2543 g de estireno (99+ %, 24,42 mol) durante 120 minutos. La bomba de dosificación bien calibrada se programó para alimentar a una tasa constante de 21,2 g/min. Se cargó ciclohexano anhidro (2 x 200 ml) en el sistema de alimentación de estireno para lavar abundantemente el lecho de alúmina. La alimentación de estireno al reactor se consideró completa cuando no se observó más calor de reacción adicional manifestado en general por el cierre de la válvula de control automatizada de los serpentines de refrigeración.

30 El controlador de temperatura PID se ajustó a 80 °C y se alimentó agua a través de los serpentines de refrigeración mientras que el flujo de aceite caliente se alteraba para circunvalar la camisa del reactor. La mezcla de reacción se inactivó a 80 °C con una alícuota de 50 ml de agua desoxigenada dando como resultado una mezcla turbia de color blanco de agua. La mezcla de reacción se lavó con agua desoxigenada (3 veces, 650 ml). Se produjeron cortes de fase rápidamente y requirieron poco tiempo de sedimentación. El agua o cualquier residuo o emulsión se retiraron a través de la válvula de drenaje del fondo.

La temperatura de la camisa de aceite se aumentó a 130 °C mientras se desconectaba la válvula de control de los serpentines de refrigeración. Se destilaron ciclohexano, humedad residual y tolueno a través de un cabezal de destilación sencillo (1 atm) hasta que se observó una temperatura de reactor de 115 °C. Se retiró una alícuota para análisis a través de GPC (M_p : 185, M_n : 322, M_w : 457, M_z : 648, PD: 1,42)

40 La mezcla de reacción en bruto, 8528 g, se evaporó a través de una operación continua en exceso de tolueno para producir 3253 g de la corriente de producto concentrado que tenía el siguiente análisis de GPC: M_p : 300, M_n : 389, M_w : 584, M_z : 887, PD: 1,50. La evaporación continua se consiguió por medio de un evaporador de lámina delgada de agua (WFE, también conocido como Pope Still). Las condiciones de operación de WFE fueron las siguientes: tasa de alimentación = 1,33 l/h, temperatura de la camisa de aceite = 170 °C, presión = 95 mm Hg y temperatura del condensador = 0 °C. Se recogió una cantidad adicional de 1154 g de tolueno en una trampa de hielo seco, mientras que el dedo frío condensó 4092 g de una mezcla de tolueno y 1,3-difenilpropano.

EJEMPLO 5

ACTSP-5 $M_w = 715$ PD = 1,40

50 Se cargó tolueno, 5848 g (6,76 litros, 63,46 mol), en un reactor calentado previamente a 115 °C por medio de la camisa de aceite caliente. El controlador PID que opera los serpentines de refrigeración se ajustó para 115 °C. A medida que el disolvente se calentó cerca de la temperatura de reflujo, se cargaron 78 g de solución de n-BuLi (2 M en ciclohexano, 0,202 mol) a través de la pata de inmersión por debajo de la superficie de la mezcla de reacción de tolueno agitada suavemente (300 rpm). A continuación, la línea de alimentación se lavó abundantemente con 75 ml de tolueno anhidro. Una vez que la temperatura del reactor alcanzó 110 °C, se cargaron 24,0 g de N,N,N',N' -

tetrametiletilendiamina (TMEDA, 0,207 mol) en el reactor a través de la línea de subsuperficie formando el color rojo brillante característico de un anión de bencil litio que forma un complejo con TMEDA con desprendimiento concomitante de gas butano. La línea de subsuperficie se lavó abundantemente con una segunda alícuota de 75 ml de tolueno anhidro a través de una bomba de dosificación. Se alimentó un volumen adicional de 350 ml de tolueno anhidro a una tasa constante durante el proceso de polimerización aniónica de transferencia de cadena. La agitación del reactor se aumentó a 510 rpm y se alimentaron 2548 g de estireno (99+ %, 24,46 mol) durante 110 minutos. La bomba de dosificación bien calibrada se programó para alimentar a una tasa constante de 23,2 g/min. Se cargó ciclohexano anhidro (2 x 200 ml) en el sistema de alimentación de estireno para lavar abundantemente el lecho de alúmina. La alimentación de estireno al reactor se consideró completa cuando no se observó más calor de reacción adicional manifestado en general por el cierre de la válvula de control automatizada de los serpentines de refrigeración.

El controlador de temperatura PID se ajustó a 80 °C y se alimentó agua a través de los serpentines de refrigeración mientras que el flujo de aceite caliente se alteraba para circunvalar la camisa del reactor. La mezcla de reacción se inactivó a 80 °C con una alícuota de 50 ml de agua desoxigenada dando como resultado una mezcla turbia de color blanco de agua. La mezcla de reacción se lavó con agua desoxigenada (tres veces, 650 ml). Se produjeron cortes de fase rápidamente y requirieron poco tiempo de sedimentación. El agua o cualquier residuo o emulsión se retiraron a través de la válvula de drenaje del fondo.

La temperatura de la camisa de aceite se aumentó a 130 °C mientras se desconectaba la válvula de control de los serpentines de refrigeración. Se destilaron ciclohexano, humedad residual y tolueno a través de un cabezal de destilación sencillo (1 atm) hasta que se observó una temperatura de reactor de 115 °C. Se retiró una alícuota para análisis a través de GPC (M_p : 194, M_n : 382, M_w : 595, M_z : 998, PD: 1,56)

La mezcla de reacción en bruto, 8660 g, se evaporó a través de una operación continua en exceso de tolueno para producir 3217 g de una corriente de producto intermedio que tenía el siguiente análisis de GPC: M_p : 297, M_n : 399, M_w : 613, M_z : 1003, PD: 1,54. La evaporación continua se consiguió por medio de un evaporador de lámina delgada de agua (WFE, también conocido como Pope Still). Las condiciones de operación de WFE fueron las siguientes: tasa de alimentación = 1,33 l/h, temperatura de la camisa de aceite = 165 °C, presión = 90 mm Hg y temperatura del condensador = 0 °C. Se recogió una cantidad adicional de 813 g de tolueno en una trampa de hielo seco, mientras que el dedo frío condensó 4600 g de una mezcla de tolueno y 1,3-difenilpropano.

Un segundo paso del concentrado a través del WFE produjo 2453 g de una mezcla oligomérica con el siguiente perfil de GPC: M_p : 400, M_n : 512, M_w : 715, M_z : 1084, PD: 1,4. Las condiciones de operación de WFE fueron las siguientes: tasa de alimentación = 1,33 l/h, temperatura de la camisa de aceite = 205 °C, presión = 0,6 mm Hg y temperatura del condensador = 0 °C. Una mezcla (69 g) de 1,3-difenilpropano y sus isómeros estructurales (difeniletanos metilados) se recogieron en forma de un destilado.

EJEMPLO 6

ACTSP-6 $M_w = 740$ PD = 1,66

Se cargó tolueno, 4758 g (5,5 litros, 51,64 mol), en un reactor calentado previamente a 80 °C por medio de la camisa de aceite caliente. El controlador PID que opera los serpentines de refrigeración se ajustó para 80 °C. A medida que el disolvente se calentó a la temperatura de reacción, se cargaron 70,2 g de solución de n-BuLi (2 M en ciclohexano, 0,181 mol) a través de la pata de inmersión por debajo de la superficie de la mezcla de reacción de tolueno agitada suavemente (300 rpm). A continuación, la línea de alimentación se lavó abundantemente con 75 ml de tolueno anhidro. Una vez que la temperatura del reactor alcanzó 80 °C, se cargaron 32,99 g de N,N,N',N' -tetrametiletilendiamina (TMEDA, 0,284 mol) en el reactor a través de la línea de subsuperficie formando el color rojo brillante característico de un anión de bencil litio que forma un complejo con TMEDA con desprendimiento concomitante de gas butano. La línea de subsuperficie se lavó abundantemente con una segunda alícuota de 75 ml de tolueno anhidro a través de una bomba de dosificación. Se alimentó un volumen adicional de 350 ml de tolueno anhidro a una tasa constante durante el proceso de polimerización aniónica de transferencia de cadena. La agitación del reactor se aumentó a 510 rpm y se alimentaron 2933 g de estireno (99+ %, 28,16 mol) durante 180 minutos. La bomba de dosificación bien calibrada se programó para alimentar a una tasa constante de 16,3 g/min. Se cargó ciclohexano anhidro (2 x 200 ml) en el sistema de alimentación de estireno para lavar abundantemente el lecho de alúmina. La alimentación de estireno al reactor se consideró completa cuando no se observó más calor de reacción adicional manifestado en general por el cierre de la válvula de control automatizada de los serpentines de refrigeración.

El controlador de temperatura PID se dejó a 80 °C y se alimentó agua a través de los serpentines de refrigeración mientras que el flujo de aceite caliente se alteraba para circunvalar la camisa del reactor. La mezcla de reacción se inactivó a 80 °C con una alícuota de 50 ml de agua desoxigenada dando como resultado una mezcla turbia de color blanco de agua. La mezcla de reacción se lavó con agua desoxigenada (3 veces, 650 ml). Se produjeron cortes de

fase rápidamente y requirieron poco tiempo de sedimentación. El agua o cualquier residuo o emulsión se retiraron a través de la válvula de drenaje del fondo.

5 La temperatura de la camisa de aceite se aumentó a 130 °C mientras se desconectaba la válvula de control de los serpentines de refrigeración. Se destilaron ciclohexano, humedad residual y tolueno a través de un cabezal de destilación sencillo (1 atm) hasta que se observó una temperatura de reactor de 115 °C. Se retiró una alícuota para análisis a través de GPC (M_p : 192, M_n : 425, M_w : 727, M_z : 1398, PD: 1,71)

10 La mezcla de reacción en bruto, 7931 g, se evaporó a través de una operación continua en exceso de tolueno para producir 3490 g de la corriente de producto concentrado que tenía el siguiente análisis de GPC: M_p : 295, M_n : 446, M_w : 740, M_z : 1357, PD: 1,66. La evaporación continua se consiguió por medio de un evaporador de lámina delgada de agua (WFE, también conocido como Pope Still). Las condiciones de operación de WFE fueron las siguientes: tasa de alimentación = 1,33 l/h, temperatura de la camisa de aceite = 185 °C, presión = 70 mm Hg y temperatura del condensador = 0 °C. Se recogió una cantidad adicional de 917 g de tolueno en una trampa de hielo seco, mientras que el dedo frío condensó 3340 g de una mezcla de tolueno y 1,3-difenilpropano.

EJEMPLO 7

15 ACTSP-7 $M_w = 800$ PD = 1,39

Se cargó tolueno, 4758 g (5,5 litros, 51,64 mol), en un reactor calentado previamente a reflujo y secado azeotrópicamente durante un periodo de 4 horas; el análisis de humedad de Karl Fisher indicó 15 ppm de H₂O residual. El tolueno seco se enfrió a 75 °C con la camisa de aceite y con el controlador PIC operando los serpentines de refrigeración ambos ajustados a esa temperatura. Tras enfriar a la temperatura de punto de ajuste, se cargaron 20 109,3 g de solución de n-BuLi (2 M en ciclohexano, 0,282 mol) a través de la pata de inmersión por debajo de la superficie de la mezcla de reacción de tolueno agitada suavemente (300 rpm). A continuación, la línea de alimentación se lavó abundantemente con 75 ml de tolueno anhidro. A continuación, se cargaron 48,7 g de *N,N,N',N'*-tetrametiletildiamina (TMEDA, 0,419 mol) en el reactor a través de la línea de subsuperficie formando el color rojo brillante característico de un anión de bencil litio que forma un complejo con TMEDA con desprendimiento 25 concomitante de gas butano. La línea de subsuperficie se lavó abundantemente con una segunda alícuota de 75 ml de tolueno anhidro a través de una bomba de dosificación. Se alimentó una cantidad adicional de 350 ml de tolueno anhidro a una tasa constante durante el proceso de polimerización aniónica de transferencia de cadena. La agitación del reactor se aumentó a 510 rpm y se alimentaron 2940 g de estireno (99+ %, 28,23 mol) durante 180 minutos. La bomba de dosificación bien calibrada se programó para alimentar a una tasa constante de 16,3 g/min. Se cargó 30 ciclohexano anhidro (2 x 200 ml) en el sistema de alimentación de estireno para lavar abundantemente el lecho de alúmina. La alimentación de estireno al reactor se consideró completa cuando no se observó más calor de reacción adicional manifestado en general por el cierre de la válvula de control automatizada de los serpentines de refrigeración.

35 El punto de ajuste del controlador de temperatura PID se mantuvo a 75 °C y se alimentó agua a través de los serpentines de refrigeración según la necesidad mientras que el flujo de aceite caliente se alteraba para circunvalar la camisa del reactor. La mezcla de reacción se inactivó a 75 °C con una alícuota de 50 ml de agua desoxigenada dando como resultado una mezcla turbia de color blanco de agua. La mezcla de reacción se lavó con agua desoxigenada (3 veces, 650 ml). Se produjeron cortes de fase rápidamente y requirieron poco tiempo de sedimentación. El agua o cualquier residuo o emulsión se retiraron a través de la válvula de drenaje del fondo.

40 La temperatura de la camisa de aceite se aumentó a 130 °C mientras se desconectaba la válvula de control de los serpentines de refrigeración. Se destilaron ciclohexano, humedad residual y tolueno a través de un aparato de destilación sencillo. Se retiró una alícuota para análisis a través de GPC (M_p : 192, M_n : 447, M_w : 713, M_z : 1196, PD: 1,59).

45 La mezcla de reacción en bruto, 8068 g, se evaporó a través de una operación continua en exceso de tolueno para producir 3380 g de una corriente de producto intermedio que tenía el siguiente análisis de GPC: M_p : 297, M_n : 476, M_w : 733, M_z : 1191, PD: 1,54. La evaporación continua se consiguió por medio de un evaporador de lámina delgada de agua (WFE, también conocido como Pope Still). Las condiciones de operación de WFE fueron las siguientes: tasa de alimentación = 1,33 l/h, temperatura de la camisa de aceite = 185 °C, presión = 55 mm Hg y temperatura del condensador = 0 °C. Se recogió una cantidad adicional de 1935 g de tolueno en una trampa de hielo seco, mientras 50 que el dedo frío condensó 261 g de una mezcla de tolueno y 1,3-difenilpropano.

Un segundo paso del concentrado a través del WFE produjo 2715 g de una mezcla oligomérica con el siguiente perfil de GPC: M_p : 398, M_n : 577, M_w : 800, M_z : 1186, PD: 1,39. Las condiciones de operación de WFE fueron las siguientes: tasa de alimentación = 1,33 l/h, temperatura de la camisa de aceite = 185 °C, presión = 0,1 mm Hg y temperatura del condensador = 0 °C. Una mezcla (388 g) de 1,3-difenilpropano y sus isómeros estructurales (difeniletanos metilados) 55 se recogieron en forma de un destilado.

EJEMPLO 8**ACTSP-8 $M_w = 817$ PD = 1,30**

Se cargó tolueno, 4332 g (5,0 litros, 47,02 mol), en un reactor calentado previamente a 75 °C por medio de la camisa de aceite caliente. El controlador PID que opera los serpentines de refrigeración se ajustó para 70 °C. A medida que el contenido del reactor se calentaba a la temperatura de reacción, se cargaron 94 g de solución de n-BuLi (2 M en ciclohexano, 0,242 mol) a través de la pata de inmersión por debajo de la superficie de la mezcla de reacción de tolueno agitada suavemente (300 rpm). A continuación, la línea de alimentación se lavó abundantemente con 75 ml de tolueno anhidro. A continuación, se introdujo una solución preparada previamente comprendida por *t*-butóxido de potasio (27,32 g, 0,243 mol), TMEDA (35,95 g, 0,309 mol), THF (59,93 g, 0,831 mol) y tolueno (433,36 g, 4,7 mol) formando un color rojo brillante característico de un anión bencílico que forma un complejo con TMEDA con desprendimiento concomitante de gas butano. La línea de subsuperficie se lavó abundantemente con una segunda alícuota de 75 ml de tolueno anhidro a través de una bomba de dosificación. Se alimentó un volumen adicional de 350 ml de tolueno anhidro a una tasa constante durante el proceso de polimerización aniónica de transferencia de cadena. La agitación del reactor se aumentó a 510 rpm y se alimentaron 2528 g de estireno (99+ %, 24,27 mol) durante 150 minutos. La bomba de dosificación bien calibrada se programó para alimentar a una tasa constante de 16,81 g /min. Se cargó ciclohexano anhidro (2 x 200 ml) en el sistema de alimentación de estireno para lavar abundantemente el lecho de alúmina y se completó la alimentación de estireno. La alimentación de estireno al reactor se consideró completa cuando no se observó más calor de reacción adicional, manifestado en general por el cierre automatizado de la válvula de solenoide de los serpentines de refrigeración del reactor.

La mezcla de reacción se inactivó a 70 °C con una alícuota de 50 ml de agua desoxigenada dando como resultado una mezcla turbia de color blanco de agua. La mezcla de reacción se lavó con agua desoxigenada (3 veces, 650 ml) y se pudieron realizar cortes de fase aunque no fácilmente después de cierto tiempo de sedimentación. El agua o cualquier residuo o emulsión se retiraron a través de la válvula de drenaje del fondo.

La temperatura de la camisa de aceite se aumentó a 130 °C mientras se desconectaba la válvula de control de los serpentines de refrigeración. Se retiró la humedad residual durante un periodo de aproximadamente dos horas a medida que la temperatura del reactor ascendía de 65 a 115 °C; Se recogieron agua, ciclohexano, THF y tolueno en la cabecera. Se retiró una alícuota para análisis a través de GPC y proporcionó los siguientes datos: M_p : 405, M_n : 509, M_w : 790, M_z : 1180, PD: 1,55.

La mezcla de reacción en bruto, 7215 g, se evaporó en una operación continua en exceso de tolueno para producir 2894 g de una corriente de producto intermedio que tenía el siguiente análisis de GPC: M_p : 402, M_n : 530, M_w : 767, M_z : 1039, PD: 1,45. La evaporación continua se consiguió por medio de un evaporador de lámina delgada de agua (WFE, también conocido como Pope Still). Condiciones de operación de WFE: tasa de alimentación = 1,33 l/h, temperatura de la camisa de aceite = 185 °C, presión = 55 mm Hg y temperatura del condensador = 0 °C. Se recogió una cantidad adicional de 1435 g de tolueno en una trampa de hielo seco, mientras que el dedo frío condensó 2884 g de una mezcla de tolueno y 1,3-difenilpropano.

Un segundo paso de la corriente de producto a través del WFE produjo 2415 g de una mezcla oligomérica con el siguiente perfil de GPC: M_p : 409, M_n : 645, M_w : 817, M_z : 1009, PD: 1,27. Condiciones de operación de WFE: tasa de alimentación = 1,33 l/h, temperatura de la camisa de aceite = 185 °C, presión = 0,1 mm Hg y temperatura del condensador = 0 °C. Se recogieron 271 g de 1,3-difenilpropano exento de isómeros estructurales en forma de un destilado.

EJEMPLO 9**ACTSP-9 $M_w = 928$ PD = 1,43:**

Se cargó tolueno, 4758 g (5,5 litros, 51,64 mol), en un reactor calentado previamente a reflujo y secado azeotrópicamente durante un periodo de 4 horas; el análisis de humedad de Karl Fisher indicó 16 ppm de H₂O residual. El tolueno seco se enfrió a 80° C con la camisa de aceite y con el controlador PIC operando los serpentines de refrigeración ambos ajustados a esa temperatura. Tras enfriar a la temperatura de punto de ajuste, se cargaron 71,00 g de solución de n-BuLi (2 M en ciclohexano, 0,183 mol) a través de la pata de inmersión por debajo de la superficie de la mezcla de reacción de tolueno agitada suavemente (300 rpm). A continuación, la línea de alimentación se lavó abundantemente con 75 ml de tolueno anhidro. A continuación, se cargaron 33,2 g de *N,N,N',N'*-tetrametiletildiamina (TMEDA, 0,286 mol) en el reactor a través de la línea de subsuperficie formando el color rojo brillante característico de un anión de bencil litio que forma un complejo con TMEDA con desprendimiento concomitante de gas butano. La línea de subsuperficie se lavó abundantemente con una segunda alícuota de 75 ml de tolueno anhidro a través de una bomba de dosificación. Se alimentó un volumen adicional de 350 ml de tolueno anhidro a una tasa constante durante el proceso de polimerización aniónica de transferencia de cadena. La agitación del reactor se aumentó a 510 rpm y se alimentaron 2939 g de estireno (99+ %, 28,22 mol) durante 180 minutos. La

bomba de dosificación bien calibrada se programó para alimentar a una tasa constante de 16,3 g/min. Se cargó ciclohexano anhidro (2 x 200 ml) en el sistema de alimentación de estireno para lavar abundantemente el lecho de alúmina. La alimentación de estireno al reactor se consideró completa cuando no se observó más calor de reacción adicional manifestado en general por el cierre de la válvula de control automatizada de los serpentines de refrigeración.

El punto de ajuste del controlador de temperatura PID se mantuvo a 80 °C y se alimentó agua a través de los serpentines de refrigeración según la necesidad mientras que el flujo de aceite caliente se alteraba para circunvalar la camisa del reactor. La mezcla de reacción se inactivó a 80 °C con una alícuota de 50 ml de agua desoxigenada dando como resultado una mezcla turbia de color blanco de agua. La mezcla de reacción se lavó con agua desoxigenada (3 x 650 ml). Se produjeron cortes de fase rápidamente y requirieron poco tiempo de sedimentación. El agua o cualquier residuo o emulsión se retiraron a través de la válvula de drenaje del fondo.

La temperatura de la camisa de aceite se aumentó a 130 °C mientras se desconectaba la válvula de control de los serpentines de refrigeración. Se destilaron ciclohexano, humedad residual y tolueno a través de un cabezal de destilación sencillo (1 atm) hasta que se observó una temperatura de reactor de 115 °C. Se retiró una alícuota para análisis a través de GPC (M_p : 306, M_n : 505, M_w : 824, M_z : 1314, PD: 1,63)

La mezcla de reacción en bruto, 7589 g, se evaporó a través de una operación continua en exceso de tolueno para producir 3382 g de una corriente de producto intermedio que tenía el siguiente análisis de GPC: M_p : 305, M_n : 539, M_w : 852, M_z : 1342, PD: 1,58. La evaporación continua se consiguió por medio de un evaporador de lámina delgada de agua (WFE, también conocido como Pope Still). Las condiciones de operación de WFE fueron las siguientes: tasa de alimentación = 1,33 l/h, temperatura de la camisa de aceite = 185 °C, presión = 55 mm Hg y temperatura del condensador = 0 °C. Se recogió una cantidad adicional 1430 g de tolueno en una trampa de hielo seco, mientras que el dedo frío condensó 2634 g de una mezcla de tolueno y 1,3-difenilpropano.

Un segundo paso del concentrado a través del WFE produjo 3012 g de una mezcla oligomérica con el siguiente perfil de GPC: M_p : 409, M_n : 648, M_w : 928, M_z : 1390, PD: 1,43. Las condiciones de operación de WFE fueron las siguientes: tasa de alimentación = 1,33 l/h, temperatura de la camisa de aceite = 205 °C, presión = 0,6 mm Hg y temperatura del condensador = 0 °C. Una mezcla (455 g) de 1,3-difenilpropano y sus isómeros estructurales (difeniletanos metilados) se recogieron en forma de un destilado.

EJEMPLO 10

ACTSP-10 $M_w = 1194$ PD = 1,77

Se cargó tolueno, 5798 g (6,7 litros, 62,92 mol), en un reactor calentado previamente a 110 °C por medio de la camisa de aceite caliente. El controlador PID que opera los serpentines de refrigeración se ajustó para 115 °C. A medida que el disolvente se calentó a la temperatura de reacción, se cargaron 79,6 g de solución de n-BuLi (2 M en ciclohexano, 0,205 mol) a través de la pata de inmersión por debajo de la superficie de la mezcla de reacción de tolueno agitada suavemente (300 rpm). A continuación, la línea de alimentación se lavó abundantemente con 75 ml de tolueno anhidro. Una vez que la temperatura del reactor alcanzó 110 °C, se cargaron 24,2 g de *N,N,N',N'*-tetrametiletildiamina (TMEDA, 0,208 mol) en el reactor a través de la línea de subsuperficie formando el color rojo brillante característico de un anión de bencil litio que forma un complejo con TMEDA con desprendimiento concomitante de gas butano. La línea de subsuperficie se lavó abundantemente con una segunda alícuota de 75 ml de tolueno anhidro a través de una bomba de dosificación. Se alimentó una cantidad adicional de 350 ml de tolueno anhidro a una tasa constante durante el proceso de polimerización aniónica de transferencia de cadena. La agitación del reactor se aumentó a 510 rpm y se alimentaron 2544 g de estireno (99+ %, 24,43 mol) durante 80 minutos. La bomba de dosificación bien calibrada se programó para alimentar a una tasa constante de 31,8 g/min. Se cargó ciclohexano anhidro (2 x 200 ml) en el sistema de alimentación de estireno para lavar abundantemente el lecho de alúmina. La alimentación de estireno al reactor se consideró completa cuando no se observó más calor de reacción adicional manifestado en general por el cierre de la válvula de control automatizada de los serpentines de refrigeración.

El controlador de temperatura PID se ajustó a 80 °C y se alimentó agua a través de los serpentines de refrigeración mientras que el flujo de aceite caliente se alteraba para circunvalar la camisa del reactor. La mezcla de reacción se inactivó a 80 °C con una alícuota de 50 ml de agua desoxigenada dando como resultado una mezcla turbia de color blanco de agua. La mezcla de reacción se lavó con agua desoxigenada (3 veces, 650 ml). Se produjeron cortes de fase rápidamente y requirieron poco tiempo de sedimentación. El agua o cualquier residuo o emulsión se retiraron a través de la válvula de drenaje del fondo.

La temperatura de la camisa de aceite se aumentó a 130 °C mientras se desconectaba la válvula de control de los serpentines de refrigeración. Se destilaron ciclohexano, humedad residual y tolueno a través de un cabezal de destilación sencillo (1 atm) hasta que se observó una temperatura de reactor de 115 °C. Se retiró una alícuota para

análisis a través de GPC (M_p : 397, M_n : 652, M_w : 1174, M_z : 1853, PD: 1,80)

5 La mezcla de reacción en bruto, 8967 g, se evaporó a través de una operación continua en exceso de tolueno para producir 2846 g de la corriente de producto concentrado que tenía el siguiente análisis de GPC: M_p : 295, M_n : 674, M_w : 1194, M_z : 1877, PD: 1,77. La evaporación continua se consiguió por medio de un evaporador de lámina delgada de agua (WFE, también conocido como Pope Still). Las condiciones de operación de WFE fueron las siguientes: tasa de alimentación = 1,33 l/h, temperatura de la camisa de aceite = 160 °C, presión = 90 mm Hg y temperatura del condensador = 0 °C. Se recogió una cantidad adicional de 1024 g de tolueno en una trampa de hielo seco, mientras que el dedo frío condensó 5002 g de una mezcla de tolueno y 1,3-difenilpropano.

EJEMPLOS 11 Y 12 MODO CONTINUO

10 EJEMPLO 11

ACTSP-11 $M_w = 4054$ PD = 2,14

15 El aparato fue un reactor cilíndrico con deflectores y camisa de aceite de 200 ml de vidrio con un puerto de desbordamiento equipado con un puerto de entrada de nitrógeno, eje de agitación de acero inoxidable de cabecera con un impulsor de turbina de cuchilla orientado, y un termopar. El reactor también estaba equipado con dos líneas de alimentación de subsuperficie: (1) una línea de acero inoxidable de 1/8" (32 mm) de D.E. para la introducción de una mezcla de estireno y tolueno; y (2) una línea de acero inoxidable de 1/16" (16 mm) de D.E. para la alimentación de una mezcla formada por butil litio TMEDA y tolueno. La línea de 1/16" (16 mm) estaba roscada a través de una línea de 1/4" (6,4 mm) para prevenir el enredo con el aparato de agitación mecánico durante el curso de un proceso. La punta de la línea de alimentación de 1/16" (16 mm) se dirigió justo por debajo del impulsor. El puerto de desbordamiento se dirigió hacia abajo en un ángulo de 22,5°, y se unió por medio de una conexión Ace Thread® Teflon® de 13 mm a un tubo de vidrio de 15 mm de D.E. con camisa de glicol de 24 pulgadas de largo. El otro extremo del tubo de vidrio de 15 mm se conectó a un reactor agitado con camisa de glicol de 2 litros por medio de una segunda conexión Ace Thread® Teflon® de 13 mm (ninguno de los acoplamientos Teflon® de fueron partes humedecidas). El reactor de desbordamiento se equipó con un aparato de agitación de cabecera completamente de vidrio, válvula de drenaje de fondo, condensador de agua enfriada, y puerto de salida de burbujeo en aceite de nitrógeno. La línea de desbordamiento y el reactor se calentaron a 100 °C con glicol.

30 En un matraz de 500 ml con forma de pera secado al horno agitado en una atmósfera inerte de N_2 a temperatura ambiente, se formó una mezcla de organolitio a partir de 91,75 g (106 ml, 1,09 mol) de tolueno anhidro, 42,98 ml de un 16,5 % en peso (5,28 g, 0,0824 mol de alquil litio contenido) de n-butil litio en ciclohexano y 8,62 g (11,19 ml, 0,0742 mol) de TMEDA; esta mezcla se agitó con una barra de agitación magnética revestida de vidrio (sin PTFE). Aproximadamente la mitad de la solución se arrastró a través de una válvula de bola de tres vías de acero inoxidable de 1/16" (16 mm) a una jeringa de vidrio de 100 ml secada al horno montada sobre una bomba de jeringa. Después de la infusión de la jeringa, la válvula de bola se alineó de un modo tal que la ruta desde la jeringa hasta la línea de alimentación de subsuperficie de 1/16" (16 mm) en el reactor estuviera abierta y la ruta al matraz agitado magnéticamente estuviera cerrada. Durante el curso de la reacción, la infusión de la jeringa con la segunda mitad de la mezcla se consiguió por alineación de la válvula de bola de tres vías de un modo tal que la ruta al matraz estuviera abierta y la ruta al reactor estuviera cerrada.

40 Al comienzo del proceso, el reactor se cargó con 100 ml de tolueno anhidro y se calentó a 110 °C. Mientras tanto, se combinaron 547 g (602 ml, 5,25 mol) de estireno y 1734 g (2000 ml, 20,6 mol) de tolueno anhidro, se mezclaron y a continuación se cargaron en un depósito de cilindro graduado de 3000 ml en atmósfera de N_2 . La mezcla de tolueno-estireno se bombeó al reactor con una bomba de dosificación de laboratorio a través de una columna de alúmina básica anhidra hasta que se vieron entrar la primera gota o las primeras dos gotas en el reactor; la alimentación se detuvo y la agitación en el reactor se inició (~ 400 rpm). Se cargó butil litio en ciclohexano gota a gota en el reactor por medio de una jeringa de 1,0 ml. La adición se detuvo cuando apareció el color rojo característico del anión poliestiril litio (lo que indica condiciones anhidras). A continuación, se cargaron en el reactor aproximadamente 4,8 g (0,012 mol) de n-butil litio al 16,5 % en peso y 1,3 g (0,011 mol) de TMEDA. Las tasas de alimentación de ambas alimentaciones (mezcla de tolueno-estireno y mezcla de organolitio) se ajustaron previamente (mezcla de tolueno-estireno: 6,28 ml/min; mezcla de organolitio: 0,386 ml/min) y las bombas se calibraron de un modo tal que pasaran 200 ml de la alimentación combinada a través del reactor por hora (dos volúmenes de reactor por hora) para un tiempo de residencia de 30 minutos. El proceso se llevó a cabo durante aproximadamente 195 minutos a 110 °C.

55 Se recogieron muestras aproximadamente cada 30 minutos después del primer periodo de 45 minutos. Se descubrió que en los dos volúmenes de reactor, el sistema había alcanzado condiciones de estado estacionario. La distribución de peso molecular por GPC de la primera fracción recogida fue la que sigue a continuación: $M_w = 1992$, $M_p = 2209$, $M_n = 716$ daltons, $M_z = 3512$ y polidispersidad = 2,78. Una fracción de estado estacionario habitual se analizó como sigue a continuación: $M_w = 4146$, $M_p = 4507$, $M_n = 1656$, $M_z = 7134$ daltons y polidispersidad = 2,50. El análisis por GPC de un material compuesto de fracciones de estado estacionario analizado después de evaporación de tolueno y

1-3-difenilpropano fue el que sigue a continuación: $M_w = 4051$, $M_p = 3822$, $M_n = 1879$, $M_z = 6897$ Daltons y Polidispersidad = 2,15.

EJEMPLO 12

ACTSP-12 $M_w = 2288$ PD = 1,91

5 El proceso de este ejemplo repite el del Ejemplo 11, excepto en lo que se describe en el presente documento. La mezcla de tolueno-estireno se preparó a partir de 547 g (602 ml, 5,25 mol) de estireno y 1816 g (2100 ml, 21,58 mol) de tolueno anhidro. La mezcla de organolitio se formó a partir de 177,27 g (2,11 mol, 205 ml) de tolueno anhidro, 90,26 ml de un 16,5 % en peso (11,08 g, 0,173 de alquil litio contenido) de n-butil litio en ciclohexano y 24,81 g (19,10 ml, 0,1644 mol) de TMEDA. Después de que apareciera el color rojo del anión poliestiril litio, se cargaron en el reactor aproximadamente 10 g (0,024 mol) de n-butil litio al 16,5 % en peso y 2,6 g (0,022 mol) de TMEDA. La tasa de alimentación combinada fue de un volumen de reactor (200 ml) por 18,4 minutos. El proceso se llevó a cabo durante aproximadamente 419 minutos a 110 °C-113 °C.

15 Se recogieron muestras aproximadamente cada 30 minutos después del primer periodo de 45 minutos. Se descubrió que en dos volúmenes de reactor, el sistema había alcanzado condiciones de estado estacionario. La distribución de peso molecular por GPC de la primera fracción recogida fue la que sigue a continuación: $M_w = 2154$, $M_p = 2293$, $M_n = 953$, $M_z = 3510$ daltons y polidispersidad = 1,65. Una fracción de estado estacionario habitual se analizó como sigue a continuación: $M_w = 2395$, $M_p = 2410$, $M_n = 1026$, $M_z = 4246$ daltons y polidispersidad = 2,34. El análisis por GPC de un material compuesto de fracciones de estado estacionario analizado después de evaporación de tolueno y 1-3-difenilpropano fue el que sigue a continuación: $M_w = 2288$, $M_p = 2094$, $M_n = 1200$, $M_z = 3767$ daltons y polidispersidad = 1,91.

BROMACIÓN

Descripción general:

25 Se secó azeotrópicamente bromoclorometano (BCM) (5-10 ppm de humedad mediante Karl Fisher). Todas las líneas de alimentación, tanques de alimentación y material de vidrio se secaron (secado al horno a 130 °C durante 2 horas cuando fue apropiado) y se purgaron durante una noche para su uso en la reacción de bromación. Todo el material de vidrio, las líneas de alimentación, y los tanques de alimentación se mantuvieron en una atmósfera de N_2 durante el curso del montaje y la operación del reactor de bromación.

30 Se pesó la cantidad de catalizador $AlBr_3$ (disponible en el mercado) necesaria para preparar una solución de un 0,25 % en moles (calculada usando la fórmula $[\text{moles } AlBr_3 / \text{moles } Br_2] * 100 \% = 0,25 \% \text{ en moles de } AlBr_3$) de catalizador activo y a continuación se transfirió a botellas de reactivo secadas al horno en una caja de guantes pulgada con nitrógeno. Por catalizador activo se pretende indicar la cantidad de catalizador por encima de cualquier cantidad adicional que de otro modo se desactivaría por la humedad del propio bromo o de cualquier otra corriente de proceso implicada en la reacción de bromación. Se bombeó bromo (5-10 ppm de contenido de humedad) a la botella de reacción que contenía el $AlBr_3$ y a continuación se agitó con una barra de agitación magnética revestida con PTFE durante 30 minutos para asegurar la disolución homogénea del catalizador. La solución de un 0,25 % en moles de $AlBr_3$ en bromo se transfirió a continuación a un vaso de alimentación graduado situado sobre una balanza de laboratorio de gran capacidad.

40 El polímero de estireno de transferencia de cadena aniónico (ACTSP) usado se disolvió en BCM seco (5-10 ppm de humedad) para preparar una solución al 25 % en peso. La solución se cargó a continuación en un vaso de alimentación graduado. El $AlBr_3$ al 25 % en moles en bromo y la solución de ACTSP al 25 % en peso en BCM se alimentaron conjuntamente a través de bombas peristálticas separadas a través de líneas de alimentación de 1/8" (32 mm) de D.E. a un fondo reciclado o reciente bien agitado de BCM anhidro a 0 °C-10 °C. Las tasas de alimentación relativas se monitorizaron de forma constante de un modo tal que la proporción de los dos reactivos alimentados permaneciera constante o casi constante durante el curso de la reacción de bromación electrófila.

45 Montaje del equipo de bromación:

50 Se equipó un matraz con camisa de aceite de 5 l (reactor de bromación) con un eje de agitador de vidrio de cabecera, una pala de agitación de PTFE, un condensador refrigerado con agua, pared térmica, puerto de entrada de nitrógeno, y válvula de drenaje de fondo. El reactor se purgó a través de una trampa de humedad de sulfato de calcio hasta un lavador cáustico bien agitado para absorber producto conjunto de HBr y Br_2 arrastrado. Además, el reactor se equipó con tres líneas de entrada: 1) línea de BCM de PTFE de 1/4" (6,4) de D.E. para la alimentación inicial de BCM al reactor (el BCM puede ser reciente o un fondo reciclado de BCM de un proceso previo); 2) línea de alimentación de subsuperficie de sustrato/BCM de 1/8" (32 mm) de D.E.; y 3) línea de alimentación de subsuperficie de $Br_2/AlBr_3$ de 1/8" (32 mm) de D.E. Las líneas de alimentación de $AlBr_3/Br_2$ y ACTSP/BCM se aseguraron de un

modo tal que las dos líneas de entrada descargaran sus contenidos en una proximidad cercana creando una concentración de reactivo localmente alta. El reactor de bromación se cubrió completamente con una lámina de aluminio para excluir la luz y la reacción se llevó a cabo en una campana de ventilación oscurecida.

5 El reactor de bromación se puso por encima de un crisol de inactivación de agua de 6 litros con una línea de drenaje de PTFE de 3/8" (9,5 mm) de D.E. que conecta la válvula de drenaje de fondo del reactor de bromación al crisol de inactivación para permitir la transferencia directa de los contenidos del reactor de bromación. El crisol de inactivación tenía una camisa de aceite y estaba equipado con un mecanismo de agitación de cabecera, pared térmica, embudo de adición de bisulfito de sodio y tenía deflectores para la mezcla íntima de las fases orgánica y acuosa. El crisol de inactivación tenía un puerto de entrada de nitrógeno y se purgó a través de un lavador cáustico. El crisol de inactivación tenía una válvula de drenaje de fondo para permitir la transferencia de los contenidos del crisol a un vaso de almacenamiento de 5 litros intermedio.

El vaso de almacenamiento intermedio tenía una tubería para transferir sus contenidos a una caldera de lavado. La caldera de lavado fue un reactor con deflectores con camisa de aceite de 6 litros equipado con un agitador de cabecera, trampa de Dean Stark en fase inversa, termopar y válvula de drenaje de fondo.

15 Las piezas alternativas de equipo son adecuadas para la recuperación del producto bromado en forma de un sólido y básicamente exento de BCM. La recuperación de productos se puede efectuar mediante retirada por destilación del BCM en una caldera de resina con camisa de aceite para formar un concentrado. La caldera se sitúa para permitir que su producto concentrado se pueda hacer gotear a su vez como un fundido en una cubeta de agua fría bien agitada (alta cizalladura). La agitación produce un producto granular (picado) (después de secado) que es adecuado para la formación de compuestos en una formulación. El montaje alternativo proporciona un vaso que contiene agua en el que se alimenta un producto concentrado acompañado por la retirada azeotrópica concomitante de BCM. Los gránulos del primero y el precipitado del segundo se hacen pasar a través de un horno al vacío para el secado. Los materiales con temperatura de transición vítrea (T_g) por debajo de 100 °C se aclaran con metanol antes del secado en el horno a una temperatura de 15 °C por debajo de su T_g .

25 Una recapitulación de los parámetros de proceso y de los datos analíticos de las composiciones finales contenidas para cada uno de los Ejemplos de bromación se encuentra en la Tabla I.

Ejemplo de bromación 1 (no es de la invención)

30 En el reactor de bromación de 5 l que se ha descrito anteriormente se cargaron 867 g de BCM seco (secado azeotrópicamente hasta a 5 - 10 ppm de humedad, Karl Fisher). El BCM se enfrió en la oscuridad hasta -1 °C y se cargó una solución al 25 % en peso preparada previamente comprendida por 334 g de ACTSP-1 (de ACTSP del Ejemplo 1 $M_w = 483$, PD = 1,32) y 1002 g de BCM seco en un cilindro graduado en atmósfera de N_2 de 2000 ml equipado con una línea de alimentación de PTFE de 1/8" (32 mm) situada para transferir el contenido completo del cilindro por medio de una bomba de dosificación peristáltica al reactor de bromación. El $AlBr_3$ preparado previamente (al 0,25 % en moles) en bromo (1356 g) se transfirió a través de una bomba peristáltica a un cilindro graduado de 1,5 litros. Este vaso de alimentación se mantuvo en una atmósfera de N_2 y se equipó con una línea de alimentación de PTFE de 1/8" (32 mm) situada para transferir la cantidad deseada de solución de bromo por medio de una bomba de dosificación peristáltica al reactor de bromación.

40 Los dos reactivos se alimentaron conjuntamente a tasas relativas predeterminadas de un modo tal que el contenido completo de las dos alimentaciones se cargará y se completará simultáneamente en 180 minutos. La alimentación conjunta se interrumpió y el contenido completo del reactor se transfirió al crisol de inactivación a intervalos de 60 minutos dando como resultado un tiempo de residencia medio de 30 minutos para los reactivos. Se creó un nuevo fondo en el matraz de bromación de 867 g de BCM seco en cada ocasión antes de la reanudación de la alimentación conjunta. Se proporcionó una abundante refrigeración durante toda la operación de un modo tal que la temperatura de reacción permaneciera cerca de -3 °C. Después de la finalización de la alimentación la reacción se mantuvo en agitación durante un periodo adicional de 5 minutos para permitir que se consumiera el bromo sin reaccionar. La mezcla de reacción se transfirió (gravedad) al crisol de inactivación de 6 l a través de la válvula de drenaje de fondo y la línea de transferencia de PTFE de 3/8" (9,5 mm) de D.E.

50 El crisol de inactivación se cargó previamente con 100 ml de agua corriente (25 °C) y se agitó a 400 rpm para asegurar la mezcla íntima de las fases orgánica y acuosa. Después de la finalización de la transferencia, se añadió una solución al 10 % de Na_2SO_3 hasta que se eliminó el color rojo y se observó una mezcla de color casi blanco de agua. La inactivación fue exotérmica y se observó un aumento de temperatura de 10 °C. Se detuvo la agitación y la fase orgánica se dejó sedimentar. La fase orgánica inferior se transfirió a un vaso de almacenamiento de 5 l que contenía 100 ml de NaOH al 10 % y 1,0 g $NaBH_4$.

55 Este sistema de dos fases se transfirió a continuación a la caldera de lavado de 6 l y se mantuvo a reflujo (62 °C) durante 30 minutos. La agitación se interrumpió y la fase orgánica del fondo se cortó del reactor. La fase orgánica se

devolvió a la caldera completamente drenada y se lavó dos veces con 100 ml de agua corriente hasta un pH de 10. A continuación la solución se secó azeotrópicamente por medio de una trampa de Dean-Stark en fase inversa. El contenido del reactor se bombeó a una caldera de resina de 1 litro mientras se evaporaba el BCM a presión atmosférica. Después de la finalización de la transferencia, la evaporación de BCM continuó a presión atmosférica hasta que la temperatura del recipiente alcanzó 150 °C. A continuación el BCM se retiró adicionalmente al vacío hasta unas condiciones finales de 150 °C y < 5 mm Hg.

El contenido de la caldera de resina se drenó a una cubeta de plástico de 2,5 galones de agua fría agitada rápidamente (pala de alta cizalladura, 2100 rpm) para moler el producto en un polvo grueso. El producto se recogió en un embudo de Büchner de fritas gruesas de 3000 ml, se aclaró con metanol y a continuación se secó en un horno de vacío (25 °C) para producir 955 g del producto bromado.

Ejemplo de bromación 2

Se usó el procedimiento del Ejemplo de bromación 1 excepto en que se alimentaron conjuntamente 2000 g de una solución al 25 % en peso de ACTSP-1 (del ACTSP del Ejemplo 1 $M_w = 483$, $PD = 1,32$) en BCM seco con 257 g de $AlBr_3$ al 0,25 % en moles en bromo a un fondo de 3850 g de BCM a una tasa de alimentación relativa constante de un modo tal que el tiempo medio de residencia en el reactor fuera de 30 minutos. El producto se secó a 45 °C en un horno de vacío. El procedimiento produjo 1688 g de producto.

Ejemplo de bromación 3

Se usó el procedimiento del Ejemplo de bromación 1 excepto en que se alimentaron conjuntamente 2000 g de una solución al 25 % en peso de ACTSP-1 (del ACTSP del Ejemplo 1 $M_w = 483$, $PD = 1,32$) en BCM seco con 2846 g de $AlBr_3$ al 0,25 % en moles en bromo a un fondo de 3850 g de BCM a una tasa de alimentación relativa constante de un modo tal que el tiempo medio de residencia en el reactor fuera de 30 minutos. El producto se secó a 65 °C en un horno de vacío. El procedimiento produjo 1823 g de producto.

Ejemplo de bromación 4

Se usó el procedimiento del Ejemplo de bromación 1 excepto en que se alimentaron conjuntamente 1500 g de una solución al 25 % en peso de ACTSP-2 (del ACTSP del Ejemplo 2 $M_w = 496$, $PD = 1,32$) en BCM seco con 2895 g de $AlBr_3$ al 0,25 % en moles en bromo a un fondo de 3500 g de BCM a una tasa de alimentación relativa ininterrumpida constante de un modo tal que el tiempo medio de residencia en el reactor fuera de 90 minutos. La mezcla de producto en bruto fue heterogénea y requirió la adición de 0,125 g de dodecil sulfato de sodio a cada lavado acuoso para romper las emulsiones resultantes y conseguir el corte de fase deseado. El producto precipitó en agua a 95 °C con evaporación concomitante de BCM. El producto se secó a 130 °C en un horno de vacío. El procedimiento produjo 1645 g de producto.

Ejemplo de bromación 5

Se usó el procedimiento del Ejemplo de bromación 1 excepto en que se alimentaron conjuntamente 1165 g de una solución al 25 % en peso de ACTSP-2 (del ACTSP del Ejemplo 2 $M_w = 496$, $PD = 1,32$) en BCM seco con 2330 g de $AlBr_3$ al 0,25 % en moles en bromo a un fondo de 3200 g de BCM a una tasa de alimentación relativa ininterrumpida constante de un modo tal que el tiempo medio de residencia en el reactor durante la adición fuera de 90 minutos. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación durante un periodo adicional de 60 minutos después de la finalización de la alimentación conjunta. La mezcla de producto en bruto fue heterogénea y requirió la adición de 0,125 gramos de dodecil sulfato de sodio a cada lavado acuoso para romper las emulsiones resultantes y conseguir el corte de fase deseado. La mezcla de producto lavada se filtró y la torta de filtro resultante se lavó con BCM y se secó en un horno de vacío a 150 °C para producir 557 g de un sólido de color blanco. El filtrado y el lavado de BCM se combinaron y la parte soluble del producto se hizo precipitar en agua a 95 °C con evaporación concomitante de BCM. La fracción de producto soluble en BCM se secó a 130 °C en un horno de vacío para producir 693 g de un sólido de color blanco.

Ejemplo de bromación 6

Se usó el procedimiento del Ejemplo de bromación 1 excepto en que se alimentaron conjuntamente 2000 g de una solución al 25 % en peso de ACTSP-3 (del ACTSP del Ejemplo 3 $M_w = 530$, $PD = 1,47$) en BCM seco con 2846 g de $AlBr_3$ al 0,25 % en moles en bromo a un fondo de 4000 g de BCM a una tasa de alimentación relativa constante de un modo tal que el tiempo medio de residencia en el reactor fuera de 30 minutos. El producto se secó a 65 °C en un horno de vacío. El procedimiento produjo 1730 g de producto.

Ejemplo de bromación 7

5 Se usó el procedimiento del Ejemplo de bromación 1 excepto en que se alimentaron conjuntamente 2000 g de una solución al 25 % en peso de ACTSP-3 (del ACTSP del Ejemplo 3 $M_w = 530$, $PD = 1,47$) en BCM seco con 2704 g de $AlBr_3$ al 0,25 % en moles en bromo a un fondo de 4000 g de BCM a una tasa de alimentación relativa constante de un modo tal que el tiempo medio de residencia en el reactor fuera de 30 minutos. El producto se secó a 45 °C en un horno de vacío. El procedimiento produjo 1751 g de producto.

Ejemplo de bromación 8

10 Se usó el procedimiento del Ejemplo de bromación 1 excepto en que se alimentaron conjuntamente 2000 g de una solución al 25 % en peso de ACTSP-3 (del ACTSP del Ejemplo 3 $M_w = 530$, $PD = 1,47$) en BCM seco con 2846 g de $AlBr_3$ al 0,25 % en moles en bromo a un fondo de 4200 g de BCM a una tasa de alimentación relativa constante de un modo tal que el tiempo medio de residencia en el reactor fuera de 30 minutos. El producto se secó a 45 °C en un horno de vacío. El procedimiento produjo 1853 g de producto.

Ejemplo de bromación 9 (no es de la invención)

15 Se usó el procedimiento del Ejemplo de bromación 1 excepto en que se alimentaron conjuntamente 1336 g de una solución al 25 % en peso de ACTSP-4 (del ACTSP del Ejemplo 4 $M_w = 584$, $PD = 1,50$) en BCM seco con 1356 g de $AlBr_3$ al 0,25 % en moles en bromo a un fondo de 2600 g de BCM a una tasa de alimentación relativa constante de un modo tal que el tiempo medio de residencia en el reactor fuera de 30 minutos. El producto se secó a 30 °C en un horno de vacío. El procedimiento produjo 933 g de producto.

Ejemplo de bromación 10 (no es de la invención)

20 Se usó el procedimiento del Ejemplo de bromación 1 excepto en que se alimentaron conjuntamente 2000 g de una solución al 25 % en peso de ACTSP-4 (del ACTSP del Ejemplo 4 $M_w = 584$, $PD = 1,50$) en BCM seco con 2333 g de $AlBr_3$ al 0,25 % en moles en bromo a un fondo de 4000 g de BCM a una tasa de alimentación relativa constante de un modo tal que el tiempo medio de residencia en el reactor fuera de 30 minutos. El producto se secó a 35 °C en un horno de vacío. El procedimiento produjo 1540 g de producto.

Ejemplo de bromación 11

25 Se usó el procedimiento del Ejemplo de bromación 1 excepto en que se alimentaron conjuntamente 2000 g de una solución al 25 % en peso de ACTSP-4 (del ACTSP del Ejemplo 4 $M_w = 584$, $PD = 1,50$) en BCM seco con 2846 g de $AlBr_3$ al 0,25 % en moles en bromo a un fondo de 4200 g de BCM a una tasa de alimentación relativa constante de un modo tal que el tiempo medio de residencia en el reactor fuera de 30 minutos. El producto se secó a 60 °C en un horno de vacío. El procedimiento produjo 1677 g de producto.

Ejemplo de bromación 12

30 Se usó el procedimiento del Ejemplo de bromación 1 excepto en que se alimentaron conjuntamente 2000 g de una solución al 25 % en peso de ACTSP-4 (del ACTSP del Ejemplo 4 $M_w = 584$, $PD = 1,50$) en BCM seco con 3167 g de $AlBr_3$ al 0,25 % en moles en bromo a un fondo de 3850 g de BCM a una tasa de alimentación relativa constante de un modo tal que el tiempo medio de residencia en el reactor fuera de 30 minutos. El producto se secó a 65 °C en un horno de vacío. El procedimiento produjo 1640 g de producto.

Ejemplo de bromación 13 (no es de la invención)

35 Se usó el procedimiento del Ejemplo de bromación 1 excepto en que se alimentaron conjuntamente 2000 g de una solución al 25 % en peso de ACTSP-5 (del ACTSP del Ejemplo 5 $M_w = 715$, $PD = 1,40$) en BCM seco con 2125 g de $AlBr_3$ al 0,25 % en moles en bromo a un fondo de 3800 g de BCM a una tasa de alimentación relativa constante de un modo tal que el tiempo medio de residencia en el reactor fuera de 30 minutos. El producto se secó a 60 °C en un horno de vacío. El procedimiento produjo 1462 g de producto.

Ejemplo de bromación 14 (no es de la invención)

40 Se usó el procedimiento del Ejemplo de bromación 1 excepto en que se alimentaron conjuntamente 2000 g de una solución al 25 % en peso de ACTSP-5 (del ACTSP del Ejemplo 5 $M_w = 715$, $PD = 1,40$) en BCM seco con 2571 g de $AlBr_3$ al 0,25 % en moles en bromo a un fondo de 4000 g de BCM a una tasa de alimentación relativa constante de un modo tal que el tiempo medio de residencia en el reactor fuera de 30 minutos. El producto se secó a 70 °C en un horno de vacío. El procedimiento produjo 1601 g de producto.

Ejemplo de bromación 15

5 Se usó el procedimiento del Ejemplo de bromación 1 excepto en que se alimentaron conjuntamente 1600 g de una solución al 25 % en peso de ACTSP-5 (del ACTSP del Ejemplo 5 $M_w = 715$, $PD = 1,40$) en BCM seco con 2276 g de $AlBr_3$ al 0,25 % en moles en bromo a un fondo de 3500 g de BCM a una tasa de alimentación relativa constante de un modo tal que el tiempo medio de residencia en el reactor fuera de 30 minutos. El producto precipitó en agua a 95 °C con evaporación concomitante de BCM. El producto se secó a 90° C en un horno de vacío. El procedimiento produjo 1427 g de producto.

Ejemplo de bromación 16

10 Se usó el procedimiento del Ejemplo de bromación 1 excepto en que se alimentaron conjuntamente 2000 g de una solución al 25 % en peso de ACTSP-6 (del ACTSP del Ejemplo 6 $M_w = 740$, $PD = 1,66$) en BCM seco con 2846 g de $AlBr_3$ al 0,25 % en moles en bromo a un fondo de 4200 g de BCM a una tasa de alimentación relativa constante de un modo tal que el tiempo medio de residencia en el reactor fuera de 30 minutos. El producto precipitó en agua a 92 °C con evaporación concomitante de BCM. El producto se secó a 90 °C en un horno de vacío. El procedimiento produjo 1820 g de producto.

Ejemplo de bromación 17

15 Se usó el procedimiento del Ejemplo de bromación 1 excepto en que se alimentaron conjuntamente 1500 g de una solución al 25 % en peso de ACTSP-7 (del ACTSP del Ejemplo 7 $M_w = 800$, $PD = 1,39$) en BCM seco con 1836 g de $AlBr_3$ al 0,25 % en moles en bromo a un fondo de 3000 g de BCM a una tasa de alimentación relativa constante e ininterrumpida de un modo tal que el tiempo medio de residencia en el reactor fuera de 90 minutos. El producto precipitó en agua a 95 °C con evaporación concomitante de BCM. El producto se secó a 90 °C en un horno de vacío. El procedimiento produjo 1250 g de producto.

Ejemplo de bromación 18

25 Se usó el procedimiento del Ejemplo de bromación 1 excepto en que se alimentaron conjuntamente 1500 g de una solución al 25 % en peso de ACTSP-7 (del ACTSP del Ejemplo 7 $M_w = 800$, $PD = 1,39$) en BCM seco con 2135 g de $AlBr_3$ al 0,25 % en moles en bromo a un fondo de 3000 g de BCM a una tasa de alimentación relativa constante e ininterrumpida de un modo tal que el tiempo medio de residencia en el reactor fuera de 90 minutos. El producto precipitó en agua a 95 °C con evaporación concomitante de BCM. El producto se secó a 110 °C en un horno de vacío. El procedimiento produjo 1400 g de producto.

Ejemplo de bromación 19

30 Se usó el procedimiento del Ejemplo de bromación 1 excepto en que se alimentaron conjuntamente 1500 g de una solución al 25 % en peso de ACTSP-7 (del ACTSP del Ejemplo 7 $M_w = 800$, $PD = 1,39$) en BCM seco con 2135 g de $AlBr_3$ al 0,25 % en moles en bromo a un fondo de 3000 g de BCM a una tasa de alimentación relativa constante e ininterrumpida de un modo tal que la alimentación conjunta se completara en 180 minutos. Después de la finalización de la alimentación la mezcla de reacción se calentó a 25 °C durante un periodo de 1 h, proporcionando de ese modo un tiempo medio de residencia en exceso de 120 minutos. La mezcla de producto se transfirió al crisol de inactivación y no se añadió sulfito para tratar el bromo sin reaccionar. El bromo sin reaccionar se convirtió en bromuro durante el lavado cáustico con $NaBH_4$. El producto precipitó en agua a 95 °C con evaporación concomitante de BCM. El producto se secó a 110 °C en un horno de vacío. El procedimiento produjo 1401 g de producto.

Ejemplo de bromación 20

40 Se usó el procedimiento del Ejemplo de bromación 1 excepto en que se alimentaron conjuntamente 1500 g de una solución al 25 % en peso de ACTSP-7 (del ACTSP del Ejemplo 7 $M_w = 800$, $PD = 1,39$) en BCM seco con 2375 g de $AlBr_3$ al 0,25 % en moles en bromo a un fondo de 3000 g de BCM a una tasa de alimentación relativa constante e ininterrumpida de un modo tal que la alimentación conjunta se completara en 180 minutos. Después de la finalización de la alimentación la mezcla de reacción se calentó a 25 °C durante un periodo de 1 h, proporcionando de ese modo un tiempo medio de residencia en exceso de 120 minutos. La mezcla de producto en bruto fue heterogénea y requirió la adición de 0,125 gramos de dodecil sulfato de sodio a cada lavado acuoso para romper las emulsiones resultantes y conseguir el corte de fase deseado. La mezcla de producto se transfirió al crisol de inactivación y no se añadió sulfito para tratar el bromo sin reaccionar. El bromo sin reaccionar se convirtió en bromuro durante el lavado cáustico con $NaBH_4$. El producto precipitó en agua a 95 °C con evaporación concomitante de BCM. El producto se secó a 110 °C en un horno de vacío. El procedimiento produjo 1460 g de producto.

Ejemplo de bromación 21

5 Se usó el procedimiento del Ejemplo de bromación 1 excepto en que se alimentaron conjuntamente 1500 g de una solución al 25 % en peso de ACTSP-8 (del ACTSP del Ejemplo 8 $M_w = 817$, $PD = 1,26$) en BCM seco con 1836 g de $AlBr_3$ al 0,25 % en moles en bromo a un fondo de 3000 g de BCM a una tasa de alimentación relativa constante e ininterrumpida de un modo tal que el tiempo medio de residencia en el reactor fuera de 90 minutos. El producto precipitó en agua a 95 °C con evaporación concomitante de BCM. El producto se secó a 100 °C en un horno de vacío. El procedimiento produjo 1230 g de producto.

Ejemplo de bromación 22

10 Se usó el procedimiento del Ejemplo de bromación 1 excepto en que se alimentaron conjuntamente 1500 g de una solución al 25 % en peso de ACTSP-8 (del ACTSP del Ejemplo 8 $M_w = 817$, $PD = 1,26$) en BCM seco con 2135 g de $AlBr_3$ al 0,25 % en moles en bromo a un fondo de 3000 g de BCM a una tasa de alimentación relativa constante e ininterrumpida de un modo tal que el tiempo medio de residencia en el reactor fuera de 90 minutos. El producto precipitó en agua a 95 °C con evaporación concomitante de BCM. El producto se secó a 110 °C en un horno de vacío. El procedimiento produjo 1320 g de producto.

15 Ejemplo de bromación 23

20 Se usó el procedimiento del Ejemplo de bromación 1 excepto en que se alimentaron conjuntamente 1500 g de una solución al 25 % en peso de ACTSP-8 (del ACTSP del Ejemplo 8 $M_w = 817$, $PD = 1,26$) en BCM seco con 2659 g de $AlBr_3$ al 0,25 % en moles en bromo a un fondo de 3000 g de BCM a una tasa de alimentación relativa constante e ininterrumpida de un modo tal que el tiempo medio de residencia en el reactor fuera de 90 minutos. La mezcla de producto en bruto fue heterogénea y requirió la adición de 0,125 gramos de dodecil sulfato de sodio a cada lavado acuoso para romper las emulsiones resultantes y conseguir el corte de fase deseado. El producto precipitó en agua a 95 °C con evaporación concomitante de BCM. El producto se secó a 130 °C en un horno de vacío. El procedimiento produjo 1440 g de producto.

Ejemplo de bromación 24

25 Se usó el procedimiento del Ejemplo de bromación 1 excepto en que se alimentaron conjuntamente 1500 g de una solución al 25 % en peso de ACTSP-9 (del ACTSP del Ejemplo 9 $M_w = 928$, $PD = 1,43$) en BCM seco con 1836 g de $AlBr_3$ al 0,25 % en moles en bromo a un fondo de 3000 g de BCM a una tasa de alimentación relativa constante e ininterrumpida de un modo tal que el tiempo medio de residencia en el reactor fuera de 90 minutos. El producto precipitó en agua a 95 °C con evaporación concomitante de BCM. El producto se secó a 100 °C en un horno de vacío. El procedimiento produjo 1250 g de producto.

Ejemplo de bromación 25

35 Se usó el procedimiento del Ejemplo de bromación 1 excepto en que se alimentaron conjuntamente 1500 g de una solución al 25 % en peso de ACTSP-9 (del ACTSP del Ejemplo 9 $M_w = 928$, $PD = 1,43$) en BCM seco con 2135 g de $AlBr_3$ al 0,25 % en moles en bromo a un fondo de 3000 g de BCM a una tasa de alimentación relativa constante e ininterrumpida de un modo tal que el tiempo medio de residencia en el reactor fuera de 90 minutos. El producto precipitó en agua a 95 °C con evaporación concomitante de BCM. El producto se secó a 110 °C en un horno de vacío. El procedimiento produjo 1388 g de producto.

Ejemplo de bromación 26

40 Se usó el procedimiento del Ejemplo de bromación 1 excepto en que se alimentaron conjuntamente 1500 g de una solución al 25 % en peso de ACTSP-9 (del ACTSP del Ejemplo 9 $M_w = 928$, $PD = 1,43$) en BCM seco con 2659 g de $AlBr_3$ al 0,25 % en moles en bromo a un fondo de 3000 g de BCM a una tasa de alimentación relativa constante e ininterrumpida de un modo tal que el tiempo medio de residencia en el reactor fuera de 90 minutos. La mezcla de producto en bruto fue heterogénea y requirió la adición de 0,125 gramos de dodecil sulfato de sodio a cada lavado acuoso para romper las emulsiones resultantes y conseguir el corte de fase deseado. El producto precipitó en agua a 95 °C con evaporación concomitante de BCM. El producto se secó a 130 °C en un horno de vacío. El procedimiento produjo 150 g de producto.

Ejemplo de bromación 27

50 Se usó el procedimiento del Ejemplo de bromación 1 excepto en que se alimentaron conjuntamente 1400 g de una solución al 25 % en peso de ACTSP-10 (del ACTSP del Ejemplo 9 $M_w = 1194$, $PD = 1,77$) en BCM seco con 1800 g de $AlBr_3$ al 0,25 % en moles en bromo a un fondo de 3200 g de BCM a una tasa de alimentación relativa constante de un modo tal que el tiempo medio de residencia en el reactor fuera de 30 minutos. El producto precipitó en agua a

95 °C con evaporación concomitante de BCM. El producto se secó a 105 °C en un horno de vacío. El procedimiento produjo 89 g de producto.

Ejemplo de bromación 28

5 Se usó el procedimiento del Ejemplo de bromación 1 excepto en que se alimentaron conjuntamente 1400 g de una solución al 25 % en peso de ACTSP-10 (del ACTSP del Ejemplo 9 $M_w = 1194$, $PD = 1,77$) en BCM seco con 2045 g de $AlBr_3$ al 0,25 % en moles en bromo a un fondo de 4000 g de BCM a una tasa de alimentación relativa constante de un modo tal que el tiempo medio de residencia en el reactor fuera de 30 minutos. El producto precipitó en agua a 95 °C con evaporación concomitante de BCM. El producto se secó a 120 °C en un horno de vacío. El procedimiento produjo 1245 g de producto.

10 **Ejemplo de bromación 29** (no es de la invención)

15 Se usó el procedimiento del Ejemplo de bromación 1 excepto en que se alimentaron conjuntamente 1392 g de una solución al 25 % en peso de ACTSP-11 (del ACTSP del Ejemplo 11 $M_w = 4051$, $PD = 2,15$) en BCM seco con 1479 g de $AlBr_3$ al 0,25 % en moles en bromo a un fondo de 3000 g de BCM a una tasa de alimentación relativa constante de un modo tal que el tiempo medio de residencia en el reactor fuera de 30 minutos. El producto precipitó en agua a 95 °C con evaporación concomitante de BCM. El producto se secó a 130 °C en un horno de vacío. El procedimiento produjo 980 g de producto.

Ejemplo de bromación 30 (no es de la invención)

20 Se usó el procedimiento del Ejemplo de bromación 1 excepto en que se alimentaron conjuntamente 1360 g de una solución al 25 % en peso de ACTSP-12 (del ACTSP del Ejemplo 12 $M_w = 2288$, $PD = 1,91$) en BCM seco con 1445 g de $AlBr_3$ al 0,25 % en moles en bromo a un fondo de 3200 g de BCM a una tasa de alimentación relativa constante de un modo tal que el tiempo medio de residencia en el reactor fuera de 30 minutos. El producto precipitó en agua a 95 °C con evaporación concomitante de BCM. El producto se secó a 115 °C en un horno de vacío. El procedimiento produjo 1002 g de producto.

TABLA I

Ejemplo de bromación	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ejemplo de ACTSP	1	1	1	2	2	3	3	3	4	4
Mv ACTSP,	483	483	483	496	496	530	530	530	584	584
PD ACTSP	1,32	1,32	1,32	1,32	1,32	1,47	1,47	1,47	1,50	1,50
ACTSP (g)	334	500	500	375	291,3	500	500	500	334	500
Humedad (ppm)	58	66	66	5	5	26	26	26	14	11 ppm
% en peso en BCM	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
BCM en alimentación (g)	1002	1500	1500	1125	873,9	1500	1500	1500	1002	1500
Bromo (g)	1356,24	2571,43	2846,15	2895,3	2330,4	2846,15	2703,7	2846,15	1356,24	2333,3
BCM en reactor (g)	2600	3850	4200	3500	3200	4000	4000	4200	2600	4000
Temp. Reac. (intervalo °C)	-3 (-4 ~ -2)	-2 (-4 ~ -1)	-2 (-4 ~ 1)	-5 (-6 ~ -2)	-3 (-6 ~ -1,1)	-5 (-6 ~ -3,5)	-4 (-5,3 ~ -3)	-4 (-6 ~ -2)	-3 (-4 ~ -2)	-4 (-6 ~ -1)
Tiempo medio de residencia (min)	30	30	30	90	> 120	30	30	30	30	30
Sólidos de ML (g)	103	0	0	0	557	0	0	0	0	180,5
Masa de producto	954,9	1688,11	1823,53	1550	parte a 557	1730,2	1751,9	1853,2	933,05	1540,75
Rendimiento teórico	1012	1806	1923	1645	(a + b) 1306	1819	1880	1976	1044	1678
% de rendimiento	105 %	93 %	95 %	94 %	96 %	98 %	93 %	94 %	89 %	103 %

Los ejemplos de bromación 1, 9, 10, 13, 14, 29 y 30 no son de la invención.

TABLA 1 - continuación

Ejemplo de bromación Análisis de producto		1	2	3	4	5a	5b	6	7	8	9	10
BCM Residual (ppm)		270	430	220	960	2830	90	240		17600	3750	310
% En peso de Br XRF		68,3	73,2	74,3	78,4	N/A	78,7	75,1	72,5	74,7	68,5	71,1
Bromo por anillo		2,7	3,5	3,7	4,6		4,7	3,8	3,4	3,7	2,8	3,1
Tg (°C) (DSC)		37,7	57,4	74,66	139	222	140,86	72,3	60,76	52,44	38,06	43,23
TGA (N₂)												
Pérdida de 1 % en peso (°C)		230	259	273	322	320	331	268	258	154	169	212
Pérdida de 5 % en peso (°C)		290	308	327	365	362	367	318	311	300	283	292
Pérdida de 10 % en peso (°C)		317	334	354	380	375	380	342	337	335	314	323
Pérdida de 50 % en peso (°C)		390	391	395	418	415	412	395	398	394	398	384
HBr térmico 300 °C (ppm)		73	349	248	314	208	363	463	333	315	131	< 50
GPC												
Mw		1552	2092	2180	3041	N/A	3066	1561	2359	2410	2014	2250
Mn		958	1819	1880	2605	N/A	2596	1391	2013	1700	1560	2040
Mz		2060	2549	2787	3713	N/A	3792	1922	2945	4250	2677	2585
PD		1,6	1,15	1,16	1,17	N/A	1,18	1,12	1,17	1,4	1,29	1,1
Color (polvo YI)			2,82	3,66							6,88	
Color (solución)												
L		100,36	98,98	98,55	98,69	N/A	97,4	99,08	97,32	96,98	96,79	96,2
a		0,01	-0,06	-0,1	-0,65	N/A	-1,52	-0,47	-0,19	-0,32	-0,96	-0,9
b		0,74	2,47	3,33	4,9	N/A	9,97	6,5	6,07	7,79	5,7	8,08
ΔE		0,82	2,67	3,63	5,11	N/A	10,41	6,58	6,64	8,36	6,61	8,97

TABLA 1 - continuación

Ejemplo de bromación	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Ejemplo de ACTSP	4	4	5	5	5	6	7	7	7	7
Mv ACTSP,	584	584	715	715	715	740	800	800	800	800
PD ACTSP	1,50	1,50	1,40	1,40	1,40	1,66	1,39	1,39	1,39	1,39
ACTSP (g)	500	500	500	500	400	500	375	375	375	375
Humedad (ppm)	11	11	9	9	9	11	19	19	19	19
% en peso en BCM	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
BCM en alimentación (g)	1500	1500	1500	1500	1200	1500	1125	1125	1125	1125
Bromo (g)	2846,15	3166,67	2125	2571,43	2276	2846,15	1836,2	2134,6	2134,6	2375
BCM en reactor (g)	4200	3850	3800	4000	3500	4200	3000	3000	3000	3000
Temp. Reac. (intervalo °C)	-4 (-6 ~ -1)	-2 (-4 ~ -1)	-5,5 (-7 ~ -3)	-5 (-6 ~ -3)	-3(-4 ~ -1)	-4 (-6 ~ -2)	-4 (-5 ~ -2)	-4 (-5 ~ -2)	-4 (-5 ~ -2)	-4 (-5 ~ -2)
Tiempo medio de residencia (min)	30	30	30	30	30	30	90	90	> 120	> 120
Sólidos de ML (g)	33,37	113,04	0	0	0	0	0	0	0	0
Masa de producto	1677,7	1641,0	1462,9	1601,5	1426,8	1820,0	1250,0	1400,1	1401,0	1460
Rendimiento teórico	1880	1986	1582	1736	1556	2000	1307	1448	1465	1563
% de rendimiento	91 %	88 %	92 %	92 %	92 %	91 %	96 %	97 %	96 %	93 %

TABLA 1 - continuación

Ejemplo de bromación Análisis de producto	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
BCM Residual (ppm)	270	190	250	220	7520	1200	29	0	84	< 30
% En peso de Br XRF	74,1	75,5	68,4	71,7	74,2	76,2	72,3	74,7	75,2	76,5
Bromo por anillo	3,6	3,9	2,8	3,2	3,7	4,1	3,3	3,8	3,9	4,2
Tg (°C) (DSC)	73,11	93,11	75,33	87,94	111,1	102,02	104,6	131,7	136,9	158,1
TGA (N₂)										
Pérdida de 1 % en peso (°C)	236	265	316	314	210	273	273	339	341	347
Pérdida de 5 % en peso (°C)	306	334	351	348	351	339	320	366	370	375
Pérdida de 10 % en peso (°C)	335	357	363	361	365	360	339	378	380	386
Pérdida de 50 % en peso (°C)	388	401	393	393	401	406	382	411	410	416
HBr térmico 300 °C (ppm)	357	199	251	< 50	254	160	347	163	158	< 50
GPC										
Mw	2100	2990	2630	2840	3109	4000	3050	3280	3510	3599
Mn	1200	2440	2170	2180	2665	3160	2530	2720	2663	2780
Mz	3713	3963	3460	3918	3815	5460	3720	4020	4815	4871
PD	1,75	1,23	1,21	1,30	1,17	1,30	1,20	1,21	1,32	1,29
Color (polvo YI)								3,98		
Color (solución)										
L	98,34	98,48	95,02	95,18	100,3	99,58	100,05	100,95	99,5	98,61
a	-1,95	-1,94	-1,79	-1,49	-2,59	-0,18	0,05	-0,11	-0,36	-0,76
b	8,77	11,48	14,58	15,67	7,56	1,45	0,46	0,51	2,18	4,76
ΔE	9,14	11,74	15,51	16,46	8,00	1,52	0,47	1,08	2,27	5,02

TABLA 1 - continuación

	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Ejemplo de bromación	8	8	8	9	9	9	10	10	11	12
Ejemplo de ACTSP										
MV ACTSP,	817	817	817	928	928	928	1194	1194	4054	2288
PD ACTSP	1,27	1,27	1,27	1,43	1,43	1,43	1,77	1,77	2,15	1,91
ACTSP (g)	375	375	375	375	375	375	350	350	348	340
Humedad (ppm)	89	89	89	12	12	12	12	12	145	94
% en peso en BCM	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
BCM en alimentación (g)	1125	1125	1125	1125	1125	1125	1050	1050	1044	1020
Bromo (g)	1836	2135	2659	1836	2135	2659	1800	2045	1479	1445
BCM en reactor (g)	3000	3000	3000	3000	3000	3500	3200	4000	3200	3000
Temp. Reac. (intervalo °C)	-4 (-6 ~ -2,5)	-4 (-6 ~ -2,5)	-4 (-6 ~ -2,5)	-5 (-6 ~ -2)	-5 (-6 ~ -2)	-4,7 (-6 ~ -2)	-3,8 (-4 ~ -2)	-3,8 (-4 ~ -2)	-3,8 (-5 ~ -3)	-3,8 (-4 ~ -2)
Tiempo medio de residencia (min)	90	90	90	90	90	90	30	30	30	30
Sólidos de ML (g)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Masa de producto	1230	1320	1440	1250	1388	1500	891	1244,53	980,5	1002,25
Rendimiento teórico	1339	1442	1563	1339	1500	1563	1296	1346	1094	1063
% de rendimiento	92 %	92 %	92 %	93 %	93 %	96 %	69 %	92 %	90 %	94 %

TABLA 1 - continuación

Ejemplo de bromación Análisis de producto	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
BCM Residual (ppm)	< 50	30	70	0	0	90	< 50	160	1550	320
% En peso de Br XRF	72,5	74,4	76,4	72,7	73,5	77,5	73,1	74,6	68,6	68,6
Bromo por anillo	3,4	3,7	4,1	3,4	3,6	4,4	3,5	3,7	2,8	2,8
Tg (°C) (DSC)	112,3	137,2	163,02	112,6	142,5	163,1	117,44	140,35	150,34	133,79
TGA (N₂)										
Pérdida de 1 % en peso (°C)	328	340	359	321	336	350	295	320	320	332
Pérdida de 5 % en peso (°C)	358	370	383	353	367	373	343	359	359	360
Pérdida de 10 % en peso (°C)	370	380	391	366	378	383	361	373	371	370
Pérdida de 50 % en peso (°C)	403	412	419	399	413	413	400	408	401	402
HBr térmico 300 °C (ppm)	309	127	82	226	< 50	256	265	269	72	< 50
GPC										
Mw	3740	3700	3400	3689	4093	4232	4080	4070	14000	7900
Mn	3100	2990	2710	2778	3104	3107	1970	1800	8100	3800
Mz	4810	4780	4030	5135	5737	6206	6831	7049	20642	12131
PD	1,2	124	1,25	1,33	1,32	1,362	2,07	2,26	1,74	2,08
Color (polvo YI)				5,71						
Color (solución)										
L	100,29	99,27	98,82	99,29	99,6	N/A	99,15	99,34	98,58	98,1
a	-0,28	-0,42	-0,65	-0,23	-0,54	N/A	-2,15	-2,08	-1,07	-1,88
b	1,83	2,87	3,64	2,95	2,81	N/A	6,47	6,06	5,2	7,69
ΔE	1,87	2,99	3,88	3,04	2,89	N/A	6,87	6,44	5,50	8,14

Formulaciones de HIPS y ABS

Procedimiento general para la formación de compuestos, moldeado por inyección y ensayo de HIPS y ABS formulados con materiales CLASP

HIPS

5 La resina de HIPS y el retardante de llama además del óxido de antimonio se mezclaron en una bolsa de plástico usando una mezcladora de volteo durante aproximadamente 10 minutos antes de la extrusión. La formación de compuestos se llevó a cabo en una extrusora de doble husillo Werner & Pfleiderer ZSK30 a 175 rpm. La tasa de alimentación fue de 8 kg/h. El perfil de temperatura fue 175-175-190-215-215 °C. En algunos casos, la temperatura de la primera zona se disminuyó a 125-150 °C con el fin de evitar problemas de adherencia en la boca de alimentación. Se usó una trampa para capturar cualquier compuesto volátil que hubiera. La hebra extruida se enfrió en primer lugar haciéndola pasar por un baño de agua enfriada en hielo y a continuación se convirtió en microgránulos en línea. Todas las formulaciones se moldearon por inyección en una máquina de moldeado por inyección Battenfeld BA350 CD. El perfil de temperatura fue de 195-195-205 °C para la mayoría de las muestras. En algunos casos, se usó una zona de alimentación de menor temperatura de 190 °C. La temperatura del molde fue de 15 40 °C.

ABS

La resina de ABS, el retardante de llama, el óxido de antimonio y el antioxidante se mezclaron en una bolsa de plástico usando una mezcladora de volteo durante aproximadamente 10 minutos antes de la extrusión. La formación de compuestos se llevó a cabo en una extrusora de doble husillo Werner & Pfleiderer ZSK30 a 175 rpm. La tasa de alimentación fue de 8 kg/h. El perfil de temperatura fue 190-210-210-220-220 °C. En algunos casos, la temperatura de la primera zona se disminuyó a 125-150 °C con el fin de evitar problemas de adherencia en la boca de alimentación. Se usó una trampa para capturar cualquier compuesto volátil que hubiera. La hebra extruida se enfrió en primer lugar haciéndola pasar por un baño de agua enfriada en hielo y a continuación se convirtió en microgránulos en línea. Todas las formulaciones se moldearon por inyección en una máquina de moldeado por inyección Battenfeld BA350 CD. El perfil de temperatura fue de 204-216-221 °C. La temperatura del molde fue de 25 40 °C.

El ensayo se llevó a cabo en muestras de HIPS y ABS de acuerdo con las siguientes normas de ensayo ASTM: VICAT (ASTM D649); temperatura de deformación térmica bajo carga (ASTM D648) 1/8" (32 mm) a 264 psi (1,82 MPa); resistencia al impacto de péndulo de Izod (ASTM D256, método A); e índice de flujo en estado fundido (ASTM D1238, procedimiento A), 200 °C/5 kg. El ensayo de inflamabilidad UL-94 se llevó a cabo en barras de 1/8" (32 mm). Los resultados se informan en la Tabla II.

30

TABLA II - HIPS

FORMULACIÓN DE HIPS		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Ejemplo de bromación		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Dow 801 (HIPS)	% en peso	81,1	82,2	82,5	83,2	83,3	82,3	82,5	81,9	82,5	82,6	81,4	82,0	82,5
Brightsun HB (ATO)	% en peso	4,0	4,0	4	4	4	4	4	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4
Carga Br-FR	% en peso	14,9	13,8	13,5	12,8	12,7	13,7	13,5	14,1	13,5	13,4	14,6	14,0	13,5
PROPIEDADES														
HDT, 264 psi	ASTM D648 °C	68,4	70,8	69,3	73,0	73,0	68,4	69,3	70,6	73,2	73,4	72,3	73,4	71,9
Vicat	ASTM D649 °C			96,1	100	99,9	94,7	95,8	93,9	96,4	97,4	96,6	98	99,4
Impacto Izod	ASTM D256 ft-lb/in	1,44	1,34	1,36	1,48	1,51	1,34	1,36	1,36	1,42	1,42	1,30	1,33	1,33
UL-94, 1/8"	UL-94 calificación (tiempo)	fallo	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0						
MFI 200 °C/5 kg	ASTM D1238 g/10 min	17,1	18,2	14,3	11,3	10,9	15,2	14,5	15,53	13,5	12,61	14,53	13,28	11,6

Las formulaciones de HIPS 1, 8, 11, 12, 26 y 27 no son de la invención.

TABLA II - HIPS - continuación

FORMULACIÓN DE HIPS	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
Ejemplo de bromación	16	17	18	19	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Dow 801 (HIPS)	82,5	82,0	82,5	82,6	82,1	82,5	82,8	82,0	82,5	82,8	82,3	82,6	81,4	81,4
Brightsun HB (ATO)	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Carga Br-FR	13,5	14,0	13,5	13,4	13,9	13,5	13,2	14,0	13,5	13,2	13,7	13,4	14,6	14,6
PROPIEDADES														
HDT, 264 psi	ASTM D648	73,1	72,2	72,4	72,9	72,5	74,1	72,9	73,4	74,5	73,2	74	74,8	73,5
Vicat	ASTM D649		99,4	100,7	100,8	99,9	101,2	99,8	100,9	101,2				
Impacto Izod	ASTM D256	1,36	1,37	1,42	1,42	1,44	1,51	1,31	1,39	1,46	1,27	1,38	0,92	0,86
UL-94, 1/8"	UL-94	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	Fallo*	V-0	V-0
MFI 200 °C/5 kg	ASTM D1238	12,7	12,1	10,3	10,1	11,5	9,1	11,9	10,1	9,0	11,3	10,1	8,8	11

* fallo debido a persistencia

TABLA II - ABS

FORMULACIÓN DE ABS	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Ejemplo de bromación	3	4	5	6	7	10	11	12	13	14	15
Dow 342 EZ	79,2	80,0	80,1	79,4	78,8	78,3	79,1	79,4	77,9	78,5	79,2
Brightsun HB (ATO)	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
AT-181	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Carga Br-FR	16,2	15,4	15,3	16,0	16,6	17,1	16,3	16,0	17,5	16,9	16,2
PROPIEDADES											
HDT, 264 psi	72,4	73,9	74,2	72,6	71,2	71,7	73,5	74,4	73,9	74,4	73,4
Vicat	99,8	103,2	103	100,4	98,9						102,2
Impacto Izod	1,76	1,80	1,86	1,87	1,78	1,77	1,88	1,88	1,64	1,77	1,76
UL-94, 1/8"	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
MFI 230 °C/3,8 kg	11,6	10,1	10,2	11,0	11,8	11,9	11,2	10,0	11,7	11,9	10,0

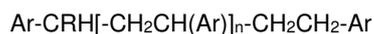
Las formulaciones de ABS 6, 9 y 10 no son de la invención.

TABLA II - ABS - continuación

FORMULACIÓN DE ABS	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
Ejemplo de bromación	16	17	18	19	21	22	23	24	25	26	27	28
Dow 342 EZ	79,4	78,6	79,2	79,3	78,7	79,2	79,6	78,6	79,2	79,6	79,0	79,3
Brightsun HB (ATO)	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
AT-181	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Carga Br-FR	16,0	16,8	16,2	16,1	16,7	16,2	15,8	16,8	16,2	15,8	16,4	16,1
PROPIEDADES												
HDT, 264 psi	73,9	74	74,8	75,8	73,9	75,4	76,8	74,4	76	76,1	74,8	75,2
Vicat	101,9	102,3	103,6	103,7	102,2	103,4	103,9	102,9	103,8	104,1	102,7	103,2
Impacto Izod	1,73	1,71	1,75	1,78	1,67	1,71	1,70	1,58	1,63	1,68	1,66	1,76
UL-94, 1/8"	V-0											
MFI 230 °C/3,8 kg	10,3	11,3	10,7	10,0	11,5	10,3	10,3	10,6	10,1	9,1	10,5	10,2

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición de retardante de llama que comprende una distribución de polímero de vinilo aromático, de transferencia de cadena, aniónico (ACTVAP) bromado, en la que la composición: (i) contiene al menos un 72 % de bromo según se determina mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X (XRF); y (ii) contiene menos de 1000 ppm (peso/peso) de Br térmicamente lábil, basándose los valores de % en peso y ppm en el peso total de la composición; y en la que la distribución de polímero de vinilo aromático antes de la bromación se obtuvo aniónicamente y tiene su distribución de longitud de cadena determinada por un mecanismo de transferencia de cadena mediante el que la distribución de ACTVAP antes de la bromación está representada por la fórmula:



- 10 en la que Ar es un grupo arilo, R es un grupo alquilo C₁-C₄ o un átomo de hidrógeno y n es el número medio de unidades de repetición y se basa en el peso molecular promedio en número, M_n, de la distribución de ACTVAP.

2. La composición de la reivindicación 1 en la que la composición tiene una pérdida de un 5 % en peso por TGA a una temperatura de 290 °C a 380 °C en atmósfera de nitrógeno, medida como se indica en la sección de métodos analíticos.

- 15 3. La composición de la reivindicación 1 en la que la distribución de ACTVAP bromado comprende al menos un 97 % en peso del peso total de composición.

4. La composición de la reivindicación 1 en la que la composición contiene menos de un 25 % en peso de monoadducto bromado, basado en el peso total de la composición.

- 20 5. La composición de la reivindicación 1 en la que la composición tiene un Índice de Amarillo (ASTM D1925) en un intervalo de 1 a 8.

6. La composición de la reivindicación 1 en la que la composición obtiene, por GPC, un M_w de 1250 a 14.000 daltons, y un M_n de 1070 a 8.200 daltons y una PD de menos de 2,2.

- 25 7. La composición de la reivindicación 1 en la que la distribución de ACTVAP bromado tiene una temperatura de transición vítrea, según se determina mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), en el intervalo de 35 a 165 °C.

8. La composición de la reivindicación 7 en la que la composición tiene una temperatura de transición vítrea, según se determina mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), en el intervalo de 75 a 135 °C.

9. La composición de la reivindicación 1 en la que la distribución de ACTVAP bromado es una distribución de polímero de estireno, de transferencia de cadena, aniónico (ACTSP) bromado.

- 30 10. La composición de la reivindicación 9 en la que la composición tiene una pérdida de % en peso por TGA de un 5 % a una temperatura de 290 °C a 380 °C.

11. La composición de la reivindicación 9 en la que la distribución de ACTSP bromado comprende al menos un 97 % en peso del peso total de composición.

- 35 12. La composición de la reivindicación 9 en la que la composición tiene un Índice de Amarillo (ASTM D1925) de 1 a 8.

13. La composición de la reivindicación 9 en la que la composición obtiene, por GPC, un M_w de 1250 a 14.000 daltons, y un M_n de 1070 a 8.200 daltons y una PD de menos de 2,2.

14. Formulación basada en HIPS que contiene de un 3 a un 25 % en peso de la composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 o 9, tomada individualmente.

- 40 15. Formulación basada en ABS que contiene de un 3 a un 25 % en peso de la composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 o 9, tomada individualmente.

16. La formulación de la reivindicación 14 en la que la formulación contiene además una cantidad sinérgica de un sinergista de retardante de llama.

17. La formulación de la reivindicación 15 en la que la formulación contiene además una cantidad sinérgica de un

sinergista de retardante de llama.

- 5 18. Composición de retardante de llama que comprende una distribución de polímero de estireno, de transferencia de cadena, aniónico (ACTSP) bromado, en la que la composición: (i) tiene una temperatura de transición vítrea (T_g), según se determina mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), en el intervalo de 35 a 165 °C; (ii) contiene de un 72 a un 78 % en peso de bromo según se determina mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X; y (iii) contiene menos de 1000 ppm (peso/peso) de Br térmicamente lábil, basándose los valores de % en peso y ppm en el peso total de la composición.
19. La composición de la reivindicación 18 en la que la composición tiene una temperatura de transición vítrea (T_g), según se determina mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), en el intervalo de 75 °C a 135 °C.
- 10 20. La composición de la reivindicación 18 en la que la composición tiene una pérdida de un 5 % en peso por TGA a una temperatura de 290 °C a 380 °C, medida como se indica en la sección de métodos analíticos.
21. La composición de la reivindicación 18 en la que la distribución de ACTSP bromado comprende al menos un 97 % en peso del peso total de composición.
- 15 22. La composición de la reivindicación 18 en la que la composición contiene menos de un 25 % en peso de monoadducto bromado, basado en el peso total de la composición.
23. La composición de la reivindicación 18 en la que la composición tiene un Índice de Amarillo (ASTM D1925) en un intervalo de 1 a 8.
24. La composición de la reivindicación 18 en la que la composición obtiene, por GPC, un M_w de 1.000 a 21.000 daltons, y un M_n de 850 a 18.500 daltons y una PD de menos de 2,2.
- 20 25. La composición de la reivindicación 18 en la que la composición tiene una temperatura de transición vítrea, según se determina mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), en el intervalo de 70 a 160 °C.
26. Formulación basada en HIPS que contiene de un 3 a un 25 % en peso de la composición de la reivindicación 18.
27. Formulación basada en ABS que contiene de un 3 a un 25 % en peso de la composición de la reivindicación 18.
- 25 28. Artículo termoplástico que contiene una o más de las composiciones de las reivindicaciones 1, 9 o 18, tomadas individualmente.