

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 708 852**

51 Int. Cl.:

C08F 12/00 (2006.01)

C08F 8/22 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.06.2008 PCT/US2008/066219**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.12.2008 WO08154454**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.06.2008 E 08770420 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.10.2018 EP 2158233**

54 Título: **Aductos, aductos y oligómeros, o aductos, oligómeros y polímeros de bajo peso molecular, y su preparación**

30 Prioridad:

07.06.2007 US 942599 P

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

11.04.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LAYMAN, WILLIAM, J., JR.;
MACK, ARTHUR, G. y
KOLICH, CHARLES, H.**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 708 852 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

Aductos, aductos y oligómeros, o aductos, oligómeros y polímeros de bajo peso molecular, y su preparación

Campo de la invención

5 Esta invención se refiere, entre otras cosas, a nuevos y útiles (i) aductos vinilaromáticos, (ii) mezclas de aductos vinilaromáticos y oligómeros vinilaromáticos, y (iii) mezclas de aductos vinilaromáticos, oligómeros vinilaromáticos y polímeros vinilaromáticos de bajo peso molecular, y una novedosa tecnología de proceso para producir tales sustancias. Estos aductos y mezclas son materias primas deseables para la preparación de retardantes de llama bromados.

Glosario

10 En relación con los productos de esta invención y la terminología utilizada en cualquier parte de este documento, incluidas las reivindicaciones:

1) el término "aducto", ya sea en singular o en plural, denota moléculas discretas formadas por la adición de 1 a 7 unidades vinilaromáticas a un compuesto monometilaromático;

15 2) el término "oligómero", ya sea en singular o en plural, denota producto o productos de adición vinilaromáticos con un grado de polimerización en el intervalo de 8 a 25;

3) el término "polímero vinilaromático de bajo peso molecular", ya sea en singular o en plural, denota un producto o productos de adición vinilaromáticos con un grado de polimerización en el intervalo de 26 a 80; y

20 4) el término "concentración en estado pseudoestable" indica una concentración de un reactivo o componente cinéticamente activo, cuya concentración permanece constante o sustancialmente constante durante el curso de una reacción (distinta del inicio y la terminación), aunque el reactivo o componente está continuamente siendo consumido y repuesto. Por ejemplo, cuando un reactivo se alimenta o se introduce en una mezcla de reacción a la misma velocidad que se consume, se logra una concentración en estado pseudoestable de ese reactivo. En el caso especial donde la concentración en estado pseudoestable es cero o sustancialmente cero, esto se logra alimentando el
25 componente a una velocidad más lenta o igual pero menor que la velocidad a la que podría consumirse, una técnica de alimentación a veces denominada como "alimentación con privación".

Antecedentes

Los siguientes documentos parecen ilustrar el estado de la técnica:

Patente de Estados Unidos N° 6.008.283;

Patente de Estados Unidos N° 6.657.028;

30 Patente de Estados Unidos N° 6.759.478

Pines y Wunderlich, J. Am. Chem. Soc., (1958), 80, 6001;

Eberhardt y Butte, J. Org. Chem. 29 2928, (1964), y Polymer Preprints, 13, 667, (1972);

A. L. Gatzke, J. Polymer Science, Parte A-1, volumen 7, páginas 2281-2292, (1969);

Y. Tsukahara et al., Polymer Journal, vol. 26, No. 9, páginas 1013-1018 (1994);

35 T. Mizuno et al., Macromolecules, 2005, 38, 4432-4437;

GB 1 342 101;

Eberhardt G.G. y Butte, W.A.: "A Catalytic Telomerization Reaction of Ethylene with Aromatic Hydrocarbons", J. Org. Chem., Vol. 29, 1964, páginas 2928 a 2932); y patente de Estados Unidos N° 3.458.586.

40 El documento GB 1 342 101 A divulga un proceso de preparación de telómeros de resina líquida que comprende el uso de un catalizador que es un complejo de al menos un organolitio con al menos un compuesto organometálico en el que el metal de dicho compuesto organometálico se selecciona de sodio, potasio, rubidio y cesio. Eberhardt G.G. y Butte, W.A.: "A Catalytic Telomerization Reaction of Ethylene with Aromatic Hydrocarbons", J. Org. Chem., Vol. 29, 1964, páginas 2928 a 2932) describen la reacción de benceno y tolueno con etileno dando como resultado 1-fenil-n-alcanos de cadena lineal, de número par o número impar, respectivamente. El catalizador utilizado es un compuesto
45 de organolitio junto con una amina alifática terciaria. El documento US 3 458 586 A divulga un método para la preparación de compuestos alquilaromáticos que comprende hacer reaccionar un compuesto aromático con etileno a temperaturas de 40 a 180°C y a presiones de 100 a 2.000 psig en contacto con un catalizador que comprende un

organometal seleccionado del grupo que consiste en RLi y R2Mg, en el que R es un radical hidrocarbonado monovalente que contiene de 1 a 20 átomos de carbono, y una base de Lewis bifuncional tal como una amina terciaria.

5 En la polimerización aniónica de estireno, generalmente se necesita un mol de iniciador para hacer un mol de poliestireno. De manera similar, para la fabricación de polímeros de bajo peso molecular y oligómeros de estireno, generalmente es necesario un mol de iniciador por mol de oligómero o polímero. Por lo tanto, sería una ventaja económica considerable producir muchos moles de polímero u oligómero (por ejemplo, de 2 a 50) por cada mol de iniciador consumido. Por lo tanto, existe la necesidad de un proceso de oligomerización económico, así como un proceso de polimerización de bajo peso molecular, que sea capaz de producir, en condiciones comercialmente factibles, oligómeros o polímeros de bajo peso molecular que sean adecuados para su uso en la preparación de retardantes de llama oligoméricos eficaces o poliméricos de bajo peso molecular. Se considera que esta invención hace posible el cumplimiento de esta necesidad, así como la producción y el aislamiento de distintas especies de aductos que son en sí mismas muy útiles como materias primas para la preparación por bromación de retardantes de llama efectivos.

Sumario de la invención

15 De acuerdo con esta invención, un hidrocarburo aromático puede ser aralquilado por un hidrocarburo monovinilaromático para producir, independientemente, diversos aductos y/u oligómeros o polímeros de bajo peso molecular con alta selectividad, mayor conversión y muy alta utilización del catalizador. Además, de acuerdo con esta invención, pueden utilizarse condiciones de reacción que producen uno o más aductos discretos para la exclusión de oligómeros superiores. Hasta donde se sabe, la aralquilación de tolueno con estireno utilizando cantidades catalíticas de reactivos de litio complejados con poli(aminas terciarias) tales como TMEDA es desconocida en la técnica.

20 Para un rendimiento mejorado en las aplicaciones de uso final previstas de esta invención, se considera importante y, por lo tanto deseable producir productos que tengan una distribución de peso molecular uniforme monomodal con varianza, sesgo y asimetría limitadas. La varianza, el sesgo y la asimetría son los parámetros que se utilizan para describir la amplitud (desviación estándar) y la forma (gaussiana o no gaussiana) de una curva de distribución de peso molecular de mezcla polimérica u oligomérica (A. Rudin, The Elements of Polymer Science and Engineering, Academic Press, Orlando, 1982, páginas 54-58). Tales curvas se generan más convenientemente mediante el análisis de una mezcla polimérica u oligomérica mediante cromatografía de permeación en gel (GPC).

$$\text{Varianza} = (M_w M_n - M_n^2)$$

$$\text{Desviación estándar } (S_n) = (M_w M_n - M_n^2)^{1/2}$$

30
$$\text{Sesgo} = M_z M_w M_n - 3 M_n^2 M_w + 2 M_n^3$$

$$\text{Asimetría o } n\alpha_3 = (M_z M_w M_n - 3 M_n^2 M_w + 2 M_n^3) / (M_w M_n - M_n^2)^{3/2}$$

35 La presente invención proporciona procedimientos para maximizar las reacciones de transferencia de cadena de modo que las nuevas mezclas poliméricas de bajo peso molecular, oligoméricas y de aductos derivadas de compuestos vinilaromáticos como el estireno y un agente de transferencia de cadena (CTA) se produzcan con distribuciones de peso molecular monomodal, bajo polidispersidad (PD), pequeñas variaciones (desviación estándar) y baja asimetría ($n\alpha_3$).

40 Para la polimerización aniónica del estireno, se entiende ampliamente que la polimerización se producirá a una velocidad muy controlada y uniforme bajo ciertas condiciones del proceso y, por lo tanto, producirá un polímero casi monodispersado, en el que la tendencia central de la distribución o polidispersidad ($PD = M_w/M_n$) se acerca a la unidad. Típicamente, un producto polimérico que tiene un PD en el intervalo de 1,04 a 1,1 puede prepararse rutinariamente. El grado de polimerización (DP) se predice fácilmente para un proceso de polimerización dado y se puede describir mediante la siguiente ecuación.

$$DP = \text{mol}_{\text{estireno}} / \text{mol}_{\text{iniciador}}$$

El DP se usa luego para calcular el peso molecular esperado M_{calc} de la siguiente manera:

45
$$M_{\text{calc}} = DP (MW_{\text{estireno}}) + MW_{\text{grupo terminal}}$$

en la que MW_{estireno} es el peso molecular del monómero de estireno, y $MW_{\text{grupo terminal}}$ es el peso molecular de la fracción de alquilo derivada del iniciador de alquil-litio.

Para los polímeros altos, este término ($MW_{\text{grupo terminal}}$) generalmente se ignora, de manera que

$$M_{\text{calc}} = DP (MW_{\text{estireno}})$$

50 Antes de esta invención, el alcance de la transferencia de cadena no podía controlarse uniformemente en lotes y en procesos continuos para producir poliestireno con una distribución de peso molecular normal o gaussiana con una

reducción significativa en el consumo de iniciador para producir polímeros y oligómeros de bajo peso molecular en los que M_{calc}/M_w está en el intervalo de 2 a 50.

5 Se prefiere que para la relación M_{calc}/M_n esté en el intervalo de 2 a 50. Por lo tanto, para la producción económica de oligómeros para uso en la producción de nuevos retardantes de llama bromados altamente efectivos, se prefiere que la relación M_{calc}/M_w (el cociente del peso molecular esperado o calculado en ausencia de transferencia de cadena y el peso molecular promedio en peso) es del orden de 2 a 50. Esto representa una mejora del 100% al 5.000% en la utilización del iniciador y es de particular importancia al elaborar polímeros y mezclas oligoméricas con M_w menor o igual a 4000 Dalton o unidades de masa atómica.

10 Una característica de esta invención es que hace posible, por primera vez, la síntesis directa de varias clases de monoadductos relacionados, o mezclas de aductos, o mezclas de aductos y oligómeros, o mezclas de aductos, oligómeros y polímeros de bajo peso molecular en esencialmente el mismo equipo de proceso de las mismas materias primas. Por lo tanto, esta invención pone a disposición nuevos tipos de composiciones que en muchos casos son nuevas y que, en al menos la mayoría de los casos, son muy adecuadas para usar como materias primas para la producción de retardantes de llama bromados. Los aductos de peso molecular más bajo y, en particular, los
15 monoadductos (1,3-diarilpropanos) que pueden ser producidos por esta invención son adecuados como puntos de partida para la síntesis de una gran cantidad de productos para diversas aplicaciones comercialmente importantes. Por ejemplo, esta invención hace posible la síntesis económica directa de 1,3-difenilpropano, un producto que generalmente no está disponible en el mercado. Otros monoadductos pueden servir como bloques de construcción para la síntesis de una gran cantidad de nuevos productos finales de utilidad comercial potencial. Además, las mezclas que
20 comprenden 1,3-difenilpropano, 1,3,5-trifenilpentano, 1,3,5,7-tetrafenilheptano y 1,3,5,7,9-pentafenilnonano con una polidispersidad superior a 1,25 pueden ser convenientemente preparados en forma económica, y son muy adecuados para la bromación como retardantes de llama para aplicaciones de espuma de poliuretano.

25 Las bromaciones separadas de aductos y también de oligómeros producibles por esta invención han dado como resultado la formación de aditivos retardantes de llama eficaces. Entre las ventajas de los oligómeros bromados está la baja solubilidad en grasa. Se ha encontrado que los aditivos bromados de este tipo, especialmente los aductos bromados que tienen un promedio de 2 átomos de bromo por anillo aromático por molécula, son solubles en varios disolventes, especialmente en trifenilfosfatos isopropilados, lo que produce retardantes de llama que contienen bromo y fósforo mezclados altamente efectivos con bajo nivel de calor para uso en espumas de poliuretano flexible. Dichos aditivos mixtos que contienen bromo y fósforo también se consideran útiles como retardantes de llama para otras
30 aplicaciones de poliuretano como las espumas rígidas. En particular, se ha encontrado que uno de los aductos bromados enriquecidos en 1,3,5-trifenilpentano que pueden ser producidos por esta invención son esencialmente tan efectivos como un retardante de llama de bajo nivel de calor para espuma de poliuretano flexible como un retardante de llama comercialmente exitoso que se ha retirado del mercado por la percepción de posibles consecuencias adversas para la salud.

35 Las variables interdependientes de esta invención hacen que la invención sea muy adecuada para aplicaciones industriales. La invención ofrece muchas opciones para llevar a cabo el proceso para obtener las mismas distribuciones de productos bajo diferentes condiciones de proceso o distribuciones de productos muy diferentes con solo una ligera modificación de las condiciones del proceso. Sin desear estar limitado por la teoría, lo que se cree que está ocurriendo en los procesos de esta invención es un equilibrio entre la tasa de transferencia de la cadena y la tasa de propagación; la selección adecuada de condiciones y proporciones de reactivos establecerá el equilibrio tal que se obtengan monoadductos, mezclas de aductos, o mezclas de aductos y oligómeros, o mezclas de aductos, oligómeros
40 y polímeros de bajo peso molecular.

45 De este modo, de acuerdo con esta invención, se proporciona un proceso de preparación de un producto de reacción enriquecido en (i) monoadducto, (ii) una mezcla de aductos, (iii) una mezcla de aductos y uno o más oligómeros, o (iv) una mezcla de aductos, oligómeros y polímeros de bajo peso molecular, en donde los aductos son moléculas discretas formadas por la adición de 1 a 7 unidades vinilaromáticas a un compuesto monometilaromático, los oligómeros son productos de adición vinilaromáticos que tienen un grado de polimerización en el intervalo de 8 a 25, y los polímeros de bajo peso molecular son productos de adición vinilaromáticos que tienen un grado de polimerización en el intervalo de 26 a 80, cuyo proceso comprende:

50 1) poner en contacto los componentes A), B), C) y D) descritos a continuación, alimentando al menos el componente B) a una mezcla formada al menos a partir de los componentes A), C) y D), o a una mezcla que se forma mediante la alimentación de al menos los componentes A), C) y D), en cada caso en que los componentes C) y D) se alimentan por separado y/o se alimentan como un complejo formado o que se forma a partir de cada uno de los otro;

55 2) correlacionar la concentración pseudoestable del componente B) en la mezcla de reacción durante la alimentación, la relación molar del componente A): componente B) y mantener la temperatura o temperaturas de la mezcla de reacción en una o más temperaturas en el intervalo de 80°C a 130°C para producir dicho producto de reacción, en donde la concentración en estado pseudoestable es una concentración de un reactivo o componente cinéticamente activo, cuya concentración permanece constante o sustancialmente constante durante el curso de una reacción diferente al inicio y la terminación; y

3) terminar la alimentación del componente B) y luego terminar la reacción;

en el que

- el componente A) es al menos un hidrocarburo aromático en el que hay un solo grupo metilo en la molécula, cuyo grupo metilo está unido a un anillo aromático, y en el que al menos una posición en el anillo aromático que porta el grupo metilo no está sustituido;

- el componente B) es al menos un hidrocarburo monovinilaromático;

- el componente C) consiste en n-butil-litio, sec-butil-litio, fenil-litio, bencil-litio, 1-hexil-1-fenil-litio o poliestiril-litio; y

- el componente D) es al menos un ligando poli(amina terciaria) alifático que forma un complejo con el componente C).

Esta invención también proporciona composiciones que comprenden

(a) una mezcla que comprende dos o más aductos y uno o más oligómeros, en la que los aductos individuales y el oligómero u oligómeros de estas mezclas pueden representarse por la fórmula:



en la que Ar es un resto hidrocarburo aromático que tiene un grupo metileno, el resto -CH₂- mostrado unido a la misma en la fórmula, y en la que al menos una posición en el anillo aromático que porta el resto -CH₂- mostrado unido al mismo en la fórmula no está sustituido, cada Ar', es independientemente un resto hidrocarburo aromático, e independientemente cada R es un átomo de hidrógeno, y n es un número entero en el intervalo de 0 a 24, en donde dicha composición tiene una polidispersidad en el intervalo de 1,1 a 3,0, en donde la curva de distribución de peso de dicha composición tiene una desviación estándar en el intervalo de 60 a 1600, y una asimetría en el intervalo de -4,5 a 4,5, y en donde al menos 35 por ciento en peso de dicha mezcla está compuesta de componentes en los que n está en el intervalo de 1 a 5, o al menos 20 por ciento en peso de dicha mezcla está compuesto por componentes en los que n está en el intervalo de 1 a 3; o

b) una mezcla que comprende aductos, oligómeros y polímeros de bajo peso molecular, cuyos aductos individuales, oligómeros y polímeros de bajo peso molecular de estas mezclas se pueden representar mediante la fórmula:



en la que Ar es un resto hidrocarburo aromático que tiene un grupo metileno, el resto -CH₂- mostrado unido a la misma en la fórmula, y en la que al menos una posición en el anillo aromático que porta el resto -CH₂- mostrado unido a la misma en la fórmula no está sustituida, independientemente cada Ar' es un resto hidrocarburo aromático, e independientemente cada R es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, n es un número entero en el intervalo de 0 a 79, y en la que dicha composición tiene una polidispersidad en el intervalo de 1,2 a 3,0.

La anterior y otras realizaciones de esta invención serán aún más evidentes a partir de la siguiente descripción y las reivindicaciones adjuntas.

Breve descripción de los dibujos.

La Figura 1 representa el mecanismo de reacción propuesto de las reacciones de propagación de cadena lateral y de transferencia de cadena con el anión litio complejado que tienen lugar tras la reacción entre tolueno y estireno en presencia de un compuesto de alquil-litio tal como n-butil-litio complejado con un ligando de diamina terciaria alifática tal como N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina.

Descripción detallada adicional de las realizaciones de la invención

Como se usa a lo largo de este documento, el término "producible" denota un producto producido por un proceso de reacción descrito en el presente documento, concurrentemente o en la misma reacción. En otras palabras, los productos de la mezcla de esta invención se producen preferiblemente juntos en un solo proceso, aunque tal producto se puede obtener de otras maneras, tal como mezclando sustancias formadas por separado.

Con respecto a los valores n y m en las diversas fórmulas en este documento, donde se describe que la fórmula como se representa en una molécula individual, n y m son números enteros. Cuando la fórmula representa una pluralidad de moléculas, n y m son valores promedio y, por lo tanto, pueden ser fraccionarios.

El componente A) es un hidrocarburo aromático en el que hay uno y solo un grupo metilo en la molécula, cuyo grupo metilo está unido a un anillo aromático, y en el que al menos una posición en el anillo aromático que porta el grupo metilo no está sustituido. En general, para los procesos de esta invención, los átomos de hidrógeno del grupo metilo necesitan ser los protones más ácidos en la molécula (es decir, deben tener el valor de pK_a más bajo). Preferiblemente, el componente A) es un hidrocarburo aromático en el que hay uno y solo un grupo metilo en la molécula, cuyo grupo

metilo está unido a un anillo aromático, y en el que al menos una posición en el anillo aromático que porta el grupo metilo no está sustituido, cuya molécula contiene en el intervalo de 1 a 4 anillos aromáticos y tiene en el intervalo de 1 a 6 sustituyentes del anillo alquilo. Algunos ejemplos no limitativos de compuestos que pueden utilizarse como componente A) son tolueno, p-butiltolueno, m-isopropiltolueno, o-etiltolueno, 3,5-dietiltolueno, p-terc-amiltolueno, 3,4,5-trietiltolueno, 1-metil-2-(3-fenilpropil)benceno, 1-metil-3-(3-fenilpropil)benceno, y 1-metil-4-(3-fenilpropil)benceno. Los compuestos preferidos para el componente A) son tolueno, 1-metil-2-(3-fenilpropil)benceno, 1-metil-3-(3-fenilpropil) benceno, y 1-metil-4-(3-fenilpropil)benceno.

El componente B) es un hidrocarburo monovinilaromático, preferiblemente un hidrocarburo monovinilaromático que tiene en el intervalo de 1 a 4 anillos aromáticos en la molécula. Los sustituyentes alquilo pueden estar presentes en el (los) anillo(s) aromático(s) del componente B). Algunos ejemplos no limitativos de compuestos vinilaromáticos que se pueden usar como componente B) son p-isopropilestireno, 2,4-dietilestireno, o-etilestireno, 3,5-di-isobutilestireno, 2,6-dimetilestireno, 2-etil-4-metilestireno, 1-vinilnaftaleno y 2-vinilnaftaleno.

El componente C) consiste en n-butil-litio, sec-butil-litio, fenil-litio, bencil-litio, 1-hexil-1-fenil-litio o poliestiril-litio. Se prefieren particularmente n-butil-litio y sec-butil-litio, especialmente cuando se usan individualmente en vez de en combinación. Los compuestos fenil-litio, bencil-litio, 1-hexil-1-fenil-litio y poliestiril-litio pueden preformarse o generarse *in situ*.

El componente D) es al menos un ligando poli(amina terciaria)alifático que forma complejo con dicho componente C) reactivo organolitio y que activa el inicio, monoación (propagación) y transferencia de cadena. Los ejemplos no limitantes de tales ligandos de poli(amina terciaria) incluyen ligandos di(amina terciaria) derivados de propilendiamina, y más preferiblemente ligandos de di(amina terciaria) derivados de etilendiamina o de polietilen imina. N,N,N',N' tetrametiletilendiamina es un ligando de poli(amina terciaria)alifático particularmente preferido en la práctica de esta invención.

De este modo, de acuerdo con una primera realización del proceso de esta invención, se proporciona un proceso para preparar un producto enriquecido en monoadducto de la fórmula:



en la que Ar es un resto hidrocarburo aromático que contiene en el intervalo de 1 a 4 anillos aromáticos y que tiene en el intervalo de 1 a 6 sustituyentes del anillo de alquilo, en el que uno de dichos sustituyentes, y no más de uno de dichos sustituyentes, es un grupo metilo y en el que al menos una posición en el anillo aromático que porta el grupo metilo no está sustituido; Ar' es, independientemente, un resto hidrocarburo aromático que contiene en el intervalo de 1 a 4 anillos aromáticos; en el que R es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, cuyo proceso comprende:

I) alimentar al menos el componente B) descrito más adelante en un reactor agitado mecánicamente que contiene (1) una mezcla formada a partir de los componentes A), C) y D) descrito más adelante, cuya mezcla contiene opcionalmente el componente B) en una cantidad

igual o menor que la cantidad del componente C) o (2) una mezcla (es decir, una porción) formada previamente a partir de los componentes A), B), C) y D), y cantidades adicionales de los componentes A), C) y D) y opcionalmente el componente B) en una cantidad menor que la cantidad adicional del componente C) introducida en el reactor;

II) mantener la velocidad de alimentación del componente B) a una velocidad suficientemente lenta de tal manera que la concentración en estado pseudoestable del componente B) se mantenga en cero o sustancialmente en cero, y mantenga los contenidos del reactor a una o más temperaturas en el intervalo de 90°C a 130°C (preferiblemente en el intervalo de 105°C a 115°C, y más preferiblemente a temperatura de reflujo cuando el componente A) es tolueno); y

III) terminar la alimentación del componente B) y luego terminar la reacción, preferiblemente con un disolvente prótico; en el que

(i) la cantidad total de componente B) introducida en el reactor en relación con la cantidad de componente A) introducida en el reactor está en el intervalo de 5 a 70 por ciento en moles del componente A), preferiblemente en el intervalo de 5 a 50% en moles del componente A), y más preferiblemente en el intervalo de 10 a 30 por ciento en moles de componente A),

(ii) la cantidad de componente C) introducida en el reactor está en el intervalo de 10 a 0,2 por ciento en moles del componente B), preferiblemente en el intervalo de 1,25 a 0,5 por ciento en moles del componente B), y aún más preferiblemente en el intervalo de 1 a 0,67 por ciento en moles de componente B),

(iii) la cantidad de componente D) introducida en el reactor está en el intervalo de 10 a 0,1 por ciento en moles del componente B), preferiblemente en el intervalo de 1,25 a 0,5 por ciento en moles del componente B), y aún más preferiblemente en el intervalo de 1 a 0,67 por ciento en moles del componente B), y

(iv) la relación molar del componente D) en relación con el componente C) está en el intervalo de 0,8:1 a 8:1, y preferiblemente en el intervalo de 0,95:1 a 1,05: 1, especialmente cuando el componente D) es TMEDA; y

en el que:

el componente A) es al menos un hidrocarburo aromático en el que hay uno y solo un grupo metilo en la molécula, cuyo grupo metilo está unido a un anillo aromático, y en el que al menos una posición en el anillo aromático que porta el grupo metilo no está sustituido;

5 el componente B) es al menos un hidrocarburo monovinilaromático;

el componente C) es n-butil-litio, sec-butil-litio, fenil-litio, bencil-litio, 1-hexil-1-fenil-litio o poliestiril-litio; y

el componente D) es al menos un ligando poli(amina terciaria)alifático que forma un complejo con dicho reactivo de organolitio.

En realizaciones preferidas:

10 I) el componente A) tiene en el intervalo de 1 a 4 anillos aromáticos y tiene en el intervalo de 1 a 6 sustituyentes del anillo alquilo;

II) el componente B) tiene en el intervalo de 1 a 4 anillos aromáticos en la molécula;

III) el componente C) es n-butil-litio, sec-butil-litio, fenil-litio, bencil-litio, 1-hexil-1-fenil-litio o poliestiril-litio; y

IV) el componente D) es un ligando di(amina terciaria) derivado de propilendiamina, etilendiamina o polietilen imina.

15 En realizaciones más preferidas:

1) el componente A) es tolueno, tolueno sustituido por uno o dos grupos alquilo, cada uno de los cuales contiene al menos 2 átomos de carbono, tolueno sustituido por uno o dos grupos fenetilo, tolueno sustituido por uno o dos grupos 1-fenilpropilo ($C_6H_5-CH_2CH_2CH_2-$), 1-metilnaftaleno o 2-metilnaftaleno;

2) el componente B) es estireno, un estireno alquilado del anillo, α -metilestireno, un α -metilestireno alquilado del anillo, 1-vinilnaftaleno o 2-vinilnaftaleno;

3) el componente C) es n-butil-litio, sec-butil-litio, fenil-litio, bencil-litio, 1-hexil-1-fenil-litio o poliestiril-litio;

4) el componente D) es TMEDA.

De acuerdo con otra realización de esta invención, se proporcionan aductos nuevos y útiles que se pueden producir mediante la tecnología de proceso de esta invención. Tales aductos incluyen 1-fenil-3-(o-tolil)propano, 1-fenil-3-m-
25 tolil)propano, 1-fenil-3-(p-tolil)propano, 1-fenil-3-(p-terc-butilfenil)propano, 1-fenil-3-(p-etilfenil)propano, 1-(o-isopropilfenil)-3-(p-tolil)propano, 1-fenil-3-(2,4,6-trimetilfenil)propano, 1-fenil-3-(1-naftil)propano, 1-fenil-3-(2-naftil)propano, y 1,3,5,7,9-pentafenilnonano.

Los aductos que pueden formarse de acuerdo con esta invención se ilustran mediante los siguientes ejemplos no limitativos.

30 1. La reacción entre el tolueno y el estireno forma 1,3-difenilpropano como el aducto inicial.

2. La reacción entre el tolueno y o-metilestireno forma 1-fenil-3-(o-tolil)propano como el aducto inicial.

3. La reacción entre el tolueno y metilestireno forma 1-fenil-3-(m-tolil)propano como el aducto inicial.

4. La reacción entre el tolueno y p-metilestireno forma 1-fenil-3-(p-tolil)propano como el aducto inicial.

5. La reacción entre el tolueno y p-terc-butil-estireno forma 1-fenil-3-(p-terc-butilfenil)propano como el aducto inicial.

35 6. La reacción entre el p-etiltolueno y estireno forma 1-fenil-3-(p-etilfenil)propano como el aducto inicial.

7. La reacción entre o-isopropiltolueno y p-metilestireno forma 1-(o-isopropilfenil)-3-(p-tolil)propano como el aducto inicial.

8. La reacción entre el tolueno y 2,4,6-trimetilestireno forma 1-fenil-3-(2,4,6-trimetilfenil)propano como el aducto inicial.

9. La reacción entre el tolueno y 1-vinilnaftaleno y reacción entre 1-metilnaftaleno y estireno forma 1-fenil-3-(1-naftil)propano.

40 10. La reacción entre tolueno y 2-vinilnaftaleno y reacción entre 2-metilnaftaleno y estireno forma 1-fenil-3-(2-naftil)propano.

También pueden formarse y aislarse aductos de mayor peso molecular distintos de los ejemplificados como en 1-10 anterior. Por lo tanto, en general, los aductos se pueden representar mediante la fórmula:



- 5 en la que cada Ar es, independientemente, un resto aromático que contiene opcionalmente una sustitución alquilo en la que cada grupo alquilo contiene, independientemente, al menos dos átomos de carbono, en la que R es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y en la que n es un número entero o fraccionario promedio en el intervalo de 1 a 20. Entre los aductos específicos preferidos de esta invención están 1,3,5,7-tetrafenilheptano, 1,3,5,7,9-pentafenilnonano, y mezclas de los mismos.

Una segunda realización del proceso de esta invención es una tecnología de proceso para producir mezclas de dos o más aductos, cuyas mezclas que carecen sustancialmente de oligómeros. Los aductos individuales de estas mezclas se pueden representar mediante la fórmula:



en la que Ar, independientemente cada Ar', e independientemente cada R es como se definió anteriormente y n es un número entero en el intervalo de 0 a 6, cuyo proceso es como se describió anteriormente para la primera realización del proceso, excepto que se forman las mezclas de dos o más aductos, la formación de oligómeros se minimiza y la concentración en estado pseudoestable del componente B) es superior a cero.

- 15 De acuerdo con otra realización de esta invención, se proporcionan mezclas nuevas y útiles de aductos que se pueden producir mediante la tecnología de proceso de esta invención. Tales aductos individuales de estas mezclas pueden representarse por la fórmula;



- 20 en la que Ar, independientemente cada Ar', e independientemente cada R es como se definió anteriormente y n es un número entero en el intervalo de 0 a 6. A partir de al menos algunas de estas mezclas, cierta porción puede ser aislada (por ejemplo, por destilación) de manera que la porción aislada contiene mezclas de aductos en los que los valores de n en las fórmulas de aductos individuales son números consecutivos. Los ejemplos de tales mezclas de aductos incluyen mezclas binarias, por ejemplo, n = 0 y 1, n = 1 y 2, n = 2 y 3, n = 3 y 4; mezclas ternarias en las que, por ejemplo, n = 0, 1 y 2, n = 1, 2 y 3; mezclas cuaternarias en las que, por ejemplo, n = 0, 1, 2, 3 y 4, etc.

- 25 Otras mezclas preferidas de aductos incluyen mezclas que comprenden un aducto particular y uno o más isómeros estructurales de ese aducto. Los isómeros estructurales también se llaman isómeros constitucionales. Los ejemplos de tales mezclas incluyen, pero no se limitan a, mezclas que comprenden 1,3-difenilpropano y al menos 0,005% en peso a 5% en peso de 2-(2-feniletil)tolueno, 3-(2-feniletil)tolueno, y 4-(2-feniletil)tolueno; mezclas que comprenden 1,3,5-trifenilpentano y al menos 0,005% en peso a 5% en peso de dicha mezcla comprende isómeros estructurales de los mismos, incluido un compuesto representado por la fórmula $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{Ph})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ (1-tolil-2,4-difenilbutano)); mezclas que comprenden 1,3,5,7-tetrafenilheptano y al menos 0,005% en peso a 5% en peso de isómeros estructurales de las mismas, incluyendo un compuesto representado por la fórmula $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{Ph})\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{Ph})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ (1-tolil-2)4,6-trifenilhexano); mezclas que comprenden 1,3,5,7,9-pentafenilnonano y al menos 0,005% en peso a 5% en peso de sus isómeros estructurales de las mismas, incluyendo un compuesto representado por la fórmula $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{Ph})\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{Ph})\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{Ph})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ (1-tolil-2,4,6,8-tetrafiloctano).

- 30 Aún otras mezclas preferidas de aductos que comprenden un aducto particular y uno o más isómeros estructurales de ese aducto incluyen, pero no se limitan a, mezclas que comprenden 1-fenil-3-(o-tolil)propano y al menos 0,005% en peso de isómeros estructurales de las mismas; mezclas que comprenden 1-fenil-3-(m-tolil)propano; y al menos 0,005% en peso de isómeros estructurales de las mismas; mezclas que comprenden 1-fenil-3-(p-tolil)propano y al menos 0,005% en peso de isómeros estructurales de las mismas; mezclas que comprenden 1-fenil-3-(p-terc-butilfenil)propano y al menos 0,005% en peso de isómeros estructurales de las mismas; mezclas que comprenden 1-fenil-3-(p-etilfenil)propano y al menos 0,005% en peso de isómeros estructurales de las mismas; mezclas que comprenden 1-(o-isopropilfenil)-3-(p-tolil)propano y al menos 0,005% en peso de isómeros estructurales de las mismas; mezclas que comprenden 1-fenil-3-(2,4,6-trimetilfenil)propano y al menos 0,005% en peso de isómeros estructurales de las mismas; mezclas que comprenden 1-fenil-3-(1-naftil)propano y al menos 0,005% en peso de isómeros estructurales de las mismas; y mezclas que comprenden 1-fenil-3-(2-naftil)propano y al menos 0,005% en peso de isómeros estructurales de las mismas. Más preferiblemente, al menos 0,005% en peso a 5% en peso de dicha mezcla comprende al menos un isómero estructural de dicho compuesto.

- 50 Una tercera realización del proceso es un proceso de preparación de una mezcla de producto que comprende dos o más aductos y uno o más oligómeros, cuyas mezclas carecen sustancialmente de polímeros. Los aductos individuales y oligómero u oligómeros de estas mezclas pueden representarse por la fórmula:



- 55 en la que Ar, independientemente cada Ar', e independientemente cada R, es como se definió anteriormente y n es un número entero en el intervalo de 0 a 24, cuyo proceso es como se describió anteriormente en la primera realización del proceso, excepto que:

1) la velocidad de alimentación del componente B) se mantiene de manera tal que

5 a) la cantidad total de componente B) introducida en el reactor está en el intervalo de 5 a 100 por ciento en moles, preferiblemente en el intervalo de 5 a 70 por ciento en moles, con respecto a la cantidad de componente A) introducida en el reactor, la concentración en estado pseudoestable del componente B) es superior a cero durante la totalidad o sustancialmente toda la alimentación del componente B), y la concentración en estado pseudoestable del componente B) se mantiene para formar un oligómero con o sin minimizar la formación de polímeros; y mantener los contenidos del reactor a una o más temperaturas en el intervalo de 85°C a 130°C, preferiblemente en el intervalo de 85°C a 120°C; o

10 b) la cantidad total de componente A) introducida en el reactor en relación con la cantidad de componente B) introducida en el reactor está en el intervalo de 5 a 100 por ciento en moles, preferiblemente en el intervalo de 5 a 50 por ciento en moles del componente B) y la concentración en estado pseudoestable del componente B) se mantiene para formar un oligómero con o sin minimizar la formación del polímero; y manteniendo los contenidos del reactor a una o más temperaturas en el intervalo de 80°C a 130°C, preferiblemente en el intervalo de 85°C a 130°C;

15 2) la concentración en estado pseudoestable del componente B) es superior a cero durante la totalidad o sustancialmente toda la alimentación del componente B), y la concentración en estado pseudoestable del componente B) se mantiene para formar un oligómero mientras se minimiza la formación del polímero; y

3) los contenidos del reactor se mantienen a una o más temperaturas en el intervalo de 90°C a 130°C.

20 La formación del polímero se puede detectar aumentando la velocidad diferencial de la viscosidad de la mezcla de reacción y la velocidad diferencial de transferencia de calor. Ajustando la velocidad de alimentación al cambio en la viscosidad con el tiempo y el cambio en la transferencia de calor con el tiempo puede disminuir o minimizar la formación del polímero.

De acuerdo con otra realización de esta invención, se proporcionan mezclas nuevas y útiles que comprenden dos o más aductos y uno o más oligómeros que se pueden producir mediante la tecnología de proceso de esta invención. Dichos aductos y oligómeros individuales de estas mezclas se pueden representar mediante la fórmula:



30 en la que Ar, independientemente cada Ar', e independientemente cada R, es como se definieron anteriormente y n es un número entero en el intervalo de 0 a 24. Los valores preferidos para n están en el intervalo de 1 a 20; más preferiblemente, n está en el intervalo de 1 a 9. A partir de al menos algunas de estas mezclas, ciertas porciones se pueden aislar (por ejemplo, por destilación) de modo que la porción aislada contenga componentes en los que los valores de n estén dentro de un cierto intervalo, por ejemplo, 1-3, 1-4, 1-5, 1-6, y así sucesivamente. Las mezclas preferidas son aquellas en las que al menos 35 por ciento en peso, más preferiblemente al menos 50 por ciento en peso, de la mezcla está compuesta de componentes en los que n está en el intervalo de 1 a 5. Otras mezclas preferidas son aquellas en las que al menos 20 por ciento en peso, más preferiblemente al menos 35 por ciento en peso, de la mezcla está compuesto por componentes en los que n está en el intervalo de 1 a 3.

35 Una cuarta forma de realización del proceso de esta invención es un proceso para preparar una mezcla de productos que comprende aductos, oligómeros y polímeros de bajo peso molecular. Los aductos individuales, oligómeros y polímeros de bajo peso molecular de estas mezclas se pueden representar mediante la fórmula:



40 en la que Ar, independientemente cada Ar', e independientemente cada R es como se definió anteriormente en la primera realización del proceso y n es un número entero en el intervalo de 0 a 79, cuyo proceso es como se describe en la primera realización del proceso anterior, excepto que:

45 1) la velocidad de alimentación del componente B) se mantiene a una velocidad tal que la cantidad total de componente B) introducida en el reactor está en el intervalo de 5 a 100 por ciento en moles, preferiblemente en el intervalo de 5 a 70 por ciento en moles, con respecto a la cantidad de componente A) introducida en el reactor, la concentración en estado pseudoestable del componente B) es superior a cero durante toda o sustancialmente toda la alimentación del componente B), y la concentración en estado pseudoestable del componente B) se mantiene para formar oligómero con o sin minimizar la formación del polímero; y manteniendo los contenidos del reactor a una o más temperaturas en el intervalo de 85°C a 130°C, preferiblemente en el intervalo de 85°C a 120°C; o

50 2) la cantidad total de componente A) introducida en el reactor en relación con la cantidad de componente B) introducida en el reactor está en el intervalo de 5 a 100 por ciento en moles, preferiblemente en el intervalo de 5 a 50 por ciento en moles del componente B) y la concentración en estado pseudoestable del componente B) se mantiene para formar un oligómero con o sin minimizar la formación de polímeros y manteniendo los contenidos del reactor a una o más temperaturas en el intervalo de 80°C a 130°C, preferiblemente en el intervalo de 85°C a 130°C.

La formación del polímero se produce y los contenidos del reactor están a una o más temperaturas en el intervalo de 80°C a 130°C, y preferiblemente en el intervalo de 85°C a 105°C. En este proceso, la concentración en estado pseudoestable del componente B) se mantiene para formar un polímero a expensas de al menos alguna formación de oligómero, cuya formación del polímero puede detectarse mediante el aumento de la velocidad diferencial de la viscosidad de la mezcla de reacción y la velocidad diferencial de la transferencia de calor. La formación del polímero se puede aumentar (maximizar) o disminuir (minimizar) ajustando la velocidad de alimentación al cambio en la viscosidad con el tiempo y al cambio en la transferencia de calor con el tiempo.

De acuerdo con otra realización de esta invención, se proporcionan mezclas nuevas y útiles que comprenden aductos, oligómeros y polímeros de bajo peso molecular. Los aductos individuales, oligómeros y polímeros de bajo peso molecular de estas mezclas se pueden representar mediante la fórmula:



en la que Ar, independientemente cada Ar', e independientemente cada R es como se definió anteriormente en la primera realización del proceso y n es un número entero en el intervalo de 0 a 79.

Las mezclas de reacción de esta invención deben tener una fase líquida. Si, al seleccionar los componentes A), B), C) y D), se forma una mezcla que tiene una viscosidad más alta que la deseada o un contenido de sólidos más alto que el deseado, se puede usar un disolvente adecuado en cantidades convenientemente pequeñas para proporcionar una mezcla de reacción más fluida.

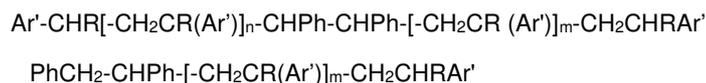
Preferiblemente, la primera y la segunda realización del proceso se llevan a cabo en ausencia de cualquier disolvente añadido o en presencia de hasta un 10 por ciento en peso de un disolvente hidrocarbonado alifático saturado basado en el peso total de la mezcla de reacción. Dicha cantidad de disolvente hidrocarbonado alifático saturado incluye (a) disolvente usado convencionalmente para solubilizar un reactivo de organolitio y/o (b) una cantidad adicional de disolvente hidrocarbonado alifático saturado usado en la alimentación del componente B) en el reactor. Al llevar a cabo la tercera y cuarta realizaciones del proceso de esta invención, se prefiere utilizar un disolvente reductor de la viscosidad, preferiblemente un disolvente que tenga una unidad de metileno bencílico por anillo aromático, especialmente etilbenceno y/o 1,3-difenilpropano. También son útiles para reducir la viscosidad de la mezcla de reacción propilbenceno, butilbenceno e isobutilbenceno, que son artículos de comercio de costo modesto. Por lo tanto, los disolventes preferidos para usar en la reducción de la viscosidad son etilbenceno, 1,3-difenilpropano, propilbenceno, butilbenceno o isobutilbenceno, o mezclas de dos o más de estos. El etilbenceno o el 1,3-difenilpropano o sus mezclas constituyen disolventes más preferidos para usar en la práctica de esta invención. Debe observarse que la unidad de metileno bencílico permite que el disolvente participe en la reacción química como un agente de transferencia de cadena similar al componente A), aunque presumiblemente en menor medida, probablemente debido al aumento de pK_a de los protones de metileno bencílico de tales hidrocarburos (recuérdese que para los protones bencílicos del etilbenceno, el pK_a es 43, en comparación con el pK_a = 41 para los protones bencílicos para el tolueno; véase Hsieh y Quirk, p. 100 y p. 40, respectivamente).

Así, por ejemplo, el etilbenceno, cuando se agrega como un disolvente, participa en pequeña medida en los procesos de esta invención, y pequeños porcentajes de aductos, aductos y oligómeros, y aductos, oligómeros y polímeros de bajo peso molecular que tienen un grupo terminal derivado de etilbenceno (-CHMePh) se puede elaborar sin efecto perjudicial sobre la mezcla del producto o el rendimiento de sus derivados bromados. Se espera un comportamiento similar y coproductos menores análogos cuando se utiliza propilbenceno, butilbenceno y/o isobutilbenceno como disolvente. En el caso del 1,3-difenilpropano, en el que el componente A) es tolueno y el componente B) es estireno, aductos, aductos y oligómeros, y aductos, oligómeros y polímeros de bajo peso molecular formados a partir de 1,3-difenilpropano y estireno son químicamente idénticos a los productos formados a partir de tolueno y estireno y, por lo tanto, el uso de 1,3-difenilpropano como disolvente agregado no da como resultado la producción de ningún producto final diferente. La cantidad de disolvente que tiene una unidad de metileno bencílico por anillo aromático puede estar en el intervalo de 5 a 50 por ciento en peso de la mezcla total de reacción, y se prefieren cantidades en el intervalo de 10 a 35 por ciento en peso de la mezcla total de reacción. Las cargas de disolvente fuera de estos intervalos están dentro del alcance de esta invención, pero se espera que dicha carga sea menos efectiva y/o menos económica. El modo de adición del disolvente es, en términos generales, una cuestión de elección y conveniencia, y en cualquier situación dada puede servir como una variable para la optimización.

Otros disolventes que pueden usarse para reducir la viscosidad de la mezcla de reacción son disolventes tales como metilciclohexano, cumeno y terc-butilbenceno, disolventes que no contienen unidades de metileno bencílico en la molécula. Sin embargo, al usar disolventes como estos, la cantidad debe limitarse de tal manera que el proceso de transferencia de cadena no se inhiba materialmente, lo que, como consecuencia, conduce a la formación de polímeros de peso molecular más alto que poseen distribuciones de peso molecular de alta asimetría. El tetrahidronaftaleno y los dietilbencenos son ilustrativos de otro tipo de disolvente que se puede usar para reducir la viscosidad de la mezcla de reacción. En este caso, la estructura molecular de tales disolventes contiene más de una unidad de metileno bencílico por anillo aromático. Tal característica conduce a la ramificación en el producto y conduce a la formación de estructuras ramificadas o no lineales y distribuciones de peso molecular más amplias. En vista de las características estructurales moleculares anteriores de los disolventes discutidos en este párrafo, es deseable, cuando se utilizan tales disolventes para reducir la viscosidad de la mezcla de reacción, limitar la cantidad de dichos disolventes. Se

recomiendan cantidades en el intervalo de hasta el 10 por ciento en peso de la mezcla total de reacción para controlar la viscosidad de la mezcla de reacción.

Otro disolvente más que contiene solo una unidad de metileno bencílico por anillo aromático que puede usarse para reducir la viscosidad de la mezcla de reacción es el 1,2-difeniletano. Este disolvente, aunque es similar en estructura al 1,3-difenilpropano, puede cambiar la arquitectura molecular de los productos producidos en los procesos de esta invención y, por lo tanto, cuando se usa en la producción de los oligómeros o polímeros de bajo peso molecular de esta invención se debe usar en cantidades en el intervalo de hasta 10 por ciento en peso de la mezcla total de reacción. Debe observarse que si se utiliza 1,2-difeniletano en la práctica de esta invención, se pueden producir mezclas oligoméricas y/o mezclas de polímeros de bajo peso molecular, que tienen, por ejemplo, estructuras de las siguientes fórmulas:



en las que Ar', R, n y m son como se describen en el presente documento, y en las que Ph es un grupo fenilo.

En cada una de las fórmulas presentadas en cualquier parte del presente documento, cuando n es 1 o mayor, R es preferiblemente un átomo de hidrógeno en lugar de un grupo metilo. Cuando R es un átomo de hidrógeno, no hay átomos de carbono cuaternarios en la cadena principal de la molécula; cuando R es un grupo metilo, los átomos de carbono cuaternarios están presentes en la cadena principal de la molécula. Por lo tanto, se prefiere que la cadena molecular principal esté libre de átomos de carbono cuaternarios. Los compuestos en los que la cadena molecular principal está libre de átomos de carbono cuaternarios son más estables con respecto a la desalquilación en ciertas condiciones, en particular durante la bromación con un catalizador de ácido de Lewis. Dichas reacciones de desalquilación durante la bromación conducen a la formación de hidrocarburos aromáticos bromados indeseables.

Una característica de esta invención es que la tecnología del proceso de esta invención hace posible la producción de productos de reacción enriquecidos en aductos, o en mezclas de aductos y oligómeros, o en mezclas de aductos, oligómeros y polímeros de bajo peso molecular, todos de los cuales son muy adecuados para su uso como materias primas para la bromación en fase líquida, proporcionando así aditivos retardantes de llama efectivos para diversos sustratos. Además, los aductos y los oligómeros pueden separarse entre sí sin mucha dificultad por medio de destilación u otros métodos (por ejemplo, precipitación fraccionada) y luego someterse a bromación en fase líquida, ofreciendo así la oportunidad de proporcionar diferentes retardantes de llama para diferentes usos finales. La bromación de (i) los aductos, o (ii) los oligómeros, o (iii) los polímeros de bajo peso molecular, o (iv) mezclas de (i) y (ii) o de (i), (ii), y (iii) se realiza preferiblemente utilizando un catalizador de bromación a base de hierro o un catalizador de bromación a base de aluminio, pero se pueden usar uno o más catalizadores de bromación de ácido de Lewis conocidos (por ejemplo, haluro de antimonio). Los aductos y los oligómeros bromados de peso molecular más bajo son cada uno fácilmente solubles en ésteres de alquilfosfato líquidos tales como fenilfosfato isopropilado, proporcionando así productos aditivos líquidos retardantes de llama que contienen bromo y fósforo. Tales productos mixtos son adecuados para usar como retardantes de llama, especialmente en poliuretanos y espumas de poliuretano.

Como se indicó anteriormente, las principales condiciones de reacción que deben controlarse para producir productos de reacción enriquecidos en tipos particulares de productos son las proporciones entre los compuestos monometilaromáticos, los reactivos vinilaromáticos, el iniciador de organolitio y el ligando complejante; la temperatura de la reacción; y la velocidad a la que se ponen en contacto los reactivos.

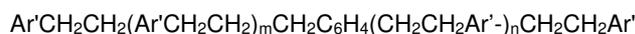
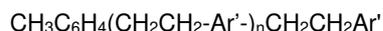
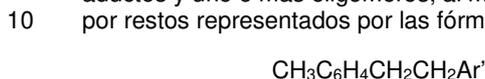
Con respecto a las mezclas oligoméricas y poliméricas producibles de acuerdo con esta invención, las que tienen la estructura expuesta anteriormente y tienen polidispersidades en el intervalo de 1,1 a 4,0, y preferiblemente en el intervalo de 1,1 a 3,0, y más preferiblemente en el intervalo de 1,1 a 2,5 y en cada caso con una desviación estándar de 60 a 2.100 y $n_{\alpha 3}$ en el intervalo de -4,5 a 4,5. Más particularmente, las mezclas oligoméricas preferidas producibles de acuerdo con esta invención tienen una polidispersidad en el intervalo de 1,1 a 3,0, y preferiblemente tienen una desviación estándar en el intervalo de 60 a 1.600 y una asimetría en el intervalo de -4,5 a 4,5. Las mezclas poliméricas preferidas que se pueden producir de acuerdo con esta invención tienen una polidispersidad en el intervalo de 1,2 a 3,0, y preferiblemente tienen una desviación estándar de 160 a 2.100 y una asimetría de -4,5 a 4,5. Dichas mezclas se prefieren debido a la compatibilidad de los retardantes de llama bromados preparados a partir de dichas mezclas oligoméricas y poliméricas en diversos polímeros con los que se mezclan o se incorporan físicamente. Hasta donde se sabe, tales mezclas oligoméricas y poliméricas no se han producido hasta ahora ni existe ninguna tecnología conocida previamente capaz de sintetizar directamente dichas mezclas oligoméricas o poliméricas que tengan las características de distribución de peso molecular mencionadas anteriormente en una única etapa de reacción usando cantidades catalíticas de un iniciador de organolitio.

Debe notarse que al formar el aducto o aductos, mezclas de aductos y oligómero u oligómeros, o mezclas de aductos, oligómeros y polímeros de bajo peso molecular que utilizan la tecnología de proceso de esta invención, se forman típicamente pequeñas cantidades de productos de aralquilación del anillo. Las cantidades de tales productos de aralquilación del anillo son típicamente menores que 5 por ciento en moles, y más usualmente menos de 2 por ciento en moles de la cantidad total del producto o productos de aralquilación de cadena lateral producidos a partir del

hidrocarburo monometil aromático, es decir, componente A), utilizado en el proceso. El carácter de dichos productos de alquilación del anillo se ejemplifica por el miembro o miembros más simples de tales materiales. Tal producto o productos de alquilación del anillo pueden incluir uno o más productos representados por la fórmula o fórmulas:



en las que cada Ar' es, independientemente, como se describió anteriormente, n es un número entero, y m es un número entero o fraccionario, y la suma de m y n es igual o menor que 78. Cuando la mezcla comprende dos o más aductos y uno o más oligómeros, al menos el 0,005% en peso a menos del 5% en peso de la mezcla está compuesto por restos representados por las fórmulas:



15 en las que Ar' es, independientemente, un resto hidrocarburo aromático, n es un número entero, m es un número entero o fraccionario, y la suma de m y n es igual o menor que 24.

Como artículos de comercio, los compuestos vinilaromáticos tales como el estireno contienen inhibidores tales como el di-terc-butilcatecol. Tales inhibidores reaccionan con el catalizador de organolitio, reduciendo la utilización del catalizador. Estos inhibidores también causan la formación de emulsiones cuando se realizan lavados con hidróxido de litio en los productos de los procesos. Por lo tanto, se recomienda que dichos inhibidores se eliminen del componente B) antes de usarlos en la práctica de esta invención. En el caso de compuestos vinilaromáticos inhibidos con di-terc-butilcatecol, el paso del compuesto vinilaromático a través de óxido de aluminio antes de introducir el compuesto vinilaromático en el reactor produce dicha purificación. Alternativamente, se pueden usar otros adsorbentes adecuados, como el gel de sílice y varias resinas de intercambio iónico, para eliminar el di-terc-butilcatecol. Es deseable no intentar almacenar el compuesto vinilaromático no inhibido, ya que dicho compuesto puede sufrir polimerización en el recipiente de almacenamiento.

30 Como los expertos en la técnica pueden apreciar, en la medida en que los componentes de organolitio están involucrados en la práctica de esta invención, las reacciones deben realizarse en una atmósfera inerte que incluya gases nobles, nitrógeno e hidrocarburos ligeros, o cualquier mezcla de dos o más de estos materiales. A la luz de la pequeña cantidad de reactivo de litio utilizado, es importante tener reactivos secos, gases secos y gases y reactivos libres de o sustancialmente libres de oxígeno y dióxido de carbono.

En la realización de los procesos de esta invención, existen numerosas formas por las cuales los componentes en las proporciones deseadas pueden cargarse en el reactor. Los ejemplos no limitativos de tales modos de adición que se pueden usar en la práctica de esta invención incluyen los siguientes:

35 1) El componente B) se alimenta al reactor que contiene una mezcla en o cerca de la temperatura de reacción formada a partir de A), C) y D), cuya mezcla se forma preferiblemente cargando al reactor a una temperatura inferior a 80°C en el orden A), luego C), y luego D).

2) El componente B) se alimenta al reactor que contiene una mezcla en o cerca de la temperatura de reacción formada cargando primero A), luego una porción de B) que no exceda 5 veces la cantidad molar de C), luego cargando C), y luego cargando D), cuya mezcla se forma preferiblemente a una temperatura inferior a 80°C.

40 3) Los componentes A), B), C) y D) se alimentan al reactor que contiene una mezcla en o cerca de la temperatura de reacción formada, preferiblemente a una temperatura inferior a 80°C, a partir de una porción de A), una porción de C), y una porción de D). En el caso de un reactor semidiscontinuo, es deseable primero cargar una pequeña cantidad de la cantidad total deseada de A), cuya pequeña cantidad es al menos la cantidad necesaria para alcanzar la cuchilla del agitador en un reactor mecánicamente agitado o la cantidad necesaria para lograr la agitación en un reactor equipado con una bomba alrededor del bucle. Luego, se cargan C) seguido de D), la cantidad total de C) y D) así cargada, está en el intervalo de 10 a 50 por ciento de la cantidad total de C) y D) a cargar, y preferiblemente en el intervalo de 20 y 40 por ciento de la cantidad total de C) y D) a cargar. En el caso de un reactor de mezcla posterior continuo, es deseable al comienzo cargar primero del 25 al 100 por ciento del componente A) y una carga completa de C) y D) de manera que se logran las proporciones relativas deseadas de A), C), y D). A continuación, A), B), C) y D) se alimentan continuamente al reactor a una velocidad constante en sus proporciones relativas deseadas, con un tiempo de residencia promedio en el intervalo de 5 minutos a 60 minutos. En cada uno de los modos de alimentación descritos en este párrafo 3), los componentes A), B), C) y D) se alimentan continuamente a los reactores individualmente o en cualquier subcombinación o subcombinaciones excepto que la cantidad de B) combinada con C) en la formación de un alimento que contiene C) no debe exceder 5 veces los moles de C).

4) Los componentes B), C) y D) se alimentan a una mezcla de reacción en o cerca de la temperatura de reacción formada por A), C) y D), cuya mezcla está preferiblemente a una temperatura inferior a 80°C. Dicha mezcla se forma a partir de todo el componente A), una porción del componente C) y una porción del componente D). Al formar dicha mezcla, es deseable primero cargar A) y luego C), seguido de D), la cantidad total de C) y D) así cargada está en el intervalo de 10 a 50 por ciento de la cantidad total de C) y D) a cargar, y preferiblemente en el intervalo de 20 y 40 por ciento de la cantidad total de C) y D) a cargar. Los componentes B), C) y D) se alimentan continuamente o en incrementos al reactor individualmente o en cualquier subcombinación o subcombinaciones excepto que la cantidad de B) combinada con C) en la formación de una alimentación que contiene C) no debe exceder de 5 veces los moles de C) cuando producen un producto enriquecido en oligómeros y/o polímeros. Al producir aductos, la cantidad de B) combinada con C) en la formación de una alimentación que contiene C) no debe exceder 2 veces los moles de C), y preferiblemente la relación molar de B) a C) es igual o menor que 1:1.

5) Los componentes A) y B) se alimentan al reactor que contiene una mezcla en o cerca de la temperatura de reacción formada, preferiblemente a una temperatura por debajo de 80°C, a partir de una porción de A), todo el componente C), y todo el componente D). En primer lugar, es deseable cargar al menos una porción de la cantidad total deseada de A), cuya porción es al menos la cantidad necesaria para alcanzar la cuchilla agitadora en un reactor mecánicamente agitado o la cantidad necesaria para lograr la agitación en un reactor equipado con una bomba alrededor del bucle. También es deseable que la cantidad de A) sea suficiente para tener una mezcla de reacción homogénea o al menos sustancialmente homogénea formada a partir de esa porción de A), y toda C), y toda D). Los componentes A) y B) se alimentan de manera continua o en incrementos al reactor individualmente o en cualquier subcombinación o subcombinaciones.

Los modos de adición anteriores pueden utilizarse en operaciones independientes o en operaciones realizadas en serie. Por ejemplo, un reactor continuo de mezcla posterior puede desbordarse en un reactor por lotes o en un reactor de semicontinuo. Además, un reactor continuo de mezcla posterior puede involucrar una serie de reactores continuos de mezcla posterior. En virtud de esta descripción, otras variaciones en los modos de adición, por ejemplo, el uso de esquemas de reacción de gasto tipo pistón continuo, serán fácilmente evidentes para los expertos en la técnica, y están dentro del alcance de esta invención como se reivindica.

De los modos de adición anteriores, se prefieren los de 3) y 4) en los que se alimenta una porción de los componentes C) y D) con al menos el componente B), porque se reduce el tiempo de vida promedio de la cantidad total de componentes C) y D) en el reactor. Estos modos de adición proporcionan una actividad catalizadora más estable.

Se entenderá y apreciará que hay casos en los que pueden estar presentes pequeñas cantidades del componente B) en el reactor antes de la introducción del componente C) o un complejo formado a partir de los componentes C) y D). Por ejemplo, en el caso de una reacción incompleta en una operación de proceso realizada con reciclaje, una cantidad de B) puede estar contenida en el componente A) reciclado. Otro ejemplo es cuando una pequeña cantidad de B) se introduce intencionalmente en el reactor que contiene al menos A) antes de la introducción del componente C) como parte de un procedimiento para determinar el punto en el que se elimina el contenido de agua en A). En tal procedimiento, después de que el agua se haya consumido mediante la adición de pequeños incrementos del componente C), aparece el color rojo característico de un poliestiril-litio y sirve como un punto final que indica que se ha alcanzado una condición anhidra. En cualquiera de estos dos ejemplos o en ambos, se recomienda que al hacer aductos la relación molar de B) con respecto a la porción de C) que se cargará al principio debe ser igual o menor que 1:1. Además, cuando se hacen mezclas enriquecidas en oligómeros y/o polímeros, la cantidad de B) debe ser menos de 5 veces la cantidad de esa porción de C) que se carga desde el principio. Las situaciones descritas en este párrafo son situaciones ventajosas del mundo real en una operación de planta realizada a escala industrial y, por lo tanto, están dentro del espíritu y alcance de la invención reivindicada en este documento.

Es posible utilizar modos de operación que implican técnicas de alimentación diferentes a las establecidas en los numerales 1) a 5), que se presentan con fines de ilustración y no de limitación. Tales otros modos de operación serán ahora evidentes para cualquier experto en la técnica al leer la presente divulgación.

En una situación particular en la que se produce un material enriquecido en oligómeros y/o polímeros de bajo peso molecular limitando la cantidad de componente A) utilizada en relación con el componente B), se alimenta una mezcla de C) y D) al reactor al mismo tiempo que el componente B) y las mezclas de C) y D) se pondrán en contacto para formar complejos insolubles, es deseable combinar C) y D) en un disolvente. Para este propósito, es deseable utilizar un disolvente hidrocarbonado aromático que tenga una única unidad de metileno bencílico por anillo aromático en la molécula y esté desprovisto de grupos metilo. Los disolventes de este tipo que se prefieren para uso en esta situación particular incluyen aquellos que están en estado líquido a una temperatura por debajo de 80°C, y más preferiblemente en estado líquido por debajo de 30°C. Los ejemplos no limitantes de algunos de estos disolventes incluyen etilbenceno, propilbenceno, n-butilbenceno, isobutilbenceno, 1,3-difenilpropano y mezclas de dos o más de los anteriores.

En cualquier momento cuando se introducen C) y D), de forma independiente o mixta, se prefiere alimentarlos por debajo de la superficie. A la inversa, se prefiere alimentar el componente B) por encima de la superficie de la mezcla de reacción líquida como una niebla finamente dividida, rocío, o como una solución en un hidrocarburo ligero tal como isopentano, ciclopentano, pentanos, pentano normal, éteres de petróleo de bajo punto de ebullición. Un beneficio adicional del uso de dichos hidrocarburos ligeros es que facilitan la eliminación de una amina o aminas volátiles que

pueden producirse por descomposición del ligando en el curso de la reacción. Por ejemplo, cuando tales hidrocarburos ligeros se eliminan del reactor a medida que se cargan mediante destilación fraccionada o simple (vaporización instantánea), también se eliminan la amina o aminas volátiles. Alternativamente, B) se puede agregar al reflujo de A) en el caso de que A) o más disolvente agregado volátil experimente reflujo.

5 En la realización de los procesos de esta invención, las proporciones relativas de los componentes A), B), C) y D) se controlan para producir el producto o productos deseados. Por lo tanto:

10 - en términos generales, en los procesos en los que se formarán uno o más aductos, o mezclas de aductos y oligómeros, o mezclas de aductos, oligómeros y polímeros de bajo peso molecular, la relación molar del componente A): componente B) está típicamente en el intervalo de 20:1 a 3:1, y preferiblemente en el intervalo de 10:1 a 4:1. Para una relación molar constante del componente A):componente B), a medida que la relación se aproxima a 1:1, se favorece la formación de material de mayor peso molecular a velocidades de alimentación más rápidas. A la inversa, la formación de monoadducto se forma a las velocidades de alimentación más lentas.

15 - en términos generales, en los procesos en los que el producto se enriquece en oligómero, o se enriquece en oligómero y polímero, o se enriquece en polímero, la relación molar del componente A):componente B) está típicamente en el intervalo de 1:1 a 1:20, y preferiblemente en el intervalo de 1:1 a 1:7. Al utilizar una velocidad de alimentación constante y una temperatura constante, a medida que la relación del componente A):componente B) se aproxima a 1:1, se favorece la formación de material de peso molecular más bajo.

20 - en términos generales, en los procesos en los que se producen uno o más aductos, o se forman mezclas de aductos y oligómeros, o mezclas de aductos, oligómeros y polímeros de bajo peso molecular, la relación molar del componente B): componente C) está típicamente en el intervalo de 10:1 a 500:1, preferiblemente en el intervalo de 80:1 a 180:1, y más preferiblemente en el intervalo de 100:1 a 150:1. Usando (i) una relación molar constante del componente B): componente A), (ii) una velocidad de alimentación constante del componente B), y (iii) una temperatura constante a medida que la relación del componente B):componente C) se aproxima a 10:1, se favorece la formación de material de peso molecular más bajo. A la inversa, la formación de material de mayor peso molecular se ve favorecida cuando se mantienen los mismos parámetros (i), (ii), (iii) constantes a medida que la relación del componente B):componente C) se aproxima a 500:1.

30 - en términos generales, en los procesos en los que se producen uno o más aductos, o se forman mezclas de aductos y oligómeros, o mezclas de aductos, oligómeros y polímeros de bajo peso molecular, la relación molar del componente B): componente D) está típicamente en el intervalo de 10:1 a 500:1, preferiblemente en el intervalo de 80:1 a 180:1, y más preferiblemente en el intervalo de 100:1 a 150:1, y la relación molar del componente C):componente D) está típicamente en el intervalo de 1:8 a 1:0,90, y preferiblemente en el intervalo de 1:1,1 a 1:0,9 y más preferiblemente en el intervalo de 1:1,05 a 1:0,95.

35 La temperatura de la mezcla de reacción formada a partir de los componentes anteriores debe estar a una temperatura superior a 50°C, más deseablemente en el intervalo de 60°C a 135°C, y preferiblemente en el intervalo de 105°C a 115°C cuando se necesita una alta tasa de transferencia de cadena para producir la distribución de producto deseada, y a la inversa, la temperatura está preferiblemente en el intervalo de 80°C a 105°C cuando se necesita una tasa reducida de transferencia de cadena para producir la distribución de producto deseada. Se permiten breves excursiones fuera de dichos intervalos de temperatura y dentro del alcance de esta invención siempre que tales excursiones no interfieran materialmente con las reacciones deseadas que tienen lugar.

40 Como se muestra en los ejemplos que se presentan a continuación, las velocidades de alimentación, las relaciones molares relativas de los componentes y las temperaturas de reacción son todas variables interdependientes de modo que al variar solo una de ellas mientras se mantienen constantes las otras producirá diferentes distribuciones de productos dentro del alcance de esta invención. A la inversa, cambiar dos o más de estas variables mientras se mantienen constantes las otras puede producir distribuciones de productos casi idénticas. Por lo tanto, los ejemplos que se presentan a continuación constituyen una excelente plantilla para establecer condiciones de reacción y parámetros de proceso para producir cualquier producto dado o distribución del producto dentro de los límites de lo que es industrialmente práctico. Sin embargo, en cualquier caso donde los parámetros necesarios para producir un producto particular o distribución del producto no se hayan establecido completamente, todo lo que se requiere es realizar algunos experimentos de optimización basados en la información dada en los Ejemplos para desarrollar dichos parámetros.

De nuevo, no queriendo estar limitado por la teoría, se pueden explicar los resultados observados (al menos en los Ejemplos, a continuación) en términos de velocidades de reacción competitivas. En la realización más simple de esta invención, el producto más simple está representado por la fórmula:



55 Para maximizar su formación, es necesario mantener la concentración de monómero muy baja en relación con la concentración del agente de transferencia de cadena. Esto se logra alimentando el hidrocarburo monovinilaromático (por ejemplo, estireno) a un gran exceso del agente de transferencia de cadena (el compuesto monometilaromático) a velocidades relativamente bajas. La velocidad de formación del producto y, por tanto, la velocidad de consumo del

5 hidrocarburo monovinilaromático muestra una dependencia funcional de la concentración de iniciador. En consecuencia, cuanto mayor sea la concentración del reactivo de organolitio complejoado con poliamina terciaria, más rápido se consumirá el hidrocarburo monovinilaromático. Esto, en efecto, mantiene baja la concentración de hidrocarburos monovinilaromáticos y, por lo tanto, ayuda a la reacción de transferencia de cadena a competir con la formación de aductos. La velocidad de transferencia de la cadena aumenta con el aumento de la temperatura. Para maximizar la velocidad de transferencia de la cadena, el proceso se realiza a la temperatura más alta posible. El límite superior de temperatura normalmente se rige por la estabilidad del reactivo de organolitio complejoado con poliamina terciaria. A temperaturas muy superiores a 115°C, se produce la descomposición del complejo de organolitio, lo que conduce a procesos de terminación de la cadena.

10 Por razones económicas, se elegiría equilibrar la velocidad de alimentación (tiempo para llevar a cabo el proceso) del monómero (por ejemplo, hidrocarburo monovinilaromático) con la concentración del iniciador (costo de la materia prima) y la cantidad de agente de transferencia de cadena (compuesto monometiaromático) consumido (esfuerzo para recuperar y reciclar).

15 Las reacciones de esta invención se consideran completas cuando se consume todo el componente B). Esto se determina más convenientemente por RMN de protones o se determina de manera menos conveniente utilizando cromatografía de gases y solo cuando las mezclas de uno o más aductos se producen libres de oligómeros. En el caso de que estén presentes pequeñas cantidades de estireno (hasta el 2% en peso de la mezcla total de reacción), al final de la alimentación, como a veces puede ocurrir en los modos de adición numerados 1) y 2) anteriores, y se puede cargar una pequeña porción (en el intervalo de 1% a 5%) de la cantidad total del componente C) o una mezcla del componente C) y el componente D) para completar la reacción. Típicamente, poner en contacto la mezcla de reacción con un agente de inactivación, por ejemplo, un disolvente prático tal como agua y/o un alcohol, termina la reacción. Esto se puede hacer introduciendo lentamente el agente de inactivación en el reactor que contiene la mezcla de reacción. Alternativamente, la mezcla de reacción puede transferirse a otro recipiente de reacción agitado que contiene el agente de inactivación y, opcionalmente, un disolvente. También se pueden usar soluciones de ácidos minerales y orgánicos, pero para evitar emulsiones, se recomienda que la fase acuosa del ácido sea igual o superior a un pH de 5.

En términos generales, hay dos situaciones para las que se recomiendan procedimientos de elaboración algo diferentes:

30 1) En los casos en que la mezcla de reacción se forma utilizando una gran cantidad molar del componente A) en relación con el componente B) o cuando se emplea una gran cantidad (más del 25% en peso de la masa total) de disolvente agregado (por ejemplo, etilbenceno o 1,3-difenilpropano) generalmente es conveniente transferir la mezcla de reacción a un recipiente de reacción agitado mecánicamente que contiene una atmósfera de nitrógeno y agua. La primera carga de agua debe estar en el intervalo del 5% al 50% y preferiblemente del 15% al 25% de la masa combinada del componente A), componente B) y cualquier disolvente agregado. La mezcla de reacción de dos fases resultante se agita a 70°C a 90°C durante un período de tiempo generalmente de 0,25 horas a 1,0 horas. La agitación se interrumpe y la fase acuosa se elimina. Este procedimiento de lavado se repite típicamente una o más veces hasta que la concentración de hidróxido de litio en la fase orgánica se reduce a menos de 50 ppm. La formación de una fase orgánica esencialmente clara y un pH < 10 del lavado acuoso es indicativo de que la solución orgánica está libre de litio. La masa de reacción se extrae luego a presión reducida para recuperar el componente A) y/o el disolvente agregado.

45 2) En los casos de esta invención en los que las mezclas enriquecidas en oligómeros o enriquecidas en polímeros de bajo peso molecular se producen utilizando una porción limitante del componente A) (típicamente la relación molar del componente A) al componente B) es mayor que 1:1) y con un disolvente agregado en la porción de menos del 25% en peso de la masa de reacción total, es conveniente transferir la mezcla de reacción a un reactor mecánicamente agitado que contenga suficiente disolvente hidrocarbonado para obtener una solución del producto del 50% en peso al 25% en peso en el disolvente. En el caso en el que no se usó disolvente agregado y el componente A) es tolueno, entonces el tolueno es el disolvente de elección. En el caso de que el etilbenceno fuera el disolvente agregado, entonces el etilbenceno sería un disolvente preferido. Otros disolventes hidrocarbonados preferidos incluyen ciclohexano y metilciclohexano. Es conveniente que, además del disolvente, el reactor agitado se cargue con agua antes de transferir la mezcla de reacción. La primera carga de agua debe estar en el intervalo del 5% al 50% y preferiblemente del 15% al 25% de la masa combinada del componente A), componente B) y cualquier disolvente agregado. La mezcla de reacción resultante de dos fases se agita a 70°C a 90°C durante un período de tiempo generalmente de 0,25 horas a 1,0 horas. La agitación se interrumpe y la fase acuosa se elimina. Este proceso de lavado se repite una o más veces hasta que la concentración de hidróxido de litio en la fase orgánica se reduce a menos de 50 ppm. La formación de una fase orgánica esencialmente clara y un pH < 10 del lavado acuoso es indicativo de que la solución orgánica está libre de litio. La masa de reacción se extrae luego a presión reducida para recuperar la mayor parte del componente A), todo el disolvente agregado (las condiciones finales son generalmente de 230°C y < 5 mm de Hg).

60 Para la elaboración del material enriquecido en aductos, es conveniente aislar los aductos de bajo punto de ebullición por destilación al vacío, ya sea en un proceso por lotes o continuo. Un método preferido emplea un evaporador de película limpia (WFE) o una serie de evaporadores de película limpia. A partir del material enriquecido en aductos, los

aductos en los que n es igual a 0 - 3 generalmente pueden eliminarse en forma de una fracción destilada pasando el material enriquecido en aductos a través de un WFE que opera a < 0,5 mm de Hg y 280°C a 300°C. El aislamiento de los cortes enriquecidos de los aductos más ligeros se puede lograr pasando la fracción de destilado a través del WFE (o a través de un WFE adicional cuando los WFE están en serie) a una temperatura más baja. Las condiciones que incluyen la velocidad de alimentación, el área superficial del aparato, el vacío y la temperatura para proporcionar cortes enormemente enriquecidos en cualquier aducto se pueden determinar fácilmente. Los extremos pesados o el material no destilado se compone predominantemente de aductos en los que n = 4 a 7 o aductos y oligómeros en los que n = 4 a 12. La purificación adicional de los aductos que tienen n = 0-3 obtenidos a partir del WFE se puede lograr por destilación fraccionada a presión reducida.

- 5
- 10 Para la elaboración del material enriquecido en oligómeros y/o polímeros de bajo peso molecular (es decir, mezclas de aductos y oligómeros o mezclas de aductos, oligómeros y polímeros vinilaromáticos de bajo peso molecular), la eliminación adicional del disolvente de la mezcla puede incluir: 1) pasar el material a través de una columna como una película descendente a temperatura elevada con un flujo a contracorriente de nitrógeno caliente (220°C a 260°C; preferiblemente 220°C) u otro gas inerte; o 2) pasar el material a través de un evaporador de película limpia a temperatura elevada y presión reducida; o 3) pasar el material a través de un extrusor de desvolatilización; o 4) ultrafiltración utilizando membranas adecuadas para separar macromoléculas (oligómeros y polímeros) de moléculas de bajo peso molecular; o 5) precipitación de los oligómeros y polímeros mediante la introducción del material como una masa fundida en un antidisolvente orgánico bien agitado (alto esfuerzo cortante) (como el metanol), y luego se recolecta el polímero precipitado por filtración o decantación. La opción 5) es una técnica menos preferida para la elaboración adicional del material enriquecido en oligómeros y/o polímeros de bajo peso molecular.
- 15
- 20

La separación de oligómeros y aductos entre sí se logra preferiblemente mediante destilación. Al realizar la destilación, cualquier componente de bajo punto de ebullición, por ejemplo, tolueno sin reaccionar u otro reactivo o reactivos hidrocarbonados monometilaromáticos de punto de ebullición relativamente bajo, se eliminan inicialmente de la mezcla. Las siguientes fracciones más altas suelen involucrar a los aductos de peso molecular más bajo, por ejemplo, 1,3-difenilpropano, 1,3,5-trifenilpentano, y análogos de estos que contienen uno o más sustituyentes alquilo inferior que contienen al menos dos átomos de carbono cada uno (por ejemplo, etilo, propilo, o alquilos inferiores similares) en uno o más de los anillos aromáticos. El residuo del recipiente de destilación es típicamente al menos uno y usualmente una mezcla de los oligómeros de esta invención. Aunque la destilación es un método preferido para efectuar la separación, se pueden usar otros procedimientos, como cromatografía o extracción con disolventes, para hacer las separaciones cuando se deseen tales separaciones. En lugar de hacer una separación entre aductos y oligómeros antes de la bromación, se puede usar una destilación de compuestos ligeros para eliminar cualquier extremo ligero, como el tolueno sin reaccionar u otro reactivo o reactivos de hidrocarburo aromático sustituido por monometilo de baja ebullición. La mezcla restante de aductos y oligómeros de esta invención se puede someter luego a bromación. De nuevo, la mezcla o mezclas bromadas resultantes se pueden usar como un aditivo retardante de llama bromado para usar en polímeros, resinas y recubrimientos.

25

30

35

En todos los casos en que el material se produce y se aísla sin destilación, es conveniente eliminar las impurezas traza de amina después de la disolución del material en un disolvente pasando la solución a través de la forma ácida de una resina de intercambio catiónico fuertemente ácida antes de la bromación. Se pueden emplear otros adsorbentes para aminas, tales como alúmina ácida o gel de sílice. Cuando el material se va a bromar, el material se puede disolver en el disolvente que se usará para la bromación y luego pasar a través de la resina de intercambio catiónico u otro adsorbente.

40

Los ejemplos no limitantes de monoaductos de esta invención se representan en la Tabla 1. Los monoaductos mostrados en la Tabla 1 se forman tras la reacción del componente A) particular de la columna de la izquierda con el componente particular del componente B) particular de la fila superior de la tabla; estos monoaductos se pueden aislar. Por ejemplo, tras la reacción de tolueno con estireno, el producto aislable inicial de la reacción es 1,3-difenilpropano (es decir, el compuesto que se muestra en la sección de la Tabla 1 en la que el tolueno y el estireno se intersecan en la Tabla 1). Esta invención forma 1,3-diarilpropanos más complejos cuando se emplean metilbencenos sustituidos y/o estirenos sustituidos (es decir, en los metilbencenos y los hidrocarburos monovinilaromáticos en la Tabla 1 a continuación, cada R es, independientemente, un grupo alquilo que tiene al menos dos átomos de carbón). Se entenderá que la Tabla 1 representa simplemente algunos de los monoaductos que se pueden producir mediante la práctica de esta invención. Además, con el propósito de elaborar un retardante de llama bromado, hasta un total de cuatro posiciones en cualquiera o ambos de los grupos fenilo de los productos iniciales de la reacción pueden estar ocupados por grupos alquilo que tengan en el intervalo de 1 a 4 átomos de carbono, siempre y cuando el impedimento estérico permita tal sustitución. Si un retardante de llama bromado no es el uso deseado para estos productos, las cinco posiciones en cualquiera o ambos de los grupos fenilo de los productos iniciales de la reacción pueden estar ocupadas por grupos alquilo que tengan en el intervalo de 1 a 4 átomos de carbono, siempre y cuando el impedimento estérico permita dicha sustitución.

45

50

55

TABLA 1

Componente A ↓	↓ Componente B →																	

Los oligómeros y los aductos, ya sea separados unos de otros, tal como mediante destilación o mantenidos en mezcla, son particularmente útiles como materias primas para la bromación y la consiguiente producción de aditivos retardantes de llama y composiciones de polímeros y resinas retardantes de llama. Cuando los aductos y oligómeros se separan entre sí, el aducto o aductos y los oligómeros pueden luego someterse por separado a bromación para preparar compuestos retardantes de llama efectivos para uso en polímeros, resinas y recubrimientos.

Las condiciones de bromación para efectuar la bromación en anillos aromáticos se pueden usar para formar tales productos retardantes de llama bromados útiles. Por lo tanto, la reacción se realiza típicamente en la oscuridad (es decir, en ausencia total de luz) para favorecer la bromación aromática. Además, la reacción de bromación a menudo se realiza en presencia de un disolvente halogenado líquido, cuyos ejemplos no limitativos incluyen bromoclorometano, dibromometano, 1,2-dibromoetano, 1,1-dibromoetano y 1,2-dicloroetano.

El agente de bromación es generalmente bromo (Br_2) o cloruro de bromo (BrCl). Preferiblemente, la bromación se lleva a cabo utilizando bromo en estado líquido. La cantidad de agente de bromación usada debe ser suficiente para producir un producto de oligómero bromado que tenga un contenido de bromo de 45 por ciento en peso o más, es decir, el producto de oligómero bromado debe contener al menos 45% en peso de bromo. Los oligómeros retardantes de llama preferidos contienen típicamente en el intervalo de 45 a 65% en peso de bromo y más preferiblemente en el intervalo de 55 a 60% en peso de bromo. Los contenidos de bromo de los aductos bromados están típicamente en el intervalo de 35% en peso a 72% en peso y preferiblemente en el intervalo de 45% en peso a 68% en peso.

La bromación se lleva a cabo típicamente en presencia de un catalizador de bromación de ácido de Lewis. Los ejemplos no limitantes de catalizadores de bromación de ácido de Lewis efectivos incluyen haluros de aluminio, tales como, por ejemplo, AlCl_3 , AlBr_3 , AlBr_2Cl o AlCl_2Br ; o haluros férricos, como por ejemplo, FeCl_3 o FeBr_3 . Alternativamente, el reactor de bromación se puede cargar con aluminio metálico en forma de láminas, polvos, torneados, hojuelas, limaduras. De manera similar, cuando se va a usar un catalizador derivado de hierro, el reactor puede cargarse con limaduras de hierro, torneados de hierro. El metal de aluminio o metal de hierro se convierte en presencia de bromo en especies de bromuro de aluminio o especies de bromuro férrico.

La bromación se realiza típicamente a una o más temperaturas en el intervalo de 20°C a 70°C. Para la bromación continua o semicontinua utilizando catálisis con haluro de aluminio, se prefieren una o más temperaturas en el intervalo de -10°C a 20°C. Para los procesos en los que se desea una perbromación, que involucre una técnica de bromación comúnmente denominada "mar de bromo", las temperaturas preferidas están en el intervalo de 55°C a 65°C; una temperatura de reflujo de 60°C en una atmósfera es más conveniente.

En la realización de la bromación, el agente de bromación, preferiblemente bromo, se puede introducir en porciones en una mezcla de oligómero y/o aducto, catalizador de bromación y un disolvente inerte adecuado. Otros métodos para poner en contacto el agente bromante y el oligómero incluyen alimentar el oligómero y/o el aducto en porciones, con o sin un disolvente o diluyente adecuado, en una zona de reacción que contiene exceso de bromo líquido y catalizador de bromación. Para minimizar la bromación en los átomos de carbono alifáticos del oligómero, es deseable realizar la bromación con tiempos de reacción cortos. Cuanto más tiempo permanezcan el agente bromante y el oligómero en contacto, mayor será la posibilidad de que ocurra una bromación alifática. Por lo tanto, los períodos de reacción de bromación se mantienen típicamente por debajo de los ochenta minutos y preferiblemente están dentro del intervalo de dos a veinte minutos.

Una vez completada la bromación, el oligómero y/o el aducto crudo se trata con agua o con una solución acuosa de base (por ejemplo, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de sodio) y cuando se utiliza la base, el tratamiento se lava con agua. Luego, el producto se destila para eliminar el disolvente. El uso de disolventes de bajo punto de ebullición es deseable ya que esto permite que el oligómero crudo se trate introduciendo el oligómero bromado crudo en agua caliente para que el disolvente se separe por destilación. Después de eso, una separación de fases produce el producto deseado, que se puede secar, si se desea. Los procedimientos de elaboración como los descritos en este párrafo tienen la ventaja adicional de eliminar las impurezas, incluidas las impurezas bromadas de bajo punto de ebullición que pueden estar presentes en el oligómero bromado.

Los detalles adicionales relativos a la bromación se exponen a continuación en los Ejemplos BR-1 a BR-4, en los que la bromación se lleva a cabo de manera continua.

Además, el aducto o aductos bromados, los oligómeros bromados y/o los polímeros de bajo peso molecular bromados preparados a partir del aducto o aductos, oligómeros y/o polímeros de bajo peso molecular producidos por esta invención se consideran útiles como retardantes de llama en otros polímeros tales como polímeros formados por polimerización o copolimerización de monómeros que tienen un doble enlace terminal. Hay tres grupos de tales polímeros, a saber: (i) uno o más homopolímeros o copolímeros vinilaromáticos, tales como poliestireno y poliestirenos modificados al impacto, tales como HIPS, preferiblemente poliestireno de alto impacto, (ii) uno o más homopolímeros o copolímeros de hidrocarburo olefínico acíclico, tales como polietileno, polipropileno y copolímeros de etileno o propileno con al menos una olefina superior y con o sin un monómero de dieno, y (iii) uno o más copolímeros de al menos un monómero vinilaromático y al menos un monómero no vinilaromático que contiene un grupo funcional, tal como acrilonitrilo, un monómero de acrilato o un monómero de metacrilato con o sin un monómero de dieno. Los ejemplos del grupo (iii) incluyen ABS, MBS, SAN y ASA. Se considera que el decabromo-1,3-difenilpropano formado

por bromación del 1,3-difenilpropano es un retardante de llama efectivo para el uso en polímeros formados por polimerización o copolimerización de monómeros que tienen un doble enlace terminal.

Los polímeros retardantes de llama producidos usando los retardantes de llama bromados anteriores pueden contener otros componentes tales como auxiliares retardantes de llama a menudo denominados asinergistas, tales como trióxido de antimonio, antimonato de sodio o borato de sodio; otros retardantes de llama, especialmente trifenilfosfatos alquilados líquidos tales como trifenilfosfato isopropilado; y componentes utilizados para mejorar otras propiedades del polímero tales como antioxidantes, desactivadores de metales, estabilizadores UV, pigmentos y colorantes, auxiliares de procesamiento, rellenos, depuradores de ácidos, estabilizadores térmicos, agentes de soplado, lubricantes, agentes nucleantes, agentes antiestáticos, plastificantes, modificadores de impacto y otros materiales similares.

Los siguientes ejemplos se presentan con fines ilustrativos y no pretenden limitar esta invención solo a la materia descrita en los mismos.

La formación de aductos comienza a competir con la oligomerización y polimerización por encima de 90°C, y la formación de aductos se favorece sobre la oligomerización y polimerización cuando la temperatura de reacción es superior a 100°C, excepto cuando el estireno se alimenta a una velocidad muy alta. En la Tabla 2 a continuación se presentan varias realizaciones de esta invención que conducen a la formación de mezclas de aductos y mezclas de aductos y oligómeros. Todos los ejemplos se realizaron a una presión atmosférica (1,0) y 110°C, justo por debajo de la temperatura de reflujo del tolueno, agente de transferencia de cadena. Se variaron tres parámetros de reacción: (1) monómero total (por ejemplo, estireno) alimentado en relación con el agente de transferencia de cadena total (CTA, tolueno) cargado (estireno/tolueno); (2) Estireno total alimentado en relación con el iniciador total (complejo TMEDA de butil litio) cargado (estireno/tolueno); y (3) la velocidad a la que se alimentó el monómero.

El Ejemplo 1 establece el procedimiento general que se usó en cada uno de los Ejemplos 1-11.

Ejemplo 1

Se equipó un matraz de vidrio seco de 500 mL con 4 bocas y camisa de aceite con un termopar, un agitador de vidrio en la parte superior con paleta de vidrio, condensador y suministro de N₂. El reactor se cargó con 150 mL (130,5 g, 1,55 moles) de tolueno anhidro y luego posteriormente con 2,7 mL (0,0054 moles) de n-butil-litio (2M en ciclohexano) y 0,72 mL (0,56 g, 0,0048 moles) de tetrametiletilendiamina (TMEDA) a temperatura ambiente. La temperatura de la mezcla de reacción se aumentó a 110°C. Se bombeó estireno (50 mL, 45 g, 0,43 moles) al reactor a lo largo de 137 minutos a una velocidad constante mientras se mantenía constante la agitación y significativa de la mezcla. Una vez completada la alimentación de estireno, se bombearon 20 mL de tolueno anhidro en la mezcla de reacción para limpiar la línea de alimentación de estireno. La mezcla de reacción se enfrió luego a 80°C y luego se inactivó con 0,5 mL de alcohol isopropílico. Después de enfriar a temperatura ambiente y de sedimentar las sales de isopropóxido de litio, se tomaron muestras del reactor para el análisis por GPC. El análisis del % de área por GPC excluyendo el tolueno sin reaccionar fue el siguiente: C₁₅H₁₆ 64,3%; C₂₃H₂₄ 23,4%; C₃₁H₃₂ 8,2%; C₃₉H₄₀ 2,9%; C₄₇H₄₈ 0,9%; C₅₅H₅₆ 0,3%; C₆₃H₆₄ 0%; C₇₁H₇₂ 0%; C₇₉H₈₀ 0%; C₈₇H₈₈ y oligómeros superiores 0%.

Ejemplo 2

Se usó el procedimiento como en el Ejemplo 1, excepto que se alimentaron 45 g (0,43 moles) de estireno durante un período de 56 minutos a una masa de reacción formada por 130,5 g (1,55 moles) de tolueno anhidro, 2,7 mL (0,0054 moles) de n-butil litio 2 M y 0,56 g (0,0048 moles) de TMEDA. El análisis del % de área por GPC excluyendo el tolueno sin reaccionar fue el siguiente: C₁₅H₁₆ 32,9%; C₂₃H₂₄ 22,5%; C₃₁H₃₂ 14,7%; C₃₉H₄₀ 9,9%; C₄₇H₄₈ 6,5%; C₅₅H₅₆ 4,3%; C₆₃H₆₄ 3,0%; C₇₁H₇₂ 6,2%; C₇₉H₈₀ 0%; C₈₇H₈₈ y oligómeros superiores 0%.

Ejemplo 3

Se usó el procedimiento como en el Ejemplo 1, excepto que se alimentaron 45 g (0,43 moles) de estireno durante un período de 46 minutos a una masa de reacción formada por 130,5 g (1,55 moles) de tolueno anhidro, 2,7 mL (0,0054 moles) n-butil litio 2 M y 0,56 g (0,0048 moles) de TMEDA. El análisis del % de área por GPC, excluyendo el tolueno no reaccionado, fue el siguiente: C₁₅H₁₆ 15,23%; C₂₃H₂₄ 14,6%; C₃₁H₃₂ 12,18%; C₃₉H₄₀ 10,87%; C₄₇H₄₈ 8,83%; C₅₅H₅₆ 7,63%; C₆₃H₆₄ 5,93%; C₇₁H₇₂ 4,85%; C₇₉H₈₀ 4,26%; C₈₇H₈₈ y oligómeros superiores 15,62%.

Ejemplo 4

Se usó el procedimiento del Ejemplo 1, excepto que se alimentaron 45 g (0,43 moles) de estireno durante un período de 25 minutos a una masa de reacción formada por 130,5 g (1,55 moles) de tolueno anhidro, 2,7 mL (0,0054 moles) de n-butil litio 2 M y 0,56 g (0,0048 moles) de TMEDA. El análisis de % de área por GPC excluyendo el tolueno no reaccionado fue el siguiente: C₁₅H₁₆ 8,8%; C₂₃H₂₄ 8,4%; C₃₁H₃₂ 8,3%; C₃₉H₄₀ 7,8%; C₄₇H₄₈ 6,8%; C₅₅H₅₆ 6,1%; C₆₃H₆₄ 6,3%; C₇₁H₇₂ 5,1%; C₇₉H₈₀ 5%; C₈₇H₈₈ y oligómeros superiores 37,5%.

Ejemplo 5

Se usó el procedimiento del Ejemplo 1, excepto que se alimentaron 45 g (0,43 moles) de estireno durante un período de 127 minutos a una masa de reacción formada por 130,5 g (1,55 moles) de tolueno anhidro, 1,8 mL (0,0036 moles) de n-butil litio 2 M y 0,42 g (0,0036 moles) de TMEDA. El análisis del % de área por GPC excluyendo el tolueno sin reaccionar fue el siguiente: C₁₅H₁₆ 46,1%; C₂₃H₂₄ 25,5%; C₃₁H₃₂ 13,6%; C₃₉H₄₀ 7,2%; C₄₇H₄₈ 3,8%; C₅₅H₅₆ 1,7%; C₆₃H₆₄ y oligómeros superiores 2%.

Ejemplo 6

Se usó el procedimiento del Ejemplo 1, excepto que se alimentaron 45 g (0,43 moles) de estireno durante un período de 79 minutos a una masa de reacción formada por 130,5 g (1,55 moles) de tolueno anhidro, 1,8 mL (0,0036 moles) de n-butil litio 2 M y 0,42 g (0,0036 moles) de TMEDA. El análisis de% de área GPC excluyendo el tolueno no reaccionado fue el siguiente: C₁₅H₁₆ 25,1%; C₂₃H₂₄ 20,4%; C₃₁H₃₂ 15,5%; C₃₉H₄₀ 11,5%; C₄₇H₄₈ 8,4%; C₅₅H₅₆ 5,8%; C₆₃H₆₄ 4,4%; C₇₁H₇₂ 2,8%; C₇₉H₈₀ y oligómeros superiores 6,1%.

Ejemplo 7

Se usó el procedimiento del Ejemplo 1, excepto que se alimentaron 45 g (0,43 moles) de estireno durante un período de 64 minutos a una masa de reacción formada por 130,5 g (1,55 moles) de tolueno anhidro, 1,8 mL (0,0036 moles) de n-butil litio 2 M y 0,42 g (0,0036 moles) de TMEDA. El análisis del % de área por GPC excluyendo el tolueno sin reaccionar fue el siguiente: C₁₅H₁₆ 15,5%; C₂₃H₂₄ 14,2%; C₃₁H₃₂ 12,6%; C₃₉H₄₀ 11,1%; C₄₇H₄₈ 9,5%; C₅₅H₅₆ 7,7%; C₆₃H₆₄ 6,5%; C₇₁H₇₂ 5,3%; C₇₉H₈₀ 4,1%; C₈₇H₈₈ y oligómeros superiores 13,5%.

Ejemplo 8

Se usó el procedimiento del Ejemplo 1, excepto que se alimentaron 45 g (0,43 moles) de estireno durante un período de 134 minutos a una masa de reacción formada por 130,5 g (1,55 moles) de tolueno anhidro, 1,35 mL (0,0027 moles) de n-butil litio 2 M y 0,31 g (0,0027 moles) de TMEDA. El análisis de% de área GPC excluyendo el tolueno no reaccionado fue el siguiente: C₁₅H₁₆ 23,5%; C₂₃H₂₄ 20,0%; C₃₁H₃₂ 15,4%; C₃₉H₄₀ 12,1%; C₄₇H₄₈ 8,8%; C₅₅H₅₆ 6,1%; C₆₃H₆₄ 4,6%; C₇₁H₇₂ 2,8%; C₇₉H₈₀ y oligómeros superiores 6,7%.

Ejemplo 9

Se usó el procedimiento del Ejemplo 1, excepto que se alimentaron 45 g (0,43 moles) de estireno durante un período de 97 minutos a una masa de reacción formada por 130,5 g (1,55 moles) de tolueno anhidro, 1,35 mL (0,0027 moles) de n-butil litio 2 M y 0,31 g (0,0027 moles) de TMEDA. El análisis de% de área GPC excluyendo el tolueno sin reaccionar fue el siguiente: C₁₅H₁₆ 16,3%; C₂₃H₂₄ 16,2%; C₃₁H₃₂ 13,8%; C₃₉H₄₀ 11,7%; C₄₇H₄₈ 9,4%; C₅₅H₅₆ 7,4%; C₆₃H₆₄ 6,0%; C₇₁H₇₂ 5,10%; C₇₉H₈₀ 3,6%; C₈₇H₈₈ y oligómeros superiores 10,5%.

Ejemplo 10

Se usó el procedimiento del Ejemplo 1, excepto que se alimentaron 60,9 g (0,58 moles) de estireno durante un período de 173 minutos a una masa de reacción formada por 115,0 g (1,25 moles) de tolueno anhidro, 2,4 mL (0,00487 moles) de n-butil litio 2 M y 0,57 g (0,00487 moles) de TMEDA. El análisis del % de área por GPC excluyendo el tolueno sin reaccionar fue el siguiente: C₁₅H₁₆ 64,8%; C₂₃H₂₄ 22,3%; C₃₁H₃₂ 7,6%; C₃₉H₄₀ 3,0%; C₄₇H₄₈ 1,9%.

Ejemplo 11

Se usó el procedimiento del Ejemplo 1, excepto que se alimentaron 60,9 g (0,58 moles) de estireno durante un período de 120 minutos a una masa de reacción formada por 115,0 g (1,25 moles) de tolueno anhidro, 2,4 mL (0,00487 moles) de n-butil litio 2 M y 0,57 g (0,00487 moles) de TMEDA. El análisis del % de área por GPC excluyendo el tolueno sin reaccionar fue el siguiente: C₁₅H₁₆ 37,7%; C₂₃H₂₄ 18,2%; C₃₁H₃₂ 13,8%; C₃₉H₄₀ 9,6%; C₄₇H₄₈ 6,5%; C₅₅H₅₆ 4,4%; C₆₃H₆₄ 2,9%; C₇₁H₇₂ 2,1%; C₇₉H₈₀ 1,5%; C₈₇H₈₈ y oligómeros superiores 3,3%.

Las mezclas de productos se analizaron por GPC usando una columna de oligoporo que proporcionó una resolución de línea base a línea base de aductos, así como también se resolvieron parcialmente los oligómeros de cadena más corta. Por lo tanto, es posible discutir estas mezclas de productos en términos de la formación relativa de moléculas discretas. Todavía se aplica el mismo tratamiento estadístico de las curvas GPC para la comparación con las tablas posteriores. La comparación de los ejemplos 1 y 3 (véase Tabla 2, a continuación) muestra que se pueden obtener distribuciones de productos relativamente similares modificando de forma independiente las tres variables citadas anteriormente mientras se mantiene constante la temperatura. Los datos resultantes demuestran que una variedad de mezclas de aductos y mezclas de aductos y oligómeros se pueden preparar bajo diferentes condiciones de proceso. Las distribuciones de productos demuestran una dependencia de la relación de monómero a agente de transferencia de cadena, de la relación de monómero a iniciador de organolitio complejo de poliamina terciaria, y de la velocidad de alimentación del monómero.

La Tabla 2 resume las condiciones y los resultados para los Ejemplos 1-11.

Tabla 2

Aductos y aductos + Formación de oligómeros a 110°C											
Ejemplo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Estireno/Tolueno (v/v)	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,5	0,5
Estireno/butilitio-TMEDA	80	80	80	80	120	120	120	160	160	120	120
Tiempo alimentación Estireno	137 min	56 min	46 min	25 min	127 min	79 min	64 min	134 min	97 min	173 min	108 min
Aductos/Oligómeros		Área Relativa %									
n =	MW	Fórmula	Área Relativa %								
0	196,29	C ₁₅ H ₁₆	15,23	8,8	46,1	25,1	15,5	23,5	16,3	64,8	37,7
1	300,44	C ₂₃ H ₂₄	14,6	8,4	25-5	20,4	14,2	20	16,2	22,3	18,2
2	404,59	C ₃₁ H ₃₂	12,18	8,3	13,6	15,5	12,6	15,4	13,8	7,6	13,8
3	508,74	C ₃₉ H ₄₀	10,87	7,8	7,2	11,5	11,1	12,1	11,7	3	9,6
4	612,89	C ₄₇ H ₄₈	8,83	6,8	3,8	8,4	9,5	8,8	9,4	1,9	6,5
5	717,04	C ₅₅ H ₅₆	7,63	6,1	1,7	5,8	7,7	6-1	7,4	4,4	4,4
6	821,19	C ₆₃ H ₆₄	5,93	6,3	2	4,4	6,5	4,6	6	2,9	2,9
7	925,34	C ₇₁ H ₇₂	4,85	5,1		2,8	5,3	2,8	5	2,1	2,1
8	1029,49	C ₇₉ H ₈₀	4,26	5		6,1	4,1	6,7	3,6	1,5	1,5
9+	1133,64	C ₈₇ H ₈₈	15,62	37,5			13,5		10,5	3,3	3,3
M _p	196		196	300	196	198	195	196	301	196	196
M _h	232		431	589	265	346	429	353	413	230	319
M _w	254		647	966	313	468	641	493	591	251	420
M _z	288		941	1373	388	649	930	727	830	285	577
PD	1,09		1,32	1,64	1,18	1,35	1,49	1,4	1,43	1,09	1,32
S _n	71		305	471	113	205	302	222	271	69	179
Varianza (M _w M _n -M _n ²)	5,104E+03		9,310E+04	2,221 E+05	1,272E+04	4,221 E+04	9,095E+04	4,942E+04	7,351 E+04	4,830E+03	3,222E+04
Sesgo nU ₃	9,317E+0 5		6,197E+07	1,845E+08	3,461E+06	1,985E+07	5,974E+07	3,020E+07	4,106E+07	9,534E+05	1,401E+07
r ₀₃	2,555		2,182	1,763	2,412	2,289	2,178	2,75	2,060	2,840	2,423

Los ejemplos 12-20 ilustran los procesos de esta invención realizados a mayor escala.

Ejemplo 12

Un reactor con camisa de aceite seco equipado con serpentines de enfriamiento internos de acero inoxidable (agua enfriada) y un mecanismo de agitación de vidrio (sin partes humedecidas con PTFE) se cargó con 3,46 kg (41,11 moles) de tolueno anhidro y se calentó a 80°C. A la mezcla se le carga butil litio (0,36 moles) en ciclohexano seguido de 64,13 g (0,55 moles) de TMEDA seco. Se alimentó estireno (3.000 g, 28,8 moles) al reactor (a través de un tapón de alúmina básica anhidra) en 72 minutos a 90-95°C. La mezcla de reacción se inactivó con 100 mL de agua y posteriormente se lavó tres veces con 1,0 kg de agua del grifo. El tolueno se destiló de los aductos crudos. El material crudo se destiló luego a vacío total para producir 2,0 kg de 1,3-difenilpropano, 900 g de 1,3,5-trifenilpentano, 550 g de 1,3,5,7-tetrafenilheptano y 150 gramos de 1,3,5,7,9-pentafenilnonano.

Ejemplo 13

Un reactor con camisa de aceite seco equipado con serpentines de enfriamiento internos de acero inoxidable (agua enfriada) y un mecanismo de agitación de vidrio (sin partes humedecidas con PTFE) se cargó con 4,325 kg (51,39 moles) de tolueno anhidro y se calentó a 80°C. A la mezcla se le carga butil litio (0,18 moles) en ciclohexano seguido de 33,47 g (0,29 moles) de TMEDA seco. Se alimentó estireno (1,5 g, 14,4 moles) al reactor (a través de un tapón de alúmina básica anhidra) en 150 minutos a 90-95°C. La mezcla de reacción se inactivó con 100 mL de agua y posteriormente se lavó tres veces con 0,5 kg de agua del grifo. El tolueno se destiló de los oligómeros crudos. El material crudo se destiló luego a vacío total para producir 2,0 kg de 1,3-difenilpropano, 300 g de 1,3,5-trifenilpentano, 120 g de 1,3,5,7-tetrafenilheptano y 8 gramos de fondos de oligómeros no destilables.

Ejemplo 14

Un reactor con camisa de aceite seco equipado con serpentines de enfriamiento internos de acero inoxidable (agua enfriada) y un mecanismo de agitación de vidrio (sin partes humedecidas con PTFE) se cargó con 1,73 kg (20,56 moles) de tolueno anhidro y se calentó a 80°C. A la mezcla se le carga butil litio (0,1 moles) en ciclohexano seguido de 16,74 g (0,14 moles) de TMEDA seco. Se alimentó estireno (1.500 g, 14,4 moles) al reactor (a través de un tapón de alúmina básica anhidra) en 15 minutos a 95-115°C. Todo menos 500 g de la mezcla de reacción se inactivaron con 100 mL de agua y posteriormente se lavaron tres veces con 1,0 kg de agua del grifo. El tolueno se destiló de los oligómeros crudos. El material crudo se analizó por GPC y se encontró que tenía $M_w = 1.184$, $M_p = 1.137$, $M_n = 729$ Daltons en relación con los estándares de poliestireno aniónico bien caracterizados. Polidispersidad = 1,75.

Ejemplo 15

Un reactor con camisa de aceite seco equipado con serpentines internos de acero inoxidable (agua enfriada) y un mecanismo de agitación de vidrio (no se cargaron partes humedecidas con PTFE con una porción de 500 g del Ejemplo 14. Se agregó a la porción 0,229 kg (2,72 moles) de tolueno anhidro antes de calentar a 80°C. En la mezcla se cargó n-butil litio (0,045 moles) en ciclohexano seguido de 10,46 g (0,09 moles) de TMEDA seco. Se alimentó estireno (1.500 g, 14,4 moles) al reactor (a través de un tapón de alúmina básica anhidra) en 150 minutos a 110-125°C. La mezcla de reacción se inactivó con 100 mL de agua y posteriormente se lavó tres veces con 1,0 kg de agua del grifo. El análisis de RMN de la mezcla inactivada mostró la presencia de una cantidad relativamente pequeña (aproximadamente <2% en peso) de estireno sin reaccionar. El estireno sin reaccionar y el tolueno se destilaron de los oligómeros crudos, se analizó el material resultante por GPC y se encontró que tenía $M_w = 2.512$, $M_p = 2.321$, $M_n = 9,62$ Daltons en relación con los estándares de poliestireno aniónico bien caracterizados. Polidispersidad = 2,61.

Ejemplo 16

Un reactor con camisa de aceite seco equipado con serpentines internos de acero inoxidable (agua enfriada) y un mecanismo de agitación de vidrio (sin partes humedecidas con PTFE) se cargó con 0,4 kg (4,76 moles) de tolueno anhidro y se calentó a 85°C. A la mezcla se cargó butil litio (0,12 moles) en ciclohexano seguido de 18,55 g (0,16 moles) de TMEDA seco. Se alimentó estireno (1.000 g, 9,6 moles) al reactor (a través de un tapón de alúmina básica anhidra) en 16 minutos a 85-90°C. La mezcla de reacción se inactivó con 100 mL de agua y posteriormente se lavó tres veces con 0,5 kg de agua del grifo. El tolueno se destiló de la mezcla cruda de oligómeros y polímeros de bajo peso molecular. El material crudo se analizó por GPC y se encontró que tenía $M_w = 3.211$, $M_p = 4.279$, $M_n = 1.369$ Daltons en relación con los estándares de poliestireno aniónico bien caracterizados. Polidispersidad = 2,34.

Ejemplo 17

Un reactor con camisa de aceite seco equipado con serpentines internos de acero inoxidable (agua enfriada) y un mecanismo de agitación de vidrio (sin partes humedecidas con PTFE) se cargó con 0,4 kg (4,76 moles) de tolueno anhidro y se calentó a 80°C. A la mezcla se le carga butil litio (0,1 moles) en ciclohexano seguido de 15,39 g (0,13 moles) de TMEDA seco. El estireno (2.000 g, 19,2 moles) se combinó con 0,3 kg de tolueno y luego se alimentó al reactor (a través de un tapón de alúmina básica anhidra) en 82 minutos a 85-105°C. La mezcla de reacción se inactivó con 100 mL de agua y posteriormente se lavó tres veces con 1,0 kg de agua del grifo. El tolueno se destiló de los oligómeros crudos. El material crudo se analizó por GPC y se encontró que tenía $M_w = 1.513$, $M_p = 1.454$, $M_n = 732$ Daltons en relación con los estándares de poliestireno aniónico bien caracterizados. Polidispersidad = 2,07.

Ejemplo 18

Se cargó un reactor seco con camisa de aceite equipado con serpentines internos de acero inoxidable (agua enfriada) y un mecanismo de agitación de vidrio (sin partes humedecidas con PTFE) con 0,364 kg (0,43 moles) de tolueno anhidro junto con 0,128 litros de metilciclohexano y luego se calentó a 80°C. A la mezcla de reacción se cargó butil litio (0,144 moles) en ciclohexano seguido de 17,15 g (0,15 moles) de TMEDA seco. La mezcla se calentó luego a reflujo suave. El estireno (1.913 g, 18,37 moles) se combinó con 0,427 kg (5,08 moles) de tolueno anhidro y luego se alimentó al reactor (a través de un tapón de alúmina básica anhidra) en 120 minutos a 116°C-125°C. La mezcla de reacción se inactivó con 100 mL de agua y posteriormente se lavó tres veces con 1,0 kg de agua del grifo. El tolueno sin reaccionar y el metilciclohexano se destilaron de los oligómeros crudos. El material crudo se analizó por GPC y se encontró que tenía $M_w = 1.545$, $M_p = 1.243$, $M_n = 616$ Daltons en relación con los estándares de poliestireno aniónico bien caracterizados. Polidispersidad = 2,51.

Ejemplo 19

Se cargó un reactor con camisa de aceite seco equipado con serpentines internos de acero inoxidable (agua enfriada), un aparato de destilación simple y un mecanismo de agitación de vidrio (sin partes humedecidas con PTFE) con 0,182 kg (2,16 moles) de tolueno anhidro junto con 0,128 litros de metilciclohexano y luego se calentó a 90°C. A la mezcla de reacción se cargó butil litio (0,058 moles) en ciclohexano seguido de 6,86 g (0,06 moles) de TMEDA seco. El estireno (1.500 g, 14,4 moles) se combinó con 1,0 L de n-pentano y luego se alimentó al reactor (a través de un tapón de alúmina básica anhidra) en 120 minutos a 90°C-117°C. Durante la alimentación de estireno, se agregaron 0,216 kg (2,56 moles) de tolueno en cinco alícuotas de 0,050 L para controlar la viscosidad de la mezcla de reacción. La mezcla de reacción se inactivó con 100 mL de agua y posteriormente se lavó tres veces con 1,0 kg de agua del grifo. El tolueno sin reaccionar y el metilciclohexano se destilaron de los oligómeros crudos y los polímeros de bajo peso molecular. El material crudo se analizó por GPC y se encontró que tenía $M_w = 2.114$, $M_p = 1.570$, $M_n = 753$ Daltons en relación con los estándares de poliestireno aniónico bien caracterizados. Polidispersidad = 2,81.

Ejemplo 20

Un reactor con camisa de aceite seco equipado con serpentines internos de acero inoxidable (agua enfriada) y un mecanismo Stirling de vidrio (sin partes humedecidas con PTFE) se cargó con 0,242 kg (2,88 moles) de tolueno anhidro y 1.000 mL de etilbenceno anhidro y se calentó a 80°C. A la mezcla se le cargó butil litio (0,08 moles) en ciclohexano seguido de 7,88 g (0,07 moles) de TMEDA seco. La mezcla se calentó luego a 114°C. Se alimentó estireno (1.500 g, 14,4 moles) al reactor (a través de un tapón de alúmina básica anhidra) en 150 minutos a 114-121°C. La mezcla de reacción se inactivó con 100 mL de agua y posteriormente se lavó tres veces con 1,0 kg de agua del grifo. El tolueno y el etilbenceno sin reaccionar se destilaron de los oligómeros crudos. El material crudo se analizó por GPC y se encontró que tenía $M_w = 2.127$, $M_p = 2.101$, $M_n = 933$ Daltons en relación con los estándares de poliestireno aniónico bien caracterizados. Polidispersidad = 2,28.

En la Tabla 3, se resumen los resultados experimentales obtenidos para la preparación de mezclas de aductos y oligómeros vinilaromáticos, y de aductos, oligómeros vinilaromáticos y polímeros vinilaromáticos de bajo peso molecular de tolueno y estireno mediante transferencia de cadena empleando organolitio catalítico complejoado con TMEDA a temperaturas elevadas (superiores a 80°C). De importancia económica es la utilización mejorada de butil litio (como se infiere del cociente M_{calc}/M_w) del orden del 160% (Ejemplo 16) al 1.200% (Ejemplos 14, 15 y 17), lo que significa que los procesos de esta invención son altamente eficientes. Dicha utilización mejorada de litio es el resultado de la naturaleza catalítica de la invención en comparación con los procesos catalizados por litio aniónico estándar en los que se utiliza un mínimo de una cantidad estequiométrica de litio. La PD y S_n para todos los ejemplos son pequeños con el máximo de PD = 2,81, pero más típicamente 2 con una desviación estándar que varía de 600 a 1.600. Además, los datos demuestran que existe un bajo grado de asimetría, con valores de asimetría que van desde 2,35 a 4,13.

Tabla 3
Ejemplos de elaboración de material con peso molecular más alto

Ejemplo	14	15	16	17	18	19	20
Estireno en g	1500,00	1500,00	1000,00	2000,00	1913	1500	1500
Estireno en moles	14,40	14,40	9,60	19,20	18,37	14,40	14,40
Butil litio en moles	0,09	0,04	0,12	0,10	0,14	0,06	0,08
Relación en moles de promotor con respecto a Bu-Li	1,61	2,01	1,33	1,33	1,02	1,02	0,90
TMEDA en g	16,74	10,46	18,55	15,39	17,15	6,86	7,88
TMEDA en moles	0,14	0,09	0,16	0,13	0,15	0,06	0,07
Agente de transferencia de cadena	Tolueno	Tolueno	Tolueno	Tolueno	Tolueno	Tolueno	Tolueno
CTA en g	1730,00	229,23	400,50	700,50	463,75	182,00	242,42
CTA en moles	20,56	2,72	4,76	8,32	5,51	2,16	2,88
Mol estireno/Mol BuLi	161	322	80	193	127	210	280
Disolvente añadido	ninguno	porción del Ej. 14	ninguno	ninguno	Metil-ciclohexano	Metil-ciclohexano	Etil-benzano
Volumen de disolvente	0,00	600,00	0,00	0,00	128	50	1000
Temp.	95-115°C	110-125°C	85-90°C	85-105°C	116-125°C	90-117°C	114°C
Tiempo de alimentación	15 min	150 min	16 min	82 min	120 min	180 min	150 min
M_{calc}	16839	33594	8416	20165	13368	26114	20001
M_{calc}/M_w	13,18	13,37	2,62	13,33	8,05	12,35	9,40
M_p	1137	2321	4279	1454	1239	1570	2101
M_n	729	962	1369	732	806	753	933
M_w	1278	2512	3211	1513	1661	2114	2127
M_z	2023	4955	5082	2552	3125	4415	3722
M_{z+1}	2880	8359	6755	3789	5049	7059	5538
M_v	1184	2237	2941	1383	1495	1849	1926
PD	1,75	2,61	2,35	2,07	2,06	2,81	2,28
Varianza ($M_w M_n - M_n^2$)	4,00E+05	1,49E+06	2,52E+06	5,72E+05	6,89E+05	1,02E+06	1,11E+06
Desviación estándar S_n , $(M_w M_n - M_n^2)^{1/2}$	632	1221	1588	756	830	1012	1055
Sesgo	6,22E+08	6,78E+09	9,42E+09	1,18E+09	1,99E+09	4,29E+09	3,46E+09
Asimetría $n\alpha_3$	2,46	3,72	2,35	2,73	3,49	4,13	2,94

Los ejemplos 21-23 son procesos continuos con mezcla inversa.

Ejemplo 21

El aparato era un reactor cilíndrico con deflector con camisa de aceite de vidrio de 200 mL con un puerto de desbordamiento equipado con una entrada de nitrógeno, un eje de agitación superior de acero inoxidable con un impulsor de turbina de cuchillas inclinadas y un par térmico. El reactor también estaba equipado con dos líneas de alimentación por debajo de la superficie: (1) una línea OD de acero inoxidable de 1/8 pulgada para introducir una mezcla de estireno y tolueno; y (2) una línea OD de acero inoxidable de 1/16 pulgada OD para alimentar una mezcla formada a partir de butil litio, TMEDA y tolueno. La línea de 1/16 de pulgada se pasó por una línea de 1/4 de pulgada para evitar el enredo con el aparato de agitación mecánica durante el transcurso de un proceso. La punta de la línea de alimentación de 1/16 pulgada se dirigió justo debajo del impulsor. El puerto de desbordamiento se dirigió hacia abajo en un ángulo de 22,5°, y se unió mediante una conexión de 13 mm de Ace Thread® Teflon® a un tubo de vidrio OD de 15 mm de largo con revestimiento de glicol de 24 pulgadas. 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 de Ace Thread® Teflon® de 13 mm (ninguno de los acoplamientos de Teflon® era partes humedecidas). El reactor de desbordamiento estaba equipado con un aparato de agitación superior de vidrio, una válvula de drenaje inferior, un condensador de agua enfriada y una salida de burbujeador de aceite de nitrógeno. La línea de desbordamiento y el reactor se calentaron a 100°C con glicol.

En un matraz de 500 mL agitado, secado en horno, con forma de pera bajo una atmósfera inerte de N₂ a temperatura ambiente, se formó una mezcla de organolitio a partir de 91,75 g (106 mL, 1,09 moles) de tolueno anhidro, 42,98 mL de 16,5% en peso (5,28 g, 0,0824 moles contenían alquil litio) n-butil litio en ciclohexano y 8,62 g (11,19 mL, 0,0742 moles) TMEDA; esta mezcla se agitó con una barra de agitación magnética recubierta de vidrio (sin PTFE). Aproximadamente la mitad de la solución se extrajo a través de una válvula de bola de tres vías de acero inoxidable de 1/16 pulgadas en una jeringa de vidrio de 100 mL secada en horno montada en una bomba de jeringa. Después de la infusión de la jeringa, la válvula de bola se alineó de tal manera que el camino desde la jeringa hasta la línea de alimentación por debajo de la superficie de 16 pulgadas en el reactor estaba abierto y el camino hacia el matraz agitado magnéticamente se cerró. Durante el curso de una reacción, la infusión de la jeringa con la segunda mitad de la mezcla se logró mediante el revestimiento de la válvula de bola de 3 vías de tal manera que la ruta hacia el matraz está abierta y la ruta hacia el reactor se cerró.

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 moles) de estireno y 1.734 g (2.000 mL, 20,6 moles) de tolueno anhidro, se mezclaron y luego se cargaron en un recipiente cilíndrico graduado de 3.000 mL cubierto con N₂. La mezcla de tolueno-estireno se bombeó al reactor con una bomba dosificadora de laboratorio a través de una columna de alúmina básica anhidra hasta que la primera gota o dos se vieron entrar al reactor; la alimentación se detuvo y se inició la agitación en el reactor (~ 400 rpm). El butil litio en ciclohexano se cargó 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 (indicando condiciones anhidras). A continuación, se cargaron en el reactor 4,8 g (0,012 moles) de 16,5% en peso de n-butil litio y 1,3 g (0,011 moles) de TMEDA. Las velocidades de alimentación de ambas alimentaciones (mezcla de tolueno-estireno y mezcla de organolitio) estaban preestablecidas (mezcla de tolueno-estireno: 6,28 mL/min; mezcla de organolitio: 0,386 mL/min) y las bombas se calibraron de tal manera que 200 mL de alimentación combinada pasaron a través del reactor por hora (dos volúmenes de reactor por hora) durante un tiempo de residencia de 30 minutos. El proceso se llevó a cabo durante 195 minutos a 110°C.

Las muestras se recogieron aproximadamente cada 30 minutos después del primer período de 45 minutos. Se encontró que dentro de dos volúmenes de reactor, el sistema había alcanzado condiciones de estado estable. La distribución de peso molecular por GPC de la primera fracción recogida fue la siguiente: $M_w = 1.992$, $M_p = 2.209$, $M_n = 716$ Daltons, $M_z = 3.512$ y polidispersidad = 2,78. Una fracción de estado estacionario típica se analiza como sigue: $M_w = 4.146$, $M_p = 4.507$, $M_n = 1.656$, $M_z = 7.134$ Daltons y polidispersidad = 2,50. El análisis por GPC de un compuesto de fracciones de estado estacionario analizadas después de eliminar el tolueno y el 1-3-difenilpropano fue el siguiente: $M_w = 4.051$, $M_p = 3.822$, $M_n = 1.879$, $M_z = 6.897$ Daltons y polidispersidad = 2,15.

Ejemplo 22

El proceso en este Ejemplo repite el del Ejemplo 21, excepto como se describe en este documento. La mezcla de tolueno-estireno se hizo a partir de 547 g (602 mL, 5,25 moles) de estireno y 1.730 g (2.000 mL, 20,56 moles) de tolueno anhidro. La mezcla de organolitio se formó a partir de 111,44 g (1,32 moles, 129 mL) de tolueno anhidro, 42,98 mL de 16,5% en peso (5,28 g, 0,0824 moles de alquil litio) de n-butil litio en ciclohexano y 9,1 g (11,81 mL, 0,0783 moles) de TMEDA. Después de que apareciera el color rojo del anión poliestiril-litio, se cargaron al reactor 6 mL de la mezcla de organolitio. Las velocidades de alimentación de ambas alimentaciones estaban preestablecidas (mezcla de tolueno-estireno: 6,08 mL/min; mezcla de organolitio: 0,579 mL/min) y las bombas se calibraron de modo que 400 mL de alimentación combinada pasaran por el reactor por hora (dos volúmenes de reactor por hora) proporcionando así un tiempo de residencia de 30 minutos. El proceso se llevó a cabo durante 200 minutos a 110°C-113°C. Durante los segundos 200 minutos, la velocidad de alimentación de la mezcla de tolueno-estireno se fijó en 6,31 mL/min y la velocidad de alimentación de la mezcla de organolitio se estableció en 0,35 mL/min.

5 La distribución de peso molecular por GPC de una fracción típica de estado estacionario durante el primer conjunto de velocidades de alimentación se analiza de la siguiente manera: $M_w = 1.151$, $M_p = 1.123$, $M_n = 592$, $M_z = 1861$ Daltons y Polidispersidad = 2,50. El análisis por GPC de la última fracción se analizó como sigue: $M_w = 1.984$, $M_p = 2.025$, $M_n = 907$, $M_z = 3.293$ Daltons y polidispersidad = 2,19 (no se logró un estado estable antes de agotarse los reactivos preformados. La distribución de pesos moleculares continuó hasta cambio a pesos más altos. Se mantuvo una baja polidispersidad, una amplitud modesta y baja asimetría, mientras que la distribución de pesos moleculares se desplazó a valores más altos.

Ejemplo 23

10 El proceso en este Ejemplo repite el del Ejemplo 21, excepto como se describe en este documento. La mezcla de tolueno-estireno se hizo a partir de 547 g (602 mL, 5,25 moles) de estireno y 1.816 g (2.100 mL, 21,58 moles) de tolueno anhidro. La mezcla de organolitio se formó a partir de 177,27 g (2,11 moles, 205 mL) de tolueno anhidro, 90,26 mL de 16,5% en peso (11,08 g, 0,173 moles conteniendo alquil litio) n-butil litio en ciclohexano y 24,81 g (19,10 mL, 0,1644 moles) de TMEDA. Después de que apareciera el color rojo del anión poliestiril-litio, se cargaron en el reactor
15 10 g (0,024 moles) de 16,5% en peso de n-butil litio y 2,6 g (0,022 moles) de TMEDA. Las velocidades de alimentación de ambas alimentaciones estaban predeterminadas (mezcla de tolueno-estireno: 6,28 mL/min; mezcla de organolitio: 0,764 mL/min). La velocidad de alimentación combinada fue de un volumen de reactor (200 mL) por 28,4 minutos. El proceso se realizó durante 419 minutos a 110°C-113°C.

20 Las muestras se recogieron aproximadamente cada 30 minutos después del primer período de 45 minutos. Se encontró que dentro de dos volúmenes de reactor, el sistema había alcanzado condiciones de estado estable. La distribución del peso molecular por GPC de la primera fracción recogida fue la siguiente: $M_w = 2.154$, $M_p = 2.293$, $M_n = 953$, $M_z = 3.510$ Daltons y polidispersidad = 1,65. Una fracción de estado estacionario típica se analiza de la siguiente manera: $M_w = 2.395$, $M_p = 2.410$, $M_n = 1.026$, $M_z = 4.246$ Daltons y polidispersidad = 2,34. El análisis por GPC de un compuesto de fracciones de estado estacionario analizadas después de eliminar el tolueno y el 1-3-difenilpropano fue el siguiente: $M_w = 2.288$, $M_p = 2.094$, $M_n = 1.200$, $M_z = 3.767$ Daltons y polidispersidad = 1,91.

Tabla 4

Distribuciones de peso molecular del producto para oligomerización y polimerización continua con transferencia de cadena que implica nueva mezcla												
Ejemplo	21	21	21	21	22	22	22	22	22	22	23	23
Fracción	1	7	Compuesto	3	5	7	8	2	5	23	23	Compuesto
M_p	2209	4507	3822	1137	1123	1705	2025	2293	2410	2410	2410	2094
M_n	716	1647	1879	589	592	814	907	953	1026	1026	1026	1200
M_w	1992	4103	4051	1151	1151	1790	1984	2154	2395	2395	2395	2288
M_z	3512	7028	6897	1864	1861	3054	3293	3510	4246	4246	4246	3767
M_{z+1}	4981	10530	10173	2609	2624	4469	4698	4861	8012	8012	8012	5508
M_v	1786	3734	3693	1057	1058	1630	1813	1970	2179	2179	2179	2102
PD	2,78	2,49	2,16	1,95	1,94	2,20	2,19	2,26	2,33	2,33	2,33	1,91
Varianza ($M_w M_n - M_n^2$)	9,14E+05	4,04E+06	4,08E+06	3,31E+05	3,31E+05	7,94E+05	9,77E+05	1,14E+06	1,40E+06	1,40E+06	1,40E+06	1,31E+06
Desviación estándar	956	2011	2020	575	575	891	988	1070	1185	1185	1185	1143
$S_n (M_w M_n - M_n^2)^{1/2}$	2,68E+09	2,30E+10	2,29E+10	4,74E+08	4,73E+08	1,97E+09	2,52E+09	3,07E+09	5,03E+09	5,03E+09	5,03E+09	3,92E+09
Sesgo	3,068	2,832	2,773	2,491	2,484	2,783	2,612	2,505	3,022	3,022	3,022	2,624
$n \times 03$												

Los ejemplos BR-1 a BR-4 ilustran los procedimientos preferidos para preparar aductos bromados y/o oligómeros bromados de esta invención de forma continua.

Ejemplo BR-1

5 Bromación continua de un aducto de tolueno/estireno de 4 anillos - 1,3,5,7-tetrafenilheptano (TPH), fracción de destilación del Ejemplo 12

Se usó un recipiente de reacción de vidrio cilíndrico de 80 mL de capacidad para la bromación. El reactor tenía una camisa de vacío aislante exterior y una camisa interna para el refrigerante de glicol circulante. El recipiente tenía dos puertos de entrada en la parte inferior para el suministro de soluciones de reactivos directamente debajo de la pala inferior del agitador de turbina dual hecho de polímero de teflón (operado a 350 rpm). El reactor tenía un termopozo ubicado al lado de la pala de turbina inferior. Un puerto de desbordamiento ubicado justo encima de la pala superior de la turbina permitió que la mezcla de reacción fluyera por gravedad a un divisor que podría dirigir el flujo al recipiente de inactivación del producto principal (matraz de fondo redondo con camisa de 5 L con agitador de paleta) o a un recipiente de inactivación secundario de desechos (Erlenmeyer de 2 L). Los gases de salida del reactor pasaron a través del condensador de Friedrich y en un lavador cáustico acuoso con la ayuda de una purga de nitrógeno constante en la parte superior del condensador. Durante la bromación, las luces de la campana se apagaron y el recipiente de reacción se envolvió con papel de aluminio para minimizar la fotobromación. Se usaron dos bombas peristálticas para suministrar soluciones de AlBr_3 en bromo y 1,3,5,7-tetrafenilheptano (fracción de destilación del Ejemplo 12) en bromoclorometano (BCM) al reactor a través de los orificios de entrada inferiores utilizando líneas de alimentación de polímero de Teflon (1/8 pulgadas) y polímero de Vitón (0,10 pulgadas). La operación se inició cargando el recipiente de reacción con 172,8 g de BCM seco (<10 ppm de agua) y luego enfriando el líquido a 6°C (baño de circulación a -10°C). La solución de alimentación de AlBr_3 /bromo se preparó disolviendo 3,60 g de AlBr_3 en 856,7 g de bromo. Se preparó una solución al 30,0% en peso de TPH disolviendo 311,8 g de TPH en 727,7 g de bromoclorometano seco (BCM). Se suministraron los reactivos al recipiente de reacción a velocidades de alimentación promedio de 1,45 mL/min (4,44 g/min) para la solución de AlBr_3 /bromo y 3,63 mL/min (5,56 g/min) para la solución de TPH/BCM. La temperatura de reacción aumentó rápidamente a + 2°C y luego se estabilizó a 0°C durante la duración de las alimentaciones. Durante los primeros 50 minutos, la corriente de desbordamiento del reactor se dirigió al recipiente de inactivación de desechos (que contiene 768 g de Na_2SO_3 acuoso al 5% en peso). En este punto, se asumió que se había alcanzado una condición de estado estable (más de 3 períodos de residencia), por lo que la corriente de desbordamiento se desvió al recipiente de inactivación principal (que contiene 784 g de Na_2SO_3 acuoso al 5% en peso) para recoger la mezcla de producto en un período de 136 min a 5-10°C con un tiempo de residencia promedio en el reactor de 15,7 min. La fase orgánica turbia inferior (1.013,2 g) en el recipiente de inactivación principal se separó de la fase acuosa y se combinó en un embudo de separación de 2 L con un enjuague de BCM (183,0 g) del recipiente de inactivación. La fase orgánica se lavó con agua, NaOH acuoso diluido y finalmente agua para eliminar el ácido residual y las sales. El disolvente se eliminó de la solución turbia utilizando un evaporador rotatorio (96°C/10 torr) para obtener 517,2 g de un líquido ámbar claro viscoso transparente que se solidificó en un vidrio al enfriarse a temperatura ambiente. Los resultados analíticos del producto se resumen en la Tabla 5.

Ejemplo BR-2

Bromación continua de oligómero del Ejemplo 14

El ejemplo BR-1 se repitió utilizando el oligómero obtenido en el Ejemplo 14. La operación se inició cargando el recipiente de reacción con 167,5 g de BCM seco (<10 ppm de agua) y luego enfriando el líquido a -7°C (baño de recirculación a -10°C). La solución de alimentación de AlBr_3 /bromo se preparó disolviendo 15,20 g de AlBr_3 en 3.208,0 g de bromo. Se preparó una solución al 30,0% en peso del oligómero del Ejemplo 14 disolviendo 999,6 g del oligómero en 2.332,6 g de BCM seco. Se suministraron los reactivos al recipiente de reacción a velocidades de alimentación promedio de 3,75 mL/min (11,6 g/min) para la solución de AlBr_3 /bromo y 7,18 mL/min (11,1 g/min) para la solución de polímero/BCM. Durante los primeros 115 minutos, la corriente de desbordamiento del reactor se dirigió al recipiente de inactivación de desechos (que contiene 800 g de Na_2SO_3 acuoso al 5% en peso). La corriente de desbordamiento se desvió en ese punto al recipiente de inactivación principal (que contiene 774 g de Na_2SO_3 acuoso al 5% en peso) para recoger el producto en estado estable durante un período de 74 minutos con la temperatura de reacción a + 8°C. La fracción del producto se recogió en el recipiente de inactivación a 5-10°C con un tiempo de residencia promedio en el reactor de 7,3 min. Después de redirigir el desbordamiento del reactor al recipiente de inactivación de residuos, la fase orgánica blanca inferior (985,4 g) en el recipiente de inactivación principal se separó de la fase acuosa y se combinó en un embudo de separación de 2 L con un enjuague de BCM (413,2 g) de la fase acuosa que permanece en el recipiente de inactivación. Se utilizaron tres lavados acuosos (700-800 g cada uno) de la fase orgánica para eliminar el ácido residual y las sales. La fase orgánica blanca lavada (1346,7 g) se bombeó en 3,5 L de agua caliente agitada vigorosamente para obtener una suspensión de un sólido blanco en agua. La suspensión se filtró por succión y el sólido se enjuagó en el filtro con agua (3 x 1 L). La torta húmeda (800,5 g) se secó en un horno purgado con nitrógeno a 100°C hasta un peso constante de 462,0 g. Los resultados analíticos para el producto blanco se resumen en la Tabla 5.

Ejemplo BR-3

Bromación continua del oligómero del Ejemplo 14

La bromación del Ejemplo BR-2 se continuó después de retirar la fase orgánica inferior del recipiente de inactivación principal y enjuagar la fase acuosa en el recipiente de inactivación con BCM como se describe en el Ejemplo BR-2. La velocidad de alimentación de bromo se aumentó a 4,43 mL/min (13,7 g/min) mientras se mantenía constante la velocidad de alimentación de oligómero a 7,18 mL/min (11,1 g/min). Después de permitir que en 20 minutos alcanzaran condiciones de estado estable, el desbordamiento del reactor se redirigió al recipiente de inactivación principal (que contenía Na₂SO₃ acuoso diluido) y la solución del producto crudo se recogió durante 68 minutos a una temperatura de reacción de 9°C y un tiempo de residencia promedio de 6,9 minutos. Después de redirigir el desbordamiento del reactor al recipiente de inactivación de residuos, la fase orgánica blanca (1.233,0 g) en el recipiente de inactivación principal se separó de la fase acuosa y se combinó en un embudo de separación de 2 L con un enjuague de BCM (485,9 g) del recipiente de inactivación. Se usaron tres lavados acuosos (700-800 g cada uno) para eliminar el ácido residual y las sales. La fase orgánica lavada (1.629,1 g) se bombeó en 3,5 L de agua caliente agitada vigorosamente para obtener una suspensión de sólido en agua. La suspensión se filtró por succión y el sólido blanco se enjuagó en el filtro con agua (3 x 1 L). La torta húmeda (1.330,1 g) se secó en un horno purgado con nitrógeno a 100°C hasta un peso constante de 648,0 g. Los resultados analíticos para el producto blanco se resumen en la Tabla 5.

Ejemplo BR-4

Bromación continua del oligómero del Ejemplo 20

El ejemplo BR-1 se repitió utilizando el oligómero obtenido en el Ejemplo 20. El recipiente de reacción de 80 mL se cargó con 162,3 g de BCM seco (<10 ppm de agua) y luego se enfrió a 0°C (baño en recirculación a -4°C). La solución de alimentación de AlBr₃/bromo se preparó disolviendo 6,74 g de AlBr₃ en 1.669,9 g de bromo. Se preparó una solución al 30,0% en peso del polímero del Ejemplo 20 disolviendo 650,9 g del oligómero en 1.518,6 g de BCM seco. Los reactivos se entregaron al recipiente de reacción a velocidades de alimentación promedio de 2,77 mL/min (8,60 mL/min) para la solución de AlBr₃/bromo y 6,78 mL/min (10,5 g/min) para la solución de polímero/BCM. Durante los primeros 35 minutos, la corriente de desbordamiento del reactor se dirigió al recipiente de inactivación de desechos (que contiene 755 g de Na₂SO₃ acuoso al 5% en peso). En este punto, la corriente de desbordamiento se desvió al recipiente de inactivación principal (que contenía 587 g de Na₂SO₃ acuoso al 5% en peso) para recoger el producto en estado estable durante un período de 159 minutos con la temperatura de reacción de 9°C a 11°C. La fracción del producto en estado estacionario se recogió en el recipiente de inactivación a 5-10°C con un tiempo de residencia promedio en el reactor de 8,5 minutos. La fase orgánica inferior (3.451,4 g) en el recipiente de inactivación principal se separó de la fase acuosa y se combinó con un enjuague de BCM (434,3 g) del recipiente de inactivación. Se usaron tres lavados acuosos (agua, NaOH acuoso diluido y agua) para eliminar el ácido residual y las sales. La fase orgánica lavada (3.923,8 g) se bombeó en agua caliente (94-97°C) agitada vigorosamente para obtener una mezcla de grumos aglomerados y un sólido blanco finamente dividido en agua. La mezcla se filtró con succión y el sólido se enjuagó con agua en el filtro. La torta húmeda grumosa (2.661 g) se redujo a un polvo y se secó en un horno purgado con nitrógeno a 100°C para alcanzar un peso constante de 1.158,8 g. Los resultados analíticos del producto se resumen en la Tabla 5.

Tabla 5

Ejemplo	BR-1	BR-2	BR-3	BR-4
% en peso de Br (XRF)	58,3	66,0	69,7	58,7
HBr térmico, ppm (320°C/15 min/N ₂)	936	1049	776	677
Thermal Hunter Lab Solution Color (320°C/15 min/N ₂)				
L	91,16	72,55	79,25	70,52
a	-9,23	11,85	5,30	11,25
b	34,53	35,37	37,12	35,19
ΔE	36,51	46,25	42,99	47,03
Hunter Lab Solution Color (10% en peso en clorobenceno)				
L	97,99	99,20	99,69	96,91
a	0,95	-0,43	-0,83	0,25
b	5,52	6,54	4,22	11,36

ΔE	6,08	6,61	4,31	11,79
Hunter Lab Solution Color (10% en peso en clorobenceno)				
DSC, T_g (°C)	78,8	97,6	112,2	98,3

El ejemplo BR-5 ilustra un procedimiento preferido para preparar aductos perbromados en un proceso por lotes.

Ejemplo BR-5

Preparación de decabromo-1,3-difenilpropano por bromación por lotes

- 5 Un matraz de fondo redondo de 1 L equipado con un condensador de reflujo, un termómetro con un controlador de temperatura, un agitador mecánico, un embudo de adición y un lavador cáustico frío se cargaron con 2.355 gramos (aprox. 700 mL) de bromo y se agregaron 12,5 gramos de $AlCl_3$ anhídrido como catalizador. La suspensión se agitó y se calentó a 60°C. Luego se añadió 1,3-difenilpropano destilado y se recuperó en el Ejemplo 22 por debajo de la superficie a la suspensión de $Br_2/AlCl_3$ agitada a 60°C durante un período de tres horas. La mezcla de reacción se agitó a 50°C durante otra hora, se enfrió ligeramente y luego se agregaron lentamente 100 mL de agua para descomponer el catalizador. El recipiente de reacción se equipó con una trampa Barret y se calentó de nuevo para destilar el bromo en exceso hasta alcanzar una temperatura de vapor de 98°C. Se añadió más agua a la mezcla de reacción durante la destilación para reemplazar el volumen de bromo eliminado para tener una masa de reacción agitable. La suspensión de reacción se enfrió y luego se añadió hidróxido de sodio hasta que desapareció la mayor parte del color del bromo en trazas. El sólido se aisló por filtración y luego se secó en un horno a 200°C durante una hora. El sólido se enfrió, luego se lavó con tolueno para eliminar las impurezas coloreadas, se dejó secar al aire a temperatura ambiente durante la noche y finalmente se secó en un horno a 120°C durante tres horas. El producto blanco así formado (476,65 gramos) se analizó para tener un contenido de bromo de 80,79% en peso (teoría = 81%). TGA mostró una pérdida del 1% a 317,9°C, una pérdida del 5% a 348,5°C y una pérdida del 10% a 363,2°C. Se registró un punto de fusión DSC de 309-310,6°C para este material. Contenía solo 12 ppm de bromo libre y 104 ppm de bromuro iónico, según se analizó por cromatografía iónica.

Debe entenderse que los reactivos y componentes mencionados por nombre químico o fórmula en cualquier parte de este documento, ya sea en singular o en plural, se identifican como existen antes de entrar en contacto con otra sustancia mencionada por nombre químico o tipo químico (por ejemplo, otro reactivo, un disolvente). No importa qué cambios químicos preliminares, transformaciones y/o reacciones, si las hay, tienen lugar en la mezcla o solución resultante o medio de reacción, ya que dichos cambios, transformaciones y/o reacciones son el resultado natural de traer los reactivos y/o componentes especificados, juntos bajo las condiciones requeridas de conformidad con esta divulgación. Por lo tanto, los reactivos y componentes se identifican como ingredientes para ponerlos en contacto con la realización de una operación o reacción química deseada o para formar una mezcla que se utilizará para realizar una operación o reacción deseada. Además, aunque una realización puede referirse a sustancias, componentes y/o ingredientes en el presente ("se compone de", "comprende", "es", etc.), la referencia es a la sustancia, componente o ingrediente como existía en el momento justo antes de su primer contacto, mezcla o mezcla con una o más sustancias, componentes y/o ingredientes de acuerdo con la presente divulgación.

Además, aunque las reivindicaciones puedan referirse a sustancias en tiempo presente (por ejemplo, "comprende", "es", etc.), la referencia es a la sustancia tal como existe en el momento justo antes de que se contacte por primera vez, mezclados o mezclados con una o más sustancias de acuerdo con la presente divulgación.

Excepto que se indique expresamente lo contrario, el artículo "un" o "uno, una" si y como se usa en el presente documento no pretende limitar, y no debe interpretarse como limitativo, la descripción o la reivindicación de un único elemento al que el artículo se refiere. Más bien, el artículo "un" o "uno, una" si y como se usa en este documento pretende cubrir uno o más de esos elementos, a menos que el texto indique expresamente lo contrario.

También se entenderá que los términos "sustancial" y "sustancialmente" denotan que los procesos químicos normalmente no implican absolutos. Por lo tanto, en lugar de describir una variable como un absoluto, es mucho más realista describir la variable como si estuviera en la proximidad sustancial de la variable expresada. Por ejemplo, cuando se describe una cantidad estequiométrica, es mucho más realista referirse a que la cantidad es sustancialmente una cantidad estequiométrica, ya que un experto en la técnica se da cuenta completamente de que las pequeñas desviaciones de la estequiometría absoluta no producirían una diferencia apreciable en los resultados. Por lo tanto, en todos los aspectos, este documento debe leerse con la aplicación del sentido común.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de preparación de un producto de reacción enriquecido en (i) monoadducto, (ii) una mezcla de aductos, (iii) una mezcla de aductos y uno o más oligómeros, o (iv) una mezcla de aductos, oligómeros y polímeros de bajo peso molecular, en el que los aductos son moléculas discretas formadas por la adición de 1 a 7 unidades vinilaromáticas a un compuesto monometil-aromático, los oligómeros son productos de adición vinilaromáticos que tienen un grado de polimerización en el intervalo de 8 a 25 y los polímeros de bajo peso molecular son productos de adición vinilaromáticos que tienen un grado de polimerización en el intervalo de 26 a 80, cuyo proceso comprende:

1) poner en contacto los componentes A), B), C) y D) descritos a continuación, alimentando al menos el componente B) a una mezcla formada al menos a partir de los componentes A), C) y D), o a una mezcla que se forma mediante la alimentación de al menos los componentes A), C) y D), en cada caso en que los componentes C) y D) se alimentan por separado y/o se alimentan como un complejo formado o que se forma a partir de cada uno de los otros;

2) correlacionar la concentración pseudoestable del componente B) en la mezcla de reacción durante la alimentación, la relación molar del componente A): componente B) y mantener la temperatura o temperaturas de la mezcla de reacción en una o más temperaturas en el intervalo de 80°C a 130°C para producir dicho producto de reacción, en donde la concentración en estado pseudoestable es una concentración de un reactivo o componente cinéticamente activo, cuya concentración permanece constante o sustancialmente constante durante el curso de una reacción diferente al inicio y la terminación; y

3) terminar la alimentación del componente B) y luego terminar la reacción;

en el que

- el componente A) es al menos un hidrocarburo aromático en el que hay un solo grupo metilo en la molécula, cuyo grupo metilo está unido a un anillo aromático, y en el que al menos una posición en el anillo aromático que porta el grupo metilo no está sustituido;

- el componente B) es al menos un hidrocarburo monovinilaromático;

- el componente C) consiste en n-butil-litio, sec-butil-litio, fenil-litio, bencil-litio, 1-hexil-1-fenil-litio o poliestiril-litio; y

- el componente D) es al menos un ligando poli(amina terciaria) alifático que forma un complejo con el componente C).

2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 para preparar a partir de dichos componentes A), B), C) y D), un producto enriquecido en monoadducto de la fórmula:



en la que Ar es un resto hidrocarburo aromático que contiene en el intervalo de 1 a 4 anillos aromáticos y que tiene en el intervalo de 1 a 6 sustituyentes del anillo de alquilo, en el que el resto -CH₂- mostrado unido al mismo en la fórmula es uno de dichos sustituyentes, y en el que al menos una posición en el anillo aromático que porta el resto -CH₂- mostrado unido al mismo en la fórmula no está sustituido; Ar' es, independientemente, un resto hidrocarburo aromático que contiene en el intervalo de 1 a 4 anillos aromáticos; en el que R es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, cuyo proceso comprende:

I) alimentar al menos el componente B) descrito más adelante en un reactor agitado mecánicamente que contiene (1) una mezcla formada a partir de los componentes A), C) y D) descrito más adelante, cuya mezcla contiene opcionalmente el componente B) en una cantidad igual o menor que la cantidad del componente C) o (2) una mezcla formada previamente a partir de los componentes A), B), C) y D), y cantidades adicionales de los componentes A), C) y D) y opcionalmente el componente B) en una cantidad menor que la cantidad adicional del componente C) introducida en el reactor;

II) mantener la velocidad de alimentación del componente B) a una velocidad suficientemente lenta de tal manera que la concentración en estado pseudoestable del componente B) se mantenga en cero o sustancialmente en cero, y mantenga los contenidos del reactor a una o más temperaturas en el intervalo de 90°C a 130°C; y

III) terminar la alimentación del componente B) y luego terminar la reacción;

en el que

(i) la cantidad total de componente B) introducida en el reactor en relación con la cantidad de componente A) introducida en el reactor está en el intervalo de 5 a 70 por ciento en moles del componente A),

(ii) la cantidad de componente C) introducida en el reactor está en el intervalo de 10 a 0,1 por ciento en moles del componente B),

(iii) la cantidad de componente D) introducida en el reactor está en el intervalo de 10 a 0,1 por ciento en moles del componente B), y

(iv) la relación molar del componente D) en relación con el componente C) está en el intervalo de 0,8:1 a 8:1.

- 5 3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 para preparar a partir de dichos componentes A), B), C) y D), un producto enriquecido en una mezcla de dos o más aductos en los que se minimiza la formación de oligómeros, siendo los aductos individuales de tales mezclas representado por la fórmula:



10 en la que Ar es un resto hidrocarburo aromático que contiene en el intervalo de 1 a 4 anillos aromáticos y que tiene en el intervalo de 1 a 6 sustituyentes del anillo de alquilo, en el que el resto -CH₂- mostrado unido al mismo en la fórmula es uno de dichos sustituyentes, y en el que al menos una posición en el anillo aromático que porta el resto -CH₂- mostrado unido al mismo en la fórmula no está sustituida; Ar' es, independientemente, un resto hidrocarburo aromático que contiene en el intervalo de 1 a 4 anillos aromáticos; en el que R es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y en el que n es un número entero en el intervalo de 0 a 6, cuyo proceso comprende:

15 I) alimentar al menos el componente B) en un reactor agitado mecánicamente que contiene (1) una mezcla formada a partir de los componentes A), C) y D), cuya mezcla contiene opcionalmente el componente B) en una cantidad igual o menor que la cantidad del componente C) o (2) una mezcla formada previamente a partir de los componentes A), B), C) y D), y cantidades adicionales de los componentes A), C) y D) y opcionalmente el componente B) en una cantidad menor que la cantidad adicional de componente C) introducida en el reactor;

20 II) mantener la velocidad de alimentación del componente B) a una velocidad tal que la concentración en estado pseudoestable del componente B) sea superior a cero, y mantener el contenido del reactor a una o más temperaturas en el intervalo de 90°C a 130°C; y

III) terminar la alimentación del componente B) y luego terminar la reacción;

en la que:

25 (i) la cantidad total de componente B) introducida en el reactor en relación con la cantidad de componente A) introducida en el reactor está en el intervalo de 5 a 70 por ciento en moles del componente A),

(ii) la cantidad de componente C) introducida en el reactor está en el intervalo de 10 a 0,1 por ciento en moles del componente B),

(iii) la cantidad de componente D) introducida en el reactor está en el intervalo de 10 a 0,1 por ciento en moles del componente B), y

30 (iv) la relación molar del componente D) en relación con el componente C) está en el intervalo de 0,8:1 a 8:1.

4. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 para preparar a partir de dichos componentes A), B), C) y D), un producto enriquecido en dos o más aductos y uno o más oligómeros en los que se minimiza la formación de polímeros, los aductos individuales y el oligómero u oligómeros de tales mezclas representadas por la fórmula:



35 en la que Ar es un resto hidrocarburo aromático que contiene en el intervalo de 1 a 4 anillos aromáticos y que tiene en el intervalo de 1 a 6 sustituyentes del anillo de alquilo, en el que el resto -CH₂- mostrado unido al mismo en la fórmula es uno de dichos sustituyentes, y en la que al menos una posición en el anillo aromático que porta el resto -CH₂- mostrado unido al mismo en la fórmula no está sustituida; Ar' es, independientemente, un resto hidrocarburo aromático que contiene en el intervalo de 1 a 4 anillos aromáticos; en la que R es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y en la que n es un número entero en el intervalo de 0 a 24, cuyo proceso comprende:

40 I) alimentar al menos el componente B) en un reactor agitado mecánicamente que contiene (1) una mezcla formada a partir de los componentes A), C) y D), cuya mezcla contiene opcionalmente el componente B) en una cantidad igual o menor que la cantidad del componente C) o (2) una mezcla formada previamente a partir de los componentes A), B), C) y D), y cantidades adicionales de los componentes A), C) y D) y opcionalmente el componente B) en una cantidad menor que la cantidad adicional de componente C) introducida en el reactor;

II) mantener la velocidad de alimentación del componente B) a una velocidad tal que o bien:

50 (1) la cantidad total de componente B) introducida en el reactor está en el intervalo de 5 a 100 por ciento en moles con respecto a la cantidad de componente A) introducida en el reactor, la concentración en estado pseudoestable del componente B) es superior a cero durante toda o sustancialmente toda la alimentación del componente B), y la concentración en estado pseudoestable del componente B) se mantiene para formar un oligómero con o sin minimizar

la formación de polímeros; y mantener los contenidos del reactor a una o más temperaturas en el intervalo de 85°C a 130°C; o

5 (2) la cantidad total de componente A) introducida en el reactor en relación con la cantidad de componente B) introducida en el reactor está en el intervalo de 5 a 100 por ciento en moles del componente B), y la concentración de componente B) en estado pseudoestable se mantiene para formar un oligómero con o sin minimizar la formación de polímeros y manteniendo los contenidos del reactor a una o más temperaturas en el intervalo de 80°C a 130°C; y

III) terminar la alimentación del componente B) y luego terminar la reacción;

en la que:

10 (ii) la cantidad de componente C) introducida en el reactor está en el intervalo de 10 a 0,1 por ciento en moles del componente B),

(iii) la cantidad de componente D) introducida en el reactor está en el intervalo de 10 a 0,1 por ciento en moles del componente B), y

(iv) la relación molar del componente D) en relación con el componente C) está en el intervalo de 0,8:1 a 8:1.

15 5. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 para preparar a partir de dichos componentes A), B), C) y D), una mezcla de productos compuesta por aductos, oligómeros y polímeros de bajo peso molecular, los aductos individuales, oligómeros y polímeros de bajo peso molecular de tales mezclas están representados por la fórmula:



20 en la que Ar es un resto hidrocarburo aromático que contiene en el intervalo de 1 a 4 anillos aromáticos y que tiene en el intervalo de 1 a 6 sustituyentes del anillo de alquilo, en la que el resto -CH₂- mostrado unido al mismo en la fórmula es uno de dichos sustituyentes, y en la que al menos una posición en el anillo aromático que porta el resto -CH₂- mostrado unido al mismo en la fórmula no está sustituida; Ar' es, independientemente, un resto hidrocarburo aromático que contiene en el intervalo de 1 a 4 anillos aromáticos; en la que R es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y en la que n es un número entero en el intervalo de 0 a 79, cuyo proceso comprende:

25 I) alimentar al menos el componente B) en un reactor agitado mecánicamente que contiene (1) una mezcla formada a partir de los componentes A), C) y D), cuya mezcla contiene opcionalmente el componente B) en una cantidad igual o menor que la cantidad del componente C) o (2) una mezcla formada previamente a partir de los componentes A), B), C) y D), y cantidades adicionales de los componentes A), C) y D) y opcionalmente el componente B) en una cantidad menor que la cantidad adicional de componente C) introducida en el reactor;

II) mantener la velocidad de alimentación del componente B) a una velocidad tal que:

30 (1) la cantidad total de componente B) introducida en el reactor está en el intervalo de 5 a 100 por ciento en moles con respecto a la cantidad de componente A) introducida en el reactor, la concentración en estado pseudoestable del componente B) es superior a cero durante toda o sustancialmente toda la alimentación del componente B), y la concentración en estado pseudoestable del componente B) se mantiene para formar un oligómero con o sin minimizar la formación de polímeros; y mantener los contenidos del reactor a una o más temperaturas en el intervalo de 85°C a 130°C; o

35 (2) la cantidad total de componente A) introducida en el reactor en relación con la cantidad de componente B) introducida en el reactor está en el intervalo de 5 a 100 por ciento en moles del componente B), y la concentración de componente B) en estado pseudoestable se mantiene para formar un oligómero con o sin minimizar la formación de polímeros y manteniendo los contenidos del reactor a una o más temperaturas en el intervalo de 80°C a 130°C; y

40 III) terminar la alimentación del componente B) y luego terminar la reacción;

en la que:

(ii) la cantidad de componente C) introducida en el reactor está en el intervalo de 10 a 0,1 por ciento en moles del componente B),

45 (iii) la cantidad de componente D) introducida en el reactor está en el intervalo de 10 a 0,1 por ciento en moles del componente B), y

(iv) la relación molar del componente D) en relación con el componente C) está en el intervalo de 0,8:1 a 8:1.

50 6. Un proceso como en una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que el componente A) es (i) tolueno, (ii) tolueno sustituido por uno o dos grupos alquilo, cada uno de los cuales contiene al menos 2 átomos de carbono, (iii) tolueno sustituido por uno o dos grupos fenetilo, (iv) tolueno sustituido por uno o dos grupos 1-fenilpropilo (C₆H₅-CH₂CH₂CH₂-), (v) 1-metilnaftaleno, o (vi) 2-metilnaftaleno.

7. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-5 en el que el componente B) es (a) estireno, (b) un anillo de estireno alquilado, (c) α -metilestireno, (d) un anillo α -metilestireno alquilado, (e) 1-vinilnaftaleno o (f) 2-vinilnaftaleno.
8. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el componente D) es N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina.
- 5 9. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-5 en el que:
- el componente A) es (i) tolueno, (ii) tolueno sustituido por uno o dos grupos alquilo, cada uno de los cuales contiene al menos 2 átomos de carbono, (iii) tolueno sustituido por uno o dos grupos fenetilo, (iv) tolueno sustituido por uno o dos grupos 1-fenilpropilo ($C_6H_5-CH_2CH_2CH_2-$), (v) 1-metilnaftaleno, o (vi) 2-metilnaftaleno;
 - el componente B) es (a) estireno, (b) un anillo estireno alquilado, (c) α -metilestireno, (d) un anillo α -metilestireno alquilado, (e) 1-vinilnaftaleno o (f) 2-vinilnaftaleno; y
 - el componente C) es n-butil-litio, sec-butil-litio, fenil-litio, bencil-litio, 1-hexil-1-fenil-litio o poliestiril-litio.
- 10 10. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-5 en el que:
- I) el componente A) contiene en el intervalo de 1 a 4 anillos aromáticos y tiene en el intervalo de 1 a 6 sustituyentes del anillo alquilo;
 - 15 II) el componente B) tiene en el intervalo de 1 a 4 anillos aromáticos en la molécula;
 - III) el componente C) es n-butil-litio, sec-butil-litio, fenil-litio, bencil-litio, 1-hexil-1-fenil-litio o poliestiril-litio; y
 - IV) el componente D) es un ligando di(amina terciaria) derivado de propilendiamina, etilendiamina o polietileno imina.
11. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el componente D) es N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina.
- 20 12. Un proceso como el de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que dicha temperatura está en el intervalo de 105°C a 115°C.
13. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que dicha temperatura es la temperatura de reflujo, y en el que el componente A) es tolueno.
14. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el componente B) está en el intervalo de 15 a 100 por ciento en moles del componente A).
- 25 15. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en el que en (2) la temperatura está en el intervalo de 85°C a 90°C.
16. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el componente B) está en el intervalo de 5 a 70 por ciento en moles del componente A).
17. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-5 que tiene al menos una de las siguientes características:
- 30 la cantidad total de componente B) introducida en el reactor en relación con la cantidad de componente A) introducida en el reactor está en el intervalo de 10 a 30 por ciento en moles de componente A);
- la cantidad de componente C) introducida en el reactor está en el intervalo de 1 a 0,5 por ciento en moles del componente B);
- 35 la cantidad de componente D) introducida en el reactor está en el intervalo de 1 a 0,5 por ciento en moles del componente B);
- la relación molar del componente D) en relación con el componente C) está en el intervalo de 0,95:1 a 1,05:1.
18. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que la cantidad de componente C) introducida en el reactor está en el intervalo de 1 a 0,75 por ciento en moles del componente B).
- 40 19. Un proceso como en una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que la cantidad de componente D) introducida en el reactor está en el intervalo de 1 a 0,75 por ciento en moles del componente B).
20. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-5 en el que el componente D) es N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina.
21. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2-5, en el que cada R es un átomo de hidrógeno.

22. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2 en el que el componente A) es tolueno, el componente B) es estireno, y dicho producto comprende además al menos 1,3-difenilpropano, y en el que se recupera 1,3-difenilpropano de dicho producto de reacción.

23. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 22 que tiene al menos una de las siguientes características:

5 dicho producto de reacción comprende además al menos 1,3,5-trifenilpentano, y en el que al menos 1,3,5-trifenilpentano se recupera de dicho producto de reacción;

dicho producto de reacción comprende además al menos 1,3,5,7-tetrafenilheptano, y en el que al menos 1,3,5,7-tetrafenilheptano se recupera de dicho producto de reacción;

10 dicho producto de reacción comprende además al menos 1,3,5,7,9-pentafenilnonano, y en el que al menos 1,3,5,7,9-pentafenilnonano se recupera de dicho producto de reacción.

24. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-7, 9-10, 12-19, 21-23 en el que el componente C) es n-butil-litio o sec-butil-litio, y en el que el componente D) es N,N,N',N'-tetrametil-etilendiamina.

25. Una composición que comprende

15 a) una mezcla que comprende dos o más aductos y uno o más oligómeros, aductos individuales y oligómeros de estas mezclas que se pueden representar mediante la fórmula:



20 en la que Ar es un resto hidrocarburo aromático que tiene un grupo metileno, el resto -CH₂- mostrado unido al mismo en la fórmula, y en la que al menos una posición en el anillo aromático que porta el resto -CH₂- mostrado unido al mismo en la fórmula no está sustituida, cada Ar', es independientemente un resto hidrocarburo aromático, e independientemente cada R es un átomo de hidrógeno, y n es un número entero en el intervalo de 0 a 24, en la que dicha composición tiene una polidispersidad en el intervalo de 1,1 a 3,0, en la que la curva de distribución de peso de dicha composición tiene una desviación estándar en el intervalo de 60 a 1600, y una asimetría en el intervalo de -4,5 a 4,5, y en la que al menos 35 por ciento en peso de dicha mezcla está compuesta de componentes en los que n está en el intervalo de 1 a 5, o al menos el 20 por ciento en peso de dicha mezcla está compuesto por componentes en los que n está en el intervalo de 1 a 3; o

b) una mezcla que comprende aductos, oligómeros y polímeros de bajo peso molecular, cuyos aductos individuales, oligómeros y polímeros de bajo peso molecular de estas mezclas se pueden representar mediante la fórmula:



30 en la que Ar es un resto hidrocarburo aromático que tiene un grupo metileno, el resto -CH₂- mostrado unido al mismo en la fórmula, y en la que al menos una posición en el anillo aromático que porta el resto -CH₂- mostrado unido al mismo en la fórmula no está sustituida, cada Ar', es independientemente un resto hidrocarburo aromático, e independientemente cada R es un átomo de hidrógeno, y n es un número entero en el intervalo de 0 a 24, en la que dicha composición tiene una polidispersidad en el intervalo de 1,1 a 3,0, en la que la curva de distribución de peso de dicha composición tiene una desviación estándar en el intervalo de 60 a 1600, y una asimetría en el intervalo de -4,5 a 4,5, y en la que al menos 35 por ciento en peso de dicha mezcla está compuesta de componentes en los que n está en el intervalo de 1 a 5, o al menos el 20 por ciento en peso de dicha mezcla está compuesto por componentes en los que n está en el intervalo de 1 a 3; o

b) una mezcla que comprende aductos, oligómeros y polímeros de bajo peso molecular, cuyos aductos individuales, oligómeros y polímeros de bajo peso molecular de estas mezclas se pueden representar mediante la fórmula:



45 en la que Ar es un resto hidrocarburo aromático que tiene un grupo metileno, el resto -CH₂- mostrado unido al mismo en la fórmula, y en la que al menos una posición en el anillo aromático que porta el resto -CH₂- mostrado unido al mismo en la fórmula no está sustituida, independientemente cada Ar' es un resto hidrocarburo aromático, e independientemente cada R es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, n es un número entero en el intervalo de 0 a 79, y en la que dicha composición tiene una polidispersidad en el intervalo de 1,2 a 3,0.

26. Una composición de acuerdo con la reivindicación 25, en la que Ar contiene en el intervalo de 1 a 4 anillos aromáticos y tiene en el intervalo de 1 a 6 sustituyentes del anillo de alquilo.

27. Una composición de acuerdo con la reivindicación 25 o 26, en la que Ar' contiene en el intervalo de 1 a 4 anillos aromáticos.

50 28. Una composición de acuerdo con la reivindicación 25, en la que un aducto de dicha composición es 1-fenil-3-(o-tolil) propano, 1-fenil-3-(m-tolil)propano, 1-fenil-3-(p-tolil)propano, 1-fenil-3-(p-terc-butilfenil)propano, 1-fenil-3-(p-

etilfenil) propano, 1-(o-isopropilfenil)-3-(p-tolil)propano, 1-fenil-3-(2,4,6-trimetilfenil)propano, 1-fenil-3-(1-naftil)propano, 1-fenil-3-(2-naftil)propano, o 1,3,5,7,9-pentafenilnonano.

29. Una composición de acuerdo con la reivindicación 25, en la que dicha composición es una mezcla que comprende dos o más aductos y uno o más oligómeros.

5 30. Una composición de acuerdo con la reivindicación 29, en la que n está en el intervalo de 1 a 20.

31. Una composición de acuerdo con la reivindicación 29, en la que n está en el intervalo de 1 a 9.

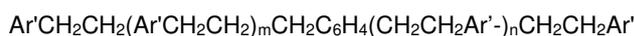
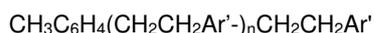
32. Una composición de acuerdo con la reivindicación 25, en la que dicha composición es una mezcla que comprende aductos, oligómeros y polímeros de bajo peso molecular.

10 33. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 25-32, en la que dichos restos aromáticos contienen cada uno en el intervalo de 1 a 4 anillos aromáticos.

34. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 25-32, en la que dichos restos aromáticos contienen cada uno solamente un anillo aromático.

35. Una composición de acuerdo con la reivindicación 32, en la que la curva de distribución de peso molecular de dicha composición tiene una desviación estándar de 160 a 2.100, y una asimetría de -4,5 a 4,5.

15 36. Una composición de acuerdo con la reivindicación 29, en la que al menos el 0,005% en peso a menos del 5% en peso de la composición comprende restos representados por las fórmulas:



20 en la que Ar' es, independientemente, un resto hidrocarburo aromático; n es un número entero; m es un número entero o fraccional; y la suma de m y n es igual o menor que 24.

37. Una composición de acuerdo con la reivindicación 25, en la que dicha mezcla comprende

1,3-difenilpropano, y al menos 0,005% en peso a 5% en peso de dicha mezcla comprende 2-(2-feniletil)tolueno, 3-(2-feniletil)tolueno y 4-(2-feniletil)tolueno;

25 1,3,5-trifenilpentano, y al menos 0,005% en peso a 5% en peso de dicha mezcla comprende 1-tolil-2,4-difenilbutano;

1,3,5,7-tetrafenilheptano, y al menos 0,005% en peso a 5% en peso de dicha mezcla comprende 1-tolil-2,4,6-trifenilhexano; o

1,3,5,7,9-pentafenilnonano, y al menos 0,005% en peso a 5% en peso de dicha mezcla comprende 1-tolil-2,4,6,8-tetrafeniloctano.

30 38. Una composición de acuerdo con la reivindicación 25, en la que dicha mezcla comprende al menos uno de los siguientes compuestos:

1-fenil-3-(o-tolil)propano;

1-fenil-3-(m-tolil)propano;

1-fenil-3-(p-tolil)propano;

35 1-fenil-3-(p-terc-butilfenil)propano;

1-fenil-3-(p-etilfenil)propano;

1-(o-isopropilfenil)-3-(p-tolil)propano;

1-fenil-3-(2,4,6-trimetilfenil)propano;

1-fenil-3-(1-naftil)propano; o

40 1-fenil-3-(2-naftil)propano,

y en los que al menos el 0,005% en peso de dicha mezcla comprende al menos un isómero estructural de dicho compuesto.

39. Una composición de acuerdo con la reivindicación 38, en la que al menos 0,005% en peso a 5% en peso de dicha mezcla comprende al menos un isómero estructural de dicho compuesto.

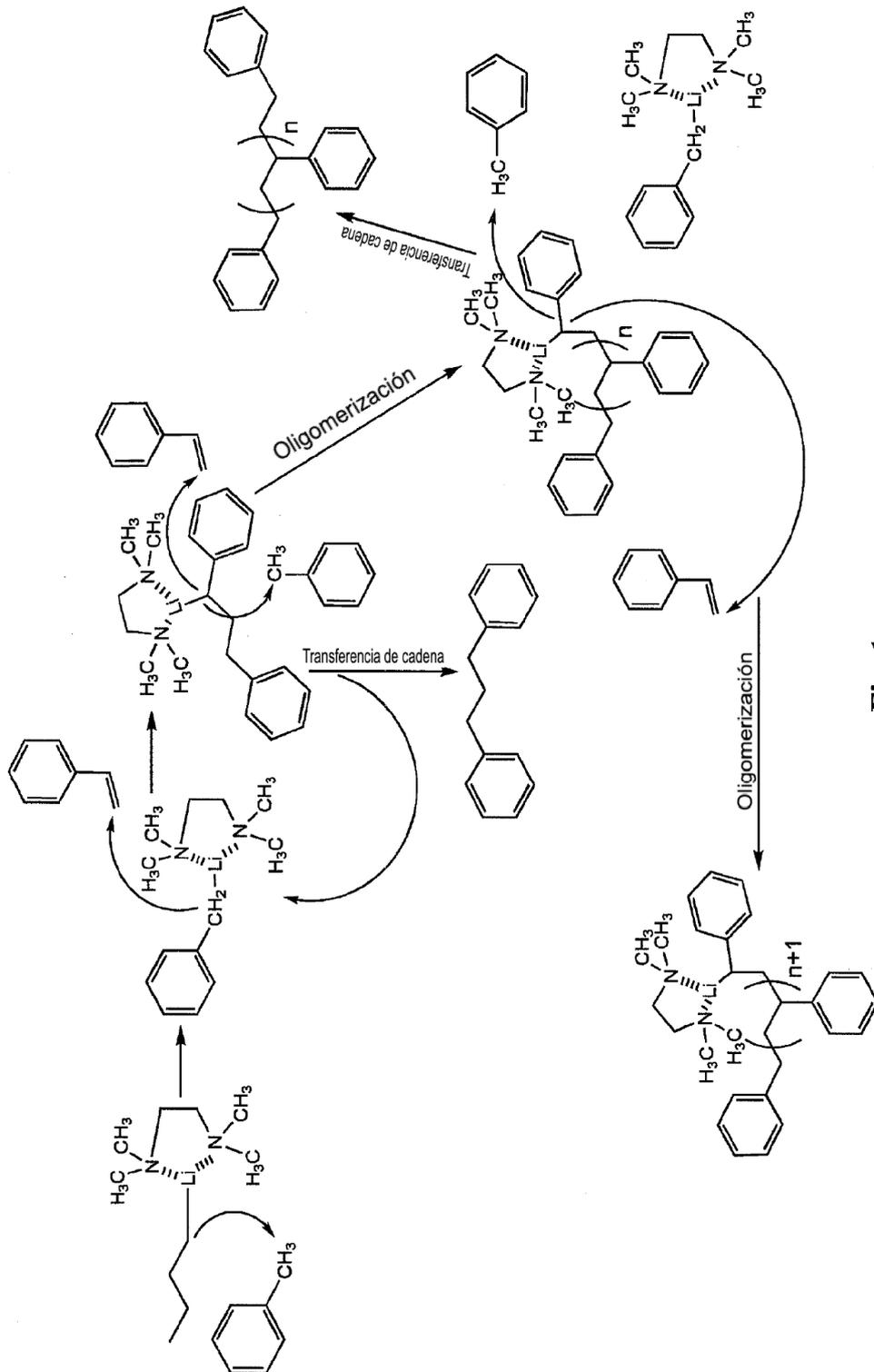


Fig. 1