

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 715 983**

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: **23.06.2008 PCT/US2008/067935**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.12.2009 WO09148464**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.06.2008 E 08771761 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.12.2018 EP 2288628**

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

30 Prioridad:
06.06.2008 WO PCT/US2008/066218

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.06.2019

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.;
KOLICH, CHARLES, H. y
KUMAR, GOVINDARAJULU**

74 Agente/Representante:
CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 715 983 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Polímeros bromados de bajo peso molecular, procesos para su fabricación y su uso en formulaciones termoplásticas

Campo técnico

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

Antecedentes

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

25 Aunque que las composiciones y procesos anteriores tienen y están obteniendo un considerable éxito comercial, el experto en la materia siempre está buscando el producto de próxima generación que demuestre ser avanzado y prometedor comercialmente.

Sumario de la invención

30 La presente invención se refiere a composiciones retardantes de llama y procesos para su producción. Las composiciones comprenden un polímero de vinilo aromático, de transferencia de cadena, aniónico bromado (ACTVAP), en las que el ACTVAP se formó mediante un mecanismo de transferencia de cadena que determinó las distribuciones de longitud de cadena, y en las que la composición: (i) contiene al menos un 72 % en peso de bromo; y (ii) contiene menos de 1000 ppm (peso/peso) de Br térmicamente lábil, basándose los valores de % en peso y ppm en el peso total de la composición, en donde el contenido de bromo se determina por fluorescencia de rayos X. Dentro del alcance de la invención están las composiciones en las que el ACTVAP bromado es un polímero de estireno de
35 transferencia de cadena aniónico bromado (ACTSP).

40 Además, los procesos de la invención comprenden la bromación de ACTVAP o ACTSP mediante la reacción de ACTVAP o ACTSP con un agente de bromación en presencia de una cantidad catalítica de $AlBr_3$ y un disolvente en el que la composición contiene más del 72% en peso de bromo y contiene menos de 1.000 ppm (peso/peso) de bromo térmicamente lábil, los valores de % en peso y ppm se basan en el peso total de la composición, en donde el contenido de bromo se determina por fluorescencia de rayos X.

45 ACTVAP y ACTSP, como se usan en el presente documento, son acrónimos de, en el primer caso, polímero de vinilo aromático y, en el segundo caso, polímero de estireno que han sido derivados aniómicamente y que tenían sus respectivas distribuciones de longitud de cadena determinadas por un mecanismo de transferencia de cadena. Estos polímeros se broman posteriormente para producir las composiciones retardantes de llama de esta invención. El agente de transferencia de cadena es preferiblemente tolueno.

50 El uso del mecanismo de transferencia de cadena permite el uso de cantidades catalíticas de iniciadores de polimerización de alquil litio convencionales. Los iniciadores de alquil litio también se usan ampliamente en la polimerización convencional del estireno. Sin embargo, allí, el crecimiento del polímero no se determina mediante la transferencia de cadena, sino más bien mediante la inactivación del grupo terminal de litio, lo que requiere el uso de cantidades estequiométricas (en lugar de cantidades catalíticas) de alquiles de litio para obtener las longitudes de cadena poliméricas deseadas. Por lo tanto, los polímeros que utilizan un mecanismo de transferencia de cadena para

determinar la longitud de la cadena disfrutan de una ventaja de costo considerable que se manifiesta en una ventaja de costo de las composiciones de esta invención.

5 Las composiciones retardantes de llama de esta invención exhiben, entre otras cosas, una temperatura de transición vítrea, es decir, T_g que predice que el uso de tales composiciones para formulaciones de HIPS y ABS retardantes de llama no frustrará las cualidades de moldeo y que los artículos moldeados producidos a partir de tales formulaciones tendrán temperaturas de distorsión térmica aceptables (HDT).

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

10 El mayor contenido de bromo significa que las composiciones retardantes de llama de esta invención pueden suministrar más bromo, y por lo tanto mayor capacidad retardante de llama, a una formulación de HIPS o ABS que el mismo peso de una composición que tiene un contenido de bromo inferior. Esa calidad ofrece oportunidades de ahorro de costos para el fabricante del artículo termoplástico final.

15 Se desean bajos contenidos de bromo térmicamente lábil ya que las composiciones de la formulación y las condiciones de fabricación del artículo tienden a liberar bromo térmicamente lábil como HBr, cuyo gas puede ser destructivo del equipo de composición y moldeo.

Con respecto al bromo en la formulación de HIPS o ABS o los artículos formados a partir de los mismos, se menciona que las composiciones de esta invención están esencialmente libres (menos de 50 ppm), si no totalmente libres, de bromo ocluido. El bromo ocluido es bromo capturado en la composición retardante de llama como Br_2 . Cantidades significativas de dicho bromo no son deseables por razones obvias.

20 Las composiciones retardantes de llama de esta invención tienen un perfil de análisis termogravimétrico (TGA) que predice que las composiciones son térmicamente lo suficientemente estables como para no degradarse excesivamente bajo las condiciones de composición y moldeo, pero se degradarán lo suficiente para liberar su sustituyente de bromo a las temperaturas mucho más altas experimentadas en un "frente de llama". El término "frente de llama" se refiere a la proximidad de un fuego al artículo de HIPS o ABS con retardo de llama. El fuego puede ser
25 justo al lado del artículo o emanar del artículo mismo.

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

35 El ACTVAP o ACTSP bromados encontrados en las composiciones de esta invención se derivan de la bromación del ACTVAP o ACTSP correspondiente. El ACTVAP o ACTSP no bromado, también puede denominarse como ACTVAP o ACTSP precursor o base. El ACTVAP o ACTSP base puede tener hasta aproximadamente un 25% del área relativa de GPC de monoadocto, por ejemplo, 1,3-diarilpropano. Cuando los grupos arilo son grupos fenilo, el 1,3-difenilpropano es el monoadocto. Sin embargo, cuando se desee, el ACTVAP o ACTSP base se puede alterar, antes de la bromación, para tener un menor contenido de monoadocto. La alteración se efectúa generalmente por destilación para reducir el contenido de monoadocto del ACTVAP o ACTSP base. Se cree que tal alteración es deseable, ya que se teoriza, aunque esta invención no se limita a tal teoría, que el monoadocto tiende a bromarse rápidamente y, por lo tanto, consume el bromo disponible a una velocidad mayor que la consumida por las cadenas de polímeros de peso
40 molecular más alto que componen el ACTVAP o ACTSP base. Se cree que dicho consumo de bromo más rápido distorsiona el alcance y la homogeneidad de la bromación del resto de los constituyentes poliméricos de mayor peso molecular. La homogeneidad de la bromación se refiere al grado de uniformidad en la distribución del aril bromo a lo largo de la cadena del polímero. Los grupos arilo del grupo no terminal suelen ser cinéticamente más lentos para bromar y, por lo tanto, son más difíciles de bromar que los grupos arilo terminales o "del grupo terminal" debido a los
45 impedimentos estéricos que resultan de la estructura molecular interna.

La distribución desproporcionada del bromo entre el monoadocto bromado y el resto de los constituyentes del polímero en el ACTVAP o ACTSP bromado puede dar como resultado una composición retardante de llama con una menor temperatura de transición vítrea, T_g , que la que se produciría de otro modo. Si se reduce demasiado, la menor T_g predice un mejor desempeño de moldeo (mayor índice de fluidez) para el HIPS o ABS hospedador y una
50 temperatura de distorsión térmica (HDT) reducida para los artículos producidos a partir del HIPS o ABS con retardo de llama.

En la siguiente "Descripción detallada de la invención" se proporciona una descripción adicional para las composiciones de esta invención. Las composiciones a las que se aplica la descripción, en parte o en su totalidad, están dentro del alcance de las invenciones divulgadas en el presente documento.

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

5 Los procesos preferidos de esta invención se pueden caracterizar adicionalmente porque el ACTVAP o ACTSP que se alimenta como un soluto en proximidad y al mismo tiempo con una alimentación o alimentaciones conjuntas o separadas del agente de bromación y el AlBr_3 , dichas alimentaciones se realizan en un reactor precargado con disolvente, y tales alimentaciones, junto con el disolvente precargado, forman al menos parcialmente una masa de reacción que comprende: (i) los productos de reacción obtenidos por la alimentación de ACTVAP o ACTSP y sus respectivas impurezas, agente de bromación y AlBr_3 ; (ii) disolvente; (iii) AlBr_3 y; (iv), opcionalmente, un agente de bromación sin reaccionar, y tales alimentaciones se hacen debajo del nivel de masa de reacción y teniendo la masa de reacción una temperatura dentro del intervalo de -20°C a 5°C .

10 Después de la bromación, la masa de reacción se inactiva preferiblemente en agua para desactivar el catalizador de AlBr_3 , formando dicha inactivación una fase acuosa y una fase orgánica a la que se agrega opcionalmente (a) un agente reductor para reducir el contenido de cualquier agente de bromación presente y/o (b) un surfactante según sea necesario para romper cualquier emulsión que pueda formarse en la fase acuosa; y separando la fase orgánica de la fase acuosa.

15 Una característica preferida de los procesos de esta invención es, después de la inactivación, el lavado de la fase orgánica separada o cualquier otra fase orgánica derivada de la misma con una solución acuosa básica de NaBH_4 para reducir el contenido de cuerpos de color derivados de amina y el bromuro térmicamente lábil que puede estar presente, tales lavados se producen a una temperatura dentro del intervalo de 45° a 65°C .

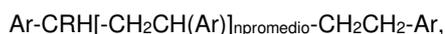
20 En la siguiente "Descripción detallada de la invención", se proporciona una descripción adicional para los procesos de esta invención. Las características del proceso a las que se aplica la descripción, en parte o en su totalidad, están dentro del alcance de las invenciones divulgadas en el presente documento.

Descripción detallada de la invención

Composiciones de esta invención

25 Las composiciones de la presente invención son predominantes en ACTVAP o ACTSP bromado. En general, las composiciones contendrán al menos un 97% en peso de ACTVAP o ACTSP bromado, siendo el resto impurezas de subproductos. Tales impurezas son, en su mayor parte, subproductos de los procesos de polimerización o bromación que se usan para obtener finalmente el ACTVAP o ACTSP bromado. Las composiciones retardantes de llama más preferidas de esta invención contienen de un 99 a un 99,95% en peso o más de ACTVAP o ACTSP con base en el peso total de la composición.

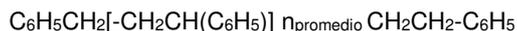
30 El ACTVAP base se puede representar mediante la fórmula:



35 en la que Ar es un grupo arilo, R es un grupo alquilo C_1-C_4 o un átomo de hidrógeno y n_{promedio} es el número promedio de unidades que se repiten y se basa en el peso molecular promedio en número, M_n , de la distribución de ACTVAP. n_{promedio} se calcula así:

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

Los ACTSP base son aquellos que tienen la estructura:



en la que el valor promedio n_{promedio} se determina por la fórmula:

40
$$n_{\text{promedio}} = (M_n - 196,29) / 104,15.$$

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

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

Por las razones discutidas anteriormente, se prefiere que el contenido de monoadducto de ACTVAP o ACTSP base de la invención no exceda aproximadamente el 25% del área de GPC de monoadducto, por ejemplo, 1,3-difenilpropano para ACTSP (véase el análisis por GPC en la sección "Métodos analíticos" de este documento). Algunos ACTVAP o ACTSP base de esta invención están diseñados para contener no más de 10% del área de GPC de monoadducto, mientras que otros están diseñados para contener no más de 5% del área de GPC de monoadducto. Casi todo el ACTVAP o ACTSP base libre de monoadducto contendrá no más del 1% del área de GPC de monoadducto. Las composiciones de esta invención reflejarán la cantidad de monoadducto presente en el ACTVAP o ACTSP base con sus propios contenidos de monoadductos bromados de porcentajes de área de GPC similares. Por ejemplo, una composición producida a partir de un ACTVAP o ACTSP que contenga menos del 25% del área de GPC contendrá a su vez menos del 25% del área de GPC de monoadducto bromado, con base en el peso total de la composición.

Como las composiciones retardantes de llama de esta invención contienen al menos el 97% en peso de ACTVAP o ACTSP bromado, y en los casos preferidos, el 99% o más en peso de ACTVAP o ACTSP bromado, el peso molecular medido para las composiciones de esta invención se considera será el mismo que el de los componentes ACTVAP o ACTSP bromados. Cuando las composiciones y el ACTVAP o ACTSP bromado de esta invención se someten a un análisis polimérico mediante GPC (véase la sección "Métodos analíticos" en este documento), se medirá un M_w dentro del intervalo de 1.000 a 21.000 Daltons, preferiblemente en el intervalo de 1.250 a 14.000 Daltons. El intervalo para el valor de M_n estará dentro del intervalo de 860 a 18.500 Daltons, se prefiere el intervalo de 1.070 a 8.200 Daltons. La polidispersidad (M_w/M_n) está por debajo de 2,2 y generalmente se encuentra dentro del en el intervalo de 1,1 a 1,7. Tales pesos moleculares poliméricos evidencian un polímero bromado de peso molecular relativamente bajo y, como alternativa, en la técnica de polímeros pueden denominarse oligómeros.

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

Las composiciones retardantes de llama preferidas de esta invención tienen una T_g dentro del intervalo de 35°C a 165°C, y preferiblemente dentro del intervalo de 75°C a 135°C. Dichos valores de T_g auguran una buena moldeabilidad cuando se formulan en HIPS o ABS y buenos valores de HDT para productos moldeados a partir de tales formulaciones. Si el valor de T_g es demasiado alto, las cualidades de moldeo de la formulación mostrarán un flujo de fusión demasiado bajo, mientras que si la T_g es demasiado baja, los valores de HDT para el artículo moldeado final pueden ser inaceptablemente bajos. El análisis de la temperatura de transición vítrea se describe en la sección "Métodos analíticos" de este documento.

Las composiciones retardantes de llama de esta invención contienen al menos 72% en peso de bromo según se determina mediante el análisis de la composición retardante de llama mediante análisis de fluorescencia de rayos X (véase la sección "Métodos analíticos" en este documento). Dado que los componentes ACTVAP o ACTSP bromados de las composiciones de esta invención se producen a partir de ACTVAP o ACTSP base muy robustos y bien diseñados, es posible aplicar condiciones de proceso de bromación que empujarán el contenido de bromo de estos polímeros a niveles muy altos sin presencia excesiva de producción de bromo térmicamente lábil, y excesiva degradación de la cadena. Las composiciones retardantes de llama de esta invención contienen de 65 o 72% en peso a 80% en peso de bromo. Se cree que un intervalo particularmente atractivo comercialmente será del 72% en peso al 79% en peso de bromo. Desde un punto de vista comercial, se cree que los contenidos de bromo de más de 72% en peso a 78% en peso de bromo son los más favorecidos. El alto contenido de bromo para las composiciones retardantes de llama de esta invención debería permitir cargas de retardante de llama más bajas con base en peso sin sacrificar el contenido de bromo retardante de llama del producto final HIPS o ABS. Los valores de bromo anteriores en % en peso se basan en el peso total de la composición retardante de llama.

Las composiciones retardantes de la llama de esta invención tendrán un promedio de 3 a 4,8 sustituyentes de bromo por grupo arilo en la distribución del polímero. Preferiblemente, tendrán un promedio de 3 a 4,6 sustituyentes de bromo por grupo arilo en la distribución del polímero. Por lo tanto, cada grupo arilo en la distribución del polímero puede contener de 3 a 5 sustituyentes de bromo por grupo arilo (con base en un grupo arilo promedio no individual). El término "distribución polimérica" significa los constituyentes poliméricos totales medidos por análisis GPC de la composición retardante de llama e incluye cualquier monoadducto bromado presente como un componente polimérico de la distribución. No incluye agente de transferencia de cadena residual o monómero de estireno si está presente. Como se mencionó anteriormente, dado que las composiciones de esta invención son muy altas en ACTVAP o ACTSP bromado, el número de constituyentes de bromo en las composiciones de esta invención es esencialmente el mismo que para el ACTVAP o ACTSP bromado. El número promedio de sustituyentes de bromo se calcula mediante una

ES 2 715 983 T3

combinación de % en peso de bromo a través de XRF y medición de GPC para M_n . El cálculo se ilustra de la siguiente manera:

Para 1 mol de material con la fórmula,



5 en la que x es el número promedio de átomos de bromo por grupo fenilo.

entonces,

$$x = Br_{\text{moles}} / \text{fenilo}_{\text{promedio}}$$

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

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

10 El número promedio de anillos de fenilo en un mol ($Fenilo_{\text{promedio}}$) viene dado por

$$Fenilo_{\text{promedio}} = 2 + n_{\text{promedio}}$$

donde:

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

y:

15 $M_n(\text{sin bromar}) = M_n(\text{bromado}) \cdot (1 - (\% \text{ en peso de Br} / 100)),$

por lo tanto x viene dado por

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

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

20

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

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

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

A pesar de los contenidos de bromo relativamente altos de las composiciones retardantes de la llama de esta invención, es una característica de tales composiciones que exhiban contenidos de bromo térmicamente lábil relativamente bajos.

30 La cantidad de bromo térmicamente lábil en las composiciones de esta invención es baja y se encuentra dentro del intervalo desde los límites detectables del ensayo hasta 1.000 ppm (peso/peso y basado en el peso total de la composición) según se mide a 300°C durante 15 minutos de acuerdo con el método descrito en la sección "Métodos analíticos" del presente documento. El contenido de bromo térmicamente lábil también puede caer dentro de los intervalos más estrechos de los límites detectables de la prueba a 750 ppm y de los límites detectables de la prueba a 500 ppm. Véanse los ejemplos de bromación 1 a 30. Los límites detectables de la prueba se evidencian por una pérdida de precisión inaceptable, que suele ocurrir al intentar medir bromo térmicamente lábil en cantidades inferiores a 50 ppm. Debe entenderse que las composiciones retardantes de llama de esta invención pueden contener 35 cantidades de bromo térmicamente lábil inferiores a aproximadamente 50 ppm cuando se determinan mediante pruebas que son capaces de la precisión y exactitud a estas bajas concentraciones.

- Además de tener bajos contenidos de bromo térmicamente lábil, las composiciones de la presente invención deben ser de otro modo térmicamente estables. Deben ser térmicamente estables de un modo tal que no se degraden durante los procesos de moldeado o formación de compuestos. También deben ser estables en las condiciones esperadas de uso, transporte y almacenamiento. Pero dado que la composición no puede ser demasiado estable para que funcione como retardante de llama en el sustrato de HIPS o ABS hospedador, el constituyente de ACTVAP o ACTSP bromado necesita degradarse térmicamente solo frente a una amenaza de fuego. Una característica del aril bromo es que, cuando se encuentra en una mezcla con un sinergista de retardante de llama, se degrada y libera su bromo retardante de llama a una temperatura que es muy cercana a las temperaturas que se esperarían en un "frente de llama". Tal liberación permite que el bromo interfiera con la química de la llama y funciona de ese modo como retardante de llama.
- La industria de retardantes de llama considera que el análisis termogravimétrico (TGA) es un indicador de cómo se desempeñará un candidato a retardante de llama en uso real. Las composiciones de esta invención pueden tener una pérdida de TGA del 5% en peso, bajo atmósfera de nitrógeno, a una temperatura dentro del intervalo de 280 a 380°C. Se espera que la industria de retardantes de llama prefiera una pérdida de TGA del 5% en peso bajo atmósfera de nitrógeno a una temperatura dentro del intervalo de 300°C a 370°C. Véase la sección "Métodos analíticos" en este documento para obtener una descripción del análisis TGA.
- Las composiciones de esta invención, como se expresó antes, tienen un buen color. Según se mide mediante el ensayo de valor de color en solución de Hunter que se describe en la sección "Métodos analíticos" en el presente documento, la composición obtiene valores de Delta E en el intervalo de 0,4 a 7. Cuando se mide el color de la composición sólida de acuerdo con la norma ASTM D1925, se obtienen valores de YI dentro del intervalo de 1 a 8. Los valores YI preferidos están dentro del intervalo de 1 a 6.
- Está dentro del ámbito de la presente invención que las composiciones de la presente invención se puedan usar en una mezcla con otros retardantes de llama, por ejemplo, retardantes de llama aromáticos sin vinilo halogenado, por ejemplo decabromodifeniletano, decabromodifeniléter y tretrabromobisfenol A, con la condición de que los otros retardantes de llama y sus cantidades no frustren la obtención de las características deseadas de la composición.
- Se debe entender que, dado que la mayoría de las composiciones de la presente invención cuentan con al menos un 97% en peso de ACTVAP o ACTSP bromado, cuando se indican valores cuantitativos o cualitativos para las composiciones de la presente invención, se considera que tales valores se aplican también al propio ACTVAP o ACTSP bromado cuando sea aplicable, por ejemplo, T_g, contenido del % en peso de bromo, contenido del % en peso de bromo térmicamente lábil, TGA, color, pesos moleculares, etc.
- Formulaciones termoplásticas de esta invención
- Las composiciones retardantes de llama de esta invención se pueden usar en formulaciones termoplásticas basadas en HIPS o ABS. Los HIPS y ABS son bien conocidos en la técnica y están disponibles comercialmente a través de varias fuentes.
- Preferiblemente, las composiciones de esta invención se usan como aditivos retardantes de llama y se formulan con la formulación basada en HIPS o ABS en una cantidad suficiente para obtener el nivel de retardo de llama buscado, generalmente una calificación UL 94 de V-0 o V-2 para tiras reactivas de 1/8 de pulgada (3,2 mm) producidas a partir de la formulación. La formulación puede comprender, y probablemente comprenderá, otros aditivos convencionales. Los aditivos convencionales, como los sinergistas retardantes de llama, los antioxidantes, los estabilizadores de UV, los supresores de goteo, los pigmentos, los modificadores de impacto, los rellenos, los depuradores de ácidos, los agentes espumantes y similares, pueden incluirse, seleccionarse y usarse en cantidades adecuadas en las formulaciones, según sea apropiado. Lograr la función que cada aditivo debe realizar. Dicha selección y cantidades están dentro de la habilidad rutinaria del experto. Las formulaciones basadas en HIPS y ABS preferidas de esta invención contienen un sinergista retardante de llama.
- Las formulaciones a base de HIPS y ABS con retardo de llama contienen dentro del intervalo de 3 a 25% en peso de composiciones retardantes de llama de esta invención, estando el % en peso basado en el peso total de la formulación. Las cantidades preferidas están dentro del intervalo de 5 a 15% en peso.
- Las composiciones retardantes de llama de esta invención se usan con un sinergista retardante de llama. Estos sinergistas son aquellos que se usan comúnmente con retardantes de llama aril bromados y son bien conocidos en la técnica. Ejemplos de tales sinergistas son óxido de hierro, borato de zinc o, preferiblemente, sinergista de óxido de antimonio, tales como, trióxido de antimonio, pentóxido de antimonio, antimonita de potasio, antimonita de sodio. La cantidad de sinergista retardante de llama, cuando se usa, generalmente estará en el intervalo de hasta 12% en peso en función del peso total de la formulación basada en HIPS o ABS. Las cantidades de sinergista con mayor frecuencia estarán dentro del intervalo de 1 a 6% en peso. Las desviaciones de los intervalos de proporciones anteriores están permitidas siempre que se consideren necesarias o convenientes en las circunstancias particulares en cuestión, y dichas desviaciones están dentro del alcance y la contemplación de esta invención.

Esta invención incluye composiciones de mezcla maestra en las que las composiciones retardantes de llama de esta invención se mezclan con cantidades convencionales de aditivos comunes y con HIPS o ABS en una relación en peso (HIPS o ABS: composición de la invención) en el intervalo de, por ejemplo, 1:99 a 70:30. Tales formulaciones de mezcla maestra no necesitan, pero también pueden contener al menos un sinergista retardante de llama tal como óxido de hierro, borato de zinc, o preferiblemente un sinergista retardante de llama de óxido de antimonio tal como trióxido de antimonio, pentóxido de antimonio, antimonita de potasio, antimonita de sodio. Las mezclas maestras así formadas son adecuadas para ser "liberadas" en HIPS o ABS para formar la formulación terminada.

Se pueden usar diversos procedimientos conocidos para preparar las mezclas o formulaciones descritas en el presente documento. Por ejemplo, el HIPS o ABS, la composición retardante de llama de esta invención y cualquier otro componente o ingrediente a usar en la formulación terminada se pueden mezclar juntos en forma de polvo y luego moldearse por extrusión, compresión o moldeo por inyección. Del mismo modo, los componentes se pueden mezclar juntos en un mezclador Banbury, un mezclador Brabender, un molino de rodillos, una amasadora u otro dispositivo mezclador similar, y luego se pueden conformar en la forma o configuración deseada, por ejemplo, mediante extrusión seguida de trituración en gránulos o pellas, o por otros métodos conocidos. Las formulaciones preferidas de HIPS o ABS con retardante de llama descritas en este documento o aquellas que tienen la capacidad de formar muestras moldeadas de 3,2 mm de espesor (1/8 de pulgada de espesor) que pasan al menos la prueba UL 94 V0. Menos preferidas, pero que aún tienen utilidad comercial, son aquellas formulaciones de HIPS o ABS que tienen la capacidad de formar muestras moldeadas de 1,6 mm (1/16 de pulgada) de espesor que obtienen una clasificación UL 94 V2. Bromación de ACTVAP o ACTSP.

La compatibilidad y la eficacia del ACTVAP y el ACTSP bromados de esta invención en resinas de HIPS y ABS llevan a la creencia de que estos polímeros bromados tendrían una compatibilidad y eficacia similares en aleaciones y mezclas de polímeros que contienen HIPS o ABS. Tales aleaciones basadas en HIPS incluyen, pero no se limitan a, PPO-HIPS. Tales aleaciones basadas en ABS incluyen, pero no se limitan a, PC-ABS. Por lo tanto, la frase resinas o formulaciones de "HIPS y ABS" pretende incluir aleaciones y mezclas que contienen HIPS y ABS.

Bromación de ACTVAP o ACTSP

En su forma más amplia, los procesos de esta invención comprenden la bromación de ACTVAP o ACTSP con un agente de bromación y en presencia de una cantidad catalítica de AlBr_3 y disolvente. Los procesos de bromación de esta invención se pueden llevar a cabo como un proceso discontinuo, semicontinuo o continuo.

Como se señaló anteriormente, los procesos preferidos de esta invención pueden caracterizarse adicionalmente por tener el ACTVAP o ACTSP alimentado a un reactor como un soluto en proximidad y simultáneamente con alimentación o alimentaciones conjuntas o separadas al reactor del agente de bromación y el AlBr_3 , siendo tales alimentaciones por debajo de los contenidos líquidos del reactor (usualmente una porción de disolvente líquido en el inicio de la alimentación y la masa de reacción cruda después de que se haya iniciado la alimentación) y tales alimentaciones forman, con los contenidos iniciales del reactor, una masa de reacción cruda al menos que comprende ACTVAP o ACTSP bromado, AlBr_3 y disolvente. La masa de reacción cruda también puede contener un agente de bromación sin reaccionar, especialmente cuando la composición deseada debe tener un contenido de bromo en % en peso muy alto, por ejemplo, por encima del 72% en peso. Otra clase de impurezas que probablemente estará presente en todos los casos son las N-bromoaminas, que se sospecha que dan lugar a cuerpos de color indeseables y bromo térmicamente lábil. Estos componentes de amina son impurezas que se encuentran en ACTVAP o ACTSP y se derivan del promotor de la polimerización por transferencia de cadena, tal como, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina.

El disolvente elegido para la alimentación de ACTVAP o ACTSP es preferiblemente el mismo que el disolvente que se carga previamente en el reactor antes de que comience la alimentación.

El disolvente usado en el ACTVAP o el ACTSP y la precarga del reactor se pueden seleccionar entre cualquiera de los siguientes ejemplos de disolventes; diclorometano, dibromometano, bromoclorometano, bromotriclorometano, cloroformo, 1,2-dibromoetano, 1,1-dibromoetano, 1-bromo-2-cloroetano, 1,2-dicloroetano, 1,1,2-tribromoetano, 1,1,2,2-tetrabromoetano, 1,2-dibromopropano, 1-bromo-3-cloropropano, 1-bromobutano, 2-bromobutano, 2-bromo-2-metilpropano, 1-bromopentano, 1,5-dibromopentano, 1-bromo-2-metilbutano, 1-bromohexano, 1-bromoheptano, bromociclohexano e isómeros líquidos, homólogos o análogos de los mismos y mezclas de cualquiera de los dos o más de los anteriores. Los disolventes preferidos son diclorometano, dibromometano y 1,2-dicloroetano. El bromoclorometano es un disolvente particularmente preferido.

Sea cual sea el disolvente elegido, es importante asegurarse de que esté relativamente libre de agua. El agua en el sistema de reacción durante la bromación afectará la actividad catalítica del AlBr_3 , como es bien reconocido en la técnica. En general, es mejor que el disolvente contenga menos de 50 ppm (peso/peso) de agua. Con respecto al agua, todos los reactivos deben estar secos. El agente de bromación, por ejemplo, el bromo, no debe contener más de 30 ppm de agua. El ACTVAP o el ACTSP también deben estar lo suficientemente secos para no introducir cantidades perjudiciales de agua en la bromación.

La cantidad de disolvente en la alimentación de ACTVAP o ACTSP es aquella cantidad que al menos permite la formación de soluciones de baja viscosidad de flujo libre. En los casos en los que el ACTVAP o el ACTSP sean líquidos, se puede considerar la posibilidad de utilizar alimentación de ACTVAP o ACTSP sin disolventes. Sin embargo, si se ha encontrado que se prefiere el uso de un disolvente, ya que ayuda a diluir la alimentación de ACTVAP o ACTSP para que se pueda producir una bromación eficiente en la masa de reacción. Generalmente, cuando el disolvente es bromoclorometano, del 60 al 80% en peso de la alimentación de ACTVAP o ACTSP será disolvente. Las cantidades preferidas de disolvente son de aproximadamente 65 a 75% en peso.

La precarga del disolvente al reactor antes de que el reactivo y los catalizadores se alimenten es la cantidad que proporcionará una masa suficiente para proporcionar un disipador de calor adecuado para dispersar el calor de la reacción de bromación combinada con el calor de la solución del subproducto HBr de modo que se minimice un "golpe de calor" o un pico de temperatura en la proximidad de las alimentaciones mencionadas anteriormente. Con este fin, también se prefiere que los contenidos del reactor crudos/masa de reacción cruda se agiten para promover la uniformidad térmica y de masa en el mismo. El uso de una porción de un procedimiento anterior ya saturada con HBr reduce la demanda inicial en el sistema de enfriamiento del reactor y por esa razón se prefiere en algunas configuraciones comerciales.

El AlBr_3 puede alimentarse como un soluto, por ejemplo, en bromo, separado de la alimentación del agente de bromación, sin embargo, tal esquema de alimentación separado no es el preferido. La simplicidad del proceso, dicta que el agente de bromación sea bromo y que el AlBr_3 y el bromo se alimenten como una sola alimentación. AlBr_3 se disuelve rápidamente en bromo. La cantidad de AlBr_3 alimentada, ya sea por separado o en combinación con la alimentación de bromo, es una cantidad catalítica suficiente para proporcionar de 0,3 a 1% en moles de AlBr_3 por mol de bromo alimentado.

$$\% \text{ en moles de } \text{AlBr}_3 = (\text{peso de } \text{AlBr}_3 / 266,7 \div \text{peso de bromo} / 159,81) \times 100$$

La cantidad de bromo alimentado es la cantidad requerida para alcanzar el nivel de bromación deseado, asumiendo una pequeña pérdida de la sobrecarga de bromo con el subproducto HBr. Así, por ejemplo, obteniendo una composición que contiene 68% en peso de bromo, se alimentan 2,8 moles de bromo por mol del grupo fenilo presente en un ACTVAP o ACTSP dado, mientras que, cuando se desea obtener un contenido de bromo del 72% en peso, se alimentan 3,3 moles de bromo por mol del grupo fenilo presente. Cuando se obtienen contenidos muy altos de bromo, digamos que aproximadamente el 78% en peso de bromo, se alimentan 4,5 moles de bromo por mol de grupos fenilo presentes.

Por ejemplo, para la base ACTSP $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)]_{n_{\text{promedio}}}\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$, los moles de grupos fenilo por mol del ACTSP base derivado de tolueno vienen dados por la siguiente ecuación: Moles de fenilo/moles de ACTSP = $2 + n_{\text{promedio}} = 2 + [(M_n - 196,29) / 104,15]$.

Alternativamente, y más convenientemente, se puede simplemente cargar bromo con base a las siguientes ecuaciones (esto ignora la pequeña masa del ACTVAP_{no bromado} perdida debido a la sustitución de los protones por bromo y, por lo tanto, dando como resultado una ligera sobrecarga de bromo, suficiente para compensar la pérdida superior de bromo con HBr).

$$\text{Peso de Br} = \% \text{ en peso de Br} \cdot \text{peso de ACTVAP}_{\text{bromado}}$$

$$\text{Peso de ACTVAP}_{\text{bromado}} \approx \text{peso de ACTVAP}_{\text{no bromado}} / (1 - \% \text{ en peso de Br})$$

Por lo tanto

$$\text{Peso de Br} \approx \% \text{ en peso de Br} \cdot [\text{peso de ACTVAP}_{\text{sin bromar}} / (1 - \% \text{ en peso de Br})]$$

y

$$\text{Moles de bromo} = 2 \cdot \text{peso de Br} / 159,81$$

$$\text{Moles de Bromo} \approx 2 \cdot \% \text{ en peso de Br} \cdot [\text{peso de ACTVAP}_{\text{sin bromar}} / (1 - \% \text{ en peso de Br})] / 159,81$$

Se prefiere alimentar, tan cerca como sea posible, solo la cantidad de bromo necesaria para obtener el % en peso de bromo deseado. Si se alimenta exceso de bromo, entonces al menos parte de ese exceso estará en la masa de reacción cruda y tendrá que eliminarse en las etapas de acabado posteriores. Sin embargo, no usar el exceso de alimentación de bromo se vuelve problemático cuando el profesional está buscando una composición con un contenido de bromo muy alto, por ejemplo, del 74 al 79% en peso de bromo. Para obtener tales composiciones, se utiliza un exceso de bromo de 0,05% a 2% para proporcionar la cinética de reacción más favorable que sea práctica.

5 Cualquiera que sea la razón de la presencia de exceso de bromo en la masa de reacción cruda, se pueden utilizar técnicas convencionales reconocidas en la técnica para eliminar dicho exceso de bromo, por ejemplo, utilizando un agente reductor, por ejemplo, sulfito de sodio, para convertir el bromo en sales de bromuro solubles en agua. Sin embargo, se ha observado que el uso de tales agentes reductores tiende a estimular la formación de una emulsión y/o rebaba durante algunos de las etapas de acabado posteriores. Dicha capa de emulsión o rebaba provoca dificultades de separación e ineficiencias en el proceso. Una característica de esta invención es que estas emulsiones y capas de rebaba se pueden manejar fácilmente mediante el uso de surfactantes, por ejemplo, dodecilsulfato de sodio, para atenuar las emulsiones y las capas de rebaba, como se describe a continuación.

10 El ACTVAP o ACTSP, el agente de bromación y las alimentaciones de AlBr_3 deben hacerse debajo de la superficie del contenido del reactor / masa de reacción y muy cerca uno del otro. Es un principio de esta invención que la bromación del ACTVAP o ACTSP debería ocurrir rápidamente. Las velocidades de reacción para las bromaciones de esta invención son muy rápidas debido a la cinética de reacción. Por lo tanto, en los procesos de esta invención, el factor determinante de la velocidad es la velocidad de transferencia de masa. Por lo tanto, el uso de alimentaciones próximas está diseñado para que los reactivos y el catalizador estén cerca, uno del otro. Otro factor para asegurar una rápida bromación es la alimentación del AlBr_3 en solución con bromo. Se cree que el bromo preacondiciona el AlBr_3 al estado del catalizador activo, de modo que el catalizador está activo cuando se alimenta por primera vez. Una técnica para asegurar la proximidad de las alimentaciones es permitir que los tubos de alimentación en el contenido del reactor / masa de reacción se mantengan juntos de manera que se descarguen en direcciones adyacentes paralelas o en direcciones directas de impacto.

20 Tener una descarga de alimentación por debajo de los niveles del contenido del reactor / de líquido de la masa de reacción es beneficioso, ya que garantiza que haya una disipación de calor lejos del área de alimentación. Tener un "punto caliente" en el área de alimentación debe evitarse en la medida en que sea comercialmente posible. De nuevo, la agitación del contenido del reactor / masa de reacción cruda también ayuda en la dispersión del calor.

25 La cantidad de disolvente que se carga previamente al reactor debe ser la cantidad necesaria para lograr la función de disipación de calor sin cargar el proceso con gastos de manejo de materiales más altos que los necesarios.

La velocidad de alimentación de las alimentaciones individuales debe ser tan alta como sea posible teniendo en cuenta el tamaño y el diseño del reactor, el calor que debe manejarse y el enfriamiento disponible para ayudar en la gestión del calor, los aparatos de alimentación disponibles y la capacidad de manejar en forma segura el subproducto gaseoso HBr. Cuanto mayores sean las tasas de alimentación posibles, más eficiente será el proceso.

30 Durante la alimentación conjunta, el contenido del reactor / la masa de reacción cruda debe mantenerse a una temperatura dentro del intervalo de -20°C a 5°C y preferiblemente dentro del intervalo de -7°C a 0°C . Las alimentaciones al reactor se alimentan convenientemente aproximadamente a temperatura ambiente. Para obtener las temperaturas del contenido del reactor / de la masa de reacción cruda mencionada anteriormente, el reactor está provisto de un enfriamiento adecuado. La temperatura debe medirse tan cerca del área de alimentación como sea práctico.

La presión en el reactor durante la bromación no es crítica, siendo la norma las presiones muy por encima de la atmosférica. Sin embargo, no se prefieren presiones muy altas en el contexto de los requisitos del equipo y los problemas de seguridad. Se permiten presiones autógenas.

40 Después de la alimentación del reactivo y el catalizador, es permisible permitir que la masa de reacción experimente un tiempo de funcionamiento para asegurar que la bromación haya cesado. Es permisible, cuando se bromo por encima del 71% en peso de bromo, permitir que la temperatura se eleve a 25°C para ayudar a facilitar el consumo y hacer reaccionar la mayor cantidad posible del bromo alimentado. Esto es particularmente deseable cuando se bromo por encima del 73% y cuando el profesional decide renunciar al uso de un agente reductor de bromo durante la inactivación acuosa inicial para evitar cualquier dificultad en la emulsión y la capa de rebaba. Cuando se produce ACTVAP o ACTSP altamente bromados, los tiempos de funcionamiento serán más largos que si se buscan productos con menos bromados. En general, los tiempos de funcionamiento de 15 minutos a 60 minutos son adecuados.

50 Después de que se completan las alimentaciones y el tiempo de funcionamiento, si alguno ha pasado, la masa de reacción cruda se retira del reactor enfriado en agua. El agua de enfriamiento puede contener de 0 a 1.000 ppm de dodecilsulfato de sodio (peso/peso). El agua actúa para desactivar el catalizador de AlBr_3 , mientras que el dodecilsulfato ayuda a romper cualquier emulsión o capa de rebaba que se forma. Las emulsiones o capas de rebaba prevalecen cuando se usan agentes reductores a base de sulfito para reducir el bromo sin reaccionar o cuando se buscan contenidos altos de bromo (ACTVAP o ACTSP que son muy altos en contenido de bromo, tienden a formar cantidades pequeñas a grandes y molestas de sólidos finos (véase el Ejemplo 5 de bromación con casi 50% de sólidos). Estos sólidos, en ausencia de un surfactante, por ejemplo, dodecilsulfato, migran a la capa acuosa y se suspenden en la capa acuosa creando una emulsión o capa de rebaba con la fase acuosa. La adición del surfactante resulta en la migración los sólidos a la fase orgánica y la formación de una suspensión fina en la capa orgánica. Se

crea que los surfactantes desestabilizan o interfieren con la carga superficial aparente (potencial zeta) de los sólidos y evitan su agregación y la eliminación casi completa de una capa de rebaba.

5 Como se mencionó anteriormente, si la masa de reacción cruda o, para el caso, cualquier fase orgánica que se trate a continuación de la bromación, contiene bromo sin reaccionar, dicho contenido de bromo puede reducirse o eliminarse mediante el uso de un agente reductor para convertir el bromo en bromuro soluble en agua. Pero nuevamente, el uso de tales agentes reductores, particularmente los sulfitos pueden exacerbar los esfuerzos de manejo de la emulsión y la capa de rebaba. Por lo tanto, se prefiere mantener bajo el contenido inicial de bromo de la masa de reacción cruda, pero si eso no es práctico, entonces se prefiere usar solo el bisulfito o el sulfito necesario para eliminar el color rojo característico del bromo libre en la solución que está siendo tratada, por lo tanto, de hecho se realiza una titulación colorimétrica.

10 La inactivación se realiza convenientemente a temperatura ambiente y, en general, no es necesario ningún calentamiento distinto del calor de la solución de HBr residual para efectuar una separación de fase. Dado que el bromo y otras especies de bromación activas pueden estar presentes, se prefiere minimizar el calentamiento de la mezcla y limitar la exposición a la luz visible. Esto facilita, en cierta medida, a ayudar a garantizar un bajo contenido de bromo térmicamente lábil.

15 El enfriamiento con agua no tiene un tiempo de funcionamiento como la desactivación del AlBr_3 y la reducción del bromo es casi instantánea mientras que la masa de reacción cruda se alimenta al agua de enfriamiento o solución del agente reductor del agua de enfriamiento. Una vez que se completa el enfriamiento, se forman dos fases definidas, una fase acuosa y una fase orgánica. La fase orgánica contiene disolvente y el ACTVAP o ACTVSP bromado, y requerirá tratamiento adicional. Para iniciar el tratamiento, la fase orgánica se separa de la fase acuosa. Después del enfriamiento con agua y la separación de fases, una característica preferida de esta invención es que la fase orgánica se lava con una solución básica de borohidruro de sodio. El borohidruro y sus subproductos de borano actúan para convertir el agente de bromación sin reaccionar, por ejemplo, el bromo (si es que aún hay algo presente) y las N-bromoaminas, en sales solubles en agua o, en el caso de algunos N-bromuros, en aminas que tienen alguna solubilidad en agua. Se conoce el uso de borohidruro de sodio para reducir el bromo en la producción de poliestirenos bromados. Sin embargo, una característica novedosa de los procesos preferidos de esta invención es el uso de una solución cáustica de borohidruro de sodio para reducir la cantidad de cuerpos de color derivados de N-bromoamina que acompañan a los ACTVAP o ACTSP bromados. Por lo tanto, para los procesos de esta invención, el borohidruro de sodio tiene una función primaria, es decir, reducir la cantidad de N-bromoaminas presentes, y una función secundaria, es decir, la reducción de cualquier cantidad de bromo presente. Por lo tanto, cuantitativamente, la cantidad de borohidruro de sodio utilizada es la cantidad necesaria para manejar ambas funciones.

20 Puesto que el NaBH_4 es más costoso que cualquiera de los agentes reductores de sulfito o bisulfito, generalmente se prefiere usar los agentes reductores para efectuar toda la eliminación de bromo, reconociendo que el uso de agentes reductores de sulfito o bisulfito trae consigo sus propios problemas de emulsión y de la capa de rebaba. Al final, lo mejor es seleccionar cuidadosamente la cantidad de bromo alimentado contra el % en peso de bromo de la composición buscada para minimizar la cantidad de bromo sin reaccionar que deberá manejarse en las etapas de acabado posteriores.

25 Como la solución acuosa cáustica de borohidruro de sodio se usa para tratar la fase orgánica, se forma una fase acuosa. El pH de la solución de borohidruro de sodio es tal que la fase acuosa formada tiene un pH entre 10 y 14 durante todo el período en que la fase acuosa formada está en contacto con la fase orgánica.

30 El contenido de borohidruro de sodio preferido de la solución de tratamiento está dentro del intervalo de 0,05 a 0,5% en peso de borohidruro de sodio, basado en el peso total de la solución de tratamiento.

35 Una característica importante de la etapa de borohidruro de sodio cáustico es que se mantiene una temperatura superior a 45°C y preferiblemente dentro del intervalo de 54°C a 62°C en una atmósfera durante el período de tratamiento. La experimentación ha demostrado que la temperatura ambiente no obtiene la alta atenuación de los cuerpos de color derivados de N-bromoamina y el bromo térmicamente lábil que obtienen las temperaturas más altas.

40 La temperatura de tratamiento se mantiene durante al menos la cantidad de tiempo necesaria para obtener los beneficios del tratamiento, generalmente al menos 30 minutos. El profesional puede elegir una cantidad menor o una mayor cantidad de tiempo que se adapte a sus necesidades. En general, la experimentación ha demostrado que la fase orgánica y la mezcla acuosa (durante el tratamiento, se proporciona la mezcla) comenzarán a volverse menos densas notablemente a una la mezcla a aproximadamente 45°C a 50°C . Se teoriza que los N-bromuros y cualquier N-sulfuros y/o N-óxidos presentes son especies cuaternarias y por lo tanto cargadas o al menos especies altamente polares. Dichas especies están implicadas en el espesamiento de la fase orgánica y acuosa básica íntimamente mezcladas. Esto se observa en un aumento de arrastre en el accionamiento del agitador utilizado en la mezcla. A una temperatura superior a 45°C y más cerca de 54°C , se elimina dicho espesamiento y se reduce el arrastre en la unidad. A temperaturas inferiores a 45°C , se produce un espesamiento y, en ocasiones, se observa una separación de fases

incompleta. Una vez que se logran temperaturas más altas, se elimina el fenómeno del espesamiento y la separación de fases es casi instantánea, especialmente cuando se utilizan temperaturas superiores a 54°C.

5 El uso del tratamiento o lavado con borohidruro de sodio cáustico acuoso descrito anteriormente se puede usar en cualquier momento después de la etapa de enfriamiento con agua y la separación de fases y en cualquier fase orgánica recuperada en la secuencia de finalizando más adelante.

Se prefiere evitar el calentamiento sustancial de la fase orgánica antes del tratamiento con borohidruro de sodio. Por lo tanto, se prefieren temperaturas por debajo de 35°C antes del tratamiento con borohidruro.

10 Después del lavado final, la fase orgánica se separa de la fase acuosa y se alimenta a agua caliente, por ejemplo, de 90°C a 100°C, para eliminar el disolvente presente y producir sólidos en la fase acuosa. El mantenimiento de la temperatura se puede lograr manteniendo el agua a temperatura de reflujo. Esta técnica de evaporación es bien conocida en la técnica de la producción de poliestirénicos bromados. El único ajuste que puede ser útil para producir composiciones de esta invención, es el uso de presión inferior a la atmosférica durante la evaporación cuando la composición producida tiene una T_g baja, por ejemplo, inferior a 105°C. De lo contrario, para tales composiciones, se formará una masa blanda que será difícil de manejar.

15 Una vez que el disolvente se ha evaporado, los sólidos se separan del agua por medios convencionales, por ejemplo, filtración y similares. Los sólidos separados se secan luego por técnicas de secado convencionales, nuevamente teniendo en cuenta la T_g de los sólidos. Los sólidos secos son las composiciones terminadas de esta invención.

20 Otro método que puede ser útil cuando se trata de polímeros de baja T_g , es enviar la fase orgánica (después del secado azeotrópico para evitar problemas de corrosión) a un evaporador de película limpia, un evaporador de película descendente, una marmita de agua continuo o un extrusor de devolatilización en el que el disolvente puede eliminarse rápidamente y la masa fundida viscosa resultante puede manipularse fácilmente y luego granularse o peletizarse.

Métodos analíticos

Pueden usarse o adaptarse métodos analíticos conocidos para usar en el análisis de las características de las composiciones y formulaciones de esta invención.

25 Contenido total de bromo

30 Dado que las composiciones de esta invención tienen una buena o, al menos satisfactoria, solubilidad en disolventes como el tetrahidrofurano (THF), la determinación del contenido total de bromo para las composiciones de esta invención se realiza fácilmente usando técnicas de fluorescencia de rayos X convencionales. La muestra analizada es una muestra diluida, por ejemplo, 0,1 g +/- 0,05 g en 60 mL de THF. El espectrómetro de XRF puede ser un espectrómetro Phillips PW1480. Se utiliza una solución estandarizada de bromobenceno en THF como patrón de calibración. Los valores de bromo totales descritos en este documento y reportados en los Ejemplos están basados en el método analítico de XRF.

Prueba de valor de color de la solución de Hunter

35 Para determinar los atributos de color de las composiciones retardantes de llama de esta invención, nuevamente se hace uso de la capacidad de disolver estas composiciones en solventes fáciles de obtener, como el clorobenceno. El método analítico utilizado es bastante sencillo. Se pesan 5 g +/- 0,1 g de la composición en un tubo de centrifuga de 50 mL. Al tubo también se le agregan 45 g +/- 0,1 g de clorobenceno. Se cierra el tubo y agita durante 1 hora en un agitador de acción de muñeca. Después del período de agitación de 1 hora, se examina la solución en busca de sólidos no disueltos. Si hay turbidez, se centrifuga la solución durante 10 minutos a 4.000 rpm. Si la solución aún no está clara, centrifugar 10 minutos adicionales. Si la solución permanece turbia, debe descartarse por ser imposible una medición precisa. Sin embargo, sí, y este es el caso la mayor parte del tiempo, se obtiene una solución clara, se envía para su análisis en un espectrocolorímetro HunterLab Color Quest Sphere. Se utiliza una celda de transmisión que tiene una longitud de transmisión de 20 mm. El colorímetro se ajusta en "Delta E-lab" para informar el color como ΔE y para obtener valores de color para "L", "a" y "b". El color del producto se determina como la diferencia de color total (ΔE) usando las escalas de Hunter L, a y b para las concentraciones del 10% en peso del producto en clorobenceno frente a clorobenceno.

40

45

Colorímetro Hunter de índice de amarillamiento

Las composiciones de esta invención se sometieron al análisis descrito en la norma ASTM D 1925

Valores de T_g

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

Análisis termogravimétrico

- El análisis termogravimétrico (TGA) también se usa para probar el comportamiento térmico de las composiciones retardantes de llama de esta invención. Los valores del TGA se obtienen mediante el uso de un analizador termogravimétrico de TA Instruments. Cada muestra se calienta en una bandeja de Pt de 25°C a aproximadamente 600°C a 10°C/min con un flujo de nitrógeno de 50-60 mL/min.

Prueba de estabilidad térmica (prueba de bromo térmicamente lábil)

- Este procedimiento de prueba se describe esencialmente en la patente de Estados Unidos N° 5.637.650. Al realizar esta prueba, cada muestra se prueba por duplicado. Una muestra de 2,00 g +/- 0,01 g se coloca en un nuevo tubo de ensayo limpio de 20 mm por 150 mm. Con un tapón de neopreno y un tubo de fluoroelastómero de Viton®, el tubo de ensayo se conecta a una línea de purga de nitrógeno y el gas de salida del tubo de ensayo se pasa sucesivamente a través de fritas de dispersión de gas por debajo de la superficie en tres matraces de filtro lateral de 250 mL, cada uno con 200 mL de NaOH 0,1 N y 5 gotas de fenolftaleína. Con una purga de nitrógeno constante a 0,5 SCFH, el tubo de ensayo se calienta a 300°C en un baño de sal fundida (51,3% de KNO₃ / 48,7% de NaNO₃) durante 15 minutos, seguido de 5 minutos a temperatura ambiente. El tubo de ensayo que contiene la muestra luego se reemplaza con un tubo de ensayo limpio y seco, y el aparato se purga con nitrógeno durante 10 minutos adicionales con el tubo de ensayo vacío en el baño de sal a 300°C. El tubo de ensayo, la tubería y los tubos de dispersión de gas se enjuagan con agua desionizada, y el enjuague se combina cuantitativamente con las soluciones en los tres matraces de recolección. La solución combinada se acidifica con HNO₃ en proporción 1:1 y se titula con AgNO₃ 0,01 N mediante un titulador potenciométrico automático (Metröh m 670, 716, 736 o equivalente). Los resultados se calculan como ppm de HBr ppm: $HBr = (mL \text{ de } AgNO_3 \text{ hasta el punto final}) \cdot (\text{normalidad de } AgNO_3) (80912) / (\text{peso de la muestra})$. El tubo se seca completamente con nitrógeno antes del siguiente análisis. Cada día antes de la primera muestra, tres tubos de ensayo limpios vacíos se procesan como blancos para asegurar que no haya haluro de hidrógeno residual en el sistema.

Pesos moleculares de GPC para ACTVAP / ACTSP bromados

- Los valores de M_w , M_n , M_z , M_p y PD se obtuvieron mediante GPC utilizando una bomba de HPLC modelo 510 de Waters y, como detectores, un detector de índice de refracción de Waters, modelo 410 y un detector de dispersión de luz Precision Detector, modelo PD2000. Las columnas eran Waters, [mu]Styragel, 500 Å, 10.000 Å y 100.000 Å. El automuestreador era un Shimadzu, Modelo Sil 9A. Se usó rutinariamente un estándar de poliestireno ($M_w = 185.000$) para verificar la precisión de los datos de dispersión de la luz. El disolvente utilizado era tetrahidrofurano, grado HPLC. Con base en los aductos aislados de 1,3-difenilpropano y 1,3,5-trifenilpentano, y el modo de separación de exclusión por tamaño, los picos se identifican de acuerdo con su orden de elución como 1,3-difenilpropano, 1,3,5-trifenilpentano, 1,3,5,7-tetrafenilheptano, 1,3,5,7,9-pentafenilnonano, etc. A los picos individuales del material oligomérico se les asignan valores teóricos de peso molecular. Se construye una curva de calibración utilizando estos valores teóricos y sus tiempos de retención correspondientes. Sobre la base de esta calibración, los datos de distribución general se calculan y se reportan. El procedimiento de prueba utilizado implicó la disolución de 0,015 g - 0,020 g de muestra en 10 mL de THF. Una parte alícuota de esta solución se filtra y se inyecta 50 L en las columnas. La separación se analizó utilizando el software proporcionado por Precision Detectors para el detector de dispersión de luz PD 2000.

Pesos moleculares de GPC para ACTVAP y ACTSP base

- Los valores de M_w , M_n , M_p , M_z y PD se obtuvieron mediante GPC utilizando un sistema modular con un automuestreador automático Shimadzu (modelo SIL-9), un detector de índice de refracción Shimadzu (modelo RID-6A), una bomba de HPLC Waters (modelo 510) y un calentador de columna TCM de Waters. Las columnas eran columnas Oligopore de Polymer Labs (Varian), 300 mm por 7,5 mm, número de referencia 1113-6520 o equivalente. El disolvente utilizado fue tetrahidrofurano, grado HPLC. El procedimiento de prueba utilizado implicó la disolución de 0,10 g de muestra en 10 mL de THF. Se filtra una parte alícuota de esta solución y se inyecta 50 µL en las columnas. Los cálculos se realizaron mediante el sistema de recolección y procesamiento de datos de cromatografía de permeación en gel (GPC) Viscotek Omniseq, versión 4.2.0.237 (o equivalente).

Métodos analíticos para artículos de moldeo

La HDT se determinó mediante la norma ASTM D 648; Vicat, °C mediante la norma ASTM D 649; el impacto Izod mediante la norma ASTM D 256; el índice de fluidez mediante la norma ASTM D 1238; y UL-94, clasificación de 1/8" (32 mm) según UL94.

- 5 Los siguientes ejemplos ilustran los principios de esta invención y no pretenden limitar el alcance genérico de esta invención.

Ejemplos**Ejemplos 1-10 de ACTSP**

- 10 General: Se equipó un reactor de vidrio esférico de 12 litros con camisa de aceite con un condensador de reflujo, un cabezal de destilación, un par térmico sumergido, una válvula de drenaje inferior y serpentines de enfriamiento internos de acero inoxidable. La temperatura se mantuvo estable en un valor establecido a través de un controlador PID que regula el flujo de agua a los serpentines de enfriamiento. La agitación vigorosa se realizó por medio de un montaje de agitación de cabeza compuesto por un eje de vidrio de 19 mm de diámetro externo con dos juegos de impulsores de vidrio, uno de los cuales estaba inclinado y el otro plano, fusionados al eje. El reactor estaba esencialmente libre de
15 todas las partes de PTFE humedecidas u otros materiales poliméricos fluorados o elastómeros.

- En todos los ejemplos, el reactor se mantuvo bajo una atmósfera de N₂ seco inerte durante todas las operaciones. El reactor se cargó con el agente o agentes de transferencia de cadena a través de una columna de inmersión por medio de una bomba de diafragma. Se alimentaron alquil litio, alcóxidos metálicos (cuando se usaron), disolventes
20 adicionales y el promotor de amina (TMEDA por debajo de la superficie al agente o agentes de transferencia de cadena agitados en ese orden a través de la misma columna de inmersión. El estireno se bombeó al reactor por medio de una bomba dosificadora a través de una columna cilíndrica de 3" (76,2 mm) (1,75" (44,45 mm) de diámetro ≈100 g) de óxido de aluminio básico (EMD Chemicals, óxido de aluminio 90, malla 70-230, columna grado cromatografía) y se suministró como una corriente fina o aspersión sobre la superficie de la mezcla de reacción a través de dos boquillas de alimentación de 16 mm (1/16").

Ejemplo 1

ACTSP-1 M_w = 483 PD = 1,32

- Se cargó tolueno, 4.323 g (5,0 litros, 46,92 mol) en el reactor previamente calentado a 70°C por medio de la camisa de aceite caliente. El controlador PID que opera las bobinas de enfriamiento se ajustó a 70°C. A medida que el contenido del reactor se calentó a la temperatura de reacción, se cargaron 63,94 g de solución de n-BuLi (2 M en
30 ciclohexano, 0,165 mol) a través de la columna de inmersión debajo de la superficie de la mezcla de reacción de tolueno suavemente agitada (300 rpm). La línea de alimentación se lavó con 75 mL de tolueno anhidro. A continuación, se introdujo una solución previamente preparada compuesta de butóxido de potasio (18,28 g, 0,163 mol), TMEDA (94,26 g, 0,811 mol) y tolueno (421,27 g, 4,7 mol) formando un característico color rojo brillante de un anión bencilo complejado con TMEDA con la liberación al mismo tiempo de gas butano. La línea por debajo de la superficie se lavó
35 con una segunda parte alícuota de 75 mL de tolueno anhidro mediante una bomba dosificadora. Se alimentaron 350 mL adicionales de tolueno anhidro a una velocidad constante durante el proceso de polimerización de transferencia de cadena aniónica. La agitación del reactor se incrementó a 510 rpm y se alimentaron 2.523 g de estireno (más del 99%, 24,22 mol) durante 150 minutos. La bomba dosificadora bien calibrada se programó para alimentar a una velocidad constante de 16,82 g/min. Se cargó ciclohexano anhidro (2 x 200 mL) en el sistema de alimentación de
40 estireno para enjuagar el lecho de alúmina y completar la alimentación de estireno. La alimentación de estireno al reactor se consideró completa cuando no se observó más calor de reacción, lo que generalmente significa el cierre automático de la válvula de solenoide en los serpentines de enfriamiento del reactor.

- La mezcla de reacción se inactivó a 70°C con una parte alícuota de 50 mL de agua desoxigenada dando como resultado una mezcla turbia acuosa blanca. La mezcla de reacción se lavó con agua desoxigenada (3 x 650 mL). Se
45 pudieron hacer cortes de fase después de un tiempo de sedimentación. El agua y cualquier rebaba o emulsión se eliminaron a través de la válvula de drenaje inferior. La temperatura de la camisa de aceite se incrementó a 130°C, mientras que la válvula de control de los serpentines de enfriamiento estaba apagada. La humedad residual se eliminó durante un período de aproximadamente dos horas a medida que la temperatura del recipiente aumentaba de 65°C a 115°C; mientras tanto se destilaban agua, ciclohexano y algo de tolueno. Se retiró una muestra analítica; el análisis por GPC proporcionó los siguientes datos: P_r: 197, M_n: 331, M_w: 368, M_z: 406, PD: 1,11.

- La mezcla de reacción cruda, 7.027 g, se eliminó en una operación continua de exceso de tolueno para producir 3.231 g de la corriente de producto concentrada que tenía el siguiente análisis por GPC: P_r: 300, M_n: 367, M_w: 483, M_z: 634, PD: 1,32. El despojo continuo se realizó mediante un evaporador de película limpia (WFE, aka. Pope Still). Condiciones

de funcionamiento WFE: velocidad de alimentación = 1,33 L/h, temperatura de la camisa de aceite = 185°C, presión = 50 mm de Hg y temperatura del condensador = 0°C. Se recogieron 440 g adicionales de tolueno en una trampa de hielo seco, mientras que el dedo frío condensó 3.280 g de una mezcla de tolueno y 1,3-difenilpropano libre de isómeros estructurales.

5 Ejemplo 2

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

Se cargó tolueno, 4.763 g (5,5 litros, 51,69 mol) en el reactor previamente calentado a 80°C por medio de la camisa de aceite caliente. El controlador PID que opera las bobinas de enfriamiento se ajustó a 80°C. A medida que el disolvente se calentó a la temperatura de reacción, se cargaron 111,65 g de solución de n-BuLi (2 M en ciclohexano, 0,288 mol) a través de la columna de inmersión debajo de la superficie de la mezcla de reacción de tolueno suavemente agitada (300 rpm). La línea de alimentación se lavó luego con 75 mL de tolueno anhidro. Una vez que la temperatura del recipiente alcanzó los 80°C, se cargaron 49,46 g de N,N,N',N'-tetrametiletildiamina (TMEDA, 0,426 mol) en el reactor a través de la línea de alimentación por debajo de la superficie que forma el color rojo brillante característico del anión de bencil litio complejado con TMEDA concomitante con la liberación de gas butano. La línea por debajo de la superficie se lavó con una segunda parte alícuota de 75 mL de tolueno anhidro mediante una bomba dosificadora. Se alimentaron 350 mL adicionales de tolueno anhidro a una velocidad constante durante el proceso de polimerización de transferencia de cadena aniónica. La agitación del reactor se incrementó a 510 rpm y se alimentaron 2.951 g de estireno (más de 99%, 28,33 mol) durante 180 minutos. La bomba dosificadora bien calibrada se programó para alimentar a una velocidad constante de 16,4 g/min. Se cargó ciclohexano anhidro (2 x 200 mL) en el sistema de alimentación de estireno para enjuagar el lecho de alúmina. La alimentación de estireno al reactor se consideró completa cuando no se observó más calor de reacción, lo que generalmente significa el cierre de la válvula de control automatizada en los serpentines de enfriamiento.

El controlador de temperatura PID se dejó a 80°C y se alimentó agua a través de los serpentines de enfriamiento mientras se alteraba el flujo del aceite caliente para evitar la camisa del reactor. La mezcla de reacción se inactivó a 80°C con una alícuota de 50 mL de agua desoxigenada dando como resultado una mezcla turbia acuosa blanca. La mezcla de reacción se lavó con agua desoxigenada (3 x 650 mL). Los cortes de fase fueron rápidos y requirieron poco tiempo de asentamiento. El agua y cualquier rebaba o emulsión se eliminaron a través de la válvula de drenaje inferior.

La temperatura de la camisa de aceite se incrementó a 130°C mientras que la válvula de control de los serpentines de enfriamiento estaba apagada. El ciclohexano, la humedad residual y el tolueno se destilaron a través de un cabezal de destilación simple (1 atm.) hasta que se observó una temperatura en el recipiente de 115°C. Se retiró una alícuota para el análisis mediante GPC (P_r : 195, M_n : 300, M_w : 416, M_z : 624, PD : 1,38).

La mezcla de reacción cruda, 804 g, se eliminó mediante un funcionamiento continuo del exceso de tolueno para obtener 4.011 g de una corriente de producto intermedio que tenía el siguiente análisis por GPC: P_r : 191, M_n : 314, M_w : 426, M_z : 615, PD : 1,40. El despojo continuo se realizó mediante un evaporador de película limpia (WFE, aka. Pope Still). Las condiciones operativas de WFE fueron las siguientes: velocidad de alimentación = 1,33 L/h, temperatura de la camisa de aceite = 190°C, presión = 55 mm de Hg y temperatura del condensador = 0°C. Se recogieron 918 g adicionales de tolueno en una trampa de hielo seco, mientras que el dedo frío condensó 2.942 g de una mezcla de tolueno y 1,3-difenilpropano.

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

Ejemplo 3

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

Se cargó tolueno, 4.758 g (5,5 litros, 51,64 mol) en el reactor previamente calentado a 90°C por medio de la camisa de aceite caliente. El controlador PID que opera las bobinas de enfriamiento se ajustó a 90°C. A medida que el disolvente se calentó a la temperatura de reacción, se cargaron 73,37 g de solución de n-BuLi (2 M en ciclohexano, 0,189 mol) a través de la columna de inmersión debajo de la superficie de la mezcla de reacción de tolueno suavemente agitada (300 rpm). La línea de alimentación se lavó con 75 mL de tolueno anhidro. Una vez que la temperatura del recipiente alcanzó 90°C, se cargaron 32,72 g de N,N,N',N'-tetrametiletildiamina (TMEDA, 0,282 mol) al reactor a través de la línea de alimentación por debajo de la superficie que forma el color rojo brillante característico del anión de bencil litio complejado con TMEDA concomitante con la liberación de gas butano. La línea por debajo de la superficie se lavó con una segunda parte alícuota de 75 mL de tolueno anhidro mediante una bomba

5 dosificadora. Se alimentaron 350 mL adicionales de tolueno anhidro a una velocidad constante durante el proceso de polimerización de transferencia de cadena aniónica. La agitación del reactor se incrementó a 510 rpm y se alimentaron 2.933 g de estireno (más del 99%, 28,16 mol) durante 150 minutos. La bomba dosificadora bien calibrada se programó para alimentar a una velocidad constante de 19,5 g/min. Se cargó ciclohexano anhidro (2 x 200 mL) en el sistema de alimentación de estireno para enjuagar el lecho de alúmina. La alimentación de estireno al reactor se consideró completa cuando no se observó más calor de reacción, lo que generalmente significa el cierre de la válvula de control automatizada en los serpentines de enfriamiento.

10 El controlador de temperatura PID se ajustó a 80°C y el agua se alimentó a través de los serpentines de enfriamiento mientras se alteraba el flujo del aceite caliente para evitar la camisa del reactor. La mezcla de reacción se inactivó a 80°C con una alícuota de 50 mL de agua desoxigenada dando como resultado una mezcla turbia acuosa blanca. La mezcla de reacción se lavó con agua desoxigenada (3 veces, 650 mL). Los cortes de fase fueron rápidos y requirieron poco tiempo de asentamiento. El agua y cualquier rebaba o emulsión se eliminaron a través de la válvula de drenaje inferior. La temperatura de la camisa de aceite se incrementó a 130°C mientras la válvula de control de los serpentines de enfriamiento estaba apagada. El ciclohexano, la humedad residual y el tolueno se destilaron a través de un cabezal de destilación simple (1 atm.) hasta que se observó una temperatura del recipiente de 115°C. Se retiró una alícuota para el análisis a través de GPC (P_f : 196, M_n : 363, M_w : 555, M_z : 977, PD: 1,53).

15 La mezcla de reacción cruda, 8.062 g, se retiró mediante una operación continua de tolueno en exceso para producir 3.837 g de la corriente de producto concentrada que tenía el siguiente análisis GPC: P_f : 196, M_n : 359, M_w : 530, M_z : 868, PD: 1,47. El despojo continuo se realizó mediante un evaporador de película limpia (WFE, aka. Pope Still). Las condiciones operativas de WFE fueron las siguientes: velocidad de alimentación = 1,33 L/h, temperatura de la camisa de aceite = 175°C, presión = 70 mm de Hg y temperatura del condensador = 0°C. Se recogieron 1.182 g adicionales de tolueno en una trampa de hielo seco, mientras que el dedo frío condensó 2.896 g de una mezcla de tolueno y 1,3-difenilpropano.

Ejemplo 4

25 ACTSP-4 MW = 584 PD = 1,50

30 Se cargó tolueno, 5.801 g (6,7 litros, 62,95 mol) en el reactor previamente calentado a 115°C por medio de la camisa de aceite caliente. El controlador PID que opera los serpentines de enfriamiento se ajustó a 115°C. A medida que el disolvente se calentó cerca del reflujo, se cargaron 78,31 g de solución de n-BuLi (2 M en ciclohexano, 0,202 mol) a través de la columna de inmersión debajo de la superficie de la mezcla de reacción de tolueno suavemente agitada (300 rpm). La línea de alimentación se lavó con 75 mL de tolueno anhidro. Una vez que la temperatura del recipiente alcanzó 110°C, se cargaron en el reactor 24,73 g de N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina (TMEDA, 0,213 mol) a través de la línea de alimentación por debajo de la superficie que forma el color rojo brillante característico del anión de bencil-litio complejo con TMEDA concomitante con la liberación de gas butano. La línea por debajo de la superficie se lavó con una segunda parte alícuota de 75 mL de tolueno anhidro mediante una bomba dosificadora. Se alimentaron 350 mL adicionales de tolueno anhidro a una velocidad constante durante el proceso de polimerización de transferencia de cadena aniónica. La agitación del reactor se incrementó a 510 rpm y se alimentaron 2.543 g de estireno (más del 99%, 24,42 mol) durante 120 minutos. La bomba dosificadora bien calibrada se programó para alimentar a una velocidad constante de 21,2 g/min. Se cargó ciclohexano anhidro (2 x 200 mL) en el sistema de alimentación de estireno para enjuagar el lecho de alúmina. La alimentación de estireno al reactor se consideró completa cuando no se observó más calor de reacción, lo que generalmente significa el cierre de la válvula de control automatizada en los serpentines de enfriamiento.

45 El controlador de temperatura PID se ajustó a 80°C y se alimentó agua a través de los serpentines de enfriamiento mientras se alteraba el flujo del aceite caliente para evitar la camisa del reactor. La mezcla de reacción se inactivó a 80°C con una alícuota de 50 mL de agua desoxigenada dando como resultado una mezcla turbia acuosa blanca. La mezcla de reacción se lavó con agua desoxigenada (3 veces, 650 mL). Los cortes de fase fueron rápidos y requirieron poco tiempo de asentamiento. El agua y cualquier rebaba o emulsión se eliminaron a través de la válvula de drenaje inferior.

50 La temperatura de la camisa de aceite se incrementó a 130°C, mientras que la válvula de control de los serpentines de enfriamiento estaba apagada. El ciclohexano, la humedad residual y el tolueno se destilaron a través de un cabezal de destilación simple (1 atm.) hasta que se observó una temperatura del recipiente de 115°C. Se retiró una alícuota para el análisis mediante GPC (P_f : 185, M_n : 322, M_w : 457, M_z : 648, PD: 1,42).

55 La mezcla de reacción cruda, 8.528 g, se eliminó mediante un funcionamiento continuo del exceso de tolueno para obtener 3.253 g de la corriente de producto concentrada que tenía el siguiente análisis por GPC: P_f : 300, M_n : 389, M_w : 584, M_z : 887, PD: 1,50. El despojo continuo se realizó mediante un evaporador de película limpia (WFE, aka. Pope Still). Las condiciones operativas de WFE fueron las siguientes: velocidad de alimentación = 1,33 L/h, temperatura de la camisa de aceite = 170°C, presión = 95 mm de Hg y temperatura del condensador = 0°C. Se recogieron 1.154 g

adicionales de tolueno en una trampa de hielo seco, mientras que el dedo frío condensó 4.092 g de una mezcla de tolueno y 1,3-difenilpropano.

Ejemplo 5

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

5 Se cargó tolueno, 5.848 g (6,76 litros, 63,46 mol) en el reactor previamente calentado a 115°C por medio de la camisa de aceite caliente. El controlador PID que opera los serpentines de enfriamiento se ajustó a 115°C. A medida que el disolvente se calentó cerca del reflujo, se cargaron 78 g de solución de n-BuLi (2 M en ciclohexano, 0,202 mol) a través de la columna de inmersión debajo de la superficie de la mezcla de reacción de tolueno suavemente agitada (300 rpm). La línea de alimentación se lavó con 75 mL de tolueno anhidro. Una vez que la temperatura del recipiente alcanzó 10
110°C, se cargaron en el reactor 24,0 g de N,N,N',N'-tetrametiletildiamina (TMEDA, 0,207 mol) a través de la línea de alimentación por debajo de la superficie que forma el color rojo brillante característico del anión de bencil-litio complejo con TMEDA concomitante con la liberación de gas butano. La línea por debajo de la superficie se lavó con una segunda parte alícuota de 75 mL de tolueno anhidro mediante una bomba dosificadora. Se alimentaron 350 mL adicionales de tolueno anhidro a una velocidad constante durante el proceso de polimerización de transferencia de cadena aniónica. La agitación del reactor se incrementó a 510 rpm y se alimentaron 2.548 g de estireno (más del 99%, 24,46 mol) durante 110 minutos. La bomba dosificadora bien calibrada se programó para alimentar a una velocidad constante de 23,2 g/min. Se cargó ciclohexano anhidro (2 x 200 mL) en el sistema de alimentación de estireno para enjuagar el lecho de alúmina. La alimentación de estireno al reactor se consideró completa cuando no se observó más calor de reacción, lo que generalmente significa el cierre de la válvula de control automatizada en los serpentines de enfriamiento.

El controlador de temperatura PID se ajustó a 80°C y el agua se alimentó a través de los serpentines de enfriamiento mientras se alteraba el flujo del aceite caliente para evitar la camisa del reactor. La mezcla de reacción se inactivó a 80°C con una alícuota de 50 mL de agua desoxigenada dando como resultado una mezcla turbia acuosa blanca. La mezcla de reacción se lavó con agua desoxigenada (tres veces, 650 mL). Los cortes de fase fueron rápidos y requirieron poco tiempo de asentamiento. El agua y cualquier rebaba o emulsión se eliminaron a través de la válvula de drenaje inferior.

La temperatura de la camisa de aceite se incrementó a 130°C, mientras que la válvula de control de los serpentines de enfriamiento estaba apagada. El ciclohexano, la humedad residual y el tolueno se destilaron a través de un cabezal de destilación simple (1 atm.) hasta que se observó una temperatura del recipiente de 115°C. Se retiró una alícuota para el análisis mediante GPC (P_r : 194, M_n : 382, M_w : 595, M_z : 998, PD: 1,56).

La mezcla de reacción cruda, 8.660 g, se eliminó mediante un funcionamiento continuo del exceso de tolueno para obtener 3.217 g de una corriente de producto intermedio que tenía el siguiente análisis por GPC: P_r : 297, M_n : 399, M_w : 613, M_z : 1003, PD: 1,54. El despojo continuo se realizó mediante un evaporador de película limpia (WFE, aka. Pope Still). Las condiciones operativas de WFE fueron las siguientes: velocidad de alimentación = 1,33 L/h, temperatura de la camisa de aceite = 165°C, presión = 90 mm de Hg y temperatura del condensador = 0°C. Se recogieron 813 g adicionales de tolueno en una trampa de hielo seco, mientras que el dedo frío condensó 4.600 g de una mezcla de tolueno y 1,3-difenilpropano.

Una segunda pasada del concentrado a través del WFE produjo 2.453 g de una mezcla oligomérica con el siguiente perfil de GPC: P_r : 400, M_n : 512, M_w : 715, M_z : 1.084, PD: 1,4. Las condiciones operativas de WFE fueron las siguientes: velocidad de alimentación = 1,33 L/h, temperatura de la camisa de aceite = 205°C, presión = 0,6 mm de Hg y temperatura del condensador = 0°C. Una mezcla (69 g) de 1,3-difenilpropano y sus isómeros estructurales (difeniletanos metilados) se recogió como un destilado.

Ejemplo 6

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

45 Se cargó tolueno, 4.758 g (5,5 litros, 51,64 mol) en el reactor previamente calentado a 80°C por medio de la camisa de aceite caliente. El controlador PID que opera las bobinas de enfriamiento se ajustó a 80°C. A medida que el disolvente se calentó a la temperatura de reacción, se cargaron 70,2 g de solución de n-BuLi (2 M en ciclohexano, 0,181 mol) a través de la columna de inmersión debajo de la superficie de la mezcla de reacción de tolueno suavemente agitada (300 rpm). La línea de alimentación se lavó con 75 mL de tolueno anhidro. Una vez que la temperatura del recipiente alcanzó los 80°C, se cargaron 32,99 g de N,N,N',N'-tetrametiletildiamina (TMEDA, 0,284 mol) al reactor a través de la línea de alimentación por debajo de la superficie que forma el color rojo brillante característico del anión de bencil litio complejo con TMEDA concomitante con la liberación de gas butano. La línea por debajo de la superficie se lavó con una segunda parte alícuota de 75 mL de tolueno anhidro mediante una bomba dosificadora. Se alimentaron 350 mL adicionales de tolueno anhidro a una velocidad constante durante el proceso de

5 polimerización de transferencia de cadena aniónica. La agitación del reactor se incrementó a 510 rpm y se alimentaron 2.933 g de estireno (más del 99%, 28.16 mol) durante 180 minutos. La bomba dosificadora bien calibrada se programó para alimentar a una velocidad constante de 16,3 g/min. Se cargó ciclohexano anhidro (2 x 200 mL) en el sistema de alimentación de estireno para enjuagar el lecho de alúmina. La alimentación de estireno al reactor se consideró completa cuando no se observó más calor de reacción, lo que generalmente significa el cierre de la válvula de control automatizada en los serpentines de enfriamiento.

10 El controlador de temperatura PID se dejó a 80°C y se alimentó agua a través de los serpentines de enfriamiento mientras se alteraba el flujo del aceite caliente para evitar la camisa del reactor. La mezcla de reacción se inactivó a 80°C con una alícuota de 50 mL de agua desoxigenada dando como resultado una mezcla turbia acuosa blanca. La mezcla de reacción se lavó con agua desoxigenada (3 veces, 650 mL). Los cortes de fase fueron rápidos y requirieron poco tiempo de asentamiento. El agua y cualquier rebaba o emulsión se eliminaron a través de la válvula de drenaje inferior.

15 La temperatura de la camisa de aceite se incrementó a 130°C mientras que la válvula de control de los serpentines de enfriamiento estaba apagada. El ciclohexano, la humedad residual y el tolueno se destilaron a través de un cabezal de destilación simple (1 atm.) hasta que se observó una temperatura del recipiente de 115°C. Se retiró una alícuota para el análisis mediante GPC (P_f : 192, M_n : 425, M_w : 727, M_z : 1.398, PD: 1,71).

20 La mezcla de reacción cruda, 7.931 g, se eliminó mediante un funcionamiento continuo del exceso de tolueno para obtener 3.490 g de la corriente de producto concentrada que tenía el siguiente análisis por GPC: P_f : 295, M_n : 446, M_w : 740, M_z : 1357, PD: 1,66. El despojo continuo se realizó mediante un evaporador de película limpia (WFE, aka. Pope Still). Las condiciones operativas de WFE fueron las siguientes: velocidad de alimentación = 1,33 L/h, temperatura de la camisa de aceite = 185°C, presión = 70 mm de Hg y temperatura del condensador = 0°C. Se recogieron 917 g adicionales de tolueno en una trampa de hielo seco, mientras que el dedo frío condensó 3.340 g de una mezcla de tolueno y 1,3-difenilpropano.

Ejemplo 7

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

30 Se cargó tolueno, 4758 g (5,5 litros, 51,64 mol) en el reactor previamente calentado a reflujo y se secó azeotrópicamente durante un período de 4 horas; el análisis de humedad de Karl Fisher indicó 15 ppm de H₂O residual. El tolueno seco se enfrió a 75°C con la camisa de aceite y el controlador PID operando los serpentines de enfriamiento, ambos ajustados a esa temperatura. Después de enfriar a la temperatura establecida, se cargaron 109,3 g de solución de n-BuLi (2 M en ciclohexano, 0,282 mol) a través de la columna de inmersión debajo de la superficie de la mezcla de reacción de tolueno suavemente agitada (300 rpm). La línea de alimentación se lavó con 75 mL de tolueno anhidro. A continuación, se cargaron 48,7 g de N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina (TMEDA, 0,419 mol) al reactor a través de la línea de alimentación por debajo de la superficie, formando el color rojo brillante característico del anión de bencilo litio complejado con TMEDA, concomitante con la liberación de gas butano. La línea por debajo de la superficie se lavó con una segunda parte alícuota de 75 mL de tolueno anhidro mediante una bomba dosificadora. Además, se alimentaron 350 mL de tolueno anhidro a una velocidad constante durante el proceso de polimerización de transferencia de cadena aniónica. La agitación del reactor se incrementó a 510 rpm y se alimentaron 2.940 g de estireno (más del 99%, 28,23 mol) durante 180 minutos. La bomba dosificadora bien calibrada se programó para alimentar a una velocidad constante de 16,3 g/min. Se cargó ciclohexano anhidro (2 x 200 mL) en el sistema de alimentación de estireno para enjuagar el lecho de alúmina. La alimentación de estireno al reactor se consideró completa cuando no se observó más calor de reacción, lo que generalmente significa el cierre de la válvula de control automatizada en los serpentines de enfriamiento.

45 El punto de ajuste del controlador de temperatura PID se mantuvo a 75°C y el agua se alimentó a través de los serpentines de enfriamiento cuando fue necesario, mientras que el flujo del aceite caliente se alteró para evitar la camisa del reactor. La mezcla de reacción se inactivó a 75°C con una parte alícuota de 50 mL de agua desoxigenada dando como resultado una mezcla turbia acuosa blanca. La mezcla de reacción se lavó con agua desoxigenada (3 veces, 650 mL). Los cortes de fase fueron rápidos y requirieron poco tiempo de asentamiento. El agua y cualquier rebaba o emulsión se eliminaron a través de la válvula de drenaje inferior.

50 La temperatura de la camisa de aceite se incrementó a 130°C, mientras que la válvula de control de los serpentines de enfriamiento estaba apagada. El ciclohexano, la humedad residual y el tolueno se destilaron a través de un simple aparato de destilación. Se retiró una alícuota para el análisis mediante GPC (P_f : 192, M_n : 447, M_w : 713, M_z : 1.196, PD: 1,59)

55 La mezcla de reacción cruda, 8.068 g, se eliminó mediante un funcionamiento continuo del exceso de tolueno para obtener 3.380 g de una corriente de producto intermedio que tenía el siguiente análisis por GPC: P_f : 297, M_n : 476, M_w : 733, M_z : 1.191, PD: 1,54. El despojo continuo se realizó mediante un evaporador de película limpia (WFE, aka. Pope

Still). Las condiciones operativas de WFE fueron las siguientes: velocidad de alimentación = 1,33 L/h, temperatura de la camisa de aceite = 185°C, presión = 55 mm de Hg y temperatura del condensador = 0°C. Adicionalmente, se recogieron 1.935 g de tolueno en una trampa de hielo seco, mientras que el dedo frío condensó 261 g de una mezcla de tolueno y 1,3-difenilpropano.

- 5 Una segunda pasada del concentrado a través del WFE produjo 2.715 g de una mezcla oligomérica con el siguiente perfil de GPC: P_r : 398, M_n : 577, M_w : 800, M_z : 1.186, PD: 1,39. Las condiciones operativas de WFE fueron las siguientes: velocidad de alimentación = 1,33 L/h, temperatura de la camisa de aceite = 185°C, presión = 0,1 mm de Hg y temperatura del condensador = 0°C. Una mezcla (388 g) de 1,3-difenilpropano y sus isómeros estructurales (difeniletanos metilados) se recogió como un destilado.

10 Ejemplo 8

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

- Se cargó tolueno, 4.332 g (5,0 litros, 47,02 mol) en el reactor previamente calentado a 75°C por medio de la camisa de aceite caliente. El controlador PID que opera las bobinas de enfriamiento se ajustó a 70°C. A medida que el contenido del reactor se calentó a la temperatura de reacción, se cargaron 94 g de solución de n-BuLi (2 M en ciclohexano, 0,242 mol) a través de la columna de inmersión debajo de la superficie de la mezcla de reacción de tolueno suavemente agitada (300 rpm). La línea de alimentación se lavó con 75 mL de tolueno anhidro. A continuación, se introdujo una solución previamente preparada compuesta de butóxido de potasio (27,32 g, 0,243 mol), TMEDA (35,95 g, 0,309 mol), THF (59,93 g, 0,831 mol) y tolueno (433,36 g, 4,7 mol) formando un color rojo de brillo característico de un anión bencilo complejado con TMEDA con liberación concomitante de gas butano. La línea por debajo de la superficie se lavó con una segunda parte alícuota de 75 mL de tolueno anhidro mediante una bomba dosificadora. Se alimentaron 350 mL adicionales de tolueno anhidro a una velocidad constante durante el proceso de polimerización de transferencia de cadena aniónica. La agitación del reactor se incrementó a 510 rpm y se alimentaron 2.528 g de estireno (más del 99%, 24,27 mol) durante 150 minutos. La bomba dosificadora bien calibrada se programó para alimentar a una velocidad constante de 16,81 g/min. Se cargó ciclohexano anhidro (2 x 200 mL) en el sistema de alimentación de estireno para enjuagar el lecho de alúmina y completar la alimentación de estireno. La alimentación de estireno al reactor se consideró completa cuando no se observó más calor de reacción, lo que generalmente significa el cierre automático de la válvula de solenoide en los serpentines de enfriamiento del reactor.

- La mezcla de reacción se inactivó a 70°C con una alícuota de 50 mL de agua desoxigenada, dando como resultado una mezcla turbia acuosa blanca. La mezcla de reacción se lavó con agua desoxigenada (3 veces, 650 mL), pero los cortes de fase no fueron fáciles después de un cierto tiempo de sedimentación. El agua y cualquier rebaba o emulsión se eliminaron a través de la válvula de drenaje inferior.

- La temperatura de la camisa de aceite se incrementó a 130°C mientras la válvula de control de los serpentines de enfriamiento estaba apagada. La humedad residual se eliminó durante un período de aproximadamente dos horas a medida que la temperatura del recipiente aumentaba de 65 a 115°C; agua, ciclohexano, THF y tolueno tomados por encima. Una alícuota que se retiró para el análisis a través de GPC proporcionó los siguientes datos: P_r : 405, M_n : 509, M_w : 790, M_z : 1.180, PD: 1,55.

- La mezcla de reacción cruda, 7.215 g, se eliminó en una operación continua de exceso de tolueno para producir 2.894 g de una corriente de producto intermedio que tenía el siguiente análisis por GPC: P_r : 402, M_n : 530, M_w : 767, M_z : 1.039, PD: 1,45. El despojo continuo se realizó mediante un evaporador de película limpia (WFE, aka. Pope Still). Condiciones de funcionamiento de WFE: velocidad de alimentación = 1,33 L/h, temperatura de la camisa de aceite = 185°C, presión = 55 mm de Hg y temperatura del condensador = 0°C. Se recogieron 1.435 g adicionales de tolueno en una trampa de hielo seco, mientras que el dedo frío condensó 2.884 g de una mezcla de tolueno y 1,3-difenilpropano.

- Una segunda pasada de la corriente de producto a través del WFE produjo 2.415 g de una mezcla oligomérica con el siguiente perfil GPC: P_r : 409, M_n : 645, M_w : 817, M_z : 1.009, PD: 1,27. Condiciones de funcionamiento WFE: velocidad de alimentación = 1,33 L/h, temperatura de la camisa de aceite = 185°C, presión = 0,1 mm de Hg y temperatura del condensador = 0°C. Se recogieron 271 g de 1,3-difenilpropano libre de isómeros estructurales como un destilado.

Ejemplo 9

ACTSP-9 $M_w = 928$ PD = 1,43.

- Se cargó tolueno, 4.758 g (5,5 litros, 51,64 mol) en el reactor previamente calentado a reflujo y se secó azeotrópicamente durante un período de 4 horas; el análisis de humedad de Karl Fisher indicó 16 ppm de H₂O residual. El tolueno seco se enfrió a 80°C con la camisa de aceite y el controlador PID operando los serpentines de enfriamiento, ambos ajustados a esa temperatura. Tras enfriar a la temperatura establecida, se cargaron 71,00 g de solución de n-BuLi (2M en ciclohexano, 0,183 mol) a través de la columna de inmersión debajo de la superficie de la mezcla de

reacción de tolueno suavemente agitada (300 rpm). La línea de alimentación se lavó con 75 mL de tolueno anhidro. Luego, se cargaron en el reactor 33,2 g de N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina (TMEDA, 0,286 mol) a través de la línea de alimentación por debajo de la superficie, formando el color rojo brillante característico del anión de bencilo litio complejado con TMEDA con eliminación concomitante de gas butano. La línea por debajo de la superficie se lavó con una segunda parte alícuota de 75 mL de tolueno anhidro mediante una bomba dosificadora. Se alimentaron 350 mL adicionales de tolueno anhidro a una velocidad constante durante el proceso de polimerización de transferencia de cadena aniónica. La agitación del reactor se incrementó a 510 rpm y se alimentaron 2.939 g de estireno (más del 99%, 28.22 mol) durante 180 minutos. La bomba dosificadora bien calibrada se programó para alimentar a una velocidad constante de 16,3 g/min. Se cargó ciclohexano anhidro (2 x 200 mL) en el sistema de alimentación de estireno para enjuagar el lecho de alúmina. La alimentación de estireno al reactor se consideró completa cuando no se observó más calor de reacción, lo que generalmente significa el cierre de la válvula de control automatizada en los serpentines de enfriamiento.

El punto de ajuste del controlador de temperatura PID se mantuvo a 80°C y el agua se alimentó a través de los serpentines de enfriamiento cuando fue necesario, mientras que el flujo del aceite caliente se alteró para evitar la camisa del reactor. La mezcla de reacción se inactivó a 80°C con una alícuota de 50 mL de agua desoxigenada dando como resultado una mezcla turbia acuosa blanca. La mezcla de reacción se lavó con agua desoxigenada (3 x 650 mL). Los cortes de fase fueron rápidos y requirieron poco tiempo de asentamiento. El agua y cualquier rebaba o emulsión se eliminaron a través de la válvula de drenaje inferior.

La temperatura de la camisa de aceite se incrementó a 130°C mientras que la válvula de control de los serpentines de enfriamiento estaba apagada. El ciclohexano, la humedad residual y el tolueno se destilaron a través de un cabezal de destilación simple (1 atm.) hasta que se observó una temperatura del recipiente de 115°C. Se retiró una alícuota para el análisis mediante GPC (P_f : 306, M_n : 505, M_w : 824, M_z : 1.314, PD: 1,63).

La mezcla de reacción cruda, 7.589 g, se eliminó mediante un funcionamiento continuo del exceso de tolueno para obtener 3.382 g de una corriente de producto intermedio que tenía el siguiente análisis por GPC: P_f : 305, M_n : 539, M_w : 852, M_z : 1.342, PD: 1,58. El despojo continuo se realizó mediante un evaporador de película limpia (WFE, aka. Pope Still). Las condiciones operativas de WFE fueron las siguientes: velocidad de alimentación = 1,33 L/h, temperatura de la camisa de aceite = 185°C, presión = 55 mm de Hg y temperatura del condensador = 0°C. Se recogieron 1.430 g adicionales de tolueno en una trampa de hielo seco, mientras que el dedo frío condensó 2.634 g de una mezcla de tolueno y 1,3-difenilpropano.

Una segunda pasada del concentrado a través del WFE produjo 3.012 g de una mezcla oligomérica con el siguiente perfil GPC: P_f : 409, M_n : 648, M_w : 928, M_z : 1.390, PD: 1,43. Las condiciones operativas de WFE fueron las siguientes: velocidad de alimentación = 1,33 L/h, temperatura de la camisa de aceite = 205°C, presión = 0,6 mm de Hg y temperatura del condensador = 0°C. Una mezcla (455 g) de 1,3-difenilpropano y sus isómeros estructurales (difeniletanos metilados) se recogió como un destilado.

35 Ejemplo 10

ACTSP-10 $M_w = 1.194$ PD = 1,77

Se cargó tolueno, 5.798 g (6,7 litros, 62,92 mol) en el reactor previamente calentado a 110°C por medio de la camisa de aceite caliente. El controlador PID que opera las bobinas de bobinado se ajustó a 115°C. A medida que el disolvente se calentó a la temperatura de reacción, se cargaron 79,6 g de solución de n-BuLi (2 M en ciclohexano, 0,205 mol) a través de la columna de inmersión debajo de la superficie de la mezcla de reacción de tolueno suavemente agitada (300 rpm). La línea de alimentación se lavó con 75 mL de tolueno anhidro. Una vez que la temperatura del recipiente alcanzó 110°C, se cargaron en el reactor 24,2 g de N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina (TMEDA, 0,208 mol) a través de la línea de alimentación por debajo de la superficie que forma el color rojo brillante característico del anión de bencilo litio complejado con TMEDA concomitante con la liberación de gas butano. La línea por debajo de la superficie se lavó con una segunda parte alícuota de 75 mL de tolueno anhidro mediante una bomba dosificadora. Además, se alimentaron 350 mL de tolueno anhidro a una velocidad constante durante el proceso de polimerización de transferencia de cadena aniónica. La agitación del reactor se incrementó a 510 rpm y se alimentaron 2.544 g de estireno (más del 99%, 24,43 mol) durante 80 minutos. La bomba dosificadora bien calibrada se programó para alimentar a una velocidad constante de 31,8 g/min. Se cargó ciclohexano anhidro (2 x 200 mL) en el sistema de alimentación de estireno para enjuagar el lecho de alúmina. La alimentación de estireno al reactor se consideró completa cuando no se observó más calor de reacción, lo que generalmente significa el cierre de la válvula de control automatizada en las bobinas de bobinado.

El controlador de temperatura PID se ajustó a 80°C y el agua se alimentó a través de los serpentines de enfriamiento mientras que el flujo del aceite caliente se alteró para evitar la camisa del reactor. La mezcla de reacción se inactivó a 80°C con una alícuota de 50 mL de agua desoxigenada dando como resultado una mezcla turbia acuosa blanca. La mezcla de reacción se lavó con agua desoxigenada (3 veces, 650 mL). Los cortes de fase fueron rápidos y requirieron

poco tiempo de asentamiento. El agua y cualquier rebaba o emulsión se eliminaron a través de la válvula de drenaje inferior.

5 La temperatura de la camisa de aceite se incrementó a 130°C, mientras que la válvula de control de los serpentines de enfriamiento se apagó. El ciclohexano, la humedad residual y el tolueno se destilaron a través de un cabezal de destilación simple (1 atm.) hasta que se observó una temperatura del recipiente de 115°C. Se retiró una alícuota para el análisis mediante GPC (P_r : 397, M_n : 652, M_w : 1174, M_z : 1.853, PD: 1,80).

10 La mezcla de reacción cruda, 8.967 g, se retiró mediante un funcionamiento continuo del exceso de tolueno para obtener 2.846 g de la corriente de producto concentrada que tenía el siguiente análisis por GPC: P_r : 295, M_n : 674, M_w : 1.194, M_z : 1.877, PD: 1,77. El despojo continuo se realizó mediante un evaporador de película limpia (WFE, aka. Pope Still). Las condiciones operativas de WFE fueron las siguientes: velocidad de alimentación = 1,33 L/h, temperatura de la camisa de aceite = 160°C, presión = 90 mm de Hg y temperatura del condensador = 0°C. Adicionalmente, se recogieron 1.024 g de tolueno en una trampa de hielo seco, mientras que el dedo frío condensó 5.002 g de una mezcla de tolueno y 1,3-difenilpropano.

Ejemplos 11 y 12 en modo continuo

15 Ejemplo 11

ACTSP-11 M_w = 4.054 PD = 2,14

20 El aparato era un reactor cilíndrico de vidrio de 200 mL con camisa de aceite con un puerto de rebose equipado con una entrada de nitrógeno, un eje de agitación de acero inoxidable en la parte superior con un impulsor de turbina de hojas inclinadas y un par térmico. El reactor también estaba equipado con dos líneas de alimentación por debajo de la superficie: (1) una línea de acero inoxidable de diámetro externo de 1/8" (32 mm) para introducir una mezcla de estireno y tolueno; y (2) una línea de acero inoxidable de diámetro externo de 1/16" (16 mm) para alimentar una mezcla formada a partir de butil litio, TMEDA y tolueno. La línea de 1/16" (16 mm) se pasó a través de una línea de 1/4" (6,4 mm) para evitar un enredo con el aparato de agitación mecánica durante el transcurso de un procedimiento. La punta de la línea de alimentación de 1/16" (16 mm) se dirigió justo debajo del impulsor. El puerto de rebose se dirigió hacia abajo en un ángulo de 22,5° y se conectó por medio de una conexión de 13 mm de Ace Thread® de Teflon® a un tubo de vidrio de 15 mm de diámetro externo con camisa de glicol de 24 pulgadas de largo. El otro extremo del tubo de vidrio de 15 mm se conectó a un reactor agitado con camisa de glicol de 2 litros por medio de una segunda conexión Ace Thread® de Teflon® de 13 mm (ninguno de los acoplamientos de Teflon® eran partes humedecidas). El reactor de rebose estaba equipado con un aparato de agitación superior totalmente en vidrio, una válvula de drenaje inferior, un condensador de agua enfriada y una salida de burbujeador de aceite de nitrógeno. La línea de rebose y el reactor se calentaron a 100°C con glicol.

35 En un matraz con forma de pera de 500 mL, agitado, secado en horno, 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 mol) de tolueno anhidro, 42,98 mL de n-butil litio al 16,5% en peso (5,28 g, 0,0824 mol que contenían alquil litio) en ciclohexano y 8,62 g (11,19 mL, 0,0742 mol) de TMEDA; esta mezcla se agitó con una barra de agitación magnética 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" (16 mm) 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 estaba alineada, de modo que la vía de la jeringa a la línea de alimentación por debajo de la superficie de 1/16" (16 mm) en el reactor estaba abierta y la trayectoria al 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 alineando la válvula de bola de 3 vías de tal manera que la ruta hacia el matraz se abrió y la ruta hacia el reactor se cerró.

45 Al comienzo del proceso, el reactor se cargó con 100 mL de tolueno anhidro y se calentó a 110°C. Mientras tanto, se combinaron 547 g (602 mL, 5,25 mol) de estireno y 1.734 g (2.000 mL, 20,6 mol) de tolueno anhidro, se mezclaron y luego se cargaron en un recipiente cilíndrico graduado de 3000 mL recubierto de 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 se vieron entrar en el reactor la primera o segunda gota; 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 al reactor aproximadamente 4,8 g (0,012 moles) de n-butil litio al 16,5% en peso 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 manera que 200 mL de la alimentación combinada pasaron a través del reactor por hora (dos volúmenes de reactor por hora) durante un tiempo de permanencia de 30 minutos.

55 El proceso se llevó a cabo durante aproximadamente 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 estables. La distribución de peso molecular por GPC de la primera fracción recogida fue la siguiente: $M_w = 1992$, $M_p = 2209$, $M_n = 716$ Daltons, $M_z = 3.512$ y polidispersidad = 2,78. Una fracción de estado estacionario típica se analiza de la siguiente manera: $M_w = 4.146$, $M_p = 4.507$, $M_n = 1.656$, $M_z = 7.134$ 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 12

ACTSP-12 $M_w = 2.288$ PD = 1,91

El proceso en este Ejemplo repite la del Ejemplo 11, excepto como se describe aquí. La mezcla de tolueno-estireno se elaboró a partir de 547 g (602 mL, 5,25 mol) de estireno y 1.816 g (2.100 mL, 21,58 mol) 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 n-butil litio al 16,5% en peso (11,08 g, 0,173 moles contenían alquil litio) en ciclohexano y 24,81 g (19,10 mL, 0,1644 moles) de TMEDA. Después de que apareció el color rojo del anión poliestiril-litio, se cargaron en el reactor aproximadamente 10 g (0,024 mol) de n-butil litio al 16,5% en peso y 2,6 g (0,022 mol) de TMEDA. 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 llevó a cabo durante aproximadamente 419 minutos a 110°C-113°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 estables. La distribución de 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.

Bromación

Descripción general:

El bromoclorometano (BCM) se secó azeotrópicamente (5-10 ppm de humedad por Karl Fisher). Todas las líneas de alimentación, tanques de alimentación y artículos de vidrio se secaron (secado en horno a 130°C min durante 2 horas, según corresponda) y se purgaron durante la noche antes de usar en la reacción de bromación. Toda la cristalería, las líneas de alimentación y los tanques de alimentación se mantienen bajo una atmósfera N_2 durante el proceso de instalación y el funcionamiento del reactor de bromación.

La cantidad de catalizador de $AlBr_3$ (disponible comercialmente) necesaria para obtener una solución de catalizador activo de 0,25% en moles (calculada utilizando la fórmula $[\text{moles de } AlBr_3 / \text{moles de } Br_2] * 100\% = 0,25\%$ en moles de $AlBr_3$) se pesó y luego se transfirió a botellas de reactivo secadas al horno en una caja de guantes purgada con nitrógeno. Por catalizador activo, se entiende la cantidad de catalizador por encima de cualquier cantidad adicional que, de lo contrario, se desactivaría por la humedad en el propio bromo o en cualquier otra corriente del proceso involucrada en la reacción de bromación. Se bombeó bromo (5 a 10 ppm de contenido de humedad) en la botella de reactivo que contiene el $AlBr_3$ y luego se agitó con una barra de agitación magnética recubierta con PTFE durante 30 minutos para asegurar una disolución homogénea del catalizador. Los 0,25% en moles de $AlBr_3$ en solución de bromo se transfirieron luego a un recipiente de alimentación graduado colocado en una balanza de laboratorio de gran capacidad.

El polímero de estireno de transferencia de cadena aniónico (ACTSP) utilizado se disolvió en BCM seco (5-10 ppm de humedad) para obtener una solución al 25% en peso. La solución se cargó luego en un recipiente de alimentación graduado. Los 0,25% en moles de $AlBr_3$ en bromo y el 25% en peso de ACTSP en solución de BCM se alimentan conjuntamente por medio de bombas peristálticas separadas a través de líneas de alimentación de diámetro externo de 1/8" (32 mm) a una porción fresca o reciclada bien agitada de BCM anhidro a 0°C-10°C. Las velocidades de alimentación relativas se controlan constantemente, de modo que la proporción de los dos reactivos alimentados permanece constante o casi constante durante el transcurso de la reacción de bromación electrofílica.

Montaje del equipo de bromación:

Se equipó un matraz con camisa de aceite de 5 L (reactor de bromación) con un eje de agitador de vidrio, una paleta de agitación de PTFE, un condensador enfriado con agua, un termopozo, una entrada de nitrógeno y una válvula de drenaje inferior. El reactor se purgó a través de una trampa de humedad de sulfato de calcio hacia un depurador

5 cáustico bien agitado para absorber el producto conjunto de HBr y el Br₂ arrastrado. Además, el reactor se equipó con tres líneas de entrada: 1) alimentación de BCM con PTFE de diámetro externo de 1/4" (64 mm) para la alimentación inicial de BCM al reactor (el BCM puede ser una porción nueva o reciclada de BCM de un proceso anterior); 2) línea de alimentación por debajo de la superficie de sustrato/BCM de 1/8" (32 mm) de diámetro externo; y 3) línea de alimentación por debajo de la superficie de Br₂/AlBr₃ de 1/8" (32 mm) de diámetro externo. Las líneas de alimentación de AlBr₃/Br₂ y ACTSP/BCM se aseguran de tal manera que ambas líneas de entrada descarguen su contenido muy cerca creando una concentración de reactivo localmente alta. El reactor de bromación se cubrió completamente con papel de aluminio para excluir la luz y la reacción se realizó en una campana de ventilación oscurecida.

10 El reactor de bromación se colocó sobre un recipiente de enfriamiento con agua de 6 litros con una línea de drenaje de PTFE de 3/8" (96 mm) de diámetro externo que conecta la válvula de drenaje inferior del reactor de bromación con el recipiente de enfriamiento para permitir la transferencia directa del contenido del reactor de bromación. El recipiente de enfriamiento se recubrió con aceite y se equipó con un mecanismo de agitación superior, un termopozo, un embudo de adición de bisulfito de sodio y se le colocó un difusor para una mezcla íntima de las fases orgánica y acuosa. El recipiente de enfriamiento tenía una entrada de nitrógeno y se purgó con un depurador cáustico. El recipiente de enfriamiento tenía una válvula de drenaje inferior para permitir la transferencia del contenido del recipiente a un recipiente de almacenamiento intermedio de 5 litros.

15 El recipiente de almacenamiento intermedio se canalizó para transferir su contenido a una marmita de lavado. La marmita de lavado era un reactor con camisa de aceite de 6 litros con deflector, equipado con un agitador superior, una trampa de fase inversa Dean-Stark, un termopar y una válvula de drenaje inferior.

20 Las piezas de equipo alternativas son adecuadas para recuperar el producto bromado como un sólido y esencialmente libre de BCM. La recuperación del producto puede efectuarse destilando el BCM en una marmita de resina con camisa de aceite para formar un concentrado. La marmita se ubica para permitir que su producto concentrado caiga como una masa fundida en un cubo de agua fría bien agitada (alto esfuerzo cortante). La agitación produce un producto granulado (picado) (después del secado en horno) que es adecuado para formar una formulación. La configuración alternativa proporciona un recipiente que contiene agua en el que se alimenta un producto no concentrado acompañado por la eliminación azeotrópica concomitante de BCM. Los gránulos del primero y el precipitado del segundo, se pasan a través de un horno de vacío para secado de materiales con una temperatura de transición vítrea (T_g) por debajo de 100°C, se enjuagan con metanol antes de secarlos en el horno a una temperatura de 15°C por debajo de su T_g.

30 En la Tabla I se encuentra una recapitulación de parámetros de proceso y datos analíticos sobre las composiciones finales contenidas para cada uno de los ejemplos de bromación.

Ejemplo 1 de bromación (no es de la invención)

35 En el reactor de bromación de 5 L descrito anteriormente se cargaron 867 g de BCM seco (secado azeotrópicamente hasta 5 - 10 ppm de humedad, Karl Fisher). El BCM se enfrió en la oscuridad a -1°C y se cargó una solución preparada previamente al 25% en peso de 334 g de ACTSP-1 (del Ejemplo 1 de ACTSP M_w = 483, PD = 1,32) y se cargaron 1.002 g de BCM seco a un cilindro graduado de 2.000 mL cubierto con N₂ seco equipado con una línea de alimentación de PTFE de 1/8" (32 mm) colocada para transferir todo el contenido del cilindro por medio de una bomba dosificadora peristáltica al reactor de bromación. El AlBr₃ preparado previamente (0,25% en moles) en bromo (1.356 g) se transfirió mediante una bomba peristáltica a un cilindro graduado de 1,5 litros. Este recipiente de alimentación se mantuvo bajo una atmósfera de N₂ y se equipó con una línea de alimentación de PTFE de 1/8" (32 mm) colocada para transferir la cantidad deseada de solución de bromo por medio de una bomba dosificadora peristáltica al reactor de bromación.

40 Los dos reactivos se alimentan conjuntamente a velocidades relativas predeterminadas de manera que todo el contenido de las dos alimentaciones se cargue y se complete simultáneamente en 180 minutos. La alimentación conjunta se interrumpió y todo el contenido del reactor se transfirió al recipiente de enfriamiento a intervalos de 60 minutos, lo que dio como resultado un tiempo de permanencia promedio de 30 minutos para los reactivos. Se creó una nueva porción en el matraz de bromación de 867 g de BCM seco cada vez antes de la reanudación de la alimentación conjunta. Se proporcionó un amplio enfriamiento durante la operación, de modo que la temperatura de reacción se mantiene cerca de -3°C. Una vez completada la alimentación, se dejó agitar la reacción durante 5 minutos adicionales para permitir que se consumiera el bromo sin reaccionar. La mezcla de reacción se transfirió (por gravedad) al recipiente de enfriamiento de 6 L a través de la válvula de drenaje inferior y la línea de transferencia de PTFE de 3/8" (96 mm) de diámetro externo.

50 El recipiente de enfriamiento se cargó previamente con 1.000 mL de agua del grifo (25°C) y se agitó a 400 rpm para asegurar una mezcla íntima de la fase orgánica y acuosa. Una vez completada la transferencia, se añadió una solución de Na₂SO₃ al 10% hasta que se eliminó el color rojo y se observó una mezcla de agua casi blanca. El enfriamiento fue exotérmico y se observó un aumento de la temperatura de 10°C. Se detuvo la agitación y se dejó sedimentar la fase orgánica. La fase orgánica inferior se transfirió a un recipiente de almacenamiento de 5 L que contenía 1.000 mL de NaOH al 10% y 1,0 g de NaBH₄.

Este sistema bifásico se transfirió luego a una marmita de lavado de 6 L y se sometió a reflujo (62°C) durante 30 minutos. Se interrumpió la agitación y se cortó la capa orgánica inferior del reactor. La capa orgánica se devolvió a la marmita completamente drenada y se lavó dos veces con 1.000 mL de agua del grifo a un pH de 10. La solución se secó luego azeotrópicamente por medio de una trampa de fase inversa Dean-Stark. El contenido del reactor se bombeó a un recipiente de resina de 1 litro mientras se eliminaba el BCM a presión atmosférica. Una vez completada la transferencia, se continuó la limpieza del BCM a presión atmosférica hasta que la temperatura del recipiente alcanzó los 150°C. El BCM se removió posteriormente al vacío a una condición final de 150°C y < 5 mm de Hg.

El contenido de la marmita de resina se drenó en un cubo de plástico de 2,5 galones de agua fría agitada rápidamente (hola de alto corte, 2.100 rpm) para moler el producto hasta obtener un polvo grueso. El producto se recogió en un embudo Büchner de fritada gruesa de 3.000 mL, se enjuagó con metanol y luego se secó en un horno de vacío (25°C) para producir 955 g del producto bromado.

Ejemplo 2 de bromación

Se usó el procedimiento del Ejemplo 1 de bromación, excepto que se alimentaron conjuntamente 2.000 g de una solución al 25% en peso de ACTSP-1 (del Ejemplo 1 de ACTSP $M_w = 483$, PD = 1,32) en BCM seco con 257 g de 0,25 % en moles de $AlBr_3$ en bromo hasta una porción de 3.850 g de BCM a una velocidad de alimentación relativa constante, de modo que el tiempo de permanencia promedio en el reactor fue de 30 minutos. El producto se secó a 45°C en un horno de vacío. El procedimiento produjo 1.688 g de producto.

Ejemplo 3 de bromación

Se usó el procedimiento del Ejemplo 1 de bromación, excepto que se alimentaron conjuntamente 2.000 g de una solución al 25% en peso de ACTSP-1 (del Ejemplo 1 de ACTSP $M_w = 483$, PD = 1,32) en BCM seco con 2.846 g de 0,25% en moles de $AlBr_3$ en bromo a una porción de 3.850 g de BCM a una velocidad de alimentación relativa constante, de modo que el tiempo de permanencia promedio en el reactor fue de 30 minutos. El producto se secó a 65°C en un horno de vacío. El procedimiento produjo 1.823 g de producto.

Ejemplo 4 de bromación

Se utilizó el procedimiento del Ejemplo 1 de bromación, excepto que se alimentaron conjuntamente 1.500 g de una solución al 25% en peso de ACTSP-2 (del Ejemplo 2 de ACTSP $M_w = 496$, PD = 1,32) en BCM seco con 2.895 g de 0,25% en moles de $AlBr_3$ en bromo a una porción de 3.500 g de BCM a una velocidad de alimentación relativa constante ininterrumpida, de modo que el tiempo de permanencia promedio en el reactor fue de 90 minutos. La mezcla del producto crudo era heterogénea y requirió la adición de 0,125 g de dodecil sulfato de sodio a cada lavado acuoso para romper las emulsiones resultantes y lograr el corte de fase deseado. El producto se precipitó del agua a 95°C con eliminación concomitante de BCM. El producto se secó a 130°C en un horno de vacío. El procedimiento produjo 1.645 g de producto.

Ejemplo 5 de bromación

Se usó el procedimiento del Ejemplo 1 de bromación, excepto que se alimentaron conjuntamente 1.165 g de una solución al 25% en peso de ACTSP-2 (del Ejemplo 2 de ACTSP $M_w = 496$, PD = 1,32) en BCM seco con 2.330 g de 0,25% en moles de $AlBr_3$ en bromo a una porción de 3.200 g de BCM a una velocidad de alimentación relativa constante ininterrumpida, de modo que el tiempo de permanencia promedio en el reactor durante la alimentación fue de 90 minutos. La mezcla de reacción se dejó agitar durante 60 minutos adicionales después de completar la alimentación conjunta. La mezcla de producto crudo era heterogénea y requirió la adición de 0,125 gramos de dodecil sulfato de sodio a cada lavado acuoso para romper las emulsiones resultantes y lograr el corte de fase deseado. La mezcla de productos lavados se filtró y la torta de filtro resultante se lavó con BCM y se secó en un horno de vacío a 150°C para producir 557 g de un sólido blanco. El filtrado y el lavado de BCM se combinaron y la porción soluble del producto precipitó del agua a 95°C con la eliminación concomitante de BCM. La fracción del producto soluble en BCM se secó a 130°C en un horno de vacío para producir 693 g de un sólido blanco.

Ejemplo 6 de bromación

Se usó el procedimiento del Ejemplo 1 de bromación, excepto que se alimentaron conjuntamente 2.000 g de una solución al 25% en peso de ACTSP-3 (del Ejemplo 3 de ACTSP $M_w = 530$, PD = 1,47) en BCM seco con 2.846 g de 0,25% en moles de $AlBr_3$ en bromo a una porción de 4.000 g de BCM a una velocidad de alimentación relativa constante, de modo que el tiempo de permanencia promedio en el reactor fue de 30 minutos. El producto se secó a 65°C en un horno de vacío. El procedimiento produjo 1.730 g de producto.

Ejemplo 7 de bromación

5 Se usó el procedimiento del Ejemplo 1 de bromación, excepto que se alimentaron conjuntamente 2.000 g de una solución al 25% en peso de ACTSP-3 (del Ejemplo 3 de ACTSP $M_w = 530$, $PD = 1,47$) en BCM seco con 2.704 g de 0,25% en moles de $AlBr_3$ en bromo a una porción de 4.000 g de BCM a una velocidad de alimentación relativa constante, de modo que el tiempo de permanencia promedio en el reactor fue de 30 minutos. El producto se secó a 45°C en un horno de vacío. El procedimiento produjo 1.751 g de producto.

Ejemplo 8 de bromación

10 Se usó el procedimiento del Ejemplo 1 de bromación, excepto que se alimentaron conjuntamente 2.000 g de una solución al 25% en peso de ACTSP-3 (del Ejemplo 3 de ACTSP $M_w = 530$, $PD = 1,47$) en BCM seco con 2.846 g de 0,25% en moles de $AlBr_3$ en bromo a una porción de 4.200 g de BCM a una velocidad de alimentación relativa constante, de modo que el tiempo de permanencia promedio en el reactor fue de 30 minutos. El producto se secó a 45°C en un horno de vacío. El procedimiento produjo 1.853 g de producto.

Ejemplo 9 de bromación (no es de la invención)

15 Se utilizó el procedimiento del Ejemplo 1 de bromación, excepto que se alimentaron conjuntamente 1.336 g de una solución al 25% en peso de ACTSP-4 (del Ejemplo 4 de ACTSP $M_w = 584$, $PD = 1,50$) en BCM seco con 1.356 g de 0,25% en moles de $AlBr_3$ en bromo a una porción de 2.600 g de BCM a una velocidad de alimentación relativa constante, de modo que el tiempo de permanencia promedio en el reactor fue de 30 minutos. El producto se secó a 30°C en un horno de vacío. El procedimiento produjo 933 g de producto.

Ejemplo 10 de bromación (no es de la invención)

20 Se usó el procedimiento del Ejemplo 1 de bromación, excepto que se alimentaron conjuntamente 2.000 g de una solución al 25% en peso de ACTSP-4 (del Ejemplo 4 de ACTSP $M_w = 584$, $PD = 1,50$) en BCM seco con 2.333 g de 0,25% en moles de $AlBr_3$ en bromo a una porción de 4.000 g de BCM a una velocidad de alimentación relativa constante, de modo que el tiempo de permanencia promedio en el reactor fue de 30 minutos. El producto se secó a 35°C en un horno de vacío. El procedimiento produjo 1.540 g de producto.

Ejemplo 11 de bromación

25 Se usó el procedimiento del Ejemplo 1 de bromación, excepto que se alimentaron conjuntamente 2.000 g de una solución al 25% en peso de ACTSP-4 (del Ejemplo 4 de ACTSP $M_w = 584$, $PD = 1,50$) en BCM seco con 2.846 g de 0,25% en moles de $AlBr_3$ en bromo a una porción de 4.200 g de BCM a una velocidad de alimentación relativa constante, de modo que el tiempo de permanencia promedio en el reactor fue de 30 minutos. El producto se secó a 60°C en un horno de vacío. El procedimiento produjo 1.677 g de producto.

Ejemplo 12 de bromación

30 Se usó el procedimiento del Ejemplo 1 de bromación, excepto que se alimentaron conjuntamente 2.000 g de una solución al 25% en peso de ACTSP-4 (del Ejemplo 4 de ACTSP $M_w = 584$, $PD = 1,50$) en BCM seco con 3.167 g de 0,25% en moles de $AlBr_3$ en bromo a una porción de 3.850 g de BCM a una velocidad de alimentación relativa constante, de modo que el tiempo de permanencia promedio en el reactor fue de 30 minutos. El producto se secó a 65°C en un horno de vacío. El procedimiento produjo 1.640 g de producto.

Ejemplo 13 de bromación (no es de la invención)

35 Se usó el procedimiento del Ejemplo 1 de bromación, excepto que se alimentaron conjuntamente 2.000 g de una solución al 25% en peso de ACTSP-5 (del Ejemplo 5 de ACTSP $M_w = 715$, $PD = 1,40$) en BCM seco con 2.125 g de 0,25% en moles de $AlBr_3$ en bromo a una porción de 3.800 g de BCM a una velocidad de alimentación relativa constante, de modo que el tiempo de permanencia promedio en el reactor fue de 30 minutos. El producto se secó a 60°C en un horno de vacío. El procedimiento produjo 1.462 g de producto.

Ejemplo 14 de bromación (no es de la invención)

40 Se usó el procedimiento del Ejemplo 1 de bromación, excepto que se alimentaron conjuntamente 2.000 g de una solución al 25% en peso de ACTSP-5 (del Ejemplo 5 de ACTSP $M_w = 715$, $PD = 1,40$) en BCM seco con 2.571 g de 0,25% en moles de $AlBr_3$ en bromo a una porción de 4.000 g de BCM a una velocidad de alimentación relativa constante, de modo que el tiempo de permanencia promedio en el reactor fue de 30 minutos. El producto se secó a 70°C en un horno de vacío. El procedimiento produjo 1.601 g de producto.

Ejemplo 15 de bromación

5 Se usó el procedimiento del Ejemplo 1 de bromación, excepto que se alimentaron conjuntamente 1.600 g de una solución al 25% en peso de ACTSP-5 (del Ejemplo 5 de ACTSP $M_w = 715$, $PD = 1,40$) en BCM seco con 2.276 g de 0,25% en moles de $AlBr_3$ en bromo a una porción de 3.500 g de BCM a una velocidad de alimentación relativa constante, de modo que el tiempo de permanencia promedio en el reactor fue de 30 minutos. El producto se precipitó del agua a 95°C con eliminación concomitante de BCM. El producto se secó a 90°C en un horno de vacío. El procedimiento produjo 1.427 g de producto.

Ejemplo 16 de bromación

10 Se usó el procedimiento del Ejemplo 1 de bromación, excepto que se alimentaron conjuntamente 2.000 g de una solución al 25% en peso de ACTSP-6 (del Ejemplo 6 de ACTSP $M_w = 740$, $PD = 1,66$) en BCM seco con 2.846 g de 0,25% en moles de $AlBr_3$ en bromo a una porción de 4.200 g de BCM a una velocidad de alimentación relativa constante, de modo que el tiempo de permanencia promedio en el reactor fue de 30 minutos. El producto se precipitó del agua a 92°C con separación concomitante de BCM. El producto se secó a 90°C en un horno de vacío. El procedimiento produjo 1.820 g de producto.

Ejemplo 17 de bromación

15 Se usó el procedimiento del Ejemplo 1 de bromación, excepto que se alimentaron conjuntamente 1.500 g de una solución al 25% en peso de ACTSP-7 (del Ejemplo 7 de ACTSP $M_w = 800$, $PD = 1,39$) en BCM seco con 1.836 g de 0,25% en moles de $AlBr_3$ en bromo a una porción de 3.000 g de BCM a una velocidad de alimentación relativa constante e ininterrumpida, de modo que el tiempo de permanencia promedio en el reactor fue de 90 minutos. El producto se precipitó del agua a 95°C con eliminación concomitante de BCM. El producto se secó a 90°C en un horno de vacío. El procedimiento produjo 1.250 g de producto.

Ejemplo 18 de bromación

25 Se usó el procedimiento del Ejemplo 1 de bromación, excepto que se alimentaron conjuntamente 1.500 g de una solución al 25% en peso de ACTSP-7 (del Ejemplo 7 de ACTSP $M_w = 800$, $PD = 1,39$) en BCM seco con 2.135 g de 0,25% en moles de $AlBr_3$ en bromo a una porción de 3.000 g de BCM a una velocidad de alimentación relativa constante e ininterrumpida, de modo que el tiempo de permanencia promedio en el reactor fue de 90 minutos. El producto se precipitó del agua a 95°C con eliminación concomitante de BCM. El producto se secó a 110°C en un horno de vacío. El procedimiento produjo 1.400 g de producto.

Ejemplo 19 de bromación

30 Se usó el procedimiento del Ejemplo 1 de bromación, excepto que se alimentaron conjuntamente 1.500 g de una solución al 25% en peso de ACTSP-7 (del Ejemplo 7 de ACTSP $M_w = 800$, $PD = 1,39$) en BCM seco con 2.135 g de 0,25% en moles de $AlBr_3$ en bromo a una porción de 3.000 g de BCM a una velocidad de alimentación relativa constante e ininterrumpida para que la alimentación conjunta se completara en 180 minutos. Una vez completada la alimentación, la mezcla de reacción se calentó a 25°C durante un período de 1 h, proporcionando así un tiempo de permanencia promedio de más de 120 minutos. La mezcla de producto se transfirió al recipiente de enfriamiento y no se añadió sulfito para tratar el bromo sin reaccionar. El bromo sin reaccionar se convirtió en bromuro durante el lavado con $NaBH_4$ cáustico. El producto se precipitó del agua a 95°C con eliminación concomitante de BCM. El producto se secó a 110°C en un horno de vacío. El procedimiento produjo 1.401 g de producto.

Ejemplo 20 de bromación

40 Se usó el procedimiento del Ejemplo 1 de bromación, excepto que se alimentaron conjuntamente 1.500 g de una solución al 25% en peso de ACTSP-7 (del Ejemplo 7 de ACTSP $M_w = 800$, $PD = 1,39$) en BCM seco con 2.375 g de 0,25% en moles de $AlBr_3$ en bromo a una porción de 3.000 g de BCM a una velocidad de alimentación relativa constante e ininterrumpida para que la alimentación conjunta se completara en 180 minutos. Una vez completada la alimentación, la mezcla de reacción se calentó a 25°C durante un período de 1 h, proporcionando así un tiempo de permanencia promedio de más de 120 minutos. La mezcla de producto crudo fue heterogénea y requirió la adición de 0,125 gramos de dodecil sulfato de sodio a cada lavado acuoso para romper las emulsiones resultantes y lograr el corte de fase deseado. La mezcla de producto se transfirió al recipiente de enfriamiento y no se añadió sulfito para tratar el bromo sin reaccionar. El bromo sin reaccionar se convirtió en bromuro durante el lavado con $NaBH_4$ cáustico. El producto se precipitó del agua a 95°C con eliminación concomitante de BCM. El producto se secó a 110°C en un horno de vacío. El procedimiento produjo 1.460 g de producto.

Ejemplo 21 de bromación

5 Se usó el procedimiento del Ejemplo 1 de bromación, excepto que se alimentaron conjuntamente 1.500 g de una solución al 25% en peso de ACTSP-8 (del Ejemplo 8 de ACTSP $M_w = 817$, $PD = 1,26$) en BCM seco con 1.836 g de 0,25% en moles de $AlBr_3$ en bromo a una porción de 3.000 g de BCM a una velocidad de alimentación relativa constante e ininterrumpida, de modo que el tiempo de permanencia promedio en el reactor fue de 90 minutos. El producto se precipitó del agua a 95°C con eliminación concomitante de BCM. El producto se secó a 100°C en un horno de vacío. El procedimiento produjo 1.230 g de producto.

Ejemplo 22 de bromación

10 Se usó el procedimiento del Ejemplo 1 de bromación, excepto que se alimentaron conjuntamente 1.500 g de una solución al 25% en peso de ACTSP-8 (del Ejemplo 8 de ACTSP $M_w = 817$, $PD = 1,26$) en BCM seco con 2.135 g de 0,25% en moles de $AlBr_3$ en bromo a una porción de 3.000 g de BCM a una velocidad de alimentación relativa constante e ininterrumpida, de modo que el tiempo de permanencia promedio en el reactor fue de 90 minutos. El producto se precipitó del agua a 95°C con eliminación concomitante de BCM. El producto se secó a 110°C en un horno de vacío. El procedimiento produjo 1.320 g de producto.

Ejemplo 23 de bromación

15 Se usó el procedimiento del Ejemplo 1 de bromación, excepto que se alimentaron conjuntamente 1.500 g de una solución al 25% en peso de ACTSP-8 (del Ejemplo 8 de ACTSP $M_w = 817$, $PD = 1,26$) en BCM seco con 2.659 g de 0,25% en moles de $AlBr_3$ en bromo a una porción de 3.000 g de BCM a una velocidad de alimentación relativa constante e ininterrumpida, de modo que el tiempo de permanencia promedio en el reactor fue de 90 minutos. La mezcla de producto crudo era heterogénea y requirió la adición de 0,125 gramos de dodecilsulfato de sodio a cada lavado acuoso para romper las emulsiones resultantes y lograr el corte de fase deseado. El producto se precipitó del agua a 95°C con eliminación concomitante de BCM. El producto se secó a 130°C en un horno de vacío. El procedimiento produjo 1.440 g de producto.

Ejemplo 24 de bromación

25 Se usó el procedimiento del Ejemplo 1 de bromación, excepto que se alimentaron conjuntamente 1.500 g de una solución al 25% en peso de ACTSP-9 (del Ejemplo 9 de ACTSP $M_w = 928$, $PD = 1,43$) en BCM seco con 1.836 g de 0,25% en moles de $AlBr_3$ en bromo a una porción de 3.000 g de BCM a una velocidad de alimentación relativa constante e ininterrumpida, de modo que el tiempo de permanencia promedio en el reactor fue de 90 minutos. El producto se precipitó del agua a 95°C con eliminación concomitante de BCM. El producto se secó a 100°C en un horno de vacío. El procedimiento produjo 1.250 g de producto.

Ejemplo 25 de bromación

35 Se usó el procedimiento del Ejemplo 1 de bromación, excepto que se alimentaron conjuntamente 1.500 g de una solución al 25% en peso de ACTSP-9 (del Ejemplo 9 de ACTSP $M_w = 928$, $PD = 1,43$) en BCM seco con 2.135 g de 0,25% en moles de $AlBr_3$ en bromo a una porción de 3.000 g de BCM a una velocidad de alimentación relativa constante e ininterrumpida, de modo que el tiempo de permanencia promedio en el reactor fue de 90 minutos. El producto se precipitó del agua a 95°C con eliminación concomitante de BCM. El producto se secó a 110°C en un horno de vacío. El procedimiento produjo 1.388 g de producto.

Ejemplo 26 de bromación

40 Se usó el procedimiento del Ejemplo 1 de bromación, excepto que se alimentaron conjuntamente 1.500 g de una solución al 25% en peso de ACTSP-9 (del Ejemplo 9 de ACTSP $M_w = 928$, $PD = 1,43$) en BCM seco con 2.659 g de 0,25% en moles de $AlBr_3$ en bromo a una porción de 3.000 g de BCM a una velocidad de alimentación relativa constante e ininterrumpida, de modo que el tiempo de permanencia promedio en el reactor fue de 90 minutos. La mezcla de producto crudo era heterogénea y requirió la adición de 0,125 gramos de dodecilsulfato de sodio a cada lavado acuoso para romper las emulsiones resultantes y lograr el corte de fase deseado. El producto se precipitó del agua a 95°C con eliminación concomitante de BCM. El producto se secó a 130°C en un horno de vacío. El procedimiento produjo 150 g de producto.

Ejemplo 27 de bromación

50 Se usó el procedimiento del Ejemplo 1 de bromación, excepto que se alimentaron conjuntamente 1.400 g de una solución al 25% en peso de ACTSP-10 (del Ejemplo 9 de ACTSP $M_w = 1.194$, $PD = 1,77$) en BCM seco con 1.800 g de 0,25% en moles de $AlBr_3$ en bromo a una porción de 3.200 g de BCM a una velocidad de alimentación relativa constante, de modo que el tiempo de permanencia promedio en el reactor fue de 30 minutos. El producto se precipitó

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

Ejemplo 28 de bromación

5 Se utilizó el procedimiento del Ejemplo 1 de bromación, excepto que se alimentaron conjuntamente 1.400 g de una solución al 25% en peso de ACTSP-10 (del Ejemplo 9 de ACTSP $M_w = 1.194$, $PD = 1,77$) en BCM seco con 2.045 g de 0,25% en moles de $AlBr_3$ en bromo a una porción de 4.000 g de BCM a una velocidad de alimentación relativa constante, de modo que el tiempo de permanencia promedio en el reactor fue de 30 minutos. El producto se precipitó del agua a 95°C con eliminación concomitante de BCM. El producto se secó a 120°C en un horno de vacío. El procedimiento produjo 1.245 g de producto.

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

15 Se usó el procedimiento del Ejemplo 1 de bromación, excepto que se alimentaron conjuntamente 1.392 g de una solución al 25% en peso de ACTSP-11 (del Ejemplo 11 de ACTSP $M_w = 4.051$, $PD = 2,15$) en BCM seco con 1.479 g de 0,25% en moles de $AlBr_3$ en bromo a una porción de 3.000 g de BCM a una velocidad de alimentación relativa constante, de modo que el tiempo de permanencia promedio en el reactor fue de 30 minutos. El producto se precipitó del agua a 95°C con eliminación concomitante de BCM. El producto se secó a 130°C en un horno de vacío. El procedimiento produjo 980 g de producto.

Ejemplo 30 de bromación (no es de la invención)

20 Se utilizó el procedimiento del Ejemplo 1 de bromación, excepto que se alimentaron conjuntamente 1.360 g de una solución al 25% en peso de ACTSP-12 (del Ejemplo 12 de ACTSP $M_w = 2.288$, $PD = 1,91$) en BCM seco con 1.445 g de 0,25% en moles de $AlBr_3$ en bromo a una porción de 3.200 g de BCM a una velocidad de alimentación relativa constante, de modo que el tiempo de permanencia promedio en el reactor fue de 30 minutos. El producto fue precipitado del agua a 95°C con eliminación concomitante de BCM. El producto se secó a 115°C en un horno de vacío. El procedimiento produjo 1.002 g de producto.

TABLA I

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---|--|----------------|--|--------|--------------|-------------|--------|---------|---------|---------|
| Ejemplo de bromación | | | | | | | | | | |
| Ejemplo de ACTSP | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| Mw de ACTSP | 483 | 483 | 483 | 496 | 496 | 530 | 530 | 530 | 584 | 584 |
| PD de ACTSP | 1.32 | 1.32 | 1.32 | 1.32 | 1.32 | 1.47 | 1.47 | 1.47 | 1.50 | 1.50 |
| ACTSP (g) | 334 | 500 | 500 | 375 | 291.3 | 500 | 500 | 500 | 334 | 500 |
| Humedad (ppm) | 58 | 66 | 66 | 5 | 5 | 26 | 26 | 26 | 14 | 11 ppm |
| % en peso en BCM | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 |
| BCM en la alimentación (g) | 1002 | 1500 | 1500 | 1125 | 873.9 | 1500 | 1500 | 1500 | 1002 | 1500 |
| Bromo (g) | 1356.24 | 2571.43 | 2846.15 | 2895.3 | 2330.4 | 2846.15 | 2703.7 | 2846.15 | 1356.24 | 2333.3 |
| BCM en el reactor (g) | 2600 | 3850 | 4200 | 3500 | 3200 | 4000 | 4000 | 4200 | 2600 | 4000 |
| Temp. de reacción (intervalo °C) | -3 (-4 ~ -2)-2 (-4 ~ -1)-2 (-4 ~ -1)-5 (-6 ~ -2) | -3 (-6 ~ -1.1) | -5 (-6 ~ -3.5)-4 (-5.3 ~ -3)-4 (-6 ~ -2)-3 (-4 ~ -2)-4 (-6 ~ -1) | | | | | | | |
| Tiempo de permanencia promedio (min) | 30 | 30 | 30 | 90 | >120 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| Sólidos de ML (g) | 103 | 0 | 0 | 0 | 557 | 0 | 0 | 0 | 0 | 180.5 |
| Masa de producto | 954.9 | 1688.11 | 1823.53 | 1550 | parte a 557 | parte b 693 | 1751.9 | 1853.2 | 933.05 | 1540.75 |
| Rendimiento teórico | 1012 | 1806 | 1923 | 1645 | (a + b) 1306 | 1819 | 1880 | 1976 | 1044 | 1678 |
| % de Rendimiento | 105% | 93% | 95% | 94% | 96% | 98% | 93% | 94% | 89% | 103% |

Los Ejemplos 1, 9, 10, 13, 14, 29 y 30 no son de la invención

TABLA 1 - continuación

| Ejemplo de bromación Análisis de Producto | 1 | 2 | 3 | 4 | 5a | 5b | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|--|-------------|-------------|-------------|-------------|------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| BCM residual (ppm) | 270 | 430 | 220 | 960 | 2830 | 90 | 240 | | 17600 | 3750 | 310 |
| % en peso de Br por XRF bromo por anillo | 68.3 2.7 | 73.2 3.5 | 74.3 3.7 | 78.4 4.6 | N/A | 78.7 4.7 | 75.1 3.8 | 72.5 3.4 | 74.7 3.7 | 68.5 2.8 | 71.1 3.1 |
| Tg (°C) (DSC) | 37.7 | 57.4 | 74.66 | 139 | 222 | 140.86 | 72.3 | 60.76 | 52.44 | 38.06 | 43.23 |
| TGA (N ₂) | | | | | | | | | | | |
| 1% de pérdida de peso (°C) | 230 | 259 | 273 | 322 | 320 | 331 | 268 | 258 | 154 | 169 | 212 |
| 5% de pérdida de peso (°C) | 290 | 308 | 327 | 365 | 362 | 367 | 318 | 311 | 300 | 283 | 292 |
| 10% de pérdida de peso (°C) | 317 | 334 | 354 | 380 | 375 | 380 | 342 | 337 | 335 | 314 | 323 |
| 50% de pérdida de peso (°C) | 390 | 391 | 395 | 418 | 415 | 412 | 395 | 398 | 394 | 398 | 384 |
| HBr térmico 300°C (ppm) | 73 | 349 | 248 | 314 | 208 | 363 | 463 | 333 | 315 | 131 | <50 |
| GPC | | | | | | | | | | | |
| Mw | 1552 | 2092 | 2180 | 3041 | N/A | 3066 | 1561 | 2359 | 2410 | 2014 | 2250 |
| Mn | 958 | 1819 | 1880 | 2605 | N/A | 2596 | 1391 | 2013 | 1700 | 1560 | 2040 |
| Mz | 2060 | 2549 | 2787 | 3713 | N/A | 3792 | 1922 | 2945 | 4250 | 2677 | 2585 |
| PD | 1.6 | 1.15 | 1.16 | 1.17 | N/A | 1.18 | 1.12 | 1.17 | 1.4 | 1.29 | 1.1 |
| Color (Polvo de Yl) | | | | | | | | | | | |
| Color (solución) | | | | | | | | | | | |
| L | 100.36 | 98.98 | 98.55 | 98.69 | N/A | 97.4 | 99.08 | 97.32 | 96.98 | 96.79 | 96.2 |
| a | 0.01 | -0.06 | -0.1 | -0.65 | N/A | -1.52 | -0.47 | -0.19 | -0.32 | -0.96 | -0.9 |
| b | 0.74 | 2.47 | 3.33 | 4.9 | N/A | 9.97 | 6.5 | 6.07 | 7.79 | 5.7 | 8.08 |
| ΔE | 0.82 | 2.67 | 3.63 | 5.11 | N/A | 10.41 | 6.58 | 6.64 | 8.36 | 6.61 | 8.97 |

TABLA 1 - continuación

| Ejemplo de bromación | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 |
|--------------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|--------------|----------------|---------------|---------------|---------------|--------------|
| Ejemplo de ACTSP | 4 | 4 | 5 | 5 | 5 | 6 | 7 | 7 | 7 | 7 |
| Mw de ACTSP | 584 | 584 | 715 | 715 | 715 | 740 | 800 | 800 | 800 | 800 |
| PD de ACTSP | 1.50 | 1.50 | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.66 | 1.39 | 1.39 | 1.39 | 1.39 |
| ACTSP (g) | 500 | 500 | 500 | 500 | 400 | 500 | 375 | 375 | 375 | 375 |
| Humedad (ppm) | 11 | 11 | 9 | 9 | 9 | 11 | 19 | 19 | 19 | 19 |
| % en peso en BCM | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 |
| BCM en la alimentación (g) | 1500 | 1500 | 1500 | 1500 | 1200 | 1500 | 1125 | 1125 | 1125 | 1125 |
| Bromo (g) | 2846.15 | 3166.67 | 2125 | 2571.43 | 2276 | 2846.15 | 1836.2 | 2134.6 | 2134.6 | 2375 |
| BCM en el reactor (g) | 4200 | 3850 | 3800 | 4000 | 3500 | 4200 | 3000 | 3000 | 3000 | 3000 |
| Temp. de reacción (intervalo °C) | -4 (-6 ~ -1) | -2 (-4 ~ -1) | -5.5 (-7 ~ -3) | -5 (-6 ~ -3) | -3 (-4 ~ -1) | -4 (-6 ~ -2) | -4 (-5 ~ -2) | -4 (-5 ~ -2) | -4 (-5 ~ -2) | -4 (-5 ~ -2) |
| Tiempo de permanencia promedio (min) | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 90 | 90 | >120 | >120 |
| Sólidos de ML (g) | 33.37 | 113.04 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Masa de producto | 1677.7 | 1641.0 | 1462.9 | 1601.5 | 1426.8 | 1820.0 | 1250.0 | 1400.1 | 1401.0 | 1460 |
| Rendimiento teórico | 1880 | 1986 | 1582 | 1736 | 1556 | 2000 | 1307 | 1448 | 1465 | 1563 |
| % de Rendimiento | 91% | 88% | 92% | 92% | 92% | 91% | 96% | 97% | 96% | 93% |

TABLA 1 - continuación

| Ejemplo de bromación Análisis de Producto | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|-------|-------|
| BCM residual (ppm) | 270 | 190 | 250 | 220 | 7520 | 1200 | 29 | 0 | 84 | <30 |
| % en peso de Br por XRF | 74.1 | 75.5 | 68.4 | 71.7 | 74.2 | 76.2 | 72.3 | 74.7 | 75.2 | 76.5 |
| bromo por anillo | 3.6 | 3.9 | 2.8 | 3.2 | 3.7 | 4.1 | 3.3 | 3.8 | 3.9 | 4.2 |
| Tg (°C) (DSC) | 73.11 | 93.11 | 75.33 | 87.94 | 111.1 | 102.02 | 104.6 | 131.7 | 136.9 | 158.1 |
| TGA (N ₂) | | | | | | | | | | |
| 1% de pérdida de peso (°C) | 236 | 265 | 316 | 314 | 210 | 273 | 273 | 339 | 341 | 347 |
| 5% de pérdida de peso (°C) | 306 | 334 | 351 | 348 | 351 | 339 | 320 | 366 | 370 | 375 |
| 10% de pérdida de peso (°C) | 335 | 357 | 363 | 361 | 365 | 360 | 339 | 378 | 380 | 386 |
| 50% de pérdida de peso (°C) | 388 | 401 | 393 | 393 | 401 | 406 | 382 | 411 | 410 | 416 |
| HBr térmico 300°C (ppm) | 357 | 199 | 251 | <50 | 254 | 160 | 347 | 163 | 158 | <50 |
| GPC | | | | | | | | | | |
| Mw | 2100 | 2990 | 2630 | 2840 | 3109 | 4000 | 3050 | 3280 | 3510 | 3599 |
| Mn | 1200 | 2440 | 2170 | 2180 | 2665 | 3160 | 2530 | 2720 | 2663 | 2780 |
| Mz | 3713 | 3963 | 3460 | 3918 | 3815 | 5460 | 3720 | 4020 | 4815 | 4871 |
| PD | 1.75 | 1.23 | 1.21 | 1.30 | 1.17 | 1.30 | 1.20 | 1.21 | 1.32 | 1.29 |
| Color (Polvo de YI) | | | | | | | 6.80 | 3.98 | 5.70 | 8.98 |
| Color (solución) | | | | | | | | | | |
| L | 98.34 | 98.48 | 95.02 | 95.18 | 100.3 | 99.58 | 100.05 | 100.95 | 99.5 | 98.61 |
| a | -1.95 | -1.94 | -1.79 | -1.49 | -2.59 | -0.18 | 0.05 | -0.11 | -0.36 | -0.76 |
| b | 8.77 | 11.48 | 14.58 | 15.67 | 7.56 | 1.45 | 0.46 | 0.51 | 2.18 | 4.76 |
| ΔE | 9.14 | 11.74 | 15.51 | 16.46 | 8.00 | 1.52 | 0.47 | 1.08 | 2.27 | 5.02 |

TABLA 1 - continuación

| Ejemplo de bromación | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 |
|--------------------------------------|---|------|------|------|------|------|------|---------|-------|---------|
| Ejemplo de ACTSP | 8 | 8 | 8 | 9 | 9 | 9 | 10 | 10 | 11 | 12 |
| Mw de ACTSP | 817 | 817 | 817 | 928 | 928 | 928 | 1194 | 1194 | 4054 | 2288 |
| PD de ACTSP | 1.27 | 1.27 | 1.27 | 1.43 | 1.43 | 1.43 | 1.77 | 1.77 | 2.15 | 1.91 |
| ACTSP (g) | 375 | 375 | 375 | 375 | 375 | 375 | 350 | 350 | 348 | 340 |
| Humedad (ppm) | 89 | 89 | 89 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 145 | 94 |
| % en peso en BCM | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 |
| BCM en la alimentación (g) | 1125 | 1125 | 1125 | 1125 | 1125 | 1125 | 1050 | 1050 | 1044 | 1020 |
| Bromo (g) | 1836 | 2135 | 2659 | 1836 | 2135 | 2659 | 1800 | 2045 | 1479 | 1445 |
| BCM en el reactor (g) | 3000 | 3000 | 3000 | 3000 | 3000 | 3500 | 3200 | 4000 | 3200 | 3000 |
| Temp. de reacción (intervalo °C) | -4 (-6 ~ -2.5)-4 (-6 ~ -2.5)-4 (-6 ~ -2.5) -5 (-6 ~ -2) -5 (-6 ~ -2) -4.7 (-6 ~ -2) -3.8 (-4 ~ -2) -3.8 (-4 ~ -2) -3.8 (-5 ~ -3) -3.8 (-4 ~ -2) | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 |
| Tiempo de permanencia promedio (min) | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| Sólidos de ML (g) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Masa de producto | 1230 | 1320 | 1440 | 1250 | 1388 | 1500 | 891 | 1244.53 | 980.5 | 1002.25 |
| Rendimiento teórico | 1339 | 1442 | 1563 | 1339 | 1500 | 1563 | 1296 | 1346 | 1094 | 1063 |
| % de Rendimiento | 92% | 92% | 92% | 93% | 93% | 96% | 69% | 92% | 90% | 94% |

TABLA 1 - continuación

| Ejemplo de bromación Análisis de Producto | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 |
|--|--------|-------|--------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|
| BCM residual (ppm) | <50 | 30 | 70 | 0 | 0 | 90 | <50 | 160 | 1550 | 320 |
| % en peso de Br por XRF | 72.5 | 74.4 | 76.4 | 72.7 | 73.5 | 77.5 | 73.1 | 74.6 | 68.6 | 68.6 |
| bromo por anillo | 3.4 | 3.7 | 4.1 | 3.4 | 3.6 | 4.4 | 3.5 | 3.7 | 2.8 | 2.8 |
| Tg (°C) (DSC) | 112.3 | 137.2 | 163.02 | 112.6 | 142.5 | 163.1 | 117.44 | 140.35 | 150.34 | 133.79 |
| TGA (N ₂) | | | | | | | | | | |
| 1% de pérdida de peso (°C) | 328 | 340 | 359 | 321 | 336 | 350 | 295 | 320 | 320 | 332 |
| 5% de pérdida de peso (°C) | 358 | 370 | 383 | 353 | 367 | 373 | 343 | 359 | 359 | 360 |
| 10% de pérdida de peso (°C) | 370 | 380 | 391 | 366 | 378 | 383 | 361 | 373 | 371 | 370 |
| 50% de pérdida de peso (°C) | 403 | 412 | 419 | 399 | 413 | 413 | 400 | 408 | 401 | 402 |
| HBr térmico | | | | | | | | | | |
| 300°C (ppm) | 309 | 127 | 82 | 226 | <50 | 256 | 265 | 269 | 72 | <50 |
| GPC | | | | | | | | | | |
| Mw | 3740 | 3700 | 3400 | 3689 | 4093 | 4232 | 4080 | 4070 | 14000 | 7900 |
| Mn | 3100 | 2990 | 2710 | 2778 | 3104 | 3107 | 1970 | 1800 | 8100 | 3800 |
| Mz | 4810 | 4780 | 4030 | 5135 | 5737 | 6206 | 6831 | 7049 | 20642 | 12131 |
| PD | 1.2 | 1.24 | 1.25 | 1.33 | 1.32 | 1.362 | 2.07 | 2.26 | 1.74 | 2.08 |
| Color (Polvo de Yi) | | | | | | | | | | |
| Color (solución) | | | | | | | | | | |
| L | 100.29 | 99.27 | 98.82 | 99.29 | 99.6 | N/A | 99.15 | 99.34 | 98.58 | 98.1 |
| a | -0.28 | -0.42 | -0.65 | -0.23 | -0.54 | N/A | -2.15 | -2.08 | -1.07 | -1.88 |
| b | 1.83 | 2.87 | 3.64 | 2.95 | 2.81 | N/A | 6.47 | 6.06 | 5.2 | 7.69 |
| ΔE | 1.87 | 2.99 | 3.88 | 3.04 | 2.89 | N/A | 6.87 | 6.44 | 5.50 | 8.14 |

Formulaciones de HIPS y ABS

Procedimiento general para compuestos, moldeo por inyección y prueba de HIPS y ABS formulados con materiales CLASP.

ES 2 715 983 T3

- 5 La resina HIPS y el retardante de llama, además del óxido de antimonio, se mezclaron en una bolsa de plástico utilizando un mezclador de tambor durante aproximadamente 10 minutos antes de la extrusión. La composición se realizó en una extrusora de doble tornillo Werner & Pfleiderer ZSK30 a 175 rpm. La velocidad de alimentación fue de 8 kg/h. El perfil de temperatura fue de 175-175-190-215-215°C. En algunos casos, la temperatura de la primera zona se redujo a 125-150°C para evitar problemas de adherencia en la boca de alimentación. Se usó una trampa para capturar los volátiles, si hubiera alguno. La hebra extrudida se enfrió primero pasando un baño de agua helada y luego se granuló en línea. Todas las formulaciones se moldearon por inyección en una máquina de moldeo por inyección Battenfeld BA350 CD. El perfil de temperatura fue 195-195-205°C para la mayoría de las muestras. En algunos casos se utilizó una temperatura de la zona de alimentación más baja de 190°C. La temperatura del molde era de 40°C.
- 10 ABS
- 15 La resina de ABS, el retardante de llama, el óxido de antimonio y el antioxidante se mezclaron en una bolsa de plástico usando un mezclador de tambor durante aproximadamente 10 minutos antes de la extrusión. La composición se realizó en una extrusora de doble tornillo Werner & Pfleiderer ZSK30 a 175 rpm. La velocidad de alimentación fue de 8 kg/h. El perfil de temperatura fue 190-210-210-220-220°C. En algunos casos, la temperatura de la primera zona se redujo a 125-150°C para evitar problemas de adherencia en la boca de alimentación. Se usó una trampa para capturar los volátiles, si hubiera alguno. La hebra extrudida se enfrió primero pasando un baño de agua helada y luego se granuló en línea. Todas las formulaciones se moldearon por inyección en una máquina de moldeo por inyección Battenfeld BA350 CD. El perfil de temperatura era 204-216-221°C. La temperatura del molde era de 40°C.
- 20 La prueba se realizó en muestras de HIPS y ABS de acuerdo con los siguientes estándares de prueba ASTM: VICAT (ASTM D649); temperatura de deflexión por calor bajo carga (ASTM D648) 1/8 "(32 mm) a 264 psi (1.820 kPa); resistencia al impacto Izod con muescas (ASTM D256 método A) e índice de fluidez (ASTM D1238 A procedimiento A), 200°C/5 kg. La prueba de inflamabilidad UL-94 se realizó en barras de 1/8" (32 mm). Los resultados se presentan en la Tabla II.

TABLA II - HIPS

| FORMULACIÓN DE HIPS | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | |
|-------------------------------------|---------------------|----------------|------|------|------|------|------|------|-------|------|-------|-------|-------|------|
| Ejemplo de bromación Dow 801 (HIPS) | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | |
| % en peso | 81.1 | 82.2 | 82.5 | 83.2 | 83.3 | 82.3 | 82.5 | 81.9 | 82.5 | 82.6 | 81.4 | 82.0 | 82.5 | |
| Brightsun HB (ATO) | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | |
| % en peso | 4.0 | 4.0 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4 | |
| Carga de Br-FR | 14.9 | 13.8 | 13.5 | 12.8 | 12.7 | 13.7 | 13.5 | 14.1 | 13.5 | 13.4 | 14.6 | 14.0 | 13.5 | |
| PROPIEDADES | | | | | | | | | | | | | | |
| HDT, 264 psi | ASTM D648 | 68.4 | 70.8 | 69.3 | 73.0 | 73.0 | 68.4 | 69.3 | 70.6 | 73.2 | 73.4 | 72.3 | 73.4 | 71.9 |
| Vicat | ASTM D649 | | | 96.1 | 100 | 99.9 | 94.7 | 95.8 | 93.9 | 96.4 | 97.4 | 96.6 | 98 | 99.4 |
| Impacto Izod | ASTM D256 | 1.44 | 1.34 | 1.36 | 1.48 | 1.51 | 1.34 | 1.36 | 1.36 | 1.42 | 1.30 | 1.33 | 1.33 | 1.33 |
| UL-94, 1/8" | UL-94 clasificación | fallo (tiempo) | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 |
| MFI, 200°C/5kg | ASTM D1238 | 17.1 | 18.2 | 14.3 | 11.3 | 10.9 | 15.2 | 14.5 | 15.53 | 13.5 | 12.61 | 14.53 | 13.28 | 11.6 |

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

TABLA II - HIPS continuación

| FORMULACIÓN DE HIPS | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 |
|-------------------------------------|------|------|-------|-------|------|------|-------|------|-------|-------|------|--------|------|------|
| Ejemplo de bromación Dow 801 (HIPS) | 16 | 17 | 18 | 19 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 |
| % en peso | 82.5 | 82.0 | 82.5 | 82.6 | 82.1 | 82.5 | 82.8 | 82.0 | 82.5 | 82.8 | 82.3 | 82.6 | 81.4 | 81.4 |
| Brightsun HB (ATO) | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| Carga de Br-FR | 13.5 | 14.0 | 13.5 | 13.4 | 13.9 | 13.5 | 13.2 | 14.0 | 13.5 | 13.2 | 13.7 | 13.4 | 14.6 | 14.6 |
| PROPIEDADES | | | | | | | | | | | | | | |
| HDT, 264 psi | 73.1 | 72.2 | 72.4 | 72.9 | 72.5 | 73.5 | 74.1 | 72.9 | 73.4 | 74.5 | 73.2 | 74 | 74.8 | 73.5 |
| Vicat | | 99.4 | 100.7 | 100.8 | 99.9 | 101 | 101.2 | 99.8 | 100.9 | 101.2 | | | | |
| Impacto Izod | 1.36 | 1.37 | 1.42 | 1.42 | 1.44 | 1.46 | 1.51 | 1.31 | 1.39 | 1.46 | 1.27 | 1.38 | 0.92 | 0.86 |
| UL-94, 1/8" | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 | V-1 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 | Fallo* | V-0 | V-0 |
| MFI, 200°C/5kg | 12.7 | 12.1 | 10.3 | 10.1 | 11.5 | 10.4 | 9.1 | 11.9 | 10.1 | 9.0 | 11.3 | 10.1 | 8.8 | 11 |
| | | | | | | | | | | | | | | |

*falló debido al brillo posterior

TABLA II - ABS

| FORMULACIÓN DE ABS | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|----------------------|----------------------------|------|-------|------|-------|------|------|------|------|------|------|-------|
| Ejemplo de bromación | | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 |
| Dow 342 EZ | % en peso | 79.2 | 80.0 | 80.1 | 79.4 | 78.8 | 78.3 | 79.1 | 79.4 | 77.9 | 78.5 | 79.2 |
| Brightsun HB (ATO) | % en peso | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 |
| AT-181 | % en peso | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| Carga de Br-FR | % en peso | 16.2 | 15.4 | 15.3 | 16.0 | 16.6 | 17.1 | 16.3 | 16.0 | 17.5 | 16.9 | 16.2 |
| PROPIEDADES | | | | | | | | | | | | |
| HDT, 264 psi | ASTM °C D648 | 72.4 | 73.9 | 74.2 | 72.6 | 71.2 | 71.7 | 73.5 | 74.4 | 73.9 | 74.4 | 73.4 |
| Vicat | ASTM °C D649 | 99.8 | 103.2 | 103 | 100.4 | 98.9 | | | | | | 102.2 |
| Impacto Izod | ASTM pe-ib/pulgata D256 | 1.76 | 1.80 | 1.86 | 1.87 | 1.78 | 1.77 | 1.88 | 1.88 | 1.64 | 1.77 | 1.76 |
| UL-94, 1/8" | UL-94 clasificación | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 |
| MFI, 200°C/5kg | ASTM g/10 D1238 min | 11.6 | 10.1 | 10.2 | 11.0 | 11.8 | 11.9 | 11.2 | 10.0 | 11.7 | 11.9 | 10.0 |

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

TABLA II – ABS - continuación

| FORMULACIÓN DE ABS | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 |
|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Ejemplo de bromación | 16 | 17 | 18 | 19 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 |
| Dow 342 EZ | 79.4 | 78.6 | 79.2 | 79.3 | 78.7 | 79.2 | 79.6 | 78.6 | 79.2 | 79.6 | 79.0 | 79.3 |
| Brightsun HB (ATO) | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 |
| AT-181 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| Carga de Br-FR | 16.0 | 16.8 | 16.2 | 16.1 | 16.7 | 16.2 | 15.8 | 16.8 | 16.2 | 15.8 | 16.4 | 16.1 |
| PROPIEDADES | | | | | | | | | | | | |
| HDT, 264 psi | 73.9 | 74 | 74.8 | 75.8 | 73.9 | 75.4 | 76.8 | 74.4 | 76 | 76.1 | 74.8 | 75.2 |
| Vicat | 101.9 | 102.3 | 103.6 | 103.7 | 102.2 | 103.4 | 103.9 | 102.9 | 103.8 | 104.1 | 102.7 | 103.2 |
| Impacto Izod | 1.73 | 1.71 | 1.75 | 1.78 | 1.67 | 1.71 | 1.70 | 1.58 | 1.63 | 1.68 | 1.66 | 1.76 |
| UL-94, 1/8" | V-0 |
| MFI, 200°C/5kg | 10.3 | 11.3 | 10.7 | 10.0 | 11.5 | 10.3 | 10.3 | 10.6 | 10.1 | 9.1 | 10.5 | 10.2 |

5

Los componentes referidos por nombre químico o fórmula en cualquier parte de la especificación o las reivindicaciones de la presente invención, ya sea en singular o plural, se identifican tal cual se conocen antes de entrar en contacto con otra sustancia mencionada por nombre químico o tipo químico (por ejemplo, otro componente, un disolvente, o etc.). No importa qué cambios químicos, transformaciones y/o reacciones, si las hay, tienen lugar en la mezcla o solución resultante, ya que dichos cambios, transformaciones y/o reacciones son el resultado natural de reunir los componentes especificados en las condiciones requeridas por esta divulgación. Además, aunque las reivindicaciones a continuación pueden referirse a sustancias, componentes y/o ingredientes en tiempo presente ("comprende", "es", etc.), la referencia es a la sustancia, componente o ingrediente tal como existía en el momento justo antes de su primer

- 5 contacto, combinación o mezcla con una o más sustancias, componentes y/o ingredientes de acuerdo con la presente divulgación. El hecho de que una sustancia, componente o ingrediente haya perdido su identidad original a través de una reacción o transformación química durante el transcurso de las operaciones de contacto, combinación o mezcla, si se realiza de acuerdo con esta divulgación y con la experiencia habitual de un químico, no representa ninguna preocupación práctica.
- Excepto que se indique expresamente lo contrario, el artículo "un" o "uno, una" tal y como se usa en este documento no pretende limitar, y no debe interpretarse como limitativo, una reivindicación de un solo elemento al que se refiere el artículo. Más bien, el artículo "un" o "uno, una", tal y como se usa en este documento, pretende cubrir uno o más de dichos elementos, a menos que el texto indique expresamente lo contrario.
- 10 La invención puede comprender, consistir o consistir esencialmente en los materiales y/o procedimientos enumerados en el presente documento.
- Todas y cada una de las patentes o publicaciones a las que se hace referencia en cualquier parte de esta memoria descriptiva se incorporan en su totalidad en esta descripción por referencia, como si se expusieran en el presente documento.
- 15 Esta invención es susceptible a una variación considerable en su práctica. Por lo tanto, la descripción anterior no pretende limitar, y no debe interpretarse como limitante, de la invención a los ejemplos particulares presentados anteriormente en este documento.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición retardante de llama que comprende un polímero vinil aromático, de transferencia de cadena aniónico bromado (ACTVAP), en la que el ACTVAP se formó por un mecanismo de transferencia de cadena que determinó las distribuciones de la longitud de la cadena, y en la que la composición: (i) contiene al menos 72% en peso bromo; y (ii) contiene menos de 1.000 ppm (peso/peso) de Br térmicamente lábil, medido a 300°C durante 15 minutos de acuerdo con el método descrito en la sección Métodos analíticos, estando basados los valores de % en peso y ppm en el peso total de la composición, en la que el contenido de bromo se determina por fluorescencia de rayos X.
2. La composición de la reivindicación 1, en la que la composición tiene al menos
- 10 a) un 5% en peso de pérdida de TGA a una temperatura de 280°C a 380°C bajo atmósfera de nitrógeno, o
- b) un contenido de menos del 25% en peso de monoadducto bromado, con base en el peso total de la composición, o
- c) un índice de amarillamiento (ASTM D1925) dentro del intervalo de 1 a 8, o
- d) según lo determinado por GPC, un M_w de 1.250 a 14.000 Daltons, y un M_n de 1.070 a 8.200 Daltons y un PD menor a 2.2.
- 15 3. La composición de la reivindicación 1, en la que el ACTVAP bromado es polímero de estireno, de transferencia de cadena, aniónico bromado (ACTSP).
4. La composición de la reivindicación 3, en la que la composición tiene al menos (i) una pérdida en % en peso de TGA del 5% a una temperatura de 290 a 380°C; o (ii) un índice de amarillamiento (ASTM D1925) de 1 a 8, o (iii) según lo determinado por GPC, un M_w de 1.250 a 14.000 Daltons, y un M_n de 1.070 a 8.200 Daltons y un PD menor de 2.2.
- 20 5. Una formulación que es una formulación basada en HIPS o basada en ABS que contiene del 3 al 25% en peso de la composición de las reivindicaciones 1 o 3, cuya formulación también contiene preferiblemente una cantidad sinérgica de un sinérgico retardante de llama.
6. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 o 3, en la que al menos el 97% en peso del peso total de la composición de dicha composición comprende dicho ACTVAP bromado o dicho ACTSP bromado.
- 25 7. Un artículo termoplástico que contiene una o más de las composiciones de las reivindicaciones 1 o 3.
8. Un proceso para producir una composición retardante de llama bromada, comprendiendo el proceso bromar ACTVAP o ACTSP mediante la reacción de ACTVAP o ACTSP con un agente de bromación en presencia de una cantidad catalítica de $AlBr_3$ y un disolvente en donde la composición contiene más del 72% en peso de bromo y contiene menos de 1,000 ppm (peso/peso) de bromo térmicamente lábil, estando los valores de % en peso y ppm basados en el peso total de la composición, en la que el contenido de bromo se determina por fluorescencia de rayos X.
- 30 9. El proceso de la reivindicación 8, en el que el ACTVAP o ACTSP se alimenta como un soluto en proximidad y simultáneamente con la alimentación o alimentaciones conjuntas o separadas del agente de bromación y el $AlBr_3$, haciendo dichas alimentaciones en un reactor precargado con disolvente, y dichas alimentaciones, junto con un disolvente precargado, forman al menos parcialmente una masa de reacción que comprende: (i) los productos de reacción obtenidos por la alimentación de ACTVAP o ACTSP y sus respectivas impurezas, agente de bromación y $AlBr_3$; (ii) disolvente; (iii) $AlBr_3$; y (iv), opcionalmente, un agente de bromación sin reaccionar, y haciendo tales alimentaciones debajo de la superficie del nivel de la masa de reacción y teniendo la masa de reacción una temperatura dentro del intervalo de -20°C a 5°C.
- 35 10. El proceso de la reivindicación 9, en el que al menos (a) la alimentación de ACTVAP o ACTSP y las alimentaciones conjuntas o separadas del agente de bromación y el $AlBr_3$ inciden en las alimentaciones, o (b) el ACTVAP o ACTSP se alimenta en solución con bromoclorometano, o (c) al menos una porción, preferiblemente la totalidad del agente de bromación y el $AlBr_3$ se alimentan conjuntamente como una solución que comprende el mismo, o (d) la bromación ocurre a una temperatura dentro del intervalo de -10°C a 0°C, o (e) en el que el agente de bromación es bromo.
- 40 11. El proceso de la reivindicación 9, en el que el agente de bromación y el $AlBr_3$ se alimentan conjuntamente como una solución que comprende los dos y en el que la alimentación de ACTVAP o ACTSP y la alimentación conjunta inciden en las alimentaciones.
- 45

5 12. El proceso de la reivindicación 9, en el que el proceso comprende además (1) inactivar la masa de reacción en agua para desactivar el catalizador de AlBr_3 , formando dicha inactivación una fase acuosa y una fase orgánica a la que se agrega opcionalmente (a) un agente reductor para reducir el contenido de cualquier agente de bromación presente y/o (b) un surfactante según sea necesario para romper cualquier emulsión que pueda formarse en la fase acuosa; y (2) separar la fase orgánica de la fase acuosa.

13. El proceso de la reivindicación 12, posterior a la inactivación, la fase orgánica separada o cualquier otra fase orgánica derivada de la misma, se lava con una solución acuosa básica de NaBH_4 para reducir el contenido de cuerpos coloreados de amina que pueden estar presentes, tale lavado o lavados que ocurren a una temperatura dentro del intervalo de 45° a 65°C .