

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 730 881**

51 Int. Cl.:

C08F 12/08 (2006.01)

C08F 112/08 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08F 8/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.11.2009 PCT/US2009/066134**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.06.2010 WO10065468**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.11.2009 E 09764157 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2019 EP 2370479**

54 Título: **Retardantes de llama bromados y sus precursores**

30 Prioridad:

02.12.2008 US 119289 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.11.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LAYMAN, WILLIAM, J., JR.;
KOLICH, CHARLES, H.;
MACK, ARTHUR, G.;
MCCARNEY, JONATHAN, P.;
KUMAR, GOVINDARAJULU;
WANG, JUNZUO;
MORICE, JORGE;
GE, ZHONGXIN;
LIU, BO;
LUTHER, DOUGLAS, W.;
WHITE, KIMBERLY, M. y
BERRIS, BRUCE, C.**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 730 881 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

Retardantes de llama bromados y sus precursores

Campo técnico de la invención

5 Esta invención se refiere a ciertos retardantes de llama bromados nuevos y especialmente útiles y nuevos precursores de hidrocarburos de tales retardantes de llama, a la preparación de todos estos materiales y al uso de materiales bromados como retardantes de llama.

Antecedentes

10 Los oligoestirenos han captado durante mucho tiempo la atención de los investigadores en este campo. El estireno es un material de partida fácilmente disponible y se puede polimerizar para formar distribuciones teloméricas, oligoméricas y poliméricas de bajo peso molecular de cadenas de poliestireno. Tales reacciones de polimerización incluyen mecanismos radicales, catiónicos y aniónicos con y sin transferencia de cadena. Sin embargo, a pesar de la atención y el esfuerzo prestados a esta amplia clase de sustratos aromáticos de bajo peso molecular, no hay un oligoestireno o un telómero basado en estireno bromado de muy bajo peso molecular con éxito comercial que tenga un contenido de bromo superior al 71% en peso y una combinación deseable de propiedades tales como (i) color inicial medido por el color de la solución total y el índice de amarillamiento de color de Hunter; (ii) alta estabilidad térmica medida por análisis termogravimétrico (TGA), HBr térmico y color térmico; y (iii) las temperaturas óptimas de transición vítrea (T_g) han tenido éxito en el mercado. Esto es sorprendente porque se conoce el potencial de un oligoestireno bromado de bajo peso molecular útil desde al menos 1992 (véase el documento US 5.112.898, que describe poliestireno de alto impacto que contiene poliestireno bromado de bajo peso molecular). Los documentos 15 WO 99/25746 A1 y US 2002/035214 A1 describen procesos para la preparación de poliestirenos bromados y su uso como retardantes de llama en composiciones plásticas. El documento US 2002/183465 A1 describe ácidos sólidos de haluros metálicos y haluros metálicos soportados como catalizadores para la preparación de resinas hidrocarbonadas tales como copolímeros de estireno/ α -metilestireno. El documento WO 2008/154453 A1, que cae bajo el art. 54 (3) EPC, describe ciertos polímeros bromados de bajo peso molecular y su uso en formulaciones termoplásticas.

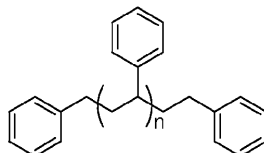
25 De la bibliografía de patentes queda claro que los oligoestirenos de bajo peso molecular pueden bromarse con bromo o cloruro de bromo para proporcionar oligoestirenos bromados con un contenido de bromo inferior a aproximadamente 71% en peso de bromo. Más allá de eso, los detalles proporcionados son bastante limitados, por lo tanto, la calidad y la utilidad de tales composiciones de oligoestireno bromado como retardantes de llama de amplio espectro solamente pueden inferirse, y nunca se han probado en un producto comercializable. Dado que las propiedades clave que delinean un retardante de llama útil se omitieron en las patentes de referencia, puede ser razonable inferir que las composiciones así producidas carecían de características de rendimiento claves o ventajas económicas para justificar una empresa comercial. Por ejemplo, los oligoestirenos de bajo peso molecular conocidos hasta ahora son típicamente demasiado costosos para ser de interés comercial, o necesitan un procesamiento adicional para obtener alguna mejora en sus propiedades. Además, los oligoestirenos bromados de bajo peso molecular conocidos hasta ahora requieren 30 aditivos para mejorar su estabilidad térmica y/o requieren aislamiento de procesos comercialmente poco atractivos.

Particularmente faltan los detalles experimentales con respecto a la formación de los sustratos de oligoestireno. Los pocos detalles que se proporcionan apuntan a que la distribución de oligoestireno se produce solo o en solución usando iniciadores de radicales a una temperatura moderadamente alta o sin iniciador a temperaturas extremadamente elevadas. Además de carecer de los detalles experimentales de su formación, ninguna de las 40 patentes o cualquiera de las patentes a las que se hace referencia en esas patentes describe adecuadamente la distribución de peso molecular de los sustratos de oligoestireno que fueron bromados. En términos generales, todo lo que se informa es uno y solo uno de los siguientes parámetros de peso molecular: DP_n ; MP ; M_n ; o M_w . Se puede aceptar, como un axioma, que las características de rendimiento de cualquier distribución polimérica y oligomérica dependen en gran medida de muchas características entre ellas la arquitectura molecular, la microestructura y la 45 distribución del peso molecular. Cada uno de estos parámetros depende de la química y las condiciones utilizadas para formar tales distribuciones. Comparar un oligoestireno con otro oligoestireno basado en una similitud de cualquiera o incluso la equivalencia de los cuatro parámetros de distribución de peso molecular mencionados anteriormente es una falacia. Como está escrito en el documento US 5.687.090: "Un componente polimérico es un conjunto de moléculas cuyas propiedades se representan no como valores únicos, sino como distribuciones de propiedades. Las propiedades de interés incluyen el peso molecular del polímero o la longitud de la cadena, la composición del copolímero, el tipo y el número de ramificaciones, el tipo y número de grupos terminales, etc."

55 Hasta ahora, se han hecho sugerencias para utilizar diversos oligoestirenos de peso molecular ultra bajo formados a partir de mecanismos de poliestireno aniónico (APS). Sin embargo, el costo de un oligoestireno análogo (APS) que tiene un DP_n en el intervalo de interés para uso en la formación de retardantes de llama bromados poliméricos para poliestireno de alto impacto es prohibitivo. El alto costo es necesario por el uso de una cantidad estequiométrica de un iniciador de polimerización de organolitio.

Dejando de lado por un momento los factores económicos desfavorables asociados con un oligoestireno basado en APS que tiene un DP_n en el intervalo de 3 a aproximadamente 20, ha habido dos informes bibliográficos de la síntesis

de bencil oligoestireno ("bencil-OS") a través de la oligomerización aniónica viva usando el bencilitio estequiométrico formado por la reacción de butillitio con tolueno usando N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, TMEDA: (1) Tsukahara, Y. et al., Polymer Journal 1994 26 1013; y (2) Nakamura, Y. et al., Macromolecules 2005, 38, 4432. La estructura de estos oligoestirenos bencilicos está representada por la fórmula:



Entre los dos documentos, se informaron diez productos diferentes de bencil-OS con M_w y PD de la siguiente manera: Bencil-OS # 1 1670, 1.15; # 2 6710, 1.18; # 3 15550, 1.13; # 4 13400, 1.10; # 5 16800, 10.7; # 6 710, 1.13; # 7 1870, 1.06; # 8 3320, 1.03; # 9 3440, 1.01; # 10 7650, 1.08. M_n puede calcularse a partir de la polidispersidad pero, desafortunadamente, el valor de M_z no se informó en ninguno de los documentos para ninguna de las distribuciones; en la medida en que la química de APS es bien conocida por producir distribuciones de forma casi gaussiana. Por lo tanto, M_n y M_z se desplazan simétricamente sobre la tendencia central o la media de M_w y M_z no se desvía significativamente de M_w .

De estas 10 estructuras, el bencil-OS # 6 parece tener un grado promedio de polimerización (DP_n) en el intervalo de interés para formar retardantes de llama bromados poliméricos para uso en aplicaciones de poliestireno de alto impacto. Este producto que tiene una distribución de peso molecular normal se representa en la Fig. 1. Sin embargo, como se señaló anteriormente, lograr esta distribución de peso normal es prohibitivamente costoso para las aplicaciones retardantes de llama. El APS bencil-OS # 6 con un M_w de 710 mencionado anteriormente requiere 1 mol de un reactivo de organolitio costoso por cada 6 moles de estireno cargado, y por lo tanto no es económicamente viable como un sustrato adecuado de distribución estirénica de bajo peso molecular para la formación de retardantes de llama y, a su vez, en aplicaciones de retardantes de llama. Además, el uso de esta relación 1: 6 de reactivo de organolitio a estireno requiere el uso de un medio de reacción altamente diluido para mantener la solubilidad de las cadenas de polímeros vivos en crecimiento a lo largo de la formación de APS bencil-OS # 6 con un M_w de 710. Por lo tanto, la eficiencia del proceso es muy baja e incurre en costos de capital y de operación muy altos, además de los costos de materia prima muy altos.

Una característica de esta invención es que ahora es posible producir sobre una base económica comercialmente atractiva, distribuciones de peso molecular pobladas de manera similar con parámetros de peso molecular que se aproximan pero son diferentes de la distribución de peso molecular normal de bencil-OS # 6.

En este punto, es importante hacer una distinción adicional entre las distribuciones de oligoestireno aniónico y otras distribuciones estirénicas aniónicas. Para el propósito de aclarar esta invención, utilizamos tres clasificaciones cinéticas diferentes de la siguiente manera:

1. Oligomerización (sin transferencia de cadena, $M_n \approx M_{calc}$), $k_{tr} = 0$.
2. Transferencia efectiva de cadena (reducción del peso molecular, $M_n < M_{calc}$) $k_i \approx k_p$, $k_p > k_{tr}$.
3. Telomerización (gran reducción en el peso molecular, $M_n \ll M_{calc}$) $k_i \approx k_p$, $k_p < k_{tr}$.

en las que M_n es el peso molecular promedio en número, M_{calc} es el peso molecular calculado en ausencia de transferencia de cadena y viene dado por la expresión: $M_{calc} \approx (\text{moles de monómero/moles de iniciador}) \cdot (\text{peso molecular del monómero})$, k_i es la velocidad de iniciación, k_{tr} es la constante de velocidad para la transferencia de cadena desde el agente de transferencia de cadena hasta una cadena en crecimiento y k_p es la constante de velocidad de polimerización.

Una distribución de oligoestireno basada en APS es una que se formó bajo la condición cinética 1 anterior. En contraste, para una distribución estirénica formada a partir de un proceso de transferencia de cadena aniónica, la condición cinética descrita por 2 o 3 anteriores existe durante su formación. Dicha reacción se denominará reacción estirénica de transferencia de cadena aniónica (a veces denominada en lo sucesivo como "ACTSR"). Una distribución estirénica formada a partir de un proceso de este tipo se denominará reacción estirénica de transferencia de cadena aniónica (a veces denominada en lo sucesivo como "distribución ACTSR"). Estas definiciones se adaptan de la definición de un oligómero de Rudin (A. Rudin, The Elements of Polymer Science and Engineering, Academic Press, Orlando, 1982, páginas 3 y 212) y con respecto a las polimerizaciones radicales de transferencia de cadena. Una distribución de ACTSR formada bajo la condición cinética 3 es un telómero estirénico de transferencia de cadena aniónica (a veces denominada en lo sucesivo como "distribución de ACTST"). Una distribución de telómeros de esta invención se forma a través de la transferencia de cadena aniónica utilizando tolueno como agente de transferencia de cadena, por lo que dicha distribución se denominará una distribución de telómero estirénica con tolueno, (a veces denominada en lo sucesivo como "TSTD"). Se hace referencia a distribuciones análogas de etilbenceno; esta distribución formada a partir de etilbenceno algunas veces se denominará en lo sucesivo como una "EBSTD".

Los procesos de Nakamura y Tsukahara claramente producen distribuciones de oligoestireno en el sentido de que el proceso se lleva a cabo bajo tales condiciones (condición 1 anterior) en la que no puede ocurrir transferencia de cadena. En el informe de Gatzke (AL Gatzke, J. Polymer Science, Parte A-1, volumen 7, páginas 2281-2292, (1969) y en la solicitud de patente europea EP 0 741 147 A1 publicada, se pueden encontrar ejemplos de distribuciones de ACTSR formadas bajo condiciones de transferencia de cadena efectivas (condición 2 anterior). Además, las distribuciones de telómero estirénico de etilbenceno (condición cinética 3), EBSTD, se han informado en el documento EP 0 741 147 A1.

El documento EP 0 741 147 A1 es de interés porque contiene una discusión de algunos de los parámetros de reacción importantes relevantes para la formación de las distribuciones ACTSR de esa solicitud publicada. Desafortunadamente, la divulgación de ese documento no proporciona valores para M_z , por lo que la forma en términos de disimetría y asimetría no se puede determinar para las distribuciones informadas. Un resumen de la divulgación experimental en ese documento es básicamente el siguiente:

1. Uso de un gran volumen de un medio inerte (ciclohexano)
2. Uso de un cocatalizador de alcóxido metálico.
3. La velocidad de equilibrio de la polimerización y la velocidad de transferencia de cadena de modo que sean del mismo orden de magnitud a través de:
 - a. Tasa de adición de estireno
 - b. Cantidad muy limitante de etilbenceno con relación a estireno
 - c. Moles de iniciador de butillitio con relación a etilbenceno
 - d. Temperatura (preferida 60-80 °C)
 - e. Uso de un promotor, TMEDA
4. Suministro de monómero relativamente grande, adición gradual controlada de estireno, "suministro pobre".
5. Reactivación de cadenas de polímero "muertas" en un equilibrio termodinámico para controlar la forma de distribución.
6. Equilibrio de la transferencia de cadena entre cadenas de polímeros vivas y muertas.

El documento EP 0 741 147 A1 contiene 7 ejemplos que exponen detalles experimentales. De estos, solo el Ejemplo 1 conlleva una reacción de telomerización estirénica de transferencia de cadena aniónica (a veces denominada en lo sucesivo como "reacción ACTST") en la que se formó una distribución telomérica estirénica sin diluyente añadido. Esa EBSTD tenía un DP_n de 0,56, probablemente mejor descrita usando una función de densidad de probabilidad exponencial, $f(x_i) = 1/\beta \exp(-x_i/\beta)$ en la que β es un parámetro de escalamiento de esa función de densidad de probabilidad. El proceso de telomerización del Ejemplo 1 se realizó en etilbenceno como disolvente y agente de transferencia de cadena. Y en el Ejemplo 1, el estireno se suministró en una operación controlada continua que duró 18 horas.

En el curso de nuestra investigación de la bromación de distribuciones de telómero estirénico con tolueno (TSTD) formadas a partir de la química análoga al Ejemplo 1, en ausencia de cocatalizador de t-butoxido de potasio usando velocidades de suministro mucho más rápidas que las del Ejemplo comparativo 1 del documento EP 0 741 147 A1, pero más lentas que las velocidades de suministro de esta invención, estos materiales de TSTD, una vez bromados, no proporcionaron el rendimiento de color térmico superior de los retardantes de llama bromados de esta invención, ni tampoco proporcionaron las propiedades mejoradas de flujo de masa fundida cuando se usaron como retardantes de llama en poliestireno de alto impacto (HIPS) en comparación con los retardantes de llama bromados de esta invención. Dichos materiales de TSTD sufrieron una mayor asimetría reflejada por distribuciones más amplias y una disimetría significativo. Una distribución típica se representa en la Fig. 2. Téngase en cuenta que el porcentaje de peso relativo se reduce secuencialmente al aumentar el peso molecular de cada cadena de telómero individual en la distribución que se muestra en la Fig. 2.

Los otros seis ejemplos del documento EP 0 741 147 A1 implican el uso de cantidades limitantes del agente de transferencia de cadena etilbenceno y un gran volumen de un diluyente, ciclohexano. El proceso se diseñó para producir distribuciones estirénicas con menos del 10% en peso de componentes con un peso molecular <350 g/mol. De una traducción al inglés del documento EP 0 741 147 A1, se señaló que el documento presenta varios argumentos cinéticos y termodinámicos en cuanto a por qué el proceso podría realizarse para aproximar una distribución de Poisson. Estos argumentos son los siguientes:

"... Se deben elegir contraiones, activadores, tasas de entrada y temperatura para garantizar que el establecimiento del equilibrio tenga lugar tan rápidamente como el crecimiento de la cadena... Si se cumple esta condición, se obtienen distribuciones de masa molar relativas que corresponden aproximadamente a la distribución de Poisson con $PDI =$

$M_w/M_n = 1 + 1/P_n$ en la que P_n se obtiene del cociente del número de moles de monómero y el agente de transferencia después del transcurso de reacción completo e irreversible. De lo contrario, $P_n = \text{moles (monómero)} / (\text{número de moles de agente de transferencia} + \text{número de moles de base orgánica}) \dots$

En la sección de Descripción detallada presentada a continuación, se presentan tres ejemplos comparativos basados en el Ejemplo 4 del documento EP 0 741 147 A1. Se ha encontrado que este proceso produce distribuciones de telómero estirénico de etilbenceno (EBSTD) mejor modeladas por una función de densidad de probabilidad logarítmica natural, escrita como $f(x_i) = (M_i \sigma \sqrt{2\pi})^{-1} \exp(-(\ln(M_i) - \mu)^2 / 2\sigma^2)$. Tal modelo es solo en parte contrario a las enseñanzas de ese documento con respecto a la formación de ciertos equilibrios. Usando ese modelo y los valores $M_n = 932$, $M_w = 1500$ reportados para el Ejemplo 4 del documento EP 0 741 147 A1, predecimos un valor para M_z de 2376 Daltons. La Tabla 1 presenta los parámetros de reacción informados o derivados de los detalles experimentales reportados en el documento EP 0 741 147 A1.

Tabla 1

Ejemplo #	1	2	3	4	5	6	7
Diluyente ciclohexano (mL)	0	1558	1558	1558	1558	1558	1558
g de ciclohexano/g de estireno	0	0,36	0,36	0,96	0,96	0,96	0,36
Moles de estireno/moles de etilbenceno	0,44	7,03	7,03	7,09	14,18	14,18	18,86
Moles de estireno/moles de etilbenceno/h	0,02	0,39	1,17	1,18	2,36	2,36	1,05
Moles de estireno/moles de litio/h	10,67	10,66	31,98	32,06	64,12	32,06	21,30
DP_n	0,56	7,40	10,63	7,94	19,53	15,67	4,70
M_n	164	876	1212	932	2137	1736	596
M_w	262	19700	41800	1500	4830	3750	33300
M_z	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
PD	1,60	22,50	34,50	1,61	2,26	2,16	55,90
Desviación estándar $\sigma_n = (M_w M_n - M_n^2)^{1/2}$	127	4060	7013	728	2399	1870	4414

A partir de los detalles experimentales del documento EP 0 741 147 A1, como se presenta en la Tabla 1 anterior, se puede observar por comparación de los Ejemplos 2-7, que solo el Ejemplo 4 produjo una distribución de reacción estirénica de transferencia de cadena aniónica (distribución ACTSR) que tiene amplitud limitada (desviación estándar) y pequeña polidispersidad. Los cambios menores en las velocidades de suministro relativas o las cargas reportadas, o ambas simultáneamente, dieron lugar a distribuciones ACTSR con desviaciones estándar muy grandes y con polidispersidad que aumenta significativamente, y en algunos ejemplos, astronómicamente. Por lo tanto, se puede ver que a partir de dichos detalles experimentales, se proporciona una ventana de proceso muy estrecha y limitada para producir distribuciones con amplitud estrecha, es decir, con una pequeña desviación estándar σ_n .

De los seis ejemplos del documento EP 0 741 147 A1, solo el ejemplo 4 tiene algunos parámetros de peso molecular o valores que podrían indicar que sería útil para formar un retardante de llama bromado. Sin embargo, después de preparar una distribución análoga formada a partir de tolueno en lugar de etilbenceno, se ha encontrado que el alto valor para M_z característico de la química del proceso del documento EP 0 741 147 A1 hace que las distribuciones sean de baja utilidad y poco interés. El impacto de tener la M_z alta, y lo que refleja, se representa mejor en la Fig. 3. La característica de las distribuciones de producto de la química del proceso del documento EP 0 741 147 A1, es una cola de alto peso molecular muy sesgada y altamente poblada. Por lo tanto, aunque el material tiene un grado de polimerización de aproximadamente 8, tiene niveles muy significativos (por ejemplo, más de aproximadamente el 25% en peso) de cadenas de telómeros componentes con pesos moleculares superiores a un peso molecular de 2.000 y niveles aún significativos (por ejemplo, más de aproximadamente el 2,5% en peso) de cadenas teloméricas componentes con pesos moleculares superiores a un peso molecular de 5.000, por lo tanto, una distribución de este tipo pierde las ventajas obtenidas al tener longitudes de cadena corta y la capacidad de ser bromada a niveles superiores al 71% en peso de bromo, limpiamente y libre de reacciones secundarias de escisión de la cadena. Además, las cadenas largas contribuyen significativamente a los aumentos en la temperatura de transición vítrea, T_g , de la distribución bromada, lo que proporciona propiedades de impacto y flujo significativamente reducidas cuando se usa como retardante de llama en aplicaciones de resina de poliestireno de alto impacto (HIPS).

Se ha realizado mucha investigación a lo largo de los años en búsqueda de nuevos retardantes de llama bromados que tienen propiedades superiores, y dicha investigación ha incluido una variedad de materiales de oligoestireno de muy bajo peso molecular (promedio en número DP <21), ninguno de los cuales ha logrado éxito comercial. De hecho, por lo que se sabe, nadie ha producido retardantes de llama bromados que tengan una aplicación de amplio espectro con la combinación de propiedades superiores de los retardantes de llama bromados proporcionados por esta invención. Como se verá a partir de la siguiente descripción, esta invención proporciona novedosas distribuciones de telómero estirénico con tolueno robustas que tienen un promedio en número DP <6,5 con distribuciones de peso molecular que se distribuyen de forma estrecha con disimetría limitada y baja asimetría, cuyas distribuciones producen en la bromación, los únicos retardantes de llama bromados superiores de esta invención. Además, estas nuevas distribuciones de telómero estirénico y los retardantes de llama poliméricos bromados se pueden producir a una escala comercial económicamente atractiva e industrialmente factible.

Definición de términos

Un breve resumen de los parámetros utilizados para describir las distribuciones de peso molecular y las ecuaciones que los definen se presentan en la Tabla 2. (A. Rudin, The Elements of Polymer Science and Engineering, Academic Press, Orlando, 1982, páginas 54-58). El promedio en número DP (DP_n) se calcula utilizando M_n y el peso molecular del agente de transferencia de cadena (MW_{CTA}).

Tabla 2

Parámetro	Ecuación
DP_n , grado de polimerización promedio en número	$DP_n = (M_n - MW_{CTA})/104$
M_n , peso molecular promedio en número	$M_n = (\sum M_i n_i)$
M_w , peso molecular promedio en peso	$M_w = [(\sum M_i^2 n_i)/M_n]$
M_z , peso molecular promedio z	$M_z = (\sum M_i^3 n_i)/(\sum M_i^2 n_i)$
PD, índice de polidispersidad (también PDI)	$PD = (\sum M_i n_i) / [(\sum M_i^2 n_i)/M_n]$
Varianza	$V = (M_w M_n - M_n^2)$
Desviación estándar, σ_n	$\sigma_n = \sqrt{(M_w M_n - M_n^2)}$
Sesgo, ${}_n U_3$	${}_n U_3 = M_z M_w M_n - 3 M_n^2 M_w + 2 M_n^3$
Asimetría, ${}_n \alpha_3$	${}_n \alpha_3 = (M_z M_w M_n - 3 M_n^2 M_w + 2 M_n^3) / \sigma_n^3$

Breve resumen no limitante de esta invención

La invención proporciona composiciones que comprenden distribuciones de telómero estirénico con tolueno de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2. La invención también proporciona procedimientos para producir distribuciones de telómero estirénico con tolueno y distribuciones de polímero estirénico bromado de acuerdo con las reivindicaciones 3 a 15. La invención también proporciona formulaciones de polímeros retardantes de llama y composiciones de resina termoendurecible con retardo de llama de acuerdo con las reivindicaciones 16 a 20. En contraste y contrariamente al consenso general de las enseñanzas de la técnica anterior, se ha encontrado que cuando se suministra un monómero aromático de vinilo normalmente líquido (estireno) a una mezcla de reacción formada a partir de un reactivo de organolitio, un promotor, por ejemplo, (N,N,N',N'-tetrametiletilediamina, TMEDA), opcionalmente un cocatalizador del grupo IA o IIA, un agente de transferencia de cadena (tolueno) en un sistema esencialmente libre de diluyentes, es decir, sin agregar un diluyente separado aparte del presente con el catalizador de organolitio, de manera que:

- 1) la velocidad de suministro de moles de estireno con respecto a moles de tolueno por hora es de 0,3 a 1,5;
- 2) la velocidad de suministro de moles de estireno con respecto a moles de litio usados para formar el catalizador por hora es de 40 a 110;
- 3) el proceso se realiza de modo que la relación molar de la cantidad total de estireno suministrado al tolueno cargado sea de 0,5 a 4;
- 4) la relación entre la cantidad total de estireno suministrado con respecto al alquillitio utilizado para formar el catalizador es de 100 a 350;
- 5) la relación de TMEDA con respecto al alquillitio total cargado es de 2,2 a 8;

6) la temperatura de reacción está en el intervalo de 70° a 95°; y

7) donde se utiliza una mezcla altamente dispersiva de modo que no existe una polimerización discreta ni una zona de transferencia de cadena discreta, entonces esta tecnología de proceso única proporciona hasta el momento distribuciones de telómero estirénico con tolueno TSTD desconocidas que obedecen a ciertas funciones estadísticas y cinéticas de reacción.

Estas TSTD son únicas en su forma (distribución del peso molecular medida por la varianza, desviación estándar, disimetría y asimetría) y su calidad medida por su idoneidad para la bromación para formar composiciones retardantes de llama de amplio espectro excepcionalmente puras y térmicamente estables.

Sin querer estar limitado por ninguna teoría, una hipótesis de trabajo sostenible avanzada en el desarrollo de esta invención es que las distribuciones de telómero estirénico con tolueno de esta invención obedecen a ciertas leyes estadísticas de acuerdo con lo modelado por ciertas funciones de densidad de probabilidad estadística. En particular, se ha descubierto que estas TSTD obedecen al PDF de Weibull o al PDF Beta sobre ciertos valores de los parámetros de escalado y configuración de esos PDF. En contraste, los expertos en la técnica entienden generalmente que los procesos de poliestireno aniónico generalmente forman distribuciones de Poisson y distribuciones en forma de Gaussiana. En el curso del desarrollo de esta invención y en contraste con las enseñanzas de la técnica anterior del documento EP 0 741 147 A1 con respecto a las distribuciones de Poisson, también se descubrió que las distribuciones formadas por la tecnología de proceso de esa divulgación y no de esta invención obedecen a las leyes estadísticas regidas por la función de densidad de probabilidad logarítmica natural.

Por lo tanto, esta invención implica, entre otras cosas, el descubrimiento de conjuntos o grupos particulares de distribuciones de polímeros de hidrocarburos aromáticos (las TSTD de esta invención) que, en la bromación, dan como resultado la formación de retardantes de llama que tienen una combinación única de propiedades beneficiosas. Esta invención también implica, entre otras cosas, el grupo de retardantes de llama nuevos y superiores que pueden ser producidos a partir de tales distribuciones de hidrocarburos aromáticos.

Por ejemplo, cuando una TSTD despojada de esta invención se bromó a un nivel en el intervalo de 73,5 a 74% en peso, los nuevos retardantes de llama aromáticos bromados resultantes preferidos se caracterizaron por tener una temperatura de transición vítrea (T_g) en el intervalo de 111 °C a 122 °C, se produjo una pérdida de peso por análisis termogravimétrico (TGA) del 5% a una temperatura superior a 350 °C, la evolución térmica de HBr por debajo de 200 ppm a 300 °C y menos de 900 ppm a 320 °C (por ejemplo, en el intervalo de 186 a 853 ppm a 320 °C), un índice de amarillamiento de sólidos (YI) de menos de 3,5, un ΔE de color de la solución en el intervalo de 0 a 1, y un ΔE de color térmico deseablemente bajo como el medido de 180 °C a 220 °C. Además, los resultados experimentales obtenidos hasta la fecha indican que los nuevos polímeros de hidrocarburos aromáticos bromados de esta invención tienen características retardantes de llama de amplio espectro, ya que son efectivos en una variedad de polímeros huésped para ser retardados a la llama y las mezclas de polímeros resultantes exhiben propiedades deseable térmicas, reológicas, y de color.

La presente invención también proporciona nuevas distribuciones de telómero estirénico con tolueno, especialmente adecuadas para la formación de polímeros estirénicos bromados que tienen un alto contenido de bromo y una combinación única de propiedades ventajosas. Dichas propiedades son el resultado de los valores únicos de forma, amplitud, disimetría limitada y baja asimetría característicos de los telómeros estirénicos con tolueno no bromados de esta invención. Esta invención proporciona una tecnología de proceso comercialmente viable y económicamente atractiva para la preparación de las nuevas distribuciones de telómero estirénico con tolueno y para la preparación de los nuevos polímeros estirénicos bromados de esta invención. Además, esta invención proporciona nuevas composiciones de polímeros en las que se han mezclado las composiciones retardantes de llama de esta invención.

La anterior y otras características, realizaciones y ventajas de esta invención se harán aún más evidentes a partir de la siguiente descripción, ejemplos comparativos y reivindicaciones adjuntas.

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 es un gráfico de barras que representa la distribución relativa de fracciones en peso en función del peso molecular de las cadenas de componentes discretas de una distribución de bencil oligoestireno de poliestireno aniónico de la técnica anterior que tiene un peso molecular de 710 Daltons.

La Fig. 2 es un gráfico de barras que representa la distribución relativa de las fracciones de peso en función del peso molecular de las cadenas de componentes discretas de una distribución de Weibull formada a partir de una reacción de telómero de estireno de transferencia de cadena aniónica similar a la del documento EP 0 741 147 A1, Ejemplo 1.

La Fig. 3 es un gráfico de barras que representa la distribución relativa de las fracciones de peso en función del peso molecular de las cadenas de componentes discretas de una distribución logarítmica natural formada a partir de una reacción de telómero de estireno de transferencia de cadena aniónica similar a la del documento EP 0 741 147 A1, Ejemplo 4.

La Fig. 4 es un gráfico de barras que representa la distribución relativa de fracciones de peso en función del peso molecular de las cadenas de componentes discretas de una distribución de telómero estirénico con tolueno descrita por una distribución de Weibull y formada por la tecnología de proceso de esta invención.

5 La Fig. 5 es un gráfico de barras que representa la distribución relativa de las fracciones en peso en función del peso molecular de las cadenas de componentes discretas de una distribución de telómero estirénico con tolueno descrita por la distribución Beta y formada por la tecnología de proceso de esta invención.

La Fig. 6 es una representación gráfica de la relación del índice de fluidez de las composiciones de resina de poliestireno de alto impacto formadas a partir de polímeros estirénicos bromados de esta invención y las temperaturas de transición vítrea de dichos polímeros estirénicos bromados utilizados.

10 La Fig. 7 es una representación gráfica de la relación del Vicat de las composiciones de resina de poliestireno de alto impacto formadas a partir de polímeros estirénicos bromados de esta invención y las temperaturas de transición vítrea de dichos polímeros estirénicos bromados utilizados.

15 La Fig. 8 es una representación gráfica de la relación de la dependencia de la temperatura de transición vítrea de los polímeros estirénicos bromados de esta invención en el peso molecular especificado como M_w de STSTD no bromadas de esta invención a partir de las cuales se formaron los polímeros estirénicos bromados.

La Fig. 9 es una representación gráfica de la relación de los valores del índice de amarillamiento (YI) del color de Hunter de las composiciones de resina de poliestireno de alto impacto formadas a partir de polímeros estirénicos bromados de esta invención y los valores de color térmicos de dichos polímeros estirénicos bromados utilizados.

Descripción adicional detallada de esta invención

20 Distribuciones de los telómeros estirénicos de la invención

Esta invención proporciona, entre otras cosas, composiciones que comprenden distribuciones de telómeros en las que el estireno es el taxógeno (reactivo polimerizable) y el tolueno es el telógeno (agente de transferencia de cadena) que se telomeriza en la reacción de estireno de transferencia de cadena aniónica. Tales composiciones son las siguientes:

i) La composición comprende una distribución de los telómeros estirénicos con tolueno de la fórmula:



en la que cada C_6H_5 es un grupo fenilo, n es un número promedio en el intervalo de 2,9 a 3,9 con la condición de que 1,3-difenilpropano, un compuesto de la fórmula anterior en la que n es 0, opcionalmente esté presente en dicha distribución en una cantidad de no más de 1% del área de GPC, y con la condición adicional de que dicha distribución opcionalmente contenga tolueno en una cantidad de no más de 0,1% del área de GPC, y en donde dicha distribución se caracteriza además por tener un M_w en el intervalo de 650 a 750, un M_n en el intervalo de 500 a 600, un M_z en el intervalo de 830 a 1120 y una polidispersidad en el intervalo de 1,2 a 1,35, una desviación estándar en el intervalo de 160 a 500 y una asimetría en el intervalo de 1,3 a 3,2. De manera deseable, las distribuciones de las composiciones descritas en este párrafo se caracterizan además por tener un M_w en el intervalo de 690 a 730, un M_n en el intervalo de 520 a 560, un M_z en el intervalo de 910 a 960 y una polidispersidad en el intervalo de 1,25 a 1,32.

35 Las realizaciones particularmente preferidas de esta invención son las ACTSR que producen TSTD que pueden describirse (modelarse) de manera razonable mediante la ecuación (1) a continuación. La ecuación (1) se conoce como la función de densidad de probabilidad de Weibull (PDF). La ecuación (1) se evalúa para valores discretos de x_i . Dicha distribución de Weibull típica se representa en la Fig. 4. Dichos cálculos para la PDF de Weibull se realizan convenientemente mediante el uso de programas de software de hoja de cálculo modernos que contienen la PDF de Weibull entre su conjunto integrado de funciones estadísticas. La ecuación (2) proporciona la fracción de peso normalizada X_i para la cadena x_i componente del telómero. A partir de las ecuaciones (2) y (3), la fracción molar, n_i , se calcula en el intervalo x_i de $x_i = 1$ a al menos $x_i = (M_w + 6\sigma)/104$. A partir de n_i y M_i (el peso molecular de la cadena x_i componente del polímero), se calculan los valores para M_n , M_w y M_z a partir de la distribución de Weibull, de acuerdo con las ecuaciones para los parámetros presentados en la Tabla 2 anterior. El "ajuste" o precisión del modelo se evalúa a su vez basándose en la comparación de los valores generados para PDI, la desviación estándar (σ_n), la disimetría ${}_nU_3$ y la asimetría (${}_n\alpha_3$) con los generados a partir de los valores determinados experimentalmente (resultados analíticos de GPC).

$$f(x_i) = \gamma/\alpha (x_i/\alpha)^{(\gamma-1)} \exp(-(x_i/\alpha)^\gamma) \quad x_i \geq 0; \gamma, \alpha > 0 \quad (1)$$

y

50
$$X_i = f(x_i) / \sum f(x_i), \quad (2)$$

y

$$n_i = X_i/M_i \quad (3)$$

Se ha encontrado que tales TSTD, si se producen en las condiciones de proceso de esta invención, son únicamente adecuadas para la formación de distribuciones de retardantes de llama bromadas poliméricas. Como se formó sin procesamiento adicional, las distribuciones de telómero estirénico con tolueno de Weibull en las que γ está en el intervalo de 0,9 a 1,8 y α está en el intervalo de 3,5 a 9,5 son particularmente útiles para formar TSTD adecuadas para la bromación y fabricación de retardantes de llama poliméricos. Estas TSTD tienen M_n en el intervalo de 350 a 700, M_w en el intervalo de 550 a 1000, M_z en el intervalo de 780 a 1700, con PDI en el intervalo de 1,2 a 1,9, σ_n en el intervalo de 160 a 500 y $n\alpha_3$ en el intervalo de 1,3 a 3,2. Las TSTD preferidas para formar retardantes de llama bromados poliméricos tienen M_n en el intervalo de 425 a 600, M_w en el intervalo de 580 a 960, M_z en el intervalo de 760 a 1430, y tienen un PDI en el intervalo de 1,3 a 1,6, un σ_n en el intervalo de 260 a 390 y un $n\alpha_3$ en el intervalo de 1,6 a 2,1. Las TSTD más preferidas para formar retardantes de llama bromados poliméricos tienen M_n en el intervalo de 430 a 550, M_w en el intervalo de 600 a 820, M_z en el intervalo de 790 a 1140, y tienen un PDI en el intervalo de 1,3 a 1,5, un σ_n en el intervalo de 250 a 475 y un $n\alpha_3$ en el intervalo de 1,6 a 1,9.

Las realizaciones particularmente preferidas de esta invención son composiciones de ACTSR que producen distribuciones de telómero estirénico con tolueno, TSTD que tienen un contenido relativamente bajo de 1,3-difenilpropano. Dichas TSTD se pueden describir (modelar) de manera razonable mediante la siguiente ecuación (4). Similar a la discusión anterior sobre las distribuciones de Weibull, la ecuación (4) a continuación se conoce como la función de densidad de probabilidad Beta. La siguiente ecuación (4) se puede evaluar para valores discretos de la cadena x_i componente del polímero. Sin embargo, es más conveniente utilizar la ecuación de distribución Beta acumulativa (5) a continuación, que, como la PDF de Weibull, generalmente se proporciona como una función de los programas de software de hoja de cálculo modernos. Tal distribución Beta típica está representada por la Fig. 5. Para una función de densidad de probabilidad Beta $f(x_i) = X_i$, porque los valores ya están normalizados. La fracción molar n_i se calcula de acuerdo con la ecuación (3) anterior en el intervalo x_i desde $x_i = 1$ hasta al menos $x_i = (M_w + 6\sigma)/104$. Y como antes, a partir de n_i y M_i , se calculan los valores para M_n y M_n , M_w y M_z , pero ahora a partir de la diferencia en la función de densidad de probabilidad Beta acumulada evaluada a valores discretos de x_i y x_{i-1} de acuerdo con la ecuación (6) a continuación. El "ajuste" o precisión del modelo se evalúa a su vez de acuerdo con la comparación de los valores generados para PDI, la desviación estándar (σ_n), la disimetría nU_3 y la asimetría ($n\alpha_3$) con los generados a partir de los valores determinados experimentalmente (resultados analíticos de GPC).

$$f(x_i) = x^{\alpha-1}(1-x)^{\beta-1} / B(\alpha, \beta) \quad (4)$$

Donde $0 \leq t \leq 1$; $\alpha, \beta > 0$

$$F(x_i) = I_x(\alpha, \beta) = \int t^{\alpha-1}(1-t)^{\beta-1} dt / B(\alpha, \beta) \quad (5)$$

Evaluable desde $t = 0$ hasta $t = x_i$

$$f(x_i) \approx F(x_i) - F(x_{i-1}) \quad (6)$$

Se ha encontrado que tales TSTD si se producen en las condiciones de proceso de esta invención en las que se introduce un cocatalizador de alcóxido metálico, entonces tales composiciones son sorprendentemente bastante adecuadas para la formación de distribuciones de retardantes de llama bromados poliméricos para uso en aplicaciones de temperatura más alta. Dichos materiales tienden a dar lugar a distribuciones de retardantes de llama bromados con una estabilidad térmica del color significativamente mayor cuando se envejecen a 300 °C durante 20 minutos y valores más altos de pérdida medidos por TGA del 5% en peso. Además, estos materiales no son susceptibles a una reducción en la calidad del producto cuando se preparan en un reactor de acero inoxidable 316. Estas distribuciones de telómero estirénico con tolueno se ajustan a la PDF Beta donde α está en el intervalo de 1 a 2,6 y β en el intervalo de 15 a 32, donde α y β son parámetros de escalamiento y configuración de una PDF Beta. Tales TSTD tienen M_n en el intervalo de 370 a 770, M_w en el intervalo de 550 a 1000, M_z en el intervalo de 790 a 1500 y PDI en el intervalo de 1,2 a 1,65, σ_n en el intervalo de 260 a 500 y $n\alpha_3$ en el intervalo de 1,3 a 2,2.

El valor de asimetría con respecto a las distribuciones TSTD preferidas de esta invención es de considerable importancia. Esto es una consecuencia del deseo de reducir la formación de la fracción de cadena del componente de peso molecular más bajo x_i , 1,3-difenilpropano (donde $i = 1$). La presencia de cantidades significativas de 1,3-difenilpropano en una TSTD da como resultado un rendimiento reducido de las distribuciones retardantes de llama poliméricas bromadas derivadas del mismo. Por lo tanto, el 1,3-difenilpropano se elimina opcionalmente (y preferiblemente) de la distribución antes de la bromación, generalmente por destilación utilizando un evaporador de película limpia (WFE). Aunque el 1,3-difenilpropano tiene valor en sí mismo, su formación representa una pérdida de rendimiento y reduce la eficiencia del proceso. Por lo tanto, es deseable reducir la formación de 1,3-difenilpropano en una mezcla de reacción de TSTD mientras que simultáneamente no aumenta el M_w de la TSTD. En términos generales, una reducción en la formación de 1,3-difenilpropano da como resultado un M_n más alto con un M_w constante, y por lo tanto generalmente también requiere una reducción de M_z . Se considera importante producir distribuciones con M_z reducido a M_w constante con el fin de proporcionar el beneficio de formar distribuciones retardantes de llama poliméricas bromadas que brindan propiedades superiores de flujo del fundido e impacto una vez incorporadas en

composiciones HIPS retardantes de llama. También se cree que las cadenas componentes más largas pueden tener unidades de repetición de estireno de más de 20 ($i > 20$) bromadas de manera menos eficiente y, por lo tanto, menos limpia. Por lo tanto, es deseable minimizar la fracción en peso total de tales componentes de peso molecular más alto en la distribución del producto (por ejemplo, el total es típicamente menor que 1,0% en peso hasta un % en peso total máximo de menos de 4% en peso); esto se refleja en una reducción general en M_z , disimetría y asimetría. La capacidad de conformar realmente y formar TSTD con valores de asimetría muy bajos es una ventaja importante y una característica de la tecnología de proceso de esta invención.

En la mayoría de las condiciones de proceso de esta invención, las distribuciones de Weibull resultan para la mezcla de reacción cruda. Una distribución de Weibull se caracteriza por el hecho de que es una distribución de las densidades de población de la variable aleatoria x , dichas densidades de población se generan para un y solamente un evento aleatorio. Para las distribuciones de Weibull de esta invención, la variable aleatoria es la cadena x_i componente del telómero discreto, y el evento aleatorio es la transferencia de cadena del tolueno agente de transferencia de cadena. Por lo tanto, la distribución de densidad de probabilidad de x_i es X_i (fracción de peso de x_i) y es dictada por la probabilidad $P_{tr\ t,i}$. Donde $P_{tr\ t,i}$ es la probabilidad de que ocurra la transferencia de cadena del tolueno a la cadena x_i componente del telómero vivo, para formar la cadena x_i componente del telómero muerto. Para las distribuciones de Weibull de esta invención, $P_{tr\ t,i}$ no es igual para todo x_i y depende de i , $P_{tr\ t,1} \neq P_{tr\ t,2} \neq P_{tr\ t,3} \neq \dots P_{tr\ t,i}$ (i es el número de anillos de estireno que comprende la cadena x_d componente del telómero).

En un número limitado de condiciones de proceso de esta invención, se forman distribuciones Beta. Las distribuciones Beta resultan de las condiciones del proceso de esta invención que conllevan la presencia de un cocatalizador tal como un alcóxido metálico. Una distribución Beta se caracteriza por el hecho de que es una densidad de probabilidad de la variable aleatoria x , donde la población de x es dictada por un segundo evento aleatorio promulgado sobre la población establecida por el primer evento aleatorio. Al igual que las distribuciones de Weibull de esta invención, el primer evento aleatorio es la transferencia de cadena del agente de transferencia de cadena tolueno. La probabilidad de transferencia de cadena desde el agente de transferencia de cadena tolueno se denota como $P_{tr\ t,i}$ y $P_{tr\ t,1} \neq P_{tr\ t,2} \neq P_{tr\ t,3} \neq \dots P_{tr\ t,i}$ (i es el número de anillos de estireno que comprende la cadena x_i). Para las distribuciones Beta de esta invención, el segundo evento aleatorio es la probabilidad de regeneración P_{ri} y se asocia con una propensión de la cadena x_i componente del telómero muerto a regenerarse. La regeneración de un componente x_i de la cadena del telómero es la reacción inversa de la transferencia de cadena que implica tolueno. La forma y asimetría de tales distribuciones de telómero estirénico con tolueno Beta de esta invención indicaría que $P_{r1} \gg P_{r2} \gg P_{r3} > \dots P_{ri}$. Un experto en la materia reconocería que la tendencia se racionaliza fácilmente basándose en el tamaño, las interacciones estéricas (enredos de la cadena) y las tasas de difusión de cadenas componentes de menor tamaño.

Un atributo sorprendente de las distribuciones Beta formadas utilizando un cocatalizador alcóxido metálico es que estas distribuciones cuando se forman en un reactor metálico, tal como un reactor de acero inoxidable 316, no exhiben una estabilidad térmica de color reducida a 300 °C cuando se broman en comparación con las distribuciones de Weibull formadas sin el cocatalizador en dicho reactor metálico. Las distribuciones de Weibull formadas en un reactor revestido de vidrio cuando se broman exhiben una estabilidad térmica del color notablemente mejor a 300 °C cuando se comparan con distribuciones bromadas análogas formadas en un reactor de acero inoxidable 316. En el caso de las distribuciones de Weibull formadas en ausencia del cocatalizador, la estabilidad térmica reducida a 300 °C cuando la reacción se lleva a cabo en un reactor de acero inoxidable 316 parece ser un fenómeno de química de superficie. Este rendimiento reducido puede mejorarse tras escalar a volúmenes significativamente mayores (por ejemplo, de 2 galones a 2000 galones).

No ha escapado de nuestra atención que las condiciones de proceso y las opciones de proceso pueden modificarse de tal manera que se puedan formar distribuciones distintas de Weibull y Beta. Tales operaciones pueden dar como resultado otras distribuciones con probabilidades multiplicativas, como una distribución logarítmica natural. Existe un continuo de opciones de proceso entre los procesos que producen las distribuciones más estrechamente modeladas con la PDF de Weibull y las que producen las distribuciones modeladas con mayor precisión mediante una PDF Beta. Además, tampoco ha escapado de nuestra atención de que se puede emplear un segundo, tercero e incluso un cuarto agente de transferencia de cadena además del tolueno. Dichos agentes de transferencia de cadena incluyen etilo y otros n -alquilbencenos, así como los diversos isómeros de xilenos y otros bencenos polimetilados. El uso de alquilbencenos distintos de los metilbencenos no se prefiere en algunas condiciones del proceso debido a la tendencia a la formación de átomos de carbono cuaternarios en la cadena principal del telómero estirénico alquilaromático. Dichas características estructurales son propensas a la desalquilación durante el proceso de bromación y conducen a altos niveles de impurezas no deseadas en las composiciones poliméricas bromadas.

Por consiguiente, otro aspecto más de esta invención es la provisión de composiciones que comprenden en el intervalo de 0,1 a 99,9% en peso de una composición de i) y en el intervalo de 99,9 a 0,1% en peso de una o más distribuciones de telómeros basadas en estireno formadas por uno o más compuestos de hidrocarburos aromáticos que tienen en el intervalo de 1 a 4 anillos aromáticos en la molécula (que pueden estar condensados o no condensados o una combinación de condensados y no condensados), y cuyos compuestos se caracterizan además porque (a) cuando el compuesto tiene de 1 a 4 anillos aromáticos en la molécula, el sustituyente o los sustituyentes en el anillo o anillos consisten en dos o más grupos metilo por molécula, o (b) cuando el compuesto tiene de 2 a 4 anillos aromáticos en la molécula, el único sustituyente en el anillo o anillos del compuesto es un solo grupo metilo. Los ejemplos no limitantes de compuestos de hidrocarburos aromáticos de tipo (a) incluyen uno o más isómeros de xileno, isómeros de

trimetilbenceno (por ejemplo, mesitileno, 1,2,4-benceno, etc.), isómeros de tetrametilbenceno (por ejemplo, dureno, 1, 2,3,4-benceno, etc.). Los ejemplos no limitantes de compuestos de hidrocarburos aromáticos de tipo (b) incluyen uno o más hidrocarburos aromáticos policíclicos condensados (por ejemplo, 1-metilnaftaleno o 2-metilnaftaleno, o una mezcla de ambos), y uno o más hidrocarburos aromáticos policíclicos no condensados (por ejemplo, uno o más isómeros de monometilbifenilo, uno o más isómeros de bifenilo polimetilado (por ejemplo, isómeros de dimetilbifenilo, mezclas de monometilbifenilo y uno o más isómeros de dimetilbifenilo, y/o uno o más isómeros de trimetilbifenilo, etc.)

Procesos de esta invención para formar distribuciones de telómeros estirénicos de esta invención

También se proporciona mediante esta invención, entre otras cosas, un proceso para producir una composición como anteriormente, proceso que comprende:

- 10 I) suministro de estireno a través de un pequeño orificio con una velocidad de suministro superior a 10 pies/segundo en una mezcla de reacción agitada formada a partir de componentes que comprenden tolueno, alquillitio y, opcionalmente, cocatalizador del Grupo IA o IIA y TMEDA, a tasas de (i) moles de estireno/moles de tolueno/hora en el intervalo de 0,3 a 1,5 y (ii) moles de estireno/moles de alquillitio/hora en el intervalo de 40 a 110; con una relación molar de estireno:tolueno en el intervalo de 0,75 a 4, una relación molar de estireno:alquillitio en el intervalo de 150 a 350, y una relación molar de TMEDA:alquillitio en el intervalo de 2,2 a 8; y mantener la temperatura de la mezcla de reacción en el intervalo de 70 °C a 95 °C; siendo la agitación al menos suficiente para mantener un perfil de concentración sustancialmente homogéneo en la mezcla de reacción;

II) inactivar la mezcla de reacción para destruir las especies de catalizador formadas en (I)

- 20 A) lavar con agua la mezcla de reacción inactivada para eliminar el componente o componentes que contienen metal formados como resultado de la inactivación o lavado con agua y elaborar al menos una fase de corte para eliminar la fase acuosa, separando y recuperando TMEDA y el tolueno sin reaccionar de la mezcla de reacción, por lo que también se elimina el agua de la mezcla de reacción, y continúa la separación de tal manera que el contenido de tolueno de la mezcla de producto resultante es menor que 0,1% en peso y el contenido de 1,3-difenilpropano en la mezcla de producto es menor que 25% en peso; o

- 25 B) eliminar el tolueno anhidro y TMEDA, separando y recuperando así la TMEDA seca y el tolueno sin reaccionar de la mezcla de reacción, agregando de nuevo al menos un volumen igual de tolueno como el retirado y luego agregando agua de lavado y elaborando al menos una fase de corte para eliminar la fase acuosa; (a) separar y recuperar el tolueno usado para el lavado, por lo que también se elimina el agua de la mezcla de reacción y se continúa la separación de tal manera que el contenido de tolueno de la mezcla de producto resultante sea inferior al 0,1% en peso y el contenido de 1,3-difenilpropano en la mezcla del producto es inferior al 25% en peso.

También se proporciona en esta invención, entre otras cosas, un proceso para producir una composición como anteriormente, proceso que comprende:

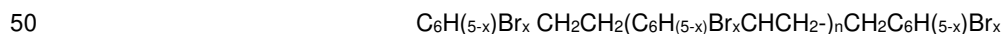
- 35 I) suministro de estireno en una mezcla de reacción agitada formada a partir de componentes que comprenden tolueno, alquillitio y TMEDA, a tasas de (i) moles de estireno/moles de tolueno/hora en el intervalo de 0,3 a 1,5 y (ii) moles de estireno/moles de alquillitio/hora en el intervalo de 40 a 110; con una relación molar de estireno:tolueno en el intervalo de 0,75 a 4, una relación molar de estireno:alquillitio en el intervalo de 150 a 350, y una relación molar de TMEDA:alquillitio en el intervalo de 2,2 a 8; y mantener la temperatura de la mezcla de reacción en el intervalo de 70 °C a 90 °C; siendo la agitación al menos suficiente para mantener un perfil de concentración sustancialmente homogéneo en la mezcla de reacción;

- 40 II) inactivación de la mezcla de reacción a una temperatura inferior a 80 °C con un disolvente prótico que (i) si el agua es el disolvente de inactivación, realizando al menos una fase de corte, y (ii) si se usa un disolvente de inactivación distinto del agua, agregar agua de lavado y hacer un corte de fase; y

- 45 III) separar y recuperar TMEDA y el tolueno sin reaccionar de la mezcla de reacción, por lo que también se elimina el agua de la mezcla de reacción, y continuar la separación de tal manera que el contenido de tolueno de la mezcla de producto resultante sea inferior al 0,1% en peso y el contenido de 1,3-difenilpropano en la mezcla del producto es menor al 25% en peso, preferiblemente menor al 5% en peso, y más preferiblemente menor al 1% en peso.

Polímeros estirénicos bromados

Una composición retardante de llama bromada de acuerdo con la invención puede comprender un polímero aromático bromado de fórmula:



en la que:

► n es un número promedio en el intervalo de 2,6 a 5,5;

► cada x es igual o diferente y es un número entero en el intervalo principalmente de 2 a 5 (es posible que existan pequeñas fracciones de anillos donde x es 0 o 1);

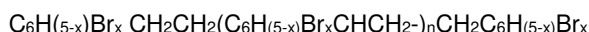
► el número promedio de todas las x en la composición está en el intervalo de 3,00 a 3,80;

► una temperatura de transición vítrea en el intervalo de 90 °C a 140 °C

5 ► el porcentaje en peso de bromo determinado por XRF en el polímero está en el intervalo de 71 a 75; y

► los valores de M_n , M_w y M_z de la distribución del polímero bromado son tales que la desviación estándar está en el intervalo de $\sigma_n \approx 250/(1\% \text{ en peso de Br})$ a $\sigma_n \approx 530/(1\% \text{ en peso de Br})$ y que la asimetría (α_3) está en el intervalo de 1,3 a 4,5, y deseablemente en el intervalo de 1,3 a 3,2.

10 Una composición retardante de llama bromada de acuerdo con la invención puede comprender un polímero aromático bromado de fórmula:



en la que n es un número promedio en el intervalo de 2,9 a 3,9, en la que cada x es igual o diferente y es un número entero en el intervalo de 3 a 5, el número promedio de todas las x en la composición está en el intervalo de 3,50 a 3,80 y el porcentaje en peso de bromo de acuerdo con lo determinado por XRF en el polímero está en el intervalo de 73,4 a 74,5.

15 Las composiciones retardantes de llama bromadas preferidas son aquellas que contienen una o más de las siguientes características distintivas:

► una pérdida de peso medida por TGA del 5% que se produce a una temperatura superior a 350 °C,

► un valor de HBr térmico a 300 °C por debajo del límite de detección de 50 ppm y no más de 200 ppm,

20 ► un valor de HBr térmico a 320 °C en el intervalo de 100 ppm a 900 ppm,

► un índice de amarillamiento medido mediante la norma ASTM D 1925 en el intervalo de 1 a 6,5,

► un valor de ΔE en la prueba de valor de color de la solución de Hunter en el intervalo de 0 a 4, y

► una temperatura de transición vítrea en el intervalo de 90 °C a 140 °C.

25 Además, las composiciones de esta invención bromadas preferidas con retardo de llama presentan una estabilidad térmica de color mejorada de acuerdo con lo determinado por la prueba de valor de color de la solución de Hunter antes de ΔE y después de ΔE del envejecimiento térmico en una atmósfera inerte a 250 °C durante 15 minutos en menos de 15 y a 300 °C durante 20 minutos de menos de 25.

Las composiciones retardantes de llama bromadas más preferidas son aquellas que contienen una o más de las siguientes características distintivas:

30 ► una pérdida de peso medida por TGA del 5% que se produce a una temperatura superior a 360 °C,

► un valor de HBr térmico a 300 °C por debajo del límite de detección de 50 ppm y no más de 200 ppm,

► un valor de HBr térmico a 320 °C en el intervalo de 100 ppm a 900 ppm,

► un índice de amarillamiento de acuerdo con la norma ASTM D 1925 en el intervalo de 1 a 3,5,

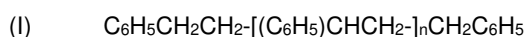
► un valor de ΔE en la prueba de valor de color de la solución de Hunter en el intervalo de 0 a 2, y

35 ► una temperatura de transición vítrea en el intervalo de 115 °C a 130 °C.

Además, las composiciones con retardo de llama bromadas más deseables de esta invención presentan una estabilidad térmica de color mejorada de acuerdo con lo determinado por la prueba de valor de color de la solución de Hunter antes de ΔE y después de ΔE del envejecimiento térmico en una atmósfera inerte a 250 °C durante 15 minutos en menos de 10 y a 300 °C durante 20 minutos menos de 15.

40 Procesos de la invención para formar distribuciones de telómeros estirénicos de la invención

La fórmula (I), que por conveniencia se presenta de nuevo aquí, representa la composición de las nuevas distribuciones de telómero estirénico con tolueno producidas por transferencia aniónica de cadena, TSTD de esta invención:



en la que n es un número promedio en el intervalo de 1,5 a 5,5 (preferiblemente 2,6 a 5,5, más preferiblemente 2,8 a 5,5 y aún más preferiblemente 2,9 a 3,9) con la condición de que 1,3-difenilpropano, un compuesto de la fórmula anterior en la cual n es 0, opcionalmente está presente en dicha distribución en una cantidad de no más de 25% del área de GPC (preferiblemente no más de 5% del área de GPC, aún más preferiblemente no más de 1% del área de GPC) y en la que dicha distribución se caracteriza adicionalmente por tener un M_w en el intervalo de 430 a 1000 (preferiblemente de 630 a 1060, más preferiblemente de 645 a 1100, y aún más preferiblemente de 650 a 750), un M_n en el intervalo de 350 a 770 (preferiblemente de 460 a 770, más preferiblemente de 490 a 770, y aún más preferiblemente de 500 a 600), un M_z en el intervalo de 550 a 1700 (preferiblemente de 770 a 1700, más preferiblemente de 780 a 1760, y aún más preferiblemente de 830 a 1120), una polidispersidad en el intervalo de 1,2 a 1,65 (preferiblemente 1,25 a 1,32), una desviación estándar en el intervalo de 160 a 500 (preferiblemente de 250 a 520, más preferiblemente de 250 a 530), y una asimetría en el intervalo de 1,3 a 3,2 (preferiblemente de 1,3 a 2,9, más preferiblemente de 1,3 a 2,8). Estas son composiciones sin bromar de la invención. Cabe señalar nuevamente que la fórmula (I) no pretende limitar o especificar de otro modo la configuración espacial con respecto a la estereorregularidad de las TSTD de esta invención. Por ejemplo, la fórmula no limita dichos telómeros a ningún grado de tacticidad, tal como los poliestirenos principalmente isotácticos, principalmente sindiotácticos o principalmente atácticos.

También debe entenderse y apreciarse que el término "distribución de polímero estirénico bromado" (ya sea en singular o en plural) como se usa en cualquier parte del presente documento, incluidas las reivindicaciones, se refiere a las distribuciones de telómero estirénico con tolueno bromado de esta invención en que tienen pesos moleculares más altos que los telómeros estirénicos con tolueno no bromados de esta invención.

En un proceso preferido de esta invención para preparar la distribución de telómeros estirénicos de esta invención, el estireno se suministra en una mezcla de reacción agitada formada a partir de componentes que comprenden tolueno, alquillitio, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina (TMEDA) y opcionalmente un cocatalizador del Grupo IA (por ejemplo, Na, K, Cs, y sus aleaciones) o del Grupo IIA (por ejemplo, Mg) (se pueden usar varios compuestos conocidos de los Grupos IA y IIA para formar el catalizador, véase por ejemplo, la patente estadounidense No. 3.742.077), a tasas de (i) moles de estireno/moles de tolueno/hora en el intervalo de 0,3 a 1,5 y (ii) moles de estireno/moles de alquillitio/hora en el intervalo de 40 a 110. La relación molar de estireno:tolueno está en el intervalo de 0,75 a 4, la relación molar de estireno: alquillitio está en el intervalo de 150 a 350, y la relación molar de TMEDA:alquillitio está en el intervalo de 2,2 a 8. La temperatura de la mezcla de reacción se mantiene en el intervalo de 70 °C a 90 °C (aunque una breve rampa a 95 °C o más, aunque no recomendada se puede tolerar sin una pérdida significativa en la calidad del producto), y preferiblemente en el intervalo de 78 °C a 81 °C; siendo la agitación al menos suficiente para mantener un perfil de concentración sustancialmente homogéneo en la mezcla de reacción. Una vez completada la reacción, como se indica, por ejemplo, mediante una rápida reducción de la temperatura del proceso a un flujo de calor constante, la mezcla de reacción se inactiva, típicamente a una temperatura inferior a 80 °C. La inactivación se realiza utilizando un disolvente prótico que, (i) si el agua es el disolvente de inactivación, se realiza al menos una fase de corte para separar las fases orgánica y acuosa, y (ii) si se usa un disolvente de inactivación distinto del agua, se agrega agua de lavado para extraer el disolvente de inactivación y formar una fase orgánica y una fase acuosa que luego se separan mediante un corte de fase. La TMEDA y el tolueno sin reaccionar se separan y recuperan de la mezcla de reacción, por lo que las últimas trazas de agua también se eliminan azeotrópicamente de la mezcla de reacción. Esta operación de separación continúa hasta que el contenido de tolueno de la mezcla de producto resultante sea inferior al 0,1% en peso y el contenido de 1,3-difenilpropano en la mezcla de producto sea inferior al 1% en peso. Preferiblemente, la mezcla de TMEDA-tolueno se recupera y se recicla a la reacción después del secado por medios convencionales, que incluyen pasar por tamices moleculares o por reflujo bajo un chorro de nitrógeno seco, o cualquier otro método que preferiblemente no retire la TMEDA del tolueno. Si el método remueve la TMEDA, desde el punto de vista económico del proceso es deseable recuperar y reciclar la TMEDA, así como el tolueno. En la operación de inactivación y los lavados posteriores, el uso de agua desoxigenada es especialmente deseable porque suprime la formación de cuerpos de color en la distribución de telómero estirénico con tolueno. La formación de dichos cuerpos de color es muy indeseable, ya que la cantidad de dichos cuerpos de color puede aumentar continuamente a medida que la unidad de producción comercial alcanza la producción en estado estable. Una instalación de una planta comercial puede operarse en forma discontinua, semidiscontinua o continua usando suministros balanceadas como se describió anteriormente.

Una característica del proceso para preparar las TSTD de esta invención es el grado en que los reactivos en la mezcla de reacción se dispersan uniformemente. Por lo tanto, la combinación de agitación significativa y mezcla dispersiva de los reactivos en la mezcla de reacción se utiliza para proporcionar las distribuciones de telómero estirénico con tolueno de esta invención. Más específicamente, la agitación y la mezcla utilizadas deben ser al menos suficientes para mantener un perfil de concentración sustancialmente homogéneo en la mezcla de reacción. Es decir, que los gradientes de concentración de todos los reactivos en el volumen total de la mezcla de reacción deben estar en un mínimo, de modo que no haya una zona de reacción de propagación discreta (es decir, las concentraciones localmente altas de cualquiera de tales reactivos son mínimas) o zona de transferencia de cadena discreta (es decir, las concentraciones localmente bajas de cualquiera de dichos reactivos son mínimas). Como consecuencia de esto, las probabilidades de reacción complementarias y, por lo tanto, la cinética de la transferencia de cadena y la propagación de la cadena se producen de manera uniforme en todo el volumen de la mezcla de reacción, proporcionando así las distribuciones de peso molecular uniformes y estrechas logradas en la práctica de los procesos de esta invención. Al

hacerlo, se eliminan esencialmente las reacciones secundarias indeseables competidoras que podrían conducir a ineficiencias del catalizador y la formación de impurezas.

Como se verá a partir de los resultados de los Experimentos descritos en las Tablas 15-19, a continuación, las composiciones de poliestireno con las que se habían mezclado las distribuciones de polímero estirénico bromado de esta invención tienen una combinación de propiedades excepcionalmente deseable, especialmente en lo que respecta a las propiedades térmicas de la temperatura de deflexión térmica (HDT), rendimiento de Vicat e índice de fluidez (MFI). Sin desear estar limitado por la teoría, a partir de los resultados experimentales y otras observaciones realizadas en nuestros laboratorios, se cree que esta combinación única de propiedades térmicas beneficiosas puede deberse a la estereorregularidad y al tipo de tacticidad de las TSTD de esta invención. En otras palabras, se cree que la estereoquímica de los materiales de partida influye de manera beneficiosa en el rendimiento de los productos bromados de esta invención producidos a partir de dichos materiales de partida. Más específicamente, se teoriza que la T_g de las distribuciones de polímeros estirénicos bromados de esta invención es en parte una función de la forma y el grado de tacticidad de las distribuciones no bromadas de polímeros estirénicos de esta invención. Se postula que la T_g de las distribuciones de polímeros estirénicos de transferencia de cadena aniónica bromada de esta invención permiten la predicción del índice de fluidez (MFI) de las resinas de las que están compuestas. Como se observa a partir de los resultados de las Tablas 16-20, es deseable que la T_g de la resina de poliestireno bromado esté en el intervalo de 110 °C a 140 °C, y preferiblemente en el intervalo de 115 °C a 125 °C. En consecuencia, se ha descubierto en nuestros laboratorios que, como se puede observar en la Fig. 6, existe una correlación general entre la T_g de un polímero estirénico de transferencia de cadena bromada y el MFI de una composición polimérica terminada con la que se ha mezclado el polímero estirénico de transferencia de cadena bromada (en particular en aplicaciones de poliestireno de alto impacto (HIPS)), independientemente del modo en el que se preparó el polímero estirénico de transferencia de cadena. Esto permite predecir el rendimiento con respecto al MFI de una composición polimérica terminada formada mezclando el retardante de llama bromado con un polímero huésped adecuado, como el HIPS, simplemente midiendo su T_g . Como se puede ver en la Fig. 7, existe una relación similar pero inversa entre la T_g de un polímero estirénico de transferencia de cadena bromada y el Vicat de una composición polimérica terminada con la que se ha mezclado el polímero estirénico de transferencia de cadena bromada. Como se puede ver en la Fig. 8, la T_g de un polímero de poliestireno bromado está influenciada por su peso molecular, que es un producto de su peso molecular no bromado y el porcentaje en peso de bromo en el polímero bromado. Además, está influenciado por la estereoquímica, la estereorregularidad y la tacticidad de la distribución de poliestireno bromado. Se cree además que la estereoquímica, la estereorregularidad y la tacticidad no cambian durante el procedimiento de bromación. Por lo tanto, esta invención ha llevado al descubrimiento de la importancia de poder influir beneficiosamente en la estereoquímica, la estereorregularidad y la tacticidad del polímero no bromado, que a su vez permite la formación de los retardantes de llama bromados de esta invención que tienen la combinación excepcional de propiedades tales como se muestra en las Tablas 3-5. En la Fig. 9 se demuestra la relación directa y estrecha de la estabilidad térmica del color del polímero estirénico de transferencia de cadena bromada con el color de una composición polimérica terminada con la que se ha combinado el polímero estirénico de transferencia de cadena bromada.

Resultados generales y discusión de detalles experimentales dados en los ejemplos a continuación

Las descripciones generales de los procedimientos de telomerización estirénica de transferencia de cadena aniónica usados en la práctica de esta invención se describen a continuación. Las principales condiciones de reacción utilizadas en los Ejemplos 1-6 y los análisis obtenidos en las distribuciones de productos crudos formados en los Ejemplos 1-6 se exponen en la Tabla 3. Las condiciones de reacción relativas con respecto a los perfiles de suministro utilizados en los Ejemplos 10-18, los análisis obtenidos en las distribuciones de productos crudos formados en los Ejemplos 10-18 y los resultados para el modelo estadístico para cada uno se muestran en la Tabla 4. Las condiciones de reacción relativas con respecto a los perfiles de suministro utilizados en los Ejemplos 19-27, los análisis obtenidos sobre las distribuciones de productos crudos formados en los Ejemplos 19-27 y los resultados para el modelo estadístico para cada uno se muestran en la Tabla 5. La Tabla 6 contiene datos de rendimiento calculado del balance de materiales para los Ejemplos 29-35 de distribución de telómeros estirénicos con tolueno (STSTD) preparados a partir de los Ejemplos 10A, 10B, 12, 13A, 13B, 14 y 16 respectivamente de TSTD. La Tabla 7 contiene datos de rendimiento calculado del balance de materiales para los Ejemplos 39-44 de la distribución de telómero estirénico desprovisto de tolueno (STSTD) preparados a partir de los Ejemplos 19, 20, 22, 24, 25 y 27 respectivamente de TSTD.

Los ejemplos expuestos en la Tabla 3 representan reacciones de desarrollo a escala piloto comercial (100 galones) diseñadas para producir una distribución particular. Los ejemplos expuestos en la Tabla 4 son para reacciones análogas (análogas a las de la Tabla 3) realizadas a escala de 2 galones y demuestran la amplitud y la interdependencia de la química del proceso y las condiciones del proceso.

Los siguientes ejemplos ilustran métodos preferidos para producir las distribuciones de telómero estirénico con tolueno de acuerdo con esta invención. Estos ejemplos no pretenden limitar la invención únicamente a los procedimientos descritos en los mismos.

Ejemplos 1-9

Preparación a gran escala de las distribuciones de telómero estirénico con tolueno

Aparato general utilizado

Un reactor encamisado revestido de vidrio, de 100 galones, equipado con un condensador superior, un pozo térmico /par térmico sumergido y una válvula de drenaje inferior. La temperatura se mantuvo en un punto establecido mediante el control de la temperatura del agua que fluye a través de la camisa utilizando una válvula de control de vapor. La agitación vigorosa se logró mediante un agitador de curva de retroceso de tres cuchillas en una unidad de velocidad variable. El reactor está esencialmente libre de todas las partes de PTFE humedecidas u otros materiales fluorados poliméricos o elastómeros. 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 un tramo de inmersión mediante transferencia de presión desde un tanque portátil. Alquillitio, disolventes adicionales y el promotor de amina (TMEDA) se suministraron todos por debajo de la superficie al agente o agentes de transferencia de cadena con agitación a través del mismo tramo de inmersión. El estireno se transfirió a presión desde un recipiente de presión portátil por medio de una válvula dosificadora a través de una columna cilíndrica de 24" (3" de diámetro ≈ 6 libras) de tamices moleculares de 3Å (Zeochem) y se administró como una corriente fina o un rociado sobre la superficie de la mezcla de reacción a través de una boquilla de suministro de hendidura.

Ejemplo 1 - Parte A

Distribución de telómero estirénico con tolueno 1 (TSTD1)

Se cargaron 140 libras de tolueno, (689 moles) en el reactor; el análisis de humedad de Karl Fischer indicó 7 ppm de H₂O residual. Comenzó la agitación. El disolvente se calentó a 78 °C aplicando agua templada a la camisa del recipiente. Al alcanzar el valor deseado de temperatura, se cargaron en el reactor 4,07 libras de N,N,N',N'-tetrametiletildiamina (TMEDA, 15,9 moles) en 10 libras de tolueno (49,24 moles) a través del tramo de inmersión debajo de la superficie de la mezcla de reacción agitada de tolueno. La línea de suministro se lavó con 21 libras (103 moles) de tolueno anhidro. A continuación, se cargó una solución de 3,9 lb de n-BuLi (23,5% en peso en ciclohexano) (6,53 moles de n-BuLi) a través de la línea de suministro por debajo de la superficie formando el color rojo anaranjado brillante característico del anión de bencil litio complejoado con TMEDA con desgasificación concomitante de butano. La línea de suministro se lavó con 21 libras (103 moles) de tolueno anhidro. Se suministró estireno (374,4 lb, pureza superior al 99%, 1629 moles, American Styrenics) durante 162 minutos. El estireno se agregó por medio de la transferencia de presión desde un tanque portátil regulado con nitrógeno a través de una válvula dosificadora a una velocidad de suministro constante de 2,31 lb/min. Se dejó funcionar el reactor durante 5 minutos para asegurarse de que la reacción se había completado.

La mezcla de reacción se inactivó a 70°C con 10 galones de solución de cloruro de amonio al 0,75% en peso que se había desoxigenado durante la noche mediante la purga con nitrógeno gaseoso. La mezcla de reacción se lavó con una segunda cantidad de 10 galones de agua desoxigenada. 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. Se analizó una muestra de la mezcla de reacción cruda lavada por GPC. Los resultados del análisis de GPC de esta mezcla de reacción no despojada excluyendo el tolueno se presentan en la Tabla 3.

El reactor se calentó hasta el punto de ebullición atmosférico utilizando agua templada en la camisa del recipiente. Luego se aplicó vapor a la camisa del reactor para aumentar la temperatura de la camisa del reactor a 140 °C. Se observó ciclohexano, humedad residual y tolueno que ebulleron, condensados en el condensador superior y drenados a un tambor hasta que se observó una temperatura del recipiente de 135 °C. El reactor se enfrió a 50°C. Se aplicó vacío al recipiente y el reactor se calentó hasta el punto de ebullición. Luego se aplicó vapor a la camisa del reactor para aumentar la temperatura de la camisa del reactor a 140 °C. Se usó vacío para disminuir la presión del reactor a 35 mm de Hg. Se observó ciclohexano, humedad residual y tolueno que ebulleron, condensados en el condensador superior y drenados a un tambor hasta que se observó una temperatura del recipiente de 135 °C. Se extrajo una parte alícuota del reactor para su análisis a través de GPC (P: 301, M_n: 433, M_w: 626, M_z: 883, polidispersidad (PD): 1,45). La masa de reacción (443 lbs) se recolectó en un contenedor de 350 galones.

Ejemplo 1 - Parte B

Conformación de la distribución de telómero estirénico desprovisto de tolueno 1 (STSTD1)

Se extrajo una muestra de 3893 g de la mezcla de reacción cruda despojada de la planta (TSPD1, preparada en el Ejemplo 1, Parte A) usando un evaporador de película limpia (WFE) fabricado por Pope Scientific Inc para eliminar el tolueno residual y 1,3-difenilpropano (hasta una especificación máxima de 1,0% del área de GPC) para producir 3111 g de SSPD1 que tenía el siguiente análisis de GPC: P: 409, M_n: 543, M_w: 698, M_z: 907, PD: 1,29. Las condiciones de operación de WFE fueron las siguientes: velocidad de suministro = 1,33 L/h, temperatura de la camisa de aceite = 155 °C, presión = <0,1 mm de Hg y temperatura del condensador = 0 °C. Además, el dedo frío condensó 784 g de una mezcla de tolueno, 1,3-difenilpropano y 1,3,5-trifenilpentano.

Ejemplo 2

Distribución del telómero estirénico con tolueno 2 (TSTD2)

Se repitió el procedimiento como en el Ejemplo 1-Parte A, excepto que se suministraron 361 libras de estireno (3,5 lb-moles) a una mezcla de reacción compuesta de 192 lb de tolueno (2,1 lb-moles), 3,63 lb de TMEDA (0,0351 lb-moles) y 3,5 lb de 23,63% en peso de butillitio en ciclohexano (0,083 lb contenían butillitio, 0,0129 lb-moles) durante un período de 158 minutos. Los resultados de GPC de la mezcla de reacción no despojada excluyendo tolueno se informan en la Tabla 3. La masa de reacción (465 lbs) se recolectó en un contenedor de 350 galones.

Ejemplo 3

Distribución del telómero estirénico con tolueno 3 (TSTD3)

Se repitió el procedimiento como en el Ejemplo 1-Parte A, excepto que se suministraron 361 libras de estireno (3,5 lb-moles) a una mezcla de reacción compuesta de 192 lb de tolueno (2,1 lb-moles), 3,63 lb de TMEDA (0,0351 lb-moles) y 3,5 lb de 23,63% en peso de butillitio en ciclohexano (0,083 lb contenían butillitio, 0,0129 lb-moles) durante un período de 129 minutos. Los resultados de GPC de la mezcla de reacción no despojada excluyendo el tolueno se presentan en la Tabla 3. La masa de reacción (523 lbs) se recolectó en un contenedor de 350 galones.

Ejemplo 4

Distribución del telómero estirénico con tolueno 4 (TSTD4)

Se repitió el procedimiento como en el Ejemplo 1-Parte A, excepto que se suministraron 440 libras de estireno (4,2 lb-moles) a una mezcla de reacción compuesta de 193 lb de tolueno (2,1 lb-moles), 4,65 lb de TMEDA (0,0401 lb-moles) y 4,4 lbs. de 23,63% en peso de butillitio en ciclohexano (1,04 lbs. contenían butillitio, 0,0162 lb moles) durante un período de 146 minutos. Los resultados de GPC de la mezcla de reacción no despojada excluyendo el tolueno se presentan en la Tabla 3. La masa de reacción (442 lbs) se recolectó en un contenedor de 350 galones.

Ejemplo 5

Distribución del telómero estirénico con tolueno 5 (TSTD5)

Se repitió el procedimiento como en el Ejemplo 1-Parte A, excepto que se suministraron 437 libras de estireno (4,2 lb-moles) a una mezcla de reacción compuesta de 191 lb de tolueno (2,1 lb-moles), 4,23 lb de TMEDA (0,0365 lb-moles) y 4,1 libras de 23,63% en peso de butillitio en ciclohexano (0,97 libras contenían butillitio, 0,0151 lb moles) durante un período de 162 minutos. Los resultados de GPC de la mezcla de reacción no despojada excluyendo el tolueno se presentan en la Tabla 3. La masa de reacción (491 lbs) se recolectó en un contenedor de 350 galones.

Ejemplo 6 - Parte A

Distribución del telómero estirénico con tolueno 6 (TSTD6)

En este Ejemplo, se usó una porción de un compuesto predominantemente compuesto de tolueno, TMEDA, ciclohexano y 1,3-difenilpropano recuperado de las series anteriores, incluidos los Ejemplos 1 a 5. Por lo tanto, este ejemplo demuestra el uso de componentes reciclados.

40 libras de tolueno fresco, (197 moles) y 97,3 lb de tolueno reciclado (que contenía 97,1%, 94,5 lb, 465 moles de tolueno; 1,7%, 1,6 lb, 6,2 mol TMEDA; 0,3%, 0,3 lb, 0,7 moles, 1,3-difenilpropano; 0,9%, 0,9 lb, 4,9 mol de ciclohexano) se cargaron al reactor; El análisis de humedad de Karl Fischer indicó 7 ppm de H₂O residual. Comenzó la agitación. El disolvente se calentó a 79 °C aplicando agua templada a la camisa del recipiente. Al alcanzar el valor deseado de temperatura, se cargaron al reactor 4,04 libras de N,N',N',N'-tetrametiletildiamina preparada en forma fresca (TMEDA, 15,8 moles) en 10 libras de tolueno (49,24 moles) a través del tramo de inmersión por debajo de la superficie de la mezcla agitada de reacción de tolueno. La línea de suministro se lavó con 20 libras (99 moles) de tolueno anhidro. Luego, se cargaron 4,4 lb de solución de n-BuLi (23,6% en peso en ciclohexano) (7,4 mol de n-BuLi) a través de la línea de suministro por debajo de la superficie, formando el color rojo anaranjado intenso característico del anión de bencillitio complejoado con TMEDA con desgasificación concomitante de butano. La línea de suministro se lavó con 22 libras (108 moles) de tolueno anhidro. El estireno (450 lb, pureza superior al 99%, 1629 mol, American Styrenics) se suministró durante 152 minutos. El estireno se agregó mediante la transferencia de presión desde un tanque portátil regulado con nitrógeno a través de una válvula dosificadora a una velocidad de suministro constante de 2,96 lb/min. Se dejó operar el reactor durante 5 minutos para asegurarse de que la reacción se había completado.

La mezcla de reacción se inactivó a 70°C con 10 galones de solución de cloruro de amonio al 0,75% en peso que se había desoxigenado durante la noche. La mezcla de reacción se lavó con otros 10 galones de agua desoxigenada. 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. Se analizó una muestra de la mezcla de reacción cruda lavada por GPC. Los resultados del análisis de GPC de esta mezcla de reacción no despojada excluyendo el tolueno se presentan en la Tabla 3.

El reactor se calentó hasta el punto de ebullición atmosférico usando agua templada en la camisa del recipiente. Luego se aplicó vapor a la camisa del reactor para aumentar la temperatura de la camisa del reactor a 140 °C. Se observó ciclohexano, humedad residual y tolueno que ebulleron, condensados en el condensador superior y drenados a un

- 5 tambor hasta que se observó una temperatura del recipiente de 135 °C. El reactor se enfrió a 50°C. Se aplicó vacío al recipiente y el reactor se calentó hasta el punto de ebullición. Luego se aplicó vapor a la camisa del reactor para aumentar la temperatura de la camisa del reactor a 140 °C. Se usó vacío para disminuir la presión del reactor a 35 mm de Hg. Se observó ciclohexano, humedad residual y tolueno que ebulleron, condensados en el condensador superior y drenados a un tambor hasta que se observó una temperatura del recipiente de 135 °C. Se retiró una alícuota del reactor para su análisis a través de GPC (Pr: 299, Mn: 428, Mw: 612, Mz: 859, PD: 1,43). La masa de reacción (565 lbs) se recolectó en un contenedor de 350 galones.

Ejemplo 6 - Parte B

Conformación de la distribución de telómero estirénico desprovisto de tolueno 6 (STSTD6)

- 10 Antes de cargar el material en el contenedor, se reservó una lata de cinco galones de material para pruebas de laboratorio.
- 15 Se extrajo una muestra de 2000 g de la mezcla cruda de reacción despojada de la planta (SPD1, preparada en el Ejemplo 6 - Parte A) utilizando un evaporador de película limpia (WFE) fabricado por Pope Scientific Inc para eliminar el tolueno residual y el 1,3-difenilpropano (hasta una especificación máxima de 1,0 % del área de GPC) para producir 1540 g de SSPD6 que tenía el siguiente análisis de GPC: Pr: 404, Mn: 545, Mw: 697, Mz: 911, PD: 1,28. Las condiciones de operación de WFE fueron las siguientes: velocidad de suministro = 1,33 L/h, temperatura de la camisa de aceite = 220 °C, presión = 10 mm de Hg y temperatura del condensador = 0 °C. Además, el dedo frío condensó 365 g de una mezcla de tolueno, 1,3-difenilpropano y 1,3,5-trifenilpentano.

Ejemplo 7

- 20 Conformación de la distribución de telómero estirénico desprovisto de tolueno 7 (STSTD7)

Se extrajo una muestra de cinco galones de un compuesto de distribuciones de telómero estirénico con tolueno 1-5 en dos condiciones de WFE. Este ejemplo se refiere al uso de un procedimiento de decapado a baja temperatura y alto vacío. Otras operaciones de pelado se describen en los ejemplos 8 y 9.

- 25 Se extrajo una muestra de 1700 g de un compuesto de la mezcla de reacción cruda extraída de la planta (SPD1 a STSTD5 preparada en los Ejemplos 1 a 5) utilizando un evaporador de película limpia (WFE) fabricado por Pope Scientific Inc para eliminar el tolueno residual y 1,3-difenilpropano (hasta una especificación máxima de 1,0 % del área de GPC) que produjo 1418 g de SSPD7 (que tenía el siguiente análisis de GPC: Pr: 399, Mn: 543, Mw: 707, Mz: 940, PD: 1,30). Las condiciones de operación de WFE fueron las siguientes: velocidad de suministro = 1,33 L/h, temperatura de la camisa de aceite = 158 °C, presión = <0,1 mm de Hg y temperatura del condensador = 0 °C. Además, el dedo frío condensó 266 g de una mezcla de tolueno, 1,3-difenilpropano (≈ 85 % del área de GPC) y 1,3,5-trifenilpentano (≈ 15 del área% de GPC).
- 30

Ejemplo 8

Conformación de la distribución de telómero estirénico desprovisto de tolueno 8 (STSTD8)

En este ejemplo, la condición de extracción de WFE utilizada implicó un vacío modesto y una temperatura más alta.

- 35 Se extrajo una muestra de 2044 g de un compuesto de la mezcla de reacción cruda extraída de la planta (SPD1 a STSTD5 preparada en los Ejemplos 1 a 5) utilizando un evaporador de película limpia (WFE) fabricado por Pope Scientific Inc para eliminar el tolueno residual y 1,3-difenilpropano (hasta una especificación máxima de 1,0 % del área de GPC) que produjo 1418 g de una SSPD8 (que tenía el siguiente análisis de GPC: Pr: 399, Mn: 545, Mw: 706, Mz: 925, PD: 1,30). Las condiciones de operación de WFE fueron las siguientes: velocidad de suministro = 1,33 L/h, temperatura de la camisa de aceite = 220 °C, presión = 10,0 mm de Hg y temperatura del condensador = 0 °C. Además, el dedo frío condensó 316 g de una mezcla de tolueno, 1,3-difenilpropano (≈ 85 % del área de GPC) y 1,3,5-trifenilpentano (≈ 15 % del área de GPC).
- 40

Ejemplo 9

Conformación de la distribución de telómero estirénico desprovisto de tolueno 9 (STSTD9)

- 45 En este Ejemplo, la condición de extracción WFE utilizada implicó una tira más profunda para hacer un mayor Mw de TSTD usando vacío intermedio y temperatura intermedia.

- 50 Se extrajo una muestra de 7217 g de un compuesto de la mezcla de reacción cruda extraída de la planta (SPD1 a STSTD5 preparada en los Ejemplos 1 a 5) usando un evaporador de película limpia (WFE) fabricado por Pope Scientific Inc para eliminar el tolueno residual y 1,3-difenilpropano (hasta una especificación máxima del 1,0 % del área de GPC) que produjo 5970 g de una SSPD8 (que tenía el siguiente análisis de GPC: Pr: 418, Mn: 588, Mw: 762, Mz: 998, PD: 1,29, $\sigma_n = 320$ and $n_{d3} = 1,94$). Las condiciones de operación de WFE fueron las siguientes: velocidad de suministro = 1,33 L/h, temperatura de la camisa de aceite = 200 °C, presión = 5,0 mm de Hg y temperatura del

condensador = 0 °C. Además, el dedo frío condensó 1246 g de una mezcla de tolueno, 1,3-difenilpropano ($\approx$ 78% del área de GPC), 1,3,5-trifenilpentano ($\approx$ 20% del área de GPC) y 1,3,5,7-tetrafenilheptano ($\approx$ 2% del área de GPC).

Ejemplos 10-18

- 5 Preparación de la escala de dos galones de las distribuciones de telómero estirénico con tolueno formadas utilizando un catalizador formado exclusivamente a partir de butilitio como componente metálico

Aparato general utilizado

- 10 Un autoclave Parr de acero inoxidable 316 de 2 galones que tiene un par térmico, válvula de drenaje inferior, serpentines de enfriamiento, manto de calentamiento e impulsores de turbina de doble inclinación de la pala se equipó además con una bomba de diafragma, un recipiente de carga de acero inoxidable de 250 mL purgado con nitrógeno, una bomba de pozo de dosificación calibrada y una línea de suministro por debajo de la superficie de 1/16 de pulgada de diámetro externo. El reactor se purgó con un matraz de camisa de agua de 3 litros con condensador. La válvula de drenaje inferior se instaló en un recipiente de lavado plegado con camisa de aceite de 6 litros que tiene un drenaje inferior y se equipó para agitación en la parte superior y destilación. El disolvente a granel (generalmente uno y el mismo que el agente de transferencia de cadena) se cargó al reactor a través de una bomba de diafragma, TMEDA, 15 butilitio y cualquier cocatalizador adicional, si se usó, se cargó al reactor por separado a través de los recipientes de carga. Cada carga se lavó con una parte alícuota de 100 mL del disolvente. El estireno se suministra a través de la bomba dosificadora a una velocidad constante predeterminada a través de la línea de suministro de 1/16 de pulgada de diámetro externo. La punta se modificó de manera que el estireno se suministró a una velocidad de 18-22 pies/s y se suministró cerca del impulsor de la turbina inferior. La temperatura de reacción se mantuvo firmemente en un punto de ajuste predeterminado utilizando el controlador Parr 4841 que equilibraba la salida del manto térmico con la de una 20 válvula solenoide a los serpentines de enfriamiento. El reactor se preparó cargando 4 litros del disolvente de reacción (en la mayoría de los casos uno y el mismo que el agente de transferencia de cadena) y calentando a 120 °C en condiciones por encima de la atmosférica. El disolvente supercalentado ($\approx$ 200 mL) luego se transfirió al reactor de 3 litros. La mayor parte del disolvente se enfrió, se retiró del reactor y se analizó la humedad (Karl Fischer). Todas las 25 transferencias de componentes del catalizador se realizaron mediante una jeringa bajo atmósfera inerte. El estireno (99%, Across), TMEDA (Aldrich), butilitio (Aldrich) se usaron cada uno como se recibió del vendedor. La mezcla de reacción se inactiva mediante la carga de 100 mL del disolvente que contiene una cantidad estequiométrica de un agente de inactivación prótico.

Ejemplo 10

- 30 Conformación de la distribución de telómero estirénico con tolueno (TSTD10)

- Se cargó 1386 g de tolueno ($\approx$ 1,6 litros, 15,07 moles) en el reactor (23 ppm de H₂O residual), que además se volvió anhidra mediante la adición de 0,26 g (4,0 mmoles) de n-butilitio. El tolueno anhidro se calentó a 78 °C, al alcanzar la temperatura establecida, se cargaron 52,22 g de solución de n-butilitio (2,0 M, 16,5% en peso en ciclohexano, 0,135 moles) a través del recipiente de carga y se envió por debajo de la superficie a la solución de tolueno agitada suavemente (300 rpm). El recipiente y la línea se lavaron con una parte alícuota de 100 mL de tolueno antes de cargar 35 con 38,9 g de N,N,N',N'-tetrametiletildiamina (TMEDA, 0,335 moles). La agitación se incrementó a 850 RPM y la TMEDA se presurizó por debajo de la superficie del reactor. El sistema de carga se lavó con una segunda parte alícuota de 100 mL de tolueno. Antes de iniciar el suministro de estireno, se cargó un total de 1559 g (16,9 moles) de tolueno (carga inicial y la que se utilizó para lavar las líneas de carga) en el reactor. El estireno, 3698 g (35,51 moles) 40 se suministró a través de la línea de suministro de 1/16 de pulgada de diámetro externo durante 157 minutos, de manera que la velocidad de suministro fue de aproximadamente 20 pies/s con una velocidad de suministro de 23,55 g/min. Por lo general, una vez que se completa el 80% del suministro, se producirá una sobrecarga de la unidad de agitación dando como resultado una breve interrupción de la mezcla. Por consiguiente, como práctica solo para esta configuración, para evitar pérdidas en la mezcla, la velocidad de agitación se redujo a 715 rpm una vez que se completó 45 el 80% del suministro de estireno. Una vez casi terminada el suministro de estireno, se cargaron 100 mL de tolueno en el sistema de suministro de estireno y, por lo tanto, las líneas se lavaron completamente del monómero de estireno reactivo. El suministro de estireno al reactor se consideró completa cuando no se observó más calor de reacción, lo que generalmente significa el cierre de la válvula automatizada de control en los serpentines de enfriamiento. El catalizador se inactiva luego con una carga de 100 mL de tolueno y que contiene 4,5 g de metanol (0,135 moles).

50 Ejemplo 10 - Parte A

Procedimiento estándar con el lavado con agua de la mezcla de reacción no extraída inactivada

- Aproximadamente 1/2 (49,5% del resto del material) de la mezcla de reacción se transfirió al recipiente de lavado previamente calentado a 85 °C y luego se lavó con agua desoxigenada (3 x 300 mL). Los cortes de fase se realizaron a 80 °C, y fueron rápidos y requirieron poco tiempo de asentamiento. El agua y cualquier rebaba o emulsión se 55 eliminaron a través de la válvula de drenaje inferior. Se removió una alícuota para el análisis a través de GPC (P_i : 408, M_n : 562, M_w : 866, M_z : 1216, PD: 1,54, σ_n = 413, $n\alpha_3$ = 1,788). La temperatura de la camisa de aceite se aumentó a 170 °C. El ciclohexano, la humedad residual, la TMEDA y el tolueno se destilaron a través de un cabezal de destilación

simple (1 atmósfera). Cuando la temperatura del recipiente alcanzó los 161 °C, el material se enfrió y se drenó en una botella purgada con nitrógeno (2422 g).

Ejemplo 10 - Parte B

Tolueno anhidro sin TMEDA, antes de lavados acuosos

- 5 Aproximadamente 1/2 (50,5% del resto del material) de la mezcla de reacción se transfirió al recipiente de lavado calentado a 85 °C. Una vez completada la transferencia, la mezcla se calentó gradualmente a 161 °C (temperatura de la camisa de aceite de 175 °C) para recuperar una mezcla esencialmente anhidra de tolueno y TMEDA. El reactor se enfrió a 110 °C y luego se cargaron 1,5 litros de tolueno, disminuyendo la temperatura hasta aproximadamente 80 °C. La mezcla del producto despojada de TMEDA se lavó (3 x 300 mL) con agua desoxigenada. Los cortes de fase se
- 10 realizaron a 80 °C, y 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 aumentó a 170 °C. La humedad residual y el tolueno se destilaron a través de un cabezal de destilación simple (1 atmósfera). Cuando la temperatura del recipiente alcanzó los 161 °C, el material se enfrió y se drenó en una botella purgada con nitrógeno (2184 g).

15 Ejemplo 11

Conformación de la distribución de telómero estirénico con tolueno (TSTD11)

- Se repitió el procedimiento del Ejemplo 10, excepto que: se cargaron 1128 g (1,3 litros, 12,21 moles) de tolueno, al reactor (52 ppm de H₂O residual), que además se volvió anhidra mediante la adición de 0,48 g (7,5 mmoles) de n-butillitio. El tolueno anhidro se calentó a 80 °C, al alcanzar el valor deseado de temperatura, se cargaron 59,79 g de
- 20 solución de n-butillitio (2,0 M, 16,5% en peso en ciclohexano, 0,154 moles) a través del recipiente de carga y se envió por debajo de la superficie a la solución de tolueno agitada suavemente (300 rpm). El recipiente y la línea se lavaron con una parte alícuota de 100 mL de tolueno antes de cargar con 47,10 g de N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina (TMEDA, 0,405 moles). Se cargo un total 1298 g (14,1 moles) de tolueno (carga inicial y la que se usó para lavar las líneas de carga) en el reactor antes de iniciar el suministro de estireno. Se suministró estireno, 4388 g (42,13 moles)
- 25 a través de la línea de suministro de 1/16 de pulgada de diámetro externo durante 184 minutos, de manera que la velocidad de suministro fue de aproximadamente 20 pies/s con una velocidad de suministro de 23,85 g/min. La mezcla de reacción se inactivó con 4,93 g (0,15 moles) de metanol en 100 mL de tolueno. Una alícuota de la mezcla de reacción produjo el siguiente análisis de GPC: P_r: 416, M_n: 540, M_w: 820, M_z: 1147, PD: 1,52, σ_n = 389, $n\alpha_3$ = 1,794.

Ejemplo 12

- 30 Conformación de la distribución de telómero estirénico con tolueno (TSTD12)

- Se repitió el procedimiento del Ejemplo 10, excepto que: se cargaron 1437 g ($\approx$ 1,7 litros, 15,60 moles) de tolueno al reactor (49 ppm de H₂O residual), que se volvió anhidro mediante la adición de 0,36 g (5,6 mmoles) de n-butillitio. El tolueno anhidro se calentó a 80 °C, al alcanzar el valor deseado de temperatura, se cargaron 52,60 g de solución de
- 35 n-butillitio (2,0 M, 16,5% en peso en ciclohexano, 0,135 moles) a través del recipiente de carga y se suministró por debajo de la superficie a la solución de tolueno agitada suavemente (300 rpm). El recipiente y la línea se lavaron con una parte alícuota de 100 mL de tolueno antes de cargar con 40,60 g de N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina (TMEDA, 0,349 moles). Antes de iniciar el suministro de estireno, se cargó un total de 1607 g (17,4 moles) de tolueno (carga inicial y la que se utilizó para lavar las líneas de carga) en el reactor. Se suministró estireno, 3719 g (55,71 moles) a través de la línea de suministro de 1/16 de pulgada de diámetro externo durante 175 minutos, de manera que la
- 40 velocidad de suministro fue de aproximadamente 18 pies/s con una velocidad de suministro de 21,25 g/min. La mezcla de reacción se inactivó con 4,34 g (0,135 moles) de metanol en 100 mL de tolueno. Una alícuota de la mezcla de reacción produjo el siguiente análisis de GPC: P_r: 308, M_n: 469, M_w: 696, M_z: 985, PD: 1,48, σ_n = 326, $n\alpha_3$ = 1,974. El procedimiento de elaboración siguió el procedimiento de elaboración general como en el Ejemplo 10 - Parte B, con las siguientes condiciones:

- 45 Una vez inactivada, se extrajo la mezcla de reacción gradualmente a temperatura elevada y presión reducida en el reactor de acero inoxidable de tolueno sin reaccionar y TMEDA (condiciones finales de temperatura del recipiente de 160 °C y vacío de 75 mm de Hg). La mezcla se enfrió a 100 °C y una porción (56,8% del total del resto del material) se transfirió al recipiente de lavado previamente calentado a 85 °C y se cargó con 1667 g de tolueno fresco. La mezcla del producto despojada de TMEDA se lavó (3 x 300 mL) con agua desoxigenada. Los cortes de fase se realizaron a
- 50 80 °C, y 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 aumentó a 170 °C. La humedad residual y el tolueno se destilaron a través de un cabezal de destilación simple (1 atmósfera). Cuando la temperatura del recipiente alcanzó los 161 °C, el material se enfrió y se drenó en una botella purgada con nitrógeno (2578 g).

Ejemplo 13

- 55 Conformación de la distribución de telómero estirénico con tolueno (TSTD13)

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 10, excepto que: se cargaron 1578 g ($\approx$ 1,8 litros, 17,06 moles) de tolueno al reactor (81 ppm de H_2O residual), que se volvió anhidro adicionalmente mediante la adición de 1,0 g (15,7). mmoles) de n-butilitio. El tolueno anhidro se calentó a 80 °C, al alcanzar el valor deseado de temperatura, se cargaron 50,91 g de solución de n-butilitio (2,0 M, 16,5% en peso en ciclohexano, 0,131 moles) a través del recipiente de carga y se envió por debajo de la superficie a la solución de tolueno agitada suavemente (300 rpm). El recipiente y la línea se lavaron con una parte alícuota de 100 mL de tolueno antes de cargar con 40,80 g de N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina (TMEDA, 0,351 moles). Antes de iniciar el suministro de estireno, se cargó un total de 1742 g (18,91 moles) de tolueno (carga inicial y la que se utilizó para lavar las líneas de carga) en el reactor. El estireno, 3563 g (34,21 moles) se suministró a través de la línea de suministro de 1/16 de pulgada de diámetro externo durante 168 minutos, de modo que la velocidad de suministro fue de aproximadamente 18 pies/s con una velocidad de suministro de 21,21 g/min. La mezcla de reacción se inactivó con 4,2 g (0,131 moles) de metanol en 100 mL de tolueno. Una alícuota de la mezcla de reacción produjo el siguiente análisis de GPC: P_r : 308, M_n : 471, M_w : 702, M_z : 996, PD: 1,49, $\sigma_n = 330$, $n_{\alpha 3} = 1,981$.

Ejemplo 13 - Parte A

Procedimiento estándar con el lavado con agua de la mezcla de reacción no extraída inactivada

Aproximadamente 1/2 (42,6% del resto del material) de la mezcla de reacción se transfirió al recipiente de lavado previamente calentado a 85 °C y luego se lavó con agua desoxigenada (3 x 300 mL). Los cortes de fase se realizaron a 80 °C, y 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 aumentó a 170 °C. El ciclohexano, la humedad residual, la TMEDA y el tolueno se destilaron a través de un cabezal de destilación simple (1 atmósfera). Cuando la temperatura del recipiente alcanzó los 161 °C, el material se enfrió y se drenó en una botella purgada con nitrógeno (2496 g).

Ejemplo 13 - Parte B

$NaBH_4$ presente en el primer lavado

Aproximadamente 1/2 (57,4% del resto del material) de la mezcla de reacción se transfirió al recipiente de lavado previamente calentado a 95 °C y luego se lavó. El primer lavado (500 mL) contenía 6,22 g (0,164 moles) de $NaBH_4$ y se formó a partir de 51,8 g de una solución de $NaBH_4$ al 12% en peso en NaOH 14 M y 463 g de agua. El lavado se realizó a 90 °C durante 30 minutos, la solución se enfrió a 85 °C y las fases se separaron. Luego se eliminó la capa acuosa inferior. Se realizó un segundo lavado (500 mL de agua desoxigenada) durante 10 minutos y el corte de la fase posterior se realizó a 80 °C. 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 aumentó a 170 °C. El ciclohexano, la humedad residual, la TMEDA y el tolueno se destilaron a través de un cabezal de destilación simple (1 atmósfera). Cuando la temperatura del recipiente alcanzó los 161 °C, el material se enfrió y se drenó en una botella purgada con nitrógeno (3366 g).

Ejemplo 14

Conformación de la distribución de telómero estirénico con tolueno (TSTD14)

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 10, excepto que: se cargaron 1444 g ($\approx$ 1,7 litros, 15,68 moles) de tolueno al reactor (25 ppm de H_2O residual), que además se volvió anhidra mediante la adición de 0,29 g (4,5 mmoles) de n-butilitio. El tolueno anhidro se calentó a 80 °C, al alcanzar la temperatura establecida, se cargaron 52,76 g de solución de n-butilitio (2,0 M en ciclohexano, 0,136 moles) a través del recipiente de carga y se envió por debajo de la superficie a la solución de tolueno suavemente agitada (300 rpm). El recipiente y la línea se lavaron con una parte alícuota de 100 mL de tolueno antes de cargar con 39,90 g de N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina (TMEDA, 0,343 moles). Todo el total (carga inicial y la que se usó para lavar las líneas de carga) de los 1614 g (17,5 moles) de tolueno se cargó al reactor antes de iniciar el suministro de estireno. Se suministró estireno, 3705 g (35,57 moles) a través de la línea de suministro de 1/16 de pulgada de diámetro externo durante 173 minutos, de manera que la velocidad de suministro fue de aproximadamente 18 pies/s con una velocidad de suministro de 21,35 g/min. La mezcla de reacción se inactivó con 4,35 g (0,136 moles) de metanol en 100 mL de tolueno. Una alícuota de la mezcla de reacción produjo el siguiente análisis de GPC: P_r : 418, M_n : 475, M_w : 704, M_z : 992, PD: 1,48, $\sigma_n = 330$, $n_{\alpha 3} = 1,939$. El procedimiento de elaboración siguió el procedimiento de elaboración general tal como en el Ejemplo 10 - Parte B, con las siguientes condiciones:

Una vez inactivada, la mezcla de reacción se extrajo gradualmente a temperatura elevada y presión reducida en el reactor de acero inoxidable de tolueno sin reaccionar y TMEDA (condiciones finales de temperatura del recipiente de 160 °C y vacío de 50 mm de Hg). La mezcla se enfrió a 100 °C y una porción (aproximadamente 50%) del contenido del reactor se transfirió al recipiente de lavado previamente calentado a 85 °C y se cargó con 1700 g de tolueno fresco. La mezcla del producto sin TMEDA se lavó (2 x 500 mL) con agua desoxigenada. Los cortes de fase se realizaron a 80 °C, y 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 aumentó a 170 °C. La humedad residual y el tolueno se destilaron a través de un cabezal de destilación simple (1 atmósfera). Cuando la temperatura del recipiente alcanzó los 161 °C, el material se enfrió y se drenó en una botella purgada con nitrógeno. El proceso anterior se repitió para la 2ª mitad del contenido del reactor. Se obtuvieron un total de 4483 g del producto de reacción crudo despojado.

Ejemplo 15

Conformación de la distribución de telómero estirénico con tolueno (TSTD15)

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 10, excepto que: se cargaron 1445 g ($\approx 1,7$ litros, 15,68 moles) de tolueno al reactor (37 ppm de H_2O residual), que se volvió anhidro mediante la adición de 0,42 g (6,6 mmoles) de n-butillitio. El tolueno anhidro se calentó a 85 °C, una vez alcanzada la temperatura establecida, se cargaron 43,05 g de solución de n-butillitio (2,0 M, 16,5% en peso en ciclohexano, 0,111 moles) a través del recipiente de carga y se envió por debajo de la superficie a la solución de tolueno agitada suavemente (300 rpm). El recipiente y la línea se lavaron con una parte alícuota de 100 mL de tolueno antes de cargar con 33,47 g de N,N,N',N'-tetrametiletildiamina (TMEDA, 0,288 moles). Antes de iniciar el suministro de estireno, se cargó un total de 1615 g (17,53 moles) de tolueno (carga inicial y la que se utilizó para lavar las líneas de carga) en el reactor. Se suministró estireno, 102 g (0,98 moles) a través de la línea de suministro de 1/16 pulgada de diámetro externo durante 6 minutos, de modo que la velocidad de suministro fue de 14 pies/s con una velocidad de suministro de 17,4 g/min. La mezcla de reacción se inactivó con 3,55 g (0,111 moles) de metanol en 100 mL de tolueno. Una alícuota de la mezcla de reacción produjo el siguiente análisis de GPC: P_r : 307, M_n : 406, M_w : 551, M_z : 734, PD: 1,36, $\sigma_n = 243$, $n\alpha_3 = 1,790$.

Ejemplo 16

Conformación de la distribución de telómero estirénico con tolueno (TSTD16) con rampa de temperatura al final para modelar el perfil de temperatura de enfriamiento por reflujo

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 10, excepto que: se cargaron 1447 g ($\approx 1,7$ litros, 15,70 moles) de tolueno al reactor (19 ppm de H_2O residual), que se volvió anhidro mediante la adición de 0,22 g (3,4 mmoles) de n-butillitio. El tolueno anhidro se calentó a 80 °C, al alcanzar el valor deseado de temperatura, se cargaron 48,67 g de solución de n-butillitio (2,0 M, 16,5% en peso en ciclohexano, 0,125 moles) a través del recipiente de carga y se suministró por debajo de la superficie a la solución de tolueno agitada suavemente (300 rpm). El recipiente y la línea se lavaron con una parte alícuota de 100 mL de tolueno antes de cargar con 35,80 g de N,N,N',N'-tetrametiletildiamina (TMEDA, 0,308 moles). Antes de iniciar el suministro de estireno, se cargó un total de 1617 g (17,6 moles) de tolueno (carga inicial y la que se utilizó para lavar las líneas de carga) en el reactor. Se suministró estireno, 3640 g (34,95 moles) a través de la línea de suministro de 1/16 de pulgada de diámetro externo durante 172 minutos, de manera que la velocidad de suministro fue de aproximadamente 18 pies/s con una velocidad de suministro de 31,16 g/min. Durante el último 20% del suministro de estireno, se permitió que la temperatura subiera de 80 °C a 92 °C a una velocidad de aproximadamente 0,33 °C/min. La mezcla de reacción a 92°C se inactivó con 4,01 g (0,125 moles) de metanol en 100 mL de tolueno. Una alícuota de la mezcla de reacción produjo el siguiente análisis de GPC: P_r : 308, M_n : 465, M_w : 696, M_z : 1000, PD: 1,50, $\sigma_n = 328$, $n\alpha_3 = 2,081$. El procedimiento de elaboración siguió el procedimiento de elaboración general como en el Ejemplo 10 - Parte B, con las siguientes condiciones:

Una vez enfriada, se extrajo la mezcla de reacción gradualmente a temperatura elevada y presión reducida en el reactor de acero inoxidable de tolueno sin reaccionar y TMEDA (condiciones finales temperatura del recipiente de 160 °C y vacío de 50 mm de Hg). La mezcla se enfrió a 100 °C y una porción (aproximadamente 50%) del contenido del reactor se transfirió al recipiente de lavado previamente calentado a 85 °C y se cargó con 1700 g de tolueno fresco. La mezcla del producto sin TMEDA se lavó (2 x 500 mL) con agua desoxigenada. Los cortes de fase se realizaron a 80 °C, y 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 aumentó a 170 °C. El ciclohexano, la humedad residual y el tolueno se destilaron a través de un cabezal de destilación simple (1 atmósfera). Cuando la temperatura del recipiente alcanzó los 161 °C, el material se enfrió y se drenó en una botella purgada con nitrógeno. El proceso anterior se repitió para la 2ª mitad del contenido de los reactores. Se obtuvieron un total de 4494 g de producto de reacción crudo despojado.

Ejemplo 17

Conformación de la distribución de telómeros estirénicos con tolueno (TSTD17) con una rampa de temperatura y temperatura iniciales más altas al final del modelo Perfil de temperatura de refrigeración por reflujo

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 10, excepto que: se cargaron 1646 g ($\approx 1,9$ litros, 17,86 moles) de tolueno en el reactor (37 ppm de H_2O residual), que además se volvió anhidro mediante la adición de 0,48 g (7,5 mmoles) de n-butillitio. El tolueno anhidro se calentó a 85 °C, una vez alcanzada la temperatura establecida, se cargaron 42,70 g de solución de n-butillitio (2,0 M, 16,5% en peso de ciclohexano, 0,110 moles) a través del recipiente de carga y se envió por debajo de la superficie a la solución de tolueno agitada suavemente (300 rpm). El recipiente y la línea se lavaron con una parte alícuota de 100 mL de tolueno antes de cargar con 32,60 g de N,N,N',N'-Tetrametiletildiamina (TMEDA, 0,281 moles). Antes de iniciar el suministro de estireno, se cargó un total de 1816 g (19,7 moles) de tolueno (carga inicial y la que se utilizó para lavar las líneas de carga) en el reactor. Se suministró estireno, 3638 g (34,93 moles) a través de la línea de suministro de 1/16 de pulgada de diámetro externo durante 154 minutos, de manera que la velocidad de suministro fue de aproximadamente 20 pies/s con una velocidad de suministro de 23,62 g/min. Durante el último 15% del suministro de estireno, se permitió que la temperatura subiera de 85 °C a 92 °C a una velocidad de aproximadamente 0,33 °C/min. La mezcla de reacción a 92°C se inactivó con 3,52 g (0,110 moles) de

metanol en 100 mL de tolueno. Una alícuota de la mezcla de reacción produjo el siguiente análisis de GPC: Pr: 1,92, M_n: 407, M_w: 582, M_z: 813, PD: 1,43, $\sigma_n = 267$, $n\alpha_3 = 2,009$.

Ejemplo 17 - Parte A

Procedimiento estándar con el lavado con agua de la mezcla de reacción inactivada sin extracción

- 5 Aproximadamente 1/2 (47,0% del resto del material) de la mezcla de reacción se transfirió al recipiente de lavado previamente calentado a 85 °C y luego se lavó con agua desoxigenada (3 x 300 mL). Los cortes de fase se realizaron a 80 °C, y 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 aumentó a 170 °C. El ciclohexano, la humedad residual, la TMEDA y el tolueno se destilaron a través de un cabezal de destilación simple (1 atmósfera). Cuando la temperatura del recipiente alcanzó los 161 °C, el material se enfrió y se drenó en una botella purgada con nitrógeno (2371 g).

Ejemplo 17 - Parte B

Tolueno anhidro que se ha sin la TMEDA en un reactor inoxidable antes de lavados acuosos

- 15 El resto de la mezcla de reacción (53,0%) se extrajo gradualmente a temperatura elevada y presión reducida en el reactor de acero inoxidable de tolueno sin reaccionar y TMEDA (condiciones finales de temperatura del recipiente de 160 °C y vacío de 50 mm de Hg). La mezcla se enfrió a 100°C y el contenido del reactor se transfirió al recipiente de lavado previamente calentado a 85°C y se cargó con 1700 g de tolueno fresco. La mezcla del producto sin TMEDA se lavó (3 x 300 mL) con agua desoxigenada. Los cortes de fase se realizaron a 80 °C, y 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 aumentó a 170 °C. La humedad residual y el tolueno se destilaron a través de un cabezal de destilación simple (1 atmósfera). Cuando la temperatura del recipiente alcanzó los 161 °C, el material se enfrió y se drenó en una botella purgada con nitrógeno (2669 g).

Ejemplo 18

- 25 Conformación de la distribución de telómero estirénico con tolueno (TSTD18) con una temperatura inicial superior y una rampa de temperatura al final para modelar el perfil de temperatura de enfriamiento por reflujo

- Se repitió el procedimiento del Ejemplo 10, excepto que: se cargaron en el reactor 1423 g ($\approx 1,7$ litros, 15,44 moles) de tolueno (23 ppm de H₂O residual), que además se volvió anhidro mediante la adición de 0,44 g (6,9 mmoles) de n-butilitio. El tolueno anhidro se calentó a 85 °C, al alcanzar el valor deseado de temperatura, se cargaron 40,52 g de solución de n-butilitio (2,0 M, 16,5% en peso en ciclohexano, 0,104 moles) a través del recipiente de carga y se suministró por debajo de la superficie a la solución de tolueno agitada suavemente (300 rpm). El recipiente y la línea se lavaron con una parte alícuota de 100 mL de tolueno antes de cargarlos con 32,40 g de N,N,N',N'-tetrametiletildiamina (TMEDA, 0,279 moles). Antes de iniciar el suministro de estireno, se cargó un total de 1593 g (17,3 moles) de tolueno (carga inicial y la que se utilizó para lavar las líneas de carga) en el reactor. Se suministró estireno, 3628 g (34,83 moles) a través de la línea de suministro de 1/16 de pulgada de diámetro externo durante 159 minutos, de manera que la velocidad de suministro fue de aproximadamente 19 pies/s con una velocidad de suministro de 22,82 g/min. Durante el último 15% del suministro de estireno, se permitió que la temperatura subiera de 85 °C a 92 °C a una velocidad de aproximadamente 0,33 °C/min. La mezcla de reacción a 92°C se inactivó con 3,34 g (0,104 moles) de metanol en 100 mL de tolueno. Una alícuota de la mezcla de reacción produjo el siguiente análisis de GPC: Pr: 315, M_n: 533, M_w: 798, M_z: 1138, PD: 1,50, $\sigma_n = 376$, $n\alpha_3 = 2,011$.

Ejemplo 18 - Parte A

Procedimiento estándar con el lavado con agua de la mezcla de reacción inactivada sin extracción

- 45 Aproximadamente 1/3 (30,7% del resto del material) de la mezcla de reacción se transfirió al recipiente de lavado previamente calentado a 85 °C y luego se lavó con agua desoxigenada (3 x 300 mL). Los cortes de fase se realizaron a 80 °C, y 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 aumentó a 170 °C. El ciclohexano, la humedad residual, la TMEDA y el tolueno se destilaron a través de un cabezal de destilación simple (1 atmósfera). Cuando la temperatura del recipiente alcanzó los 161 °C, el material se enfrió y se drenó en una botella purgada con nitrógeno (1291 g).

Ejemplo 18 - Parte B

- 50 Tolueno anhidro que se ha sin la TMEDA en un reactor inoxidable antes de los lavados acuosos

Los 2/3 restantes de la mezcla de reacción (69,3%) se extrajeron gradualmente a temperatura elevada y presión reducida en el reactor de acero inoxidable de tolueno sin reaccionar y TMEDA (condiciones finales de temperatura del recipiente de 160 °C y vacío de 50 mm de Hg). La mezcla se enfrió a 100°C y el contenido del reactor se transfirió al recipiente de lavado previamente calentado a 85°C y se cargó con 1700 g de tolueno fresco. La mezcla del producto

sin TMEDA se lavó (3 x 300 mL) con agua desoxigenada. Los cortes de fase se realizaron a 80 °C, y 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 aumentó a 170 °C. La humedad residual y el tolueno se destilaron a través de un cabezal de destilación simple (1 atmósfera). Cuando la temperatura del recipiente alcanzó los 161 °C, el material se enfrió y se drenó en una botella purgada con nitrógeno (2918 g).

Ejemplos 19-28

Preparación a escala de dos galones de las distribuciones de telómero estirénico con tolueno formadas utilizando un catalizador formado a partir de t-butóxido de butillitio y potasio como componentes metálicos

El aparato general usado en estos ejemplos fue el que se describió en los Ejemplos 10-18.

Ejemplo 19

Conformación de la distribución de telómero estirénico con tolueno (TSTD19) con cocatalizador de t-butóxido de potasio

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 10, excepto que: se cargaron 1088 g ($\approx$ 1,3 litros, 11,81 moles) de tolueno en el reactor (41 ppm de H₂O residual), que además se volvió anhidro mediante la adición de 0,48 g (7,6 mmoles) de n-butillitio. El tolueno anhidro se calentó a 80 °C, al alcanzar la temperatura establecida, una mezcla compuesta de 13,06 g (0,116 moles) de t-butóxido de potasio, 399 g (4,33 moles) de tolueno y 72,00 g de N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina (TMEDA, 0,620 moles) se cargó a través del recipiente de carga y se suministró por debajo de la superficie a la solución de tolueno suavemente agitada (300 rpm). El recipiente y la línea se lavaron con una parte alícuota de 100 mL de tolueno antes de cargar con 46,17 g de solución de n-butillitio (2,0 M, 16,5% en peso en ciclohexano, 0,1199 moles). Antes de iniciar el suministro de estireno, se cargó un total de 1657 g (18,0 moles) de tolueno (la carga inicial, la cantidad utilizada para formar la solución de t-butóxido de potasio/TMEDA y la cantidad utilizada para lavar las líneas de carga) en el reactor. Se suministró estireno, 3718 g (35,70 moles) a través de la línea de suministro de 1/16 de pulgada de diámetro externo durante 182 minutos, de manera que la velocidad de suministro fue de aproximadamente 18 pies/s con una velocidad de suministro de 20,43 g/min. La mezcla de reacción se inactivó con 7,52 g (0,235 moles) de metanol en 100 mL de tolueno. Una alícuota de la mezcla de reacción produjo el siguiente análisis de GPC: P_r: 413, M_n: 620, M_w: 885, M_z: 1233, PD: 1,42, σ_n = 405, $n\alpha_3$ = 1,991. El procedimiento de elaboración siguió el procedimiento de elaboración general como en el Ejemplo 10-Parte B, con las siguientes condiciones:

Tras inactivar la mezcla de reacción, se extrajo la mezcla de reacción gradualmente a temperatura elevada y presión reducida en el reactor de acero inoxidable de tolueno sin reaccionar y TMEDA (condiciones finales de temperatura del recipiente de 160 °C y vacío de 19 mm de Hg). La mezcla se enfrió a 100 °C y una porción (aproximadamente 33%) del contenido del reactor se transfirió al recipiente de lavado previamente calentado a 85 °C y se cargó con 1700 g de tolueno fresco. La mezcla del producto sin TMEDA se lavó (2 x 500 mL) con agua desoxigenada. Los cortes de fase se realizaron a 80 °C, fueron lentos y requirieron mucho tiempo de asentamiento (> 45 minutos). 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 aumentó a 170 °C. La humedad residual y el tolueno se destilaron a través de un cabezal de destilación simple (1 atmósfera). Cuando la temperatura del recipiente alcanzó los 161 °C, el material se enfrió y se drenó en una botella purgada con nitrógeno. El proceso anterior se repitió dos veces más para los 2/3 restantes del contenido del reactor (lavando 1/3 de la mezcla de reacción total extraída cada vez). Se obtuvieron un total de 4459 g de producto de reacción crudo despojado.

Ejemplo 20

Conformación de la distribución de telómero estirénico con tolueno (TSTD20) con cocatalizador de t-butóxido de potasio

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 10, excepto que: se cargaron 1215 g ($\approx$ 1,4 litros, 13,19 moles) de tolueno al reactor (59 ppm de H₂O residual), que se volvió anhidro mediante la adición de 0,66 g (10,3 mmoles) de n-butillitio. El tolueno anhidro se calentó a 80 °C, al alcanzar la temperatura establecida, se cargó una mezcla compuesta de 16,29 g (0,145 moles) de t-butóxido de potasio, 186 g (2,02 moles) de tolueno y 90,45 g de N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina (TMEDA, 0,778 moles) a través del recipiente de carga y se suministró por debajo de la superficie a la solución de tolueno suavemente agitada (300 rpm). El recipiente y la línea se lavaron con una parte alícuota de 100 mL de tolueno antes de cargar con 56,00 g de solución de n-butillitio (2,0 M, 16,5% en peso en ciclohexano, 0,144 moles). Antes de iniciar el suministro de estireno, se cargó un total de 1571 g (17,1 moles) de tolueno (la carga inicial, la cantidad utilizada para formar la solución de t-butóxido de potasio/TMEDA y la cantidad utilizada para lavar las líneas de carga) en el de tolueno antes de iniciar el suministro de estireno. Se suministró estireno, 3604 g (34,60 moles) a través de la línea de suministro de 1/16 de pulgada de diámetro externo durante 184 minutos, de manera que la velocidad de suministro fue de aproximadamente 17 pies/s con una velocidad de suministro de 19,59 g/min. La mezcla de reacción se inactivó con 200 g (11,1 moles) de agua desoxigenada bombeada al reactor. Una alícuota de la mezcla de reacción produjo el siguiente análisis de GPC: P_r: 517, M_n: 547, M_w: 795, M_z: 1092, PD: 1,45, σ_n = 368, $n\alpha_3$ = 1,773. El procedimiento de elaboración siguió el procedimiento de elaboración general como en el Ejemplo 10-Parte B, con las siguientes condiciones:

Se transfirió aproximadamente 1/2 de la mezcla de reacción emulsionada al recipiente de lavado previamente calentado a 85°C y luego se lavó con agua desoxigenada (3 x 250 mL). Los cortes de fase se realizaron a 80 °C, y fueron lentos e ineficientes, requiriendo la adición de 1500 mL del tolueno agregado y tiempos de sedimentación muy largos (> 60 minutos). El agua y mucha rebaba o emulsión se eliminaron a través de la válvula de drenaje inferior. La temperatura de la camisa de aceite se aumentó a 170 °C. El ciclohexano, la humedad residual, la TMEDA y el tolueno se destilaron a través de un cabezal de destilación simple (1 atmósfera). Cuando la temperatura del recipiente alcanzó los 161 °C, el material se enfrió y se drenó en una botella purgada con nitrógeno. El proceso se repitió para la segunda 1/2 del contenido del reactor (5039 g).

Ejemplo 21

Conformación de la distribución de telómero estirénico con tolueno (TSTD21) con cocatalizador de t-butoxido de potasio

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 10, excepto que: se cargaron 1220 g ($\approx$ 1,4 litros, 13,24 moles) de tolueno al reactor (12 ppm de H₂O residual), que se volvió anhidro mediante la adición de 0,14 g (2,1 mmoles) de n-butilitio. El tolueno anhidro se calentó a 80 °C, al alcanzar la temperatura establecida, se cargó una mezcla compuesta de 16,34 g (0,146 moles) de t-butoxido de potasio, 188 g (2,04 moles) de tolueno y 85,53 g de N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina (TMEDA, 0,736 moles) a través del recipiente de carga y se suministró por debajo de la superficie a la solución de tolueno suavemente agitada (300 rpm). El recipiente y la línea se lavaron con una parte alícuota de 100 mL de tolueno antes de cargar con 56,28 g de solución de n-butilitio (2,0 M, 16,5% en peso en ciclohexano, 0,145 moles). Antes de iniciar el suministro de estireno, se cargó un total de 1578 g (17,1 moles) de tolueno (la carga inicial, la cantidad utilizada para formar la solución de t-butoxido de potasio/TMEDA y la cantidad utilizada para lavar las líneas de carga) en el reactor. Se suministró estireno, 3647 g (35,02 moles) a través de la línea de suministro de 1/16 de pulgada de diámetro externo durante 186 minutos, de manera que la velocidad de suministro fue de aproximadamente 17 pies/s con una velocidad de suministro de 19,61 g/min. La mezcla de reacción se inactivó con 17,45 g (0,291 moles) de ácido acético en 100 mL de tolueno. Una alícuota de la mezcla de reacción produjo el siguiente análisis de GPC: P_i: 512, M_n: 539, M_w: 780, M_z: 1074, PD: 1,45, σ_n = 360, $n_{\alpha 3}$ = 1,813.

Ejemplo 22

Conformación de la distribución de telómero estirénico con tolueno (TSTD22) con cocatalizador de t-butoxido de potasio

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 10, excepto que: se cargaron 1268 g ($\approx$ 1,5 litros, 13,76 moles) de tolueno al reactor (56 ppm de H₂O residual), que además se volvió anhidro mediante la adición de 0,64 g (10,0 mmoles) de n-butilitio. El tolueno anhidro se calentó a 80 °C, al alcanzar la temperatura establecida, se cargó una mezcla compuesta de 14,07 g (0,125 moles) de t-butoxido de potasio, 160 g (1,74 moles) de tolueno y 78,77 g de N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina (TMEDA, 0,678 moles) a través del recipiente de carga y se suministró por debajo de la superficie a la solución de tolueno suavemente agitada (300 rpm). El recipiente y la línea se lavaron con una parte alícuota de 100 mL de tolueno antes de cargar con 47,74 g de solución de n-butilitio (2,0 M, 16,5% en peso en ciclohexano, 0,123 moles). Antes de iniciar el suministro de estireno, se cargó un total de 1598 g (17,3 moles) de tolueno (la carga inicial, la cantidad utilizada para formar la solución de t-butoxido de potasio/TMEDA y la cantidad utilizada para lavar las líneas de carga) en el reactor. Se suministró estireno, 3620 g (34,76 moles) a través de la línea de suministro de 1/16 pulgada de diámetro externo durante 180 minutos, de manera que la velocidad de suministro fue de aproximadamente 17 pies/s con una velocidad de suministro de 20,11 g/min. La mezcla de reacción se inactivó con 14,91 g (0,248 moles) de ácido acético en 100 mL de tolueno. Una alícuota de la mezcla de reacción produjo el siguiente análisis de GPC: P_i: 520, M_n: 551, M_w: 747, M_z: 986, PD: 1,36, σ_n = 329, $n_{\alpha 3}$ = 1,692. El procedimiento de elaboración siguió el procedimiento de elaboración general como en el Ejemplo 10-Parte B, con las siguientes condiciones:

Tras la inactivación, se extrajo la mezcla de reacción gradualmente a temperatura elevada y presión reducida en el reactor de acero inoxidable de tolueno sin reaccionar y TMEDA (condiciones finales de temperatura del recipiente de 160 °C y vacío de 19 mm de Hg). La mezcla se enfrió a 100 °C y una porción (aproximadamente 33%) del contenido del reactor se transfirió al recipiente de lavado previamente calentado a 85 °C y se cargó con 2600 g de tolueno fresco. La mezcla del producto sin TMEDA se lavó (2 x 400 mL) con agua desoxigenada. Los cortes de fase se realizaron a 80 °C, fueron lentos y requirieron mucho tiempo de asentamiento ($\approx$ 30 minutos). 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 aumentó a 170 °C. La humedad residual y el tolueno se destilaron a través de un cabezal de destilación simple (1 atmósfera). Cuando la temperatura del recipiente alcanzó los 161 °C, el material se enfrió y se drenó en una botella purgada con nitrógeno. El proceso anterior se repitió dos veces más para los 2/3 restantes del contenido del reactor (lavando 1/3 de la mezcla de reacción total extraída cada vez). Se obtuvieron un total de 5355 g de producto de reacción crudo despojado.

Ejemplo 23

Conformación de la distribución de telómero estirénico con tolueno (TSTD23) con cocatalizador de t-butoxido de potasio

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 10, excepto que: se cargaron 1250 g ($\approx$ 1,4 litros, 13,57 moles) de tolueno al reactor (25 ppm de H_2O residual), que además se volvió anhidro mediante la adición de 0,28 g (4,4 mmoles) de n-butillitio. El tolueno anhidro se calentó a 80 °C, al alcanzar el valor deseado de temperatura, se cargó una mezcla compuesta de 14,01 g (0,125 moles) de t-butóxido de potasio, 150 g (1,63 mol tolueno) y 75,70 g de N,N,N',N'-tetrametiletildiamina (TMEDA, 0,651 moles) a través del recipiente de carga y se suministró por debajo de la superficie a la solución de tolueno suavemente agitada (300 rpm). El recipiente y la línea se lavaron con una parte alícuota de 100 mL de tolueno antes de cargar con 48,70 g de solución de n-butillitio (2,0 M, 16,5% en peso en ciclohexano, 0,125 moles). Antes de iniciar el suministro de estireno, se cargó un total de 1570 g (17,0 moles) de tolueno (la carga inicial, la cantidad utilizada para formar la solución de t-butóxido de potasio/TMEDA y la cantidad utilizada para lavar las líneas de carga) en el reactor. El estireno, 3678 g (35,31 moles) se suministró a través de la línea de suministro de 1/16 de pulgada de diámetro externo durante 180 minutos, de manera que la velocidad de suministro fue de aproximadamente 17 pies/s con una velocidad de suministro de 20,43 g/min. La mezcla de reacción se inactivó con 15,03 g (0,250 moles) de ácido acético en 100 mL de tolueno. Una alícuota de la mezcla de reacción produjo el siguiente análisis de GPC: P_r : 509, M_n : 514, M_w : 724, M_z : 1002, PD: 1,41, σ_n = 329, $n\alpha_3$ = 1,992.

Ejemplo 24

Conformación de la distribución de telómero estirénico con tolueno (TSTD24) con cocatalizador de t-butóxido de potasio, relación de estireno:tolueno 1:1 con tolueno agregado como diluyente en el suministro de estireno

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 10, excepto que: se cargaron 1097 g ($\approx$ 1,3 litros, 11,91 moles) de tolueno en el reactor (30 ppm de H_2O residual), que además se volvió anhidro mediante la adición de 0,51 g (7,9 mmoles) de n-butillitio. El tolueno anhidro se calentó a 80 °C, al alcanzar el valor deseado de temperatura, se cargó una mezcla compuesta por 12,80 g (0,114 moles) de butóxido de potasio, 480 g (5,21 moles) de tolueno y 70,30 g de N,N,N',N'-tetrametiletildiamina (TMEDA, 0,605 moles) a través del recipiente de carga y se suministró por debajo de la superficie a la solución de tolueno suavemente agitada (300 rpm). El recipiente y la línea se lavaron con una parte alícuota de 100 mL de tolueno antes de cargar con 44,43 g de solución de n-butillitio (2,0 M, 16,5% en peso en ciclohexano, 0,114 moles). Antes de iniciar el suministro de estireno, se cargó un total de 1747 g (16,8 moles) de tolueno (la carga inicial, la cantidad utilizada para formar la solución de t-butóxido de potasio/TMEDA y la cantidad utilizada para lavar las líneas de carga) en el reactor. El estireno, 3004 g (28,84 moles) se combinó con 628 g (6,04 moles) de tolueno y luego se suministró a través de la línea de suministro de 1/16 de pulgada de diámetro externo durante 170 minutos, de modo que la velocidad de suministro fue de aproximadamente 18 pies/s con una velocidad de suministro de estireno de 17,67 g/min (velocidad de suministro de la solución de 21,4 g/min). La mezcla de reacción se inactivó con 13,72 g (0,229 moles) de ácido acético en 100 mL de tolueno. Una alícuota de la mezcla de reacción produjo el siguiente análisis de GPC: P_r : 404, M_n : 484, M_w : 714, M_z : 1004, PD: 1,47, σ_n = 334, $n\alpha_3$ = 1,937. El procedimiento de elaboración siguió el procedimiento de elaboración general como en el Ejemplo 10-Parte B, con las siguientes condiciones:

Tras la inactivación, se extrajo la mezcla de reacción gradualmente a temperatura elevada y presión reducida en el reactor de acero inoxidable de tolueno sin reaccionar y TMEDA (condiciones finales de temperatura del recipiente de 160 °C y vacío de 19 mm de Hg). La mezcla se enfrió a 100 °C y una porción (aproximadamente 50%) del contenido del reactor se transfirió al recipiente de lavado previamente calentado a 85 °C y se cargó con 1700 g de tolueno fresco. La mezcla del producto sin TMEDA se lavó (2 x 500 mL) con agua desoxigenada. Los cortes de fase se realizaron a 80 °C, fueron lentos y requirieron mucho tiempo de asentamiento ($\approx$ 30 minutos). 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 aumentó a 170 °C. La humedad residual y el tolueno se destilaron a través de un cabezal de destilación simple (1 atmósfera). Cuando la temperatura del recipiente alcanzó los 161 °C, el material se enfrió y se drenó en una botella purgada con nitrógeno. El proceso anterior se repitió para el 1/2 restante del contenido del reactor; se obtuvieron un total de 3996 g de producto de reacción crudo despojado.

Ejemplo 25

Conformación de la distribución de telómero estirénico con tolueno (TSTD25) con cocatalizador de t-butóxido de potasio

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 10, excepto que: se cargaron 1188 g ($\approx$ 1,4 litros, 12,90 moles) de tolueno en el reactor (19 ppm de H_2O residual), que se volvió anhidro mediante la adición de 0,21 g (3,2 mmoles) de n-butillitio. El tolueno anhidro se calentó a 80 °C, al alcanzar el valor deseado de temperatura, se cargó una mezcla compuesta por 14,01 g (0,125 moles) de t-butóxido de potasio, 167 g (1,81 moles) de tolueno y 74,73 g de N,N,N',N'-tetrametiletildiamina (TMEDA, 0,643 moles) a través del recipiente de carga y se suministró por debajo de la superficie a la solución de tolueno suavemente agitada (300 rpm). El recipiente y la línea se lavaron con una parte alícuota de 100 mL de tolueno antes de cargar con 47,35 g de solución de n-butillitio (2,0 M, 16,5% en peso en ciclohexano, 0,122 moles). Antes de iniciar el suministro de estireno, se cargó un total de 1526 g (16,6 moles) de tolueno (la carga inicial, la cantidad utilizada para formar la solución de t-butóxido de potasio/TMEDA y la cantidad utilizada para lavar las líneas de carga) en el reactor. Se suministró estireno, 3655 g (35,09 moles) a través de la línea de suministro de 1/16 de pulgada de diámetro externo durante 176 minutos, de manera que la velocidad de suministro fue de aproximadamente 18 pies/s con una velocidad de suministro de 20,77 g/min. La mezcla de reacción se inactivó

con 14,82 g (0,247 moles) de alcohol isopropílico en 100 mL de tolueno. Una alícuota de la mezcla de reacción produjo el siguiente análisis de GPC: P_r : 508, M_n : 497, M_w : 675, M_z : 895, PD : 1,36, σ_n = 297, $n\alpha_3$ = 1,732. El procedimiento de elaboración siguió el procedimiento de elaboración general como en el Ejemplo 10-Parte B, con las siguientes condiciones:

- 5 Tras la inactivación, 1/3 de la mezcla de reacción se transfirió al reactor de lavado con camisa de aceite. El tolueno anhidro sin reaccionar y la TMEDA se removieron y se recuperaron por destilación hasta que la temperatura del recipiente alcanzó los 150 °C. El tolueno restante y las trazas de TMEDA se eliminaron azeotrópicamente con vapor hasta que la acumulación de tolueno disminuye a casi nada y la humedad se acumula en el reactor haciendo que la temperatura del recipiente descienda por debajo de 140 °C. La inyección de vapor se interrumpió y la mezcla se enfrió a 100°C. Tras el enfriamiento, la mezcla se carga gradualmente con 1700 g de tolueno fresco. La mezcla del producto sin TMEDA se lavó (2 x 500 mL, 85 °C) con agua desoxigenada. Los cortes de fase se realizaron a 80 °C, fueron lentos y requirieron mucho tiempo de asentamiento ($\approx$ 30 minutos). 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 aumentó a 170 °C. La humedad residual y el tolueno se destilaron a través de un cabezal de destilación simple (1 atmósfera). Cuando la temperatura del recipiente alcanzó los 161 °C, el material se enfrió y se drenó en una botella purgada con nitrógeno. El proceso anterior se repitió para los 2/3 restantes del contenido del reactor (lavando 1/3 de la mezcla de reacción total extraída cada vez). Se obtuvieron un total de 4474 g de producto de reacción crudo despojado.

Ejemplo 26

- 20 Conformación de la distribución de telómero estirénico con tolueno (TSTD26) con cocatalizador de t-butoxido de potasio a temperatura reducida

- Se repitió el procedimiento del Ejemplo 10, excepto que: se cargaron 1274 g ($\approx$ 1,5 litros, 13,83 moles) de tolueno al reactor (38 ppm de H_2O residual), que se volvió anhidro mediante la adición de 0,43 g (6,8 mmoles) de n-butilitio. El tolueno anhidro se calentó a 76 °C, al alcanzar la temperatura establecida, se cargó una mezcla compuesta de 18,17 g (0,162 moles) de t-butoxido de potasio, 154 g (1,67 moles) de tolueno y 97,96 g de N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina (TMEDA, 0,843 moles) a través del recipiente de carga y se suministró por debajo de la superficie a la solución de tolueno suavemente agitada (300 rpm). El recipiente y la línea se lavaron con una parte alícuota de 100 mL de tolueno antes de cargar con 62,98 g de solución de n-butilitio (2,0 M, 16,5% en peso en ciclohexano, 0,162 moles). Antes de iniciar el suministro de estireno, se cargó un total de 1598 g (17,3 moles) de tolueno (la carga inicial, la cantidad utilizada para formar la solución de t-butoxido de potasio/TMEDA y la cantidad utilizada para lavar las líneas de carga) en el reactor. Se suministró estireno, 3604 g (34,60 moles) a través de la línea de suministro de 1/16 de pulgada de diámetro externo durante 187 minutos, de manera que la velocidad de suministro fue de aproximadamente 16 pies/s con una velocidad de suministro de 19,27 g/min. La mezcla de reacción se inactivó con 19,47 g (0,324 moles) de ácido acético en 100 mL de tolueno. Una alícuota de la mezcla de reacción produjo el siguiente análisis de GPC: P_r : 521, M_n : 546, M_w : 842, M_z : 1184, PD : 1,54, σ_n = 402, $n\alpha_3$ = 1,798. El procedimiento de elaboración siguió el procedimiento de elaboración general como en el Ejemplo 10-Parte B, con las siguientes condiciones:

- Tras la inactivación, se extrajo la mezcla de reacción gradualmente a temperatura elevada y presión reducida en el reactor de acero inoxidable de tolueno sin reaccionar y TMEDA (condiciones finales de temperatura del recipiente de 160 °C y vacío de 19 mm de Hg). La mezcla se enfrió a 100 °C y una porción (aproximadamente 33%) del contenido del reactor se transfirió al recipiente de lavado previamente calentado a 85 °C y se cargó con 2600 g de tolueno fresco. La mezcla del producto sin TMEDA se lavó (2 x 400 mL) con agua desoxigenada. Los cortes de fase se realizaron a 80 °C, fueron lentos y requirieron mucho tiempo de asentamiento ($\approx$ 30 minutos). 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 aumentó a 170 °C. La humedad residual y el tolueno se destilaron a través de un cabezal de destilación simple (1 atmósfera). Cuando la temperatura del recipiente alcanzó los 161 °C, el material se enfrió y se drenó en una botella purgada con nitrógeno. El proceso anterior se repitió dos veces más para los 2/3 restantes del contenido del reactor (lavando 1/3 de la mezcla de reacción total extraída cada vez). Se obtuvieron un total de 4312 g de producto de reacción crudo despojado.

Ejemplo 27

Conformación de la distribución de telómero estirénico con tolueno (TSTD27) con cocatalizador de t-butoxido de potasio a temperatura reducida 70 °C

- 50 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 10, excepto que: se cargaron 1281 g ($\approx$ 1,5 litros, 13,90 moles) de tolueno al reactor (33 ppm de H_2O residual), que además se volvió anhidro mediante la adición de 0,38 g (5,9 mmoles) de n-butilitio. El tolueno anhidro se calentó a 70 °C, al alcanzar el valor deseado de temperatura, se cargó una mezcla compuesta de 18,19 g (0,162 moles) de t-butoxido de potasio, 164 g (1,78 moles de tolueno) y 99,00 g de N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina (TMEDA, 0,852 moles) a través del recipiente de carga y se suministró por debajo de la superficie a la solución de tolueno suavemente agitada (300 rpm). El recipiente y la línea se lavaron con una parte alícuota de 100 mL de tolueno antes de cargar con 62,40 g de solución de n-butilitio (2,0 M, 16,5% en peso en ciclohexano, 0,161 moles). Antes de iniciar el suministro de estireno, se cargó un total de 1615 g (17,5 moles) de tolueno (la carga inicial, la cantidad utilizada para formar la solución de t-butoxido de potasio/TMEDA y la cantidad utilizada para lavar las líneas de carga) en el reactor. Se suministró estireno, 3722 g (35,74 moles) a través de la línea

de suministro de 1/16 pulgada de diámetro externo durante 188 minutos, de manera que la velocidad de suministro fue de aproximadamente 17 pies/s con una velocidad de suministro de 19,80 g/min. La mezcla de reacción se inactivó con 19,39 g (0,323 moles) de ácido acético en 100 mL de tolueno. Una alícuota de la mezcla de reacción produjo el siguiente análisis de GPC: Pr: 415, M_n: 576, M_w: 845, M_z: 1155, PD: 1,47, $\sigma_n = 394$, $n\alpha_3 = 1,694$.

5 Ejemplo 28

Conformación de la distribución de telómero estirénico con tolueno (TSTD28) con cocatalizador de t-butoxido de potasio con un aumento de la carga de TMEDA para mejorar la solubilidad del complejo catalítico

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 10, excepto que: se cargaron 1343 g ($\approx 1,6$ litros, 14,58 moles) de tolueno en el reactor (31 ppm de H₂O residual), que además se volvió anhidro mediante la adición de 0,35 g (5,5 mmoles) de n-butilitio. El tolueno anhidro se calentó a 80 °C, al alcanzar el valor deseado de temperatura, se cargó una mezcla compuesta por 16,33 g (0,146 moles) de t-butoxido de potasio, 90 g (0,98 moles) tolueno y 105,71 g de N,N,N',N'-tetrametiletildiamina (TMEDA, 0,910 moles) a través del recipiente de carga y se suministró por debajo de la superficie a la solución de tolueno suavemente agitada (300 rpm). El recipiente y la línea se lavaron con una parte alícuota de 100 mL de tolueno antes de cargar con 56,67 g de solución de n-butilitio (2,0 M, 16,5% en peso en ciclohexano, 0,146 moles). Antes de iniciar el suministro de estireno, se cargó un total de 1603 g (17,4 moles) de tolueno (la carga inicial, la cantidad utilizada para formar la solución de t-butoxido de potasio/TMEDA y la cantidad utilizada para lavar las líneas de carga) en el reactor. Se suministró estireno, 3671 g (35,25 moles) a través de la línea de suministro de 1/16 de pulgada de diámetro externo durante 178 minutos, de manera que la velocidad de suministro fue de aproximadamente 18 pies/s con una velocidad de suministro de 20,62 g/min. La mezcla de reacción se inactivó con 17,50 g (0,291 moles) de ácido acético en 100 mL de tolueno. Una alícuota de la mezcla de reacción produjo el siguiente análisis de GPC: Pr: 403, M_n: 493, M_w: 684, M_z: 943, PD: 1,39, $\sigma_n = 307$, $n\alpha_3 = 2,038$.

Ejemplos 29-44

Condiciones de la película limpia para formar STSTD a partir de TSTD formadas en los ejemplos anteriores

Los siguientes ejemplos proporcionan las condiciones y los datos del resto de materiales para formar distribuciones de telómero estirénico con tolueno de esta invención usando un evaporador de película limpia a escala de laboratorio. Los datos estimados del resto de materiales, la utilización de materia prima para estireno y tolueno y el porcentaje de rendimiento calculado a partir de los resultados de síntesis/lavado (arriba) y los resultados de la extracción (abajo) se reportan en las Tablas 6 y 7.

Ejemplo 29

30 Conformación de la distribución de telómero estirénico desprovisto de tolueno STSTD 29

Se despojó una porción de 2416 g del Ejemplo 10 - Parte A (49,5% de la mezcla de reacción) usando un evaporador de película limpia (WFE) de tolueno y 1,3-difenilpropano (condiciones del WFE: velocidad de suministro = 1,33 L/h, temperatura de la camisa de aceite = 180 °C, presión = $\approx 0,1$ mm de Hg y temperatura del condensador = 0 °C) para producir una resina líquida de 1896 g con el siguiente análisis de GPC: Pr: 400, M_n: 688, M_w: 941, M_z: 1256, PD: 1,37, $\sigma_n = 417$, $n\alpha_3 = 1,77$. El dedo frío condensó 138 g de una mezcla compuesta principalmente de 1,3-difenilpropano, 1,3,5-trifenilpropano y 1,3,5,7-tetrafenilheptano.

Ejemplo 30

Conformación de la distribución de telómero estirénico desprovisto de tolueno STSTD 30

40 Se despojó una porción de 2176 g del Ejemplo 10 - Parte B (50,5% de la mezcla de reacción) usando un evaporador de película limpia (WFE) de tolueno y 1,3-difenilpropano (condiciones del WFE: velocidad de suministro = 1,33 L/h, temperatura de la camisa de aceite = 180 °C, presión = $\approx 0,1$ mm de Hg y temperatura del condensador = 0 °C) para producir 1937 g de una resina líquida con el siguiente análisis de GPC: Pr: 511, M_n: 676, M_w: 938, M_z: 1259, PD: 1,39, $\sigma_n = 421$, $n\alpha_3 = 1,75$. El dedo frío condensó 152 g de una mezcla compuesta principalmente de 1,3-difenilpropano, 1,3,5-trifenilpropano y 1,3,5,7-tetrafenilheptano.

45 Ejemplo 31

Conformación de la distribución de telómero estirénico desprovisto de tolueno STSTD

50 Se despojó una porción de 2529 g del Ejemplo 12 (56,8% de la mezcla de reacción) usando un evaporador de película limpia (WFE) de tolueno y 1,3-difenilpropano (condiciones del WFE: velocidad de suministro = 1,33 L/h, temperatura de la camisa de aceite = 212 °C, presión = $\approx 5,0$ mm de Hg y temperatura del condensador = 0 °C) para producir 2091 g de una resina líquida que tiene el siguiente análisis de GPC: Pr: 403, M_n: 577, M_w: 762, M_z: 1014, PD: 1,32, $\sigma_n = 327$, $n\alpha_3 = 1,98$. El dedo frío condensó 407 g de una mezcla compuesta principalmente de 1,3-difenilpropano, 1,3,5-trifenilpropano y 1,3,5,7-tetrafenilheptano.

Ejemplo 32

Conformación de la distribución de telómero estirénico desprovisto de tolueno STSTD 32

Una porción de 3366 g del Ejemplo 13, Parte A (57,4% de la mezcla de reacción), se despojó de tolueno usando un evaporador de película limpiadora (WFE) de tolueno y 1,3-difenilpropano (condiciones de WFE: velocidad de suministro = 1,33 L/h, temperatura de la camisa de aceite = 185 °C, presión = $\approx$ 55,0 mm de Hg y temperatura del condensador = 0 °C) para producir 2439 g de resina líquida. Una porción de 960 g de la resina desprovista de tolueno (39,4% de la mezcla de reacción) se despojó adicionalmente en el WFE para eliminar 1,3-difenilpropano (condiciones del WFE: velocidad de suministro = 1,33 L/h, temperatura de la camisa de aceite = 208 °C, Presión = $\approx$ 5,0 mm de Hg y temperatura del condensador = 0 °C) para producir 813 g de una resina líquida con el siguiente análisis de GPC: P_r : 410, M_n : 587, M_w : 772, M_z : 1018, PD: 1,32, σ_n = 330, $n\alpha_3$ = 1,90. El dedo frío condensó 140 g de una mezcla compuesta principalmente de 1,3-difenilpropano, 1,3,5-trifenilpropano y 1,3,5,7-tetrafenilheptano.

Ejemplo 33

Conformación de la distribución de telómero estirénico desprovisto de tolueno STSTD 33

Una porción de 2492 g del Ejemplo 13, Parte B (42,6% de la mezcla de reacción), se despojó de tolueno usando un evaporador de película limpia (WFE) de tolueno y 1,3-difenilpropano (condiciones de WFE: velocidad de suministro = 1,33 L/h, temperatura de la camisa de aceite = 185 °C, presión = $\approx$ 55,0 mm de Hg y temperatura del condensador = 0 °C) para producir 1793 g de una resina líquida. Una porción de 948 g de la resina desprovista de tolueno (52,9% de la mezcla de reacción), se despojó adicionalmente en el WFE para eliminar el 1,3-difenilpropano (condiciones del WFE: velocidad de suministro = 1,33 L/h, temperatura de la camisa de aceite = 208 °C, Presión = $\approx$ 5,0 mm de Hg y temperatura del condensador = 0 °C) para producir 793 g de una resina líquida con el siguiente análisis de GPC: P_r : 410, M_n : 590, M_w : 769, M_z : 1002, PD: 1,30, σ_n = 325, $n\alpha_3$ = 1,82. El dedo frío condensó 139 g de una mezcla compuesta principalmente de 1,3-difenilpropano, 1,3,5-trifenilpropano y 1,3,5,7-tetrafenilheptano.

Ejemplo 34

Conformación de una mezcla de telómero que forma una distribución de telómero estirénico desprovisto de tolueno STSTD 34

Se despojó una porción de 4439 g del Ejemplo 14 ($\approx$ 100% de la mezcla de reacción) usando un evaporador de película limpia (WFE) de tolueno y 1,3-difenilpropano (condiciones del WFE: velocidad de suministro = 1,33 L/h, temperatura de la camisa de aceite = 212 °C, presión = $\approx$ 5,0 mm de Hg y temperatura del condensador = 0 °C) para producir 3673 g de una resina líquida con el siguiente análisis de GPC: P_r : 400, M_n : 574, M_w : 759, M_z : 1009, PD : 1,32, σ_n = 326, $n\alpha_3$ = 1,95. El dedo frío condensó 702 g de una mezcla compuesta principalmente de 1,3-difenilpropano, 1,3,5-trifenilpropano y 1,3,5,7-tetrafenilheptano.

Ejemplo 35

Conformación de una mezcla de telómero de una distribución de telómero estirénico desprovista de tolueno que forma STSTD 35

Se despojó una porción de 4474 g del Ejemplo 16 ($\approx$ 100% de la mezcla de reacción) usando un evaporador de película limpia (WFE) de tolueno y 1,3-difenilpropano (condiciones del WFE: velocidad de suministro = 1,33 L/h, temperatura de la camisa de aceite = 212 °C, presión = $\approx$ 5,0 mm de Hg y temperatura del condensador = 0 °C) para producir una resina líquida de 3601 g con el siguiente análisis de GPC: P_r : 411, M_n : 581, M_w : 769, M_z : 1027, PD : 1,32, σ_n = 330, $n\alpha_3$ = 2,00. El dedo frío condensó 703 g de una mezcla compuesta principalmente de 1,3-difenilpropano, 1,3,5-trifenilpropano y 1,3,5,7-tetrafenilheptano.

Ejemplo 36

Conformación de una mezcla de telómero de una distribución de telómero estirénico desprovista de tolueno y luego despojada de STSTD 36

Se formó una mezcla a partir de una porción de 2361 g del Ejemplo 17 Parte A (47,0% de la mezcla de reacción) y una porción de 1291 g del Ejemplo 18 Parte A (30,7% de la mezcla de reacción) y que tiene el siguiente análisis: P_r : 304, M_n : 440, M_w : 639, M_z : 905, PD: 1,45, σ_n = 296, $n\alpha_3$ = 2,07. La mezcla se despojó utilizando un evaporador de película limpia (WFE) de tolueno y 1,3-difenilpropano (condiciones del WFE: velocidad de suministro = 1,33 L/h, temperatura de la camisa de aceite = 170 °C, presión = $<0,1$ mm de Hg y temperatura del condensador = 0 °C) para producir 2651 g de una resina líquida con el siguiente análisis de GPC: P_r : 406, M_n : 547, M_w : 706, M_z : 923, PD: 1,29, σ_n = 295, $n\alpha_3$ = 1,95. El dedo frío condensó 422 g de una mezcla compuesta principalmente de 1,3-difenilpropano, 1,3,5-trifenilpropano y 1,3,5,7-tetrafenilheptano.

Ejemplo 37

Conformación de una mezcla de telómeros de la distribución de telómero estirénico desprovista de tolueno y luego despojada de STSTD 37

Se formó una mezcla a partir de una porción de 2643 g del Ejemplo 17 - Parte B (53,0% de la mezcla de reacción) y una porción de 1037 g del Ejemplo 18 Parte B (24,6% de la mezcla de reacción) y que tiene el siguiente análisis: P_r : 305, M_n : 437, M_w : 631, M_z : 888, PD: 1,44, σ_n = 291, $n_{\alpha 3}$ = 2,04. La mezcla se despojó utilizando un evaporador de película limpia (WFE) de tolueno y 1,3-difenilpropano (condiciones del WFE: velocidad de suministro = 1,33 L/h, temperatura de la camisa de aceite = 165 °C, presión = <0,1 mm de Hg y temperatura del condensador = 0 °C) para producir 2955 g de una resina líquida con el siguiente análisis de GPC: P_r : 302, M_n : 530, M_w : 686 M_z : 900, PD: 1,29, σ_n = 288, $n_{\alpha 3}$ = 1,97. El dedo frío condensó 500 g de una mezcla compuesta principalmente de 1,3-difenilpropano, 1,3,5-trifenilpropano y 1,3,5,7-tetrafenilheptano.

Ejemplo 38

- 10 Conformación de una mezcla de telómero a partir de dos distribuciones de telómero estirénico desprovisto de tolueno STSTDS 38

Se produjo una mezcla a partir de 2086 g de STSTD 31 del Ejemplo 31, 1985 g de STSTD 34 del Ejemplo 34, y 7000 g de BCM seco para formar un 36,8% en peso con el siguiente análisis de GPC: P_r : 406, M_n : 582, M_w : 763, M_z : 1004, PD: 1,31, σ_n = 325, $n_{\alpha 3}$ = 1,89.

- 15 **Ejemplo 39**

Conformación de una distribución de telómero estirénico desprovisto de tolueno STSTD 39

- 20 Se despojó una porción de 4385 g del Ejemplo 19 (100% de la mezcla de reacción) usando un evaporador de película limpia (WFE) de tolueno y 1,3-difenilpropano (condiciones del WFE: velocidad de suministro = 1,33 L/h, aceite temperatura de la camisa = 212 °C, presión = $\approx$ 5,0 mm de Hg y temperatura del condensador = 0 °C) para producir 3664 g de una resina líquida con el siguiente análisis de GPC: P_r : 513, M_n : 656, M_w : 903, M_z : 1246, PD: 1,38, σ_n = 403, $n_{\alpha 3}$ = 2,10. El dedo frío condensó 348 g de una mezcla compuesta principalmente de 1,3-difenilpropano, 1,3,5-trifenilpropano y 1,3,5,7-tetrafenilheptano.

Ejemplo 40

Conformación de una distribución de telómero estirénico desprovisto de tolueno STSTD 40

- 25 Se despojó una porción de 5008 g del Ejemplo 20 (100% de la mezcla de reacción) usando un evaporador de película limpia (WFE) de tolueno y 1,3-difenilpropano (condiciones del WFE: velocidad de suministro = 1,33 L/h, aceite temperatura de la camisa = 155 °C, presión = <0,1 mm de Hg y temperatura del condensador = 0 °C) para producir 3926 g de una resina líquida con el siguiente análisis de GPC: P_r : 500, M_n : 616, M_w : 823, M_z : 1096, PD: 1,34, σ_n = 357, $n_{\alpha 3}$ = 1,89. El dedo frío condensó 170 g de una mezcla compuesta principalmente de 1,3-difenilpropano, 1,3,5-trifenilpropano y 1,3,5,7-tetrafenilheptano.

- 30

Ejemplo 41

Conformación de la distribución de telómero estirénico desprovisto de tolueno STSTD 41

- 35 Se despojó una porción de 5255 g del Ejemplo 22 (100% de la mezcla de reacción) usando un evaporador de película limpiadora (WFE) de tolueno y 1,3-difenilpropano (condiciones del WFE: velocidad de suministro = 1,33 L/h, aceite temperatura de la camisa = 157 °C, presión = <0,1 mm de Hg y temperatura del condensador = 0 °C) para producir 3946 g de una resina líquida con el siguiente análisis de GPC: P_r : 517, M_n : 606, M_w : 776, M_z : 1008, PD: 1,28, σ_n = 321, $n_{\alpha 3}$ = 1,94. El dedo frío condensó 229 g de una mezcla compuesta principalmente de 1,3-difenilpropano, 1,3,5-trifenilpropano y 1,3,5,7-tetrafenilheptano.

Ejemplo 42

- 40 Conformación de la distribución de telómero estirénico desprovisto de tolueno STSTD 42

- 45 Se despojó una porción de 3787 g del Ejemplo 24 (100% de la mezcla de reacción) usando un evaporador de película limpia (WFE) de tolueno y 1,3-difenilpropano (condiciones del WFE: velocidad de suministro = 1,33 L/h, aceite temperatura de la camisa = 212 °C, presión = $\approx$ 5,0 mm de Hg y temperatura del condensador = 0 °C) para producir 2882 g de una resina líquida con el siguiente análisis de GPC: P_r : 408, M_n : 606, M_w : 794, M_z : 1047, PD: 1,31, σ_n = 338, $n_{\alpha 3}$ = 1,93. El dedo frío condensó 467 g de una mezcla compuesta principalmente de 1,3-difenilpropano, 1,3,5-trifenilpropano y 1,3,5,7-tetrafenilheptano.

Ejemplo 43

Conformación de la distribución de telómero estirénico desprovisto de tolueno STSTD 43

- 50 Se despojó una porción de 4330 g del Ejemplo 25 (100% de la mezcla de reacción) usando un evaporador de película limpia (WFE) de tolueno y 1,3-difenilpropano (condiciones del WFE: velocidad de suministro = 1,33 L/h, aceite temperatura de la camisa = 165 °C, presión = <0,1 mm de Hg y temperatura del condensador = 0 °C) para producir

3944 g de una resina líquida de a con el siguiente análisis de GPC: P_r : 504, M_n : 565, M_w : 713, M_z : 909, PD: 1,26, σ_n = 289, $n\alpha_3$ = 1,82. El dedo frío condensó 378 g de una mezcla compuesta principalmente de 1,3-difenilpropano, 1,3,5-trifenilpropano y 1,3,5,7-tetrafenilheptano.

Ejemplo 44

- 5 Conformación de la distribución de telómero estirénico desprovisto de tolueno STSTD 44

Se despojó una porción de 4279 g del Ejemplo 27 (100% de la mezcla de reacción) usando un evaporador de película limpia (WFE) de tolueno y 1,3-difenilpropano (condiciones del WFE: velocidad de suministro = 1,33 L/h, aceite temperatura de la camisa = 175 °C, presión = <0,1 mm de Hg y temperatura del condensador = 0 °C) para producir 3644 g de una resina líquida con el siguiente análisis de GPC: P_r : 501, M_n : 653, M_w : 882, M_z : 1176, PD: 1,35, σ_n = 387, $n\alpha_3$ = 1,83. El dedo frío condensó 292 g de una mezcla compuesta principalmente de 1,3-difenilpropano, 1,3,5-trifenilpropano y 1,3,5,7-tetrafenilheptano.

En las Tablas 3-5, estireno/tolueno/h denota moles de estireno suministrados por mol de tolueno por hora y estireno/butilitio/h denota moles de estireno suministrado por mol de butilitio (cargado inicialmente) por hora.

Tabla 3

TSTD no despojado	1	2	3	4	5	6
Tolueno (lbs)	192,3	192,3	192,1	192,9	191,4	189,6
lb-mol	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1
Estireno (lbs)	374,4	359,2	361	440	437,2	450
lb-mol	3,6	3,4	3,5	4,2	4,2	4,3
TMEDA (lbs)	4,1	3,63	3,63	4,65	4,23	5,7
lb-mol	0,0351	0,0313	0,0313	0,0401	0,0365	0,0487
23,63%de BuLi en solución C6 (lbs)	3,9	3,5	3,5	4,4	4,1	4,4
BuLi (lbs)	0,92	0,83	0,83	1,04	0,97	1,04
lb-mol	0,014400	0,012923	0,012923	0,016246	0,015138	0,016246
Ciclohexano (lbs)	3,0	2,7	2,7	3,4	3,1	3,4
Temperatura promedio (°C)	77,4	78,6	79,9	79,2	78,6	78,6
Tiempo de suministro (min)	162	158	129	146	162	152
Velocidad de suministro (lbs/min)	2,31	2,27	2,85	3,00	3,00	3,00
estireno/tolueno/h	0,64	0,63	0,77	0,83	0,75	0,83
estireno /butilitio/h	92	101	125	107	103	105
M_n	433	440	483	417	418	428
M_w	626	649	721	597	609	612
M_z	883	931	1034	835	858	859
PD	1,45	1,48	1,49	1,43	1,46	1,43
Desviación estándar σ_n	289	303	339	274	283	281
Asimetría $n\alpha_3$	2,05	2,13	2,07	2,02	2,01	2,06

Tabla 4

TSTD no despojado	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Temperatura °C	78	80	80	80	80	85	80-92	85-92	85-92
Moles de estireno/moles de tolueno	2,10	2,99	2,05	1,81	2,03	0,06	1,99	1,77	2,01
estireno/tolueno/h	0,80	0,98	0,72	0,65	0,70	0,56	0,69	0,69	0,76
estireno /butilitio/h	100,88	89,21	92,47	93,17	90,53	88,32	97,24	123,74	125,95
% de 1,3-difenilpropano	8%	9%	12%	12%	12%	16%	13%	16%	15%
M _p	408	416	308	308	418	307	308	192	315
M _n	562	540	469	471	475	406	465	407	533
M _w	866	820	696	702	704	551	696	582	798
M _z	1216	1147	985	996	992	734	1000	813	1138
PD	1,54	1,52	1,48	1,49	1,48	1,36	1,50	1,43	1,50
Varianza (M _w M _n -M _n ²)	1,7E+05	1,51E+05	1,06E+05	1,09E+05	1,09E+05	5,89E+04	1,07E+05	7,12E+05	1,41E+05
Disimetría nU_3	1,26E+08	1,05E+08	6,86E+07	7,11E+07	6,95E+07	2,56E+07	7,33E+07	3,82E+07	1,07E+08
Desviación estándar σ_n	413	389	326	330	330	243	328	267	376
Asimetría $n\alpha_3$	1,788	1,794	1,974	1,981	1,939	1,790	2,081	2,009	2,011
Resultados del modelo de PDF	Weibull	Weibull	Weibull	Weibull	Weibull	Weibull	Weibull	Weibull	Weibull
γ	1,395	1,390	1,294	1,293	1,305	1,385	1,251	1,251	1,270
α	8000	7,505	6,010	6,100	6,140	4,650	5,970	4,770	7,000
M _n	571	547	469	473	475	407	464	409	512
M _w	866	820	693	701	703	553	696	581	791
M _z	1212	1144	979	993	992	735	1000	812	1148
PD	1,52	1,55	1,48	1,48	1,48	1,36	1,50	1,42	1,55
Desviación estándar σ_n	411	387	324	329	329	244	328	265	378
Asimetría $n\alpha_3$	1,794	1,797	1,977	1,981	1,955	1,762	2,078	2,046	2,056

Tabla 5

TSTD no despojado	19	20	21	22	23	24	25	26	27
Temperatura °C	80	80	80	80	80	80	80	76	70
Moles de estireno/moles de tolueno	1,99	2,03	2,05	2,00	2,07	1,12	2,12	2,00	2,04
estireno/tolueno/h	0,65	0,66	0,66	0,67	0,69	0,39	0,72	0,64	0,65
estireno /butilitio/h	98,96	78,23	77,92	94,50	93,84	88,96	98,10	68,44	70,96
% de 1,3-difenilpropano	3%	7%	7%	5%	7%	10%	8%	10%	7%
M _p	413	517	512	520	509	404	508	521	415
M _n	620	547	539	551	514	484	497	546	576
M _w	885	795	780	747	724	714	675	842	845
M _z	1233	1092	1074	986	1002	1004	895	1184	1155
PD	1,42	1,45	1,45	1,36	1,41	1,48	1,36	1,54	1,47
Varianza (M _w M _n -M _n ²)	1,64E+05	1,36E+05	1,30E+05	1,08E+05	1,08E+05	1,11E+05	8,85E+04	1,62E+05	1,55E+05
Disimetría α_3	1,346E+08	8,859E+07	6,889E+07	6,003E+07	7,064E+07	7,19E+07	4,558E+07	1,168E+08	1,033E+08
Desviación estándar σ_n	405	368	360	329	329	334	297	402	394
Asimetría α_3	1,991	1,773	1,813	1,692	1,992	1,937	1,732	1,798	1,694
Resultados del modelo de PDF	Beta	Beta	Beta	Beta	Beta	Beta	Beta	Beta	Beta
γ	1,510	1,729	1,570	1,850	1,468	1,525	1,794	1,650	1,790
α	21,5	27,875	25,950	32,380	27,050	28,301	35,875	24,700	26,800
M _n	581	562	538	544	495	497	497	580	595
M _w	875	795	780	747	718	714	675	842	842
M _z	1239	1077	1081	989	1005	989	892	1160	1136
PD	1,46	1,42	1,45	1,37	1,45	1,44	1,36	1,45	1,42
Desviación estándar σ_n	413	362	361	332	332	328	297	390	384
Asimetría α_3	1,924	1,744	1,869	1,662	1,961	1,907	1,698	1,801	1,699

Tabla 6

TSTD	10A	10B	12	13A	13B	14	16
STSTD	29	30	31	32	33	34	35
M _w	941	938	762	772	769	759	769
Estireno cargado	3698	3698	3719	3563	3563	3705	3640
Asimetría n_{D3}	1,77	1,75	1,98	1,90	1,82	1,95	2,00
lbs de tolueno incorporadas	424	451	750	638	601	713	683
Rendimiento total ajustado	4122	4149	4469	4201	4164	4418	4323
Masa de la TSTD (g)	3843	3847	3752	3584	3542	3709	3617
Rendimiento final ligero	280	302	716	617	622	709	706
% del rendimiento de STSTD	93%	93%	84%	85%	85%	84%	84%
lbs totales de producto/lb de estireno	1,11	1,12	1,20	1,18	1,17	1,19	1,19
lbs de STSTD/lb de estireno	1,04	1,04	1,01	1,01	0,99	1,00	0,99
lbs totales de producto/lb de tolueno	9,72	9,20	5,96	6,58	6,93	6,19	6,33
lbs de STSTD/lb de tolueno	9,06	8,53	5,00	5,62	5,89	5,20	5,29

Tabla 7

TSTD	19	20	22	24	25	27
STSTD	39	40	41	42	43	44
M _w	903	823	776	794	713	882
Asimetría n_{D3}	2,10	1,89	1,94	1,93	1,82	1,83
Estireno cargado	3718	3604	3620	3004	3655	3722
lbs de tolueno incorporadas	362	517	634	530	811	244
Rendimiento total ajustado	4080	4121	4254	3534	4466	3966
Masa de la TSTD (g)	3726	3950	4021	3041	4075	3672
Rendimiento final ligero	354	171	233	493	391	294
% del rendimiento de STSTD	91%	96%	95%	86%	91%	93%
lbs totales de producto/lb de estireno	1,10	1,14	1,18	1,18	1,22	1,07
lbs de STSTD/lb de estireno	1,00	1,10	1,11	1,01	1,11	0,99
lbs totales de producto/lb de tolueno	11,28	7,97	6,71	6,67	5,51	16,24
lbs de STSTD/lb de tolueno	10,30	7,64	6,34	5,74	5,03	15,04

- 5 Los resultados de los Ejemplos 11 y 15, como se muestra en la Tabla 4, demuestran claramente la importancia de utilizar un suministro controlado pero muy rápida del estireno a la mezcla de reacción para formar las distribuciones

únicas del telómero estirénico con tolueno de esta invención. En el Ejemplo 11, se suministran tres moles de estireno por mol de tolueno sin una desviación significativa de la distribución del peso molecular con respecto a su valor medio M_w , PDI, σ_n y $n\alpha_3$ de los otros Ejemplos. En el Ejemplo 15, el suministro de estireno se detuvo solo 6 minutos en el suministro al igual que con el Ejemplo 11, la distribución del peso molecular del telómero resultante no se desvió significativamente con respecto a su valor medio M_w , PDI, σ_n y $n\alpha_3$ de los otros Ejemplos. Estos dos Ejemplos, que utilizan un catalizador formado a partir de un alquil-litio como único componente metálico, muestran claramente que para las mezclas de reacción uniformes altamente dispersas y altamente mezcladas de esta invención, cada incremento diferencial de estireno suministrado (ds) sobre algún valor diferencial de tiempo (dt) el resultado es la formación de una distribución de componentes x_i s de la cadena telomérica muerta caracterizada especialmente por la velocidad de suministro del estireno (ds/dt). Estos resultados demuestran que bajo estas condiciones de esta invención, no hay una regeneración apreciable de los componentes x_i s de la cadena muerta del telómero y la distribución del producto final es simplemente la suma promedio cronometrada de todas las poblaciones de cadenas de polímero muerto producidas incrementalmente. Por lo tanto, una característica importante de esta invención es el resultado sorprendente de que se logran distribuciones estrechas del telómero estirénico con tolueno de peso molecular muy bajo que tienen una disimetría muy limitada y una asimetría baja a través de velocidades de suministro de estireno muy rápidas con cargas de catalizador muy bajas. Esto es contrario a todas las enseñanzas de la técnica anterior.

La tecnología de proceso representada por los Ejemplos en la Tabla 5 tiene la clara ventaja de formar niveles reducidos de 1,3-difenilpropano. Los resultados demuestran que, como en el caso del proceso de litio exclusivamente discutido en el párrafo inmediatamente anterior, la distribución de los componentes de la cadena telomérica muerta se establece principalmente por la velocidad de suministro de estireno incremental rápida (ds/dt). Sin embargo, en estas condiciones en las que existe el cocatalizador agregado a base de butóxido de potasio, puede y se produce la regeneración de la cadena x_1 de componentes principalmente muerta. El resultado es la reacción de gran parte del 1,3-difenilpropano y la formación de cadenas (x_i s) de componentes de mayor peso molecular, lo que mejora el rendimiento general de la distribución de telómero estirénico con tolueno sin aumento en el peso molecular promedio en peso, M_w y lo que es más importante, sin un aumento en el peso molecular promedio $\bar{M}_n$, M_z , y como consecuencia un aumento en la disimetría y la asimetría. Por lo tanto, esta tecnología de proceso de esta invención en la que se usa un cocatalizador de metal también produce distribuciones de telómero estirénico con tolueno adecuadas para la producción de los polímeros estirénicos bromados de esta invención.

Sin embargo, en contraste con los procesos en los que la porción metálica del catalizador consiste solo en litio, cuando la porción metálica del catalizador se forma a partir de litio y potasio, la solubilidad de los catalizadores es problemática. Esto se confirma por los resultados que se muestran en la Tabla 5 para la tecnología de proceso donde el t-butóxido de potasio y la TMEDA adicional (moles de K:moles de Li activos = 1:1, moles de K + moles de Li (como Li total):moles de TMEDA = 1:2,5) (moles de Li activo no incluyen el butillitio agregado para secar la carga inicial de tolueno, las moles totales de Li incluyen la carga de catalizador y la cantidad requerida para secar el tolueno). La inspección de las distribuciones moleculares formadas en relación con la distribución del peso molecular indica que las tendencias esperadas no siempre se siguen. Se ha descubierto que, a diferencia de un catalizador en el que el metal consiste solo en litio, existe una propensión de que ciertas composiciones y concentraciones del catalizador formado precipiten de la mezcla de reacción y reduzcan efectivamente la actividad del catalizador. Los datos apuntan a la cuestión de formar el catalizador en combinaciones muy estrechas de t-butóxido de potasio, n-butillitio, Li_2O (de la humedad en el disolvente y el butillitio usado para secar) y TMEDA. El Ejemplo 28 demuestra que el aumento de la carga de TMEDA en relación con el metal total cargado de 2,5:1 a 3,0:1 mejora la reproducibilidad de los resultados pero con una leve pérdida en la asimetría.

Ejemplos comparativos 45-48

El Ejemplo comparativo 45 por comparación demuestra las ineficiencias del proceso de un proceso basado en poliestireno aniónico para formar una distribución de bencil oligoestireno que tiene un peso molecular en el intervalo de los pesos moleculares de los telómeros estirénicos con tolueno de esta invención. Los Ejemplos comparativos 46-48 ilustran los resultados que se obtuvieron al repetir el Ejemplo 4 del documento EP 0 741 147 A1. Estos resultados experimentales junto con los resultados que se presentan en el Ejemplo 4 del documento EP 0 741 147 A1 se resumen en la Tabla 8.

Los resultados establecen claramente que el tipo y la forma de la distribución del producto formado a partir de la tecnología del proceso anterior se caracteriza por tener una cola altamente poblada y de alto peso molecular. La presencia de tales cantidades excesivas de cadenas de componentes poliméricos de alto peso molecular hace que tales distribuciones sean incapaces de formar en la bromación los polímeros estirénicos bromados de esta invención. Además, el alto porcentaje característico de las fracciones de alto peso molecular formadas por la tecnología del proceso en el documento EP 0 741 147 A1 impartiría tras la bromación de la distribución del documento EP 0 741 147 A1 una alta temperatura de transición vítrea. Dicho material bromado con una alta temperatura de transición vítrea no podría proporcionar las características de flujo de fusión deseadas y las propiedades de impacto favorables proporcionadas por los polímeros estirénicos bromados de esta invención.

Ejemplo comparativo 45

Conformación del poliestireno aniónico bencil oligoestireno

Se cargó tolueno (grado anhidro), 2162 g ($\approx$ 2,5 litros, 23,46 moles) en el reactor y se calentó a 50°C. Al alcanzar la temperatura establecida, se cargaron 308,8 g de solución de n-butilitio (2,0 M, 16,5% en peso en ciclohexano, 0,795 moles) a través del recipiente de carga y se suministró por debajo de la superficie a la solución de tolueno suavemente agitada (300 rpm). El recipiente y la línea se lavaron con una parte alícuota de 250 mL de tolueno antes de cargar con 115,77 g de N,N,N',N'-tetrametilendiamina disuelta en 250 mL de tolueno (TMEDA, 0,997 moles). La agitación se incrementó a 850 RPM y la TMEDA se bombeó por debajo de la superficie del reactor. La bomba de carga se lavó con una parte alícuota de 400 mL de tolueno. El reactor se enfrió a 45°C. Antes de iniciar el suministro de estireno, se cargó un total de 3808 g (41,33 moles) de tolueno (carga inicial y la que se utilizó para lavar las líneas de carga) en el reactor. El estireno, 512 g (4,92 moles) disuelto en 482 g de tolueno se suministró a través del tramo de inmersión al reactor en 40 minutos. Una vez casi terminada el suministro de estireno, se cargaron 500 mL de tolueno en el sistema de suministro de estireno y, por lo tanto, las líneas se lavaron completamente del monómero de estireno reactivo. El suministro 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 automático en los serpentines de enfriamiento. El catalizador se inactiva luego con una carga de 500 mL de tolueno y que contiene 50,1 g de alcohol isopropílico (0,835 moles).

Se transfirió aproximadamente 1/2 de la mezcla de reacción al recipiente de lavado previamente calentado a 85°C y luego se lavó con agua desoxigenada (300 mL). El corte de fase se realizó a 80 °C, y fue rápido y requirió poco tiempo de asentamiento. El agua y cualquier rebaba o emulsión se eliminaron a través de la válvula de drenaje inferior. Se retiró una alícuota para el análisis mediante GPC (P_r : 714, M_n : 670, M_w : 763, M_z : 843, PD: 1,14, σ_n = 250, $n\alpha_3$ = 0,318). La temperatura de la camisa de aceite se aumentó a 170 °C. El ciclohexano, la humedad residual, la TMEDA y el tolueno se destilaron a través de un cabezal de destilación simple (1 atmósfera). Cuando la temperatura del recipiente alcanzó los 148 °C, el material se enfrió y se drenó en una botella purgada con nitrógeno. La segunda mitad del material se trató exactamente de la misma manera y se colocó en la misma botella después del tratamiento (558 g). Así, se produjeron 558 g de un bencil oligoestireno APS a partir de 512 g de estireno y 0,795 moles de butilítio.

Ejemplo comparativo 46

Ejemplo comparativo que forma una mezcla de reacción con un diluyente de gran volumen con un agente de transferencia de cadena limitante

El procedimiento del Ejemplo 10 se repitió, excepto que: se cargaron 1325 g ($\approx$ 1,7 litros, 15,74 moles) de ciclohexano en el reactor (12 ppm de H₂O residual), que se volvió anhidro mediante la adición de 0,30 g (4,7 mmoles) de n-butilitio. El ciclohexano anhidro se calentó a 70 °C, al alcanzar el valor deseado de temperatura, se cargó una mezcla compuesta de 9,14 g (0,081 moles) de t-butoxido de potasio, 80 g (0,95 moles) de ciclohexano, 236,6 g (2,23 mol, 100 ppm de agua) de etilbenceno y 50,30 g de N,N,N',N'-tetrametilendiamina (TMEDA, 0,433 moles) a través del recipiente de carga y se suministró por debajo de la superficie a la solución de ciclohexano suavemente agitada (300 rpm). El recipiente y la línea se lavaron con una parte alícuota de 100 mL de ciclohexano antes de cargar con 31,47 g de solución de n-butilitio (2,0 M, 16,5% en peso en ciclohexano, 0,081 moles). Antes de iniciar el suministro de estireno, se cargó un total de 1563 g (18,57 moles) de tolueno (la carga inicial, la cantidad utilizada para formar la solución de t-butoxido de potasio/TMEDA y la cantidad utilizada para lavar las líneas de carga) en el reactor. Se suministró estireno, 1648 g (15,82 moles) a través de la línea de suministro de 1/16 de pulgada de diámetro externo durante 366 minutos, de modo que la velocidad de suministro fue de $\approx$ 83,82 pies/s con una velocidad de suministro de 4,50 g/min. La mezcla de reacción se inactivó con 9,76 g (0,163 moles) de alcohol isopropílico en 100 mL de tolueno. Una alícuota de la mezcla de reacción produjo el siguiente análisis de GPC: P_r : 1598, M_n : 1056, M_w : 2027, M_z : 3377, PD: 1,92, σ_n = 1010, $n\alpha_3$ = 2,699.

Ejemplo comparativo 47

Ejemplo comparativo que forma una mezcla de reacción con un diluyente de gran volumen con un agente de transferencia de cadena limitante

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 10, excepto que: se cargaron 1290 g ($\approx$ 1,7 litros, 15,33 moles) de ciclohexano al reactor (18 ppm de H₂O residual), que además se volvió anhidro mediante la adición de 0,35 g (5,5 mmoles) de n-butilitio. El ciclohexano anhidro se calentó a 70 °C, al alcanzar el valor deseado de temperatura, se cargó una mezcla compuesta de 10,36 g (0,092 moles) de t-butoxido de potasio, 82 g (0,98 moles) ciclohexano, 238,6 g (2,25 mol, 131 ppm de agua) Se cargó etilbenceno y 57,42 g de N,N,N',N'-tetrametilendiamina (TMEDA, 0,494 moles) a través del recipiente de carga y se suministró por debajo de la superficie a la solución de ciclohexano suavemente agitada (300 rpm). El recipiente y la línea se lavaron con una parte alícuota de 100 mL de ciclohexano antes de cargar con 36,36 g de solución de n-butilitio (2,0 M, 16,5% en peso en ciclohexano, 0,094 moles). Antes de iniciar el suministro de estireno, se cargó un total de 1526 g (18,13 moles) de ciclohexano (la carga inicial, la cantidad utilizada para formar la solución de t-butoxido de potasio/TMEDA y la cantidad utilizada para lavar las líneas de carga) en el reactor. Se suministró estireno, 1675 g (16,08 moles) a través de la línea de suministro de 1/16 de pulgada de diámetro externo durante 375 minutos, de manera que la velocidad de suministro fue de $\approx$ 3,79 pies/s con una velocidad de suministro de 4,47 g/min. La mezcla de reacción se inactivó con 11,17 g (0,186 moles) de alcohol isopropílico en 100 mL de

tolueno. Una alícuota de la mezcla de reacción produjo el siguiente análisis de GPC: P_r : 1585, M_n : 1046, M_w : 2055, M_z : 3471, PD : 1,96, $\sigma_n = 1030$, $n\alpha_3 = 2,771$.

Ejemplo comparativo 48

5 Ejemplo comparativo que forma una mezcla de reacción en un diluyente de gran volumen con un agente de transferencia de cadena limitante

10 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 10, excepto que: se cargaron 1318 g ($\approx 1,7$ litros, 15,66 moles) de ciclohexano en el reactor (15 ppm de H_2O residual), que además se volvió anhidro mediante la adición de 0,16 g (2,5 mmoles) de n-butilitio. El ciclohexano anhidro se calentó a 70 °C, al alcanzar el valor deseado de temperatura, se cargó una mezcla compuesta de 10,36 g (0,092 moles) de t-butoxido de potasio, 94 g (1,12 moles) de ciclohexano, 206,3 g (2,24 mol, 31 ppm de agua) de tolueno y 55,45 g de N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina (TMEDA, 0,477 moles) a través del recipiente de carga y se suministró por debajo de la superficie a la solución de ciclohexano suavemente agitada (300 rpm). El recipiente y la línea se lavaron con una parte alícuota de 100 mL de ciclohexano antes de cargar con 36,14 g de solución de n-butilitio (2,0 M, 16,5% en peso en ciclohexano, 0,093 moles). Antes de iniciar el suministro de estireno, se cargó un total de 1554 g (18,46 moles) de ciclohexano (la carga inicial, la cantidad utilizada para formar la solución de t-butoxido de potasio/TMEDA y la cantidad utilizada para lavar las líneas de carga) en el reactor. Se suministró estireno, 1644 g (15,78 moles) a través de la línea de suministro de 1/16 pulgada de diámetro externo durante 369 minutos, de manera que la velocidad de suministro fue de $\approx 3,78$ pies/s con una velocidad de suministro de 4,46 g/min. La mezcla de reacción se inactivó con 11,13 g (0,185 moles) de alcohol isopropílico en 100 mL de tolueno. Una alícuota de la mezcla de reacción produjo el siguiente análisis de GPC: P_r : 1331, M_n : 877, M_w : 1597, M_z : 2608, PD : 1,68, $\sigma_n = 795$, $n\alpha_3 = 2,624$.

Tabla 8

Ejemplo #	Ejemplo 4 del documento EP 0741 147 A1	46	47	48
Temperatura, °C	70	70	70	70
CTA	EB	EB	EB	Tol
Diluyente ciclohexano (mL)	1558	1558	1558	1558
g de ciclohexano/g de estireno	0,95	0,95	0,91	0,95
Moles de estireno/moles de CTA	7,09	7,14	7,19	7,05
Moles de estireno/moles de CTA/h	1,18	1,17	1,15	1,15
Moles de estireno/moles de Li/h	32,06	32,00	27,48	27,57
DP_n	7,94	9,13	9,04	8,36
M_p	NR	1598	1585	1333
M_n	932	1056	1046	961
M_w	1500	2027	2055	1616
M_z	NR	3377	3471	2612
PD	1,61	1,92	1,96	1,68
Varianza	5,29E+05	1,03E+06	1,06E+06	6,29E+05
Disimetría	--	2,80E+09	3,00E+09	1,36E+09
Desviación estándar σ_n	728	1013	1027	793
Asimetría, $n\alpha_3$	--	2,70	2,77	2,71
Modelo de PDF	Log natural	Log natural	Log natural	Log natural

σ	7,08	7,35	7,35	7,14
μ	0,696	0,77	0,79	0,71
M_n	932	1139	1142	991
M_w	1500	2027	2055	1616
M_z	2381	3343	3433	2582
PD	1,61	1,78	1,80	1,63
Desviación estándar σ_n	727	1006	1021	787
Asimetría, α_3	2,70	2,74	2,81	2,71

Procesos comparativos de formación de la distribución de telómero estirénico de bencil oligoestireno y etilbenceno

El Ejemplo comparativo 45 se adapta a partir de los detalles experimentales limitados reportados independientemente por Nakamura y Tsukahara y demuestra las ineficiencias del proceso asociadas con la formación de bencil oligoestirenos en el intervalo de peso molecular útil para formar retardantes de llama bromados para la aplicación de amplio espectro en resinas termoplásticas. Por lo tanto, se formaron 558 g de un bencil oligoestireno de 763 M_w con un índice de polidispersidad de 1,14, una desviación estándar de 250 Daltons y una asimetría de 0,318 a partir de aproximadamente 46 g de tolueno (determinado por el resto de materiales) con 512 g (4,92 moles) de estireno, que consumió 0,795 moles de butillitio y requiere 1,0 mol de TMEDA. Aunque es útil para formar tales distribuciones de forma gaussiana, el proceso tiene un costo prohibitivo para producir sustratos económicamente adecuados para formar retardantes de llama bromados poliméricos de este peso molecular promedio en peso.

Los Ejemplos comparativos 46-48 están diseñados para imitar las condiciones de reacción informadas expuestas para el Ejemplo 4 del documento EP 0 741 147 A1 en esa descripción. Como se señaló en la sección de antecedentes de esta solicitud, el documento EP 0 741 147 A1 solo informa M_n y M_w pero no M_z . Sin M_z , la forma de las distribuciones formadas en términos de disimetría y asimetría no se puede evaluar. Como consecuencia, se ejecutaron los tres Ejemplos comparativos, los Ejemplos 46-48, dos con etilbenceno como en el documento EP 0 741 147 A1 y uno con tolueno. Los ejemplos formaron distribuciones de las cadenas x_i de componentes, donde la distribución de las fracciones de peso de x_i s, X_i s, se ajusta a una función de densidad de probabilidad logarítmica natural (LNPDF) dada por la ecuación (7). Los resultados del modelo y este estudio comparativo se encuentran en la Tabla 8 anterior. Basado en el log natural de PDF, se predijo un valor de $M_z = 2381$ para el Ejemplo 4 del documento EP 0 741 147 A1. Una distribución de densidad de probabilidad logarítmica natural (cuando está normalizada X_i o la fracción de peso) de la variable x_i aleatoria se establece cuando existen probabilidades multiplicativas. Para la tecnología de proceso divulgada en el documento EP 0 741 147 A1, la primera probabilidad multiplicativa ($P_{trCTA,i}$) que define la densidad de probabilidad o x_i es la transferencia de cadena desde el agente de transferencia de cadena (CTA) para formar una cadena x_i de componente de polímero muerto. La segunda probabilidad multiplicativa (P_i) es la regeneración de x_i por la reacción inversa de la transferencia de cadena que involucra la forma ionizada del agente de transferencia de cadena. La tercera probabilidad multiplicativa es la probabilidad, $P_{tri,j}$, de que la transferencia de cadena ocurrirá entre la cadena x_i del componente de polímero muerto y la cadena x_j del componente de polímero vivo. Los resultados reportados en la Tabla 8 son consistentes con la descripción del proceso divulgada en el documento EP 0 741 147 A1 con respecto a la transferencia de cadena desde cadenas vivas a cadenas muertas en un proceso de equilibrio cercano para al menos aquellas fracciones de cadena x_i de componentes que participan en tales reacciones. Sobre la base de estos resultados, parece que las cadenas $x_1 - x_7$ de componentes participan eficazmente en tales equilibrios. Las cadenas moleculares superiores pueden muy bien no participar tan efectivamente si es que lo hacen. Dicha tecnología de proceso produce distribuciones indeseables que tienen colas de alto peso molecular altamente pobladas y, como tales, no son del todo adecuadas para formar los retardantes de llama bromados de esta invención.

$$f(x_i) = (M_i \sigma \sqrt{2\pi})^{-1} \exp(-(\ln(M_i) - \mu)^2 / 2\sigma^2) \quad (7)$$

y como antes

$$X_i = f(x_i) / \sum f(x_i), \quad (2)$$

asimismo

$$n_i = X_i / M_i \quad (3)$$

Distribuciones bromadas de polímeros estirénicos de la invención

En la práctica de esta invención, se puede emplear cualquier método conocido para la bromación de hidrocarburos aromáticos. En general, las bromaciones se llevan a cabo en ausencia de luz y preferiblemente se usa bromo elemental como agente de bromación. La bromación se lleva a cabo en condiciones anhidras, utilizando un catalizador de ácido de Lewis adecuado, tal como un haluro de aluminio o un catalizador de haluro férrico. Para minimizar la bromación en átomos de carbono alifáticos, la reacción se realiza preferiblemente a temperaturas por debajo de aproximadamente 25 °C. Se usa típicamente en el proceso un disolvente de bromación tal como, por ejemplo, dibromometano, dibromuro de etileno, bromoclorometano, diclorometano, dicloruro de etileno.

Ejemplos BR-49 - BR-80

Tecnología de bromación preferida para uso en la práctica de esta invención

Los procedimientos preferidos de esta invención comprenden distribuciones de bromación de polímeros estirénicos de esta invención con un agente de bromación y en presencia de una cantidad catalítica de un catalizador de haluro de aluminio. Deseablemente, la forma inicial del catalizador de haluro de aluminio usado en los procesos de esta invención es como AlCl_3 o AlBr_3 . El AlCl_3 está convenientemente suspendido en un diluyente adecuado. Alternativamente, el AlCl_3 puede hacerse reaccionar por medio de intercambio de bromuro cloruro (trans-halogenación) para producir un trihaluro de clorobromo aluminio mezclado o parcialmente mezclado con solubilidad mejorada en el diluyente líquido. Cuando se utiliza AlBr_3 , es deseable disolverlo previamente en bromo. Los procesos de bromación de esta invención se pueden llevar a cabo como un proceso discontinuo, semidiscontinuo o continuo.

Como se indicó anteriormente, los procesos preferidos de esta invención pueden caracterizarse adicionalmente por tener la distribución de telómero estirénico con tolueno de esta invención suministrada a un reactor como un soluto en la proximidad y al mismo tiempo con un suministro o alimentaciones conjuntas o separadas al reactor del agente de bromación y el AlBr_3 , tales suministros son por debajo de la superficie de los contenidos líquidos del reactor (usualmente una porción de disolvente líquido en el inicio del suministro y la masa de reacción cruda después de que se haya iniciado el suministro) y tales suministros formando, con los contenidos iniciales del reactor, una masa de reacción cruda que comprende al menos la distribución de polímero de estireno bromado de esta invención, AlBr_3 y disolvente. La masa de reacción cruda también puede contener un agente de bromación sin reaccionar. 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 termolábil. Estas N-bromoaminas se formarían a partir de componentes de amina o impurezas sospechosas de estar presentes en las distribuciones de polímeros de estireno de esta invención. Se sospecha que se derivan del promotor de polimerización por transferencia de cadena, TMEDA.

El disolvente elegido para el suministro de la distribución de polímero de estireno de esta invención es preferiblemente el mismo que el disolvente que se carga previamente en el reactor antes de que comience el suministro.

El disolvente usado en las distribuciones de polímeros de estireno de esta invención y las precargas 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 catalizador de haluro de aluminio como es bien reconocido en la técnica. En general, es mejor que el disolvente contenga menos de aproximadamente 50 ppm (peso/peso) de agua. Con respecto al agua, mejor los reactivos deben estar secos. El agente de bromación, por ejemplo, bromo, no debe contener más de aproximadamente 30 ppm de agua. Las distribuciones de telómero estirénico con tolueno de esta invención también deben estar lo suficientemente secas para no introducir cantidades perjudiciales de agua en la bromación.

La cantidad de disolvente en el suministro de las distribuciones de telómero estirénico con tolueno de esta invención es aquella cantidad que al menos permite la formación de una solución de baja viscosidad que fluye libremente. En los casos en que las distribuciones de telómero estirénico con tolueno de esta invención sean líquidas, se puede considerar la posibilidad de utilizar un suministro libre de disolventes de las distribuciones de telómero estirénico con tolueno de esta invención. Sin embargo, se ha encontrado que se prefiere el uso de un disolvente, ya que ayuda a diluir el suministro de las distribuciones de telómero estirénico con tolueno de esta invención, de modo que pueda producirse una bromación eficaz en la masa de reacción. Generalmente, cuando el disolvente es bromoclorometano, de aproximadamente 60 a aproximadamente 80% en peso del suministro de las distribuciones de telómero estirénico con tolueno de esta invención será disolvente. Las cantidades preferidas de disolvente son de aproximadamente 65 a aproximadamente 75% en peso. Se ha demostrado que es ventajoso tratar la solución de la distribución de telómero estirénico con tolueno de esta invención en el disolvente de bromación con un absorbente sólido que no introduce o cataliza la formación de cantidades inaceptables de impurezas, como el óxido de aluminio ácido para eliminar las especies polares antes de la bromación. Tal tratamiento da como resultado una estabilidad térmica mejorada de HBR

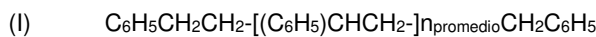
a temperaturas tan altas como 320 °C. Otros absorbentes adecuados que no introducen o catalizan la formación de una cantidad inaceptable de impurezas están disponibles en el mercado. Materiales como las formas ácidas de las resinas Amberlyst® o Amberlyte® (Rohm & Haas Company), las formas ácidas de las resinas Dowex® (The Dow Chemical Company), o similares, se consideran adecuados para su uso como absorbentes para su uso en este procedimiento de tratamiento. El gel de sílice de alta superficie, las formas neutras y básicas de óxido de aluminio y ciertas zeolitas ácidas también se consideran adecuadas para su uso en este procedimiento de tratamiento.

La precarga del disolvente al reactor antes de que el reactivo y los catalizadores se suministren es aquella 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 una "golpe de calor" o pico de temperatura en la proximidad de los suministros mencionados 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 allí. El uso de una porción de una operación anterior ya saturada con HBr reduce la demanda inicial en el sistema de inactivación del reactor y por esa razón se prefiere en algunas configuraciones comerciales.

El AlBr_3 puede suministrarse como un soluto, por ejemplo, en bromo, separado del suministro del agente de bromación, sin embargo, tal esquema de suministro 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 suministren como una sola suministro. AlBr_3 se disuelve rápidamente en bromo. La cantidad de AlBr_3 suministrada, ya sea por separado o en combinación con el suministro de bromo, es una cantidad catalítica suficiente para proporcionar de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 1% en moles de AlBr_3 por mol de bromo suministrada como se calcula usando la ecuación:

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

La cantidad de bromo suministrada 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, cuando se desea obtener un contenido de bromo de aproximadamente 73,4 a aproximadamente 74,5% en peso, se suministran de aproximadamente 3,5 a aproximadamente 3,8 moles de bromo por mol de grupo fenilo presente. Las moles del grupo fenilo presentes para la distribución de telómero estirénico con tolueno (I)



viene dado por lo siguiente:

$$\text{Moles de fenilo/moles de telómeros estirénicos con tolueno} = 2 + n_{\text{promedio}} = 2 + [(M_n - 196.29)/104,15].$$

Alternativamente, y más convenientemente, uno puede simplemente cargar bromo con base a las siguientes ecuaciones:

$$a) \text{ peso de Br} = \% \text{ en peso de Br} \cdot \text{peso de SSPD}_{\text{bromado}}$$

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

Nota: En b), la aproximación es el resultado de ignorar la pequeña cantidad de masa no contabilizada por los protones sustituidos por bromo.

Por lo tanto

$$c) \text{ peso de Br} \approx \% \text{ en peso de Br} \cdot [\text{peso de SSPD}_{\text{no bromado}} / (1 - \% \text{ en peso de Br})]$$

y

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

$$e) \text{ Moles de bromo} \approx 2 \cdot \% \text{ en peso de Br} \cdot [\text{peso de SSPD}_{\text{no bromado}} / (1 - \% \text{ en peso de Br})] / 159,81$$

Se prefiere suministrar, tan cerca como sea posible, solo la cantidad de bromo necesaria para obtener el % en peso de bromo deseado. Si se suministra 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.

Cualquiera que sea el motivo de la presencia de exceso de bromo en la masa de reacción cruda, se pueden usar 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 bromo 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 un rebaba durante algunos de las etapas de acabado posteriores. Dicha emulsión o capa de rebaba provoca dificultades de separación e ineficiencias en el proceso.

Las distribuciones de telómero estirénico con tolueno de esta invención, el agente de bromación y los suministros de AlBr_3 deben realizarse debajo de la superficie del contenido del reactor/masa de reacción y muy cerca entre sí. Es un principio de esta invención que la bromación de las distribuciones de telómero estirénico con tolueno de esta invención debería ocurrir rápidamente. Las velocidades de reacción para las bromaciones de esta invención son muy rápidas debido a la cinética de reacción. Así, 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 suministros próximos está diseñado para que los reactivos y el catalizador estén cerca, uno con el otro. Otro factor para asegurar una rápida bromación es el suministro de la solución de AlBr_3 con bromo. Se cree que el bromo precondiciona el AlBr_3 al estado de catalizador activo, de modo que el catalizador se activa cuando se suministra por primera vez. Una técnica para asegurar la proximidad de los suministros es permitir que los tubos de suministro en el contenido del reactor/masa de reacción se mantengan juntos para que se descarguen en direcciones de impacto paralelas, adyacentes o directas.

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

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

La velocidad de suministro de los suministros 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 suministro disponibles y la capacidad de manejar de manera segura el subproducto gaseoso de HBr . Cuanto mayor sea la velocidad de suministro posible, más eficiente será el proceso.

Durante el suministro conjunto, los contenidos del reactor/la masa de reacción cruda se deben mantener a una temperatura dentro del intervalo de aproximadamente $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a aproximadamente $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ y preferiblemente dentro del intervalo de aproximadamente $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ a alrededor de $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta que haya ocurrido sustancialmente toda la bromación. Los suministros al reactor se suministran convenientemente a aproximadamente la temperatura ambiente. Para obtener las temperaturas del contenido del reactor/de la masa de reacción cruda mencionadas anteriormente, el reactor se acondiciona con un enfriamiento adecuado. La temperatura debe medirse tan cerca del área de suministro como sea práctico.

La presión en el reactor durante la bromación no es crítica, siendo la norma las presiones 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.

Después del suministro del reactivo y del catalizador, es permisible permitir que la masa de reacción experimente un tiempo dado para asegurar que la bromación haya cesado. Es permisible, cuando se bromo con aproximadamente 74% en peso de bromo, permitir que la temperatura suba hasta aproximadamente $7\text{ }^{\circ}\text{C}$ para ayudar a facilitar el consumo y que reaccione la mayor parte del bromo suministrado que sea práctico. Esto es particularmente deseable cuando el profesional decide renunciar al uso de un agente reductor de bromo a base de sulfito o tiosulfato durante la inactivación acuosa inicial para evitar cualquier dificultad en la emulsión y la capa de rebaba. Es posible renunciar completamente a dicho uso y transferir el contenido del reactor a una solución de lavado que contenga hidrato de hidracina. A diferencia de los agentes reductores de sulfito y bromo de tiosulfato, el uso de hidrato de hidracina no se acompaña de emulsiones o capas de rebaba gruesas.

Una vez que se completan los suministros y el tiempo de funcionamiento, si lo hubiera, ha transcurrido, la masa de reacción cruda se retira del reactor y se inactiva en agua. Como se mencionó anteriormente, si la masa de reacción cruda o, para el caso, cualquier fase orgánica que se trata 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, en particular los sulfitos, puede causar la formación de emulsión y puede llevar a un producto con un valor de ΔE más alto en la prueba de valor de color de la solución de Hunter. Por lo tanto, se recomienda no usar bisulfito o sulfito, o cualquier otro agente reductor de bromo a base de azufre.

La inactivación se realiza convenientemente a temperatura ambiente y, en general, no se necesita ningún calentamiento distinto del calor de la solución de HBr residual para efectuar una separación de fases. 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 ayuda, en cierta medida, a permitir asegurar un bajo contenido de bromo termolábil. En realizaciones más preferidas de esta invención, se añade hidrato de hidracina al agua de lavado de inactivación rápido para tratar inmediatamente el bromo sin reaccionar. La hidracina puede incluso atenuar la actividad de otras especies de bromo activas, si están presentes.

La inactivación con agua no tiene un tiempo de acción como la desactivación del AlBr_3 y la reducción de bromo es casi instantánea cuando la masa de reacción cruda se suministra al agua de inactivación o la solución del agente reductor de agua de inactivación. Una vez que se completa la inactivación, se forman dos fases definidas, una fase

acuosa y una fase orgánica. La fase orgánica contiene disolvente y la distribución del polímero estirénico bromado de esta invención, y requerirá un tratamiento adicional.

Después de completar la inactivación con agua y la separación de fases y cualquier otra etapa de eliminación de bromo (extracción o destilación de agua), es una característica preferida de esta invención lavar la fase orgánica con una solución básica de borohidruro de sodio. El borohidruro y sus subproductos de borano actúan para convertir las especies de bromo activo disponibles, incluido el agente de bromación sin reaccionar disponible, por ejemplo, bromo (si aún hay algo presente) y cualquier derivado disponible formado a partir del agente de bromación sin reaccionar (por ejemplo, hipobromitos y/o ácido hipobromoso) y también cualquier N-bromoaminas disponibles, de modo que las especies de bromo y bromo activo se reduzcan a bromuro, y en el caso de los N-bromuros, este material se reduce a bromuro de sodio y amina libre. 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 la distribución de telómero estirénico con tolueno bromado. 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. Tal como se usa en este párrafo, el término "disponible", como se usa en relación con las especies de bromo activas, el agente de bromación sin reaccionar, los derivados formados a partir del agente de bromación sin reaccionar y las N-bromoaminas, denota que los materiales identificados no están ocluidos dentro de los sólidos en tal medida que no puedan eliminarse simplemente por contacto con la solución de borohidruro de sodio.

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 aproximadamente 10 y aproximadamente 14 durante todo el período en que la fase acuosa formada está en contacto con la fase orgánica.

El contenido preferido de borohidruro de sodio de la solución de tratamiento está dentro del intervalo de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 1,0% en peso de borohidruro de sodio, basado en el peso total de la solución de tratamiento.

Una característica importante de la etapa de borohidruro de sodio cáustico es que una temperatura superior a aproximadamente 45 °C y preferiblemente dentro del intervalo de aproximadamente 54 °C a aproximadamente 62 °C a una atmósfera se mantiene 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 se obtienen a temperaturas más altas. Sin embargo, si se emplea borohidruro de sodio después de un lavado con hidrato de hidracina ácido, entonces se puede emplear un tratamiento con borohidruro a temperatura ambiente. De hecho, cuando se usa hidracina hidratada, es posible renunciar al tratamiento con borohidruro con solo un pequeño sacrificio de la calidad del producto de acuerdo con lo medido por DE, YI y la estabilidad térmica del color. Puede emplearse simplemente un lavado cáustico a temperatura ambiente (NaOH al 5% es suficiente). Todavía desde el punto de vista de la estabilidad del producto, el tratamiento con borohidruro es una realización más preferida.

La temperatura de tratamiento se mantiene durante al menos la cantidad de tiempo necesaria para obtener los beneficios del tratamiento, generalmente al menos unos 30 minutos se considera más que suficiente. El experto 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 adelgazar notablemente 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. Tales especies están implicadas en el engrosamiento de la fase acuosa orgánica y básica íntimamente mezcladas. Esto se observa en un mayor 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 engrosamiento y se reduce el arrastre en el accionamiento. A temperaturas inferiores a 45 °C, se produce un engrosamiento y, en ocasiones, se observa una separación de fases incompleta. Una vez que se logran temperaturas más altas, se elimina el fenómeno del engrosamiento y la separación de fases es casi instantánea, especialmente cuando se utilizan temperaturas superiores a 54 °C.

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 inactivación con agua y la separación de fases y en cualquier fase orgánica recuperada en la secuencia de finalización, corriente abajo.

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.

Después del lavado final, la fase orgánica se separa de la fase acuosa y se suministra a agua caliente, por ejemplo, de aproximadamente 90 °C a aproximadamente 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 producir poliestirénicos bromados.

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

- 5 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 caldera de tira continua o una extrusora de devolatilización donde el disolvente puede eliminarse rápidamente y la masa fundida viscosa resultante puede manipularse fácilmente y luego granularse o peletizarse.

- 10 Ya sea por desvolatilización por medio de la precipitación o por medio de un evaporador de película limpia, un evaporador de película descendente, una caldera de tiras continuas o una extrusora de desvolatilización, se prefiere filtrar la solución secada azeotrópicamente a través de óxido de aluminio ácido activado. Se ha encontrado que aproximadamente 1-5 partes en peso de óxido de aluminio por 100 partes en peso de telómero estirénico con tolueno bromado disuelto (contenido) es suficiente para eliminar las impurezas que contribuyen a reducir la estabilidad térmica del color.

- 15 Una descripción general de los procedimientos de bromación y las variaciones en el procedimiento de procesamiento utilizado en la práctica de esta invención se describen a continuación y se resumen en la Tabla 9. En la Tabla 10 se presenta un resumen de los análisis realizados sobre los productos formados en los Ejemplos. En la Tabla 11 se presentan los resultados que incluyen datos de color térmico para una bromación a mayor escala. Los datos de GPC reportados en las Tablas 10 y 11 se derivaron utilizando el método 1 de GPC por dispersión de la Luz. En la Tabla 12 se reportan resultados analíticos para la bromación de STSTD obtenidas del reactor de vidrio de 100 galones pero bromados usando $AlCl_3$ como el catalizador de bromación cargado inicialmente y empleando hidrato de hidracina en el lavado de inactivación. En la Tabla 13 se reportan los resultados analíticos para la bromación de STSTD obtenidos del reactor de acero inoxidable 316 de 2 galones, estas STSTDs se bromaron usando $AlCl_3$ como el catalizador de bromación cargado inicialmente y empleando hidrato de hidracina en el lavado de inactivación. En la Tabla 14 se presentan los resultados analíticos para la bromación de STSTD obtenidos del reactor de acero inoxidable 316 de 2 galones utilizando t-butoxido de potasio como cocatalizador durante la formación de la TSTD. Estas STSTDs se bromaron utilizando $AlCl_3$ como el catalizador de bromación inicialmente cargado y empleando hidrato de hidracina en el lavado de inactivación. Los datos de GPC reportados en las Tablas 12-14 se derivaron usando el Método 2 de dispersión de la Luz.

- 30 Preparación para la bromación

- Se preparó bromoclorometano seco (BCM, 5-30 ppm de humedad por Karl Fisher) por secado azeotrópico o por secado con óxido de aluminio ácido activado (EMD Chemicals, Óxido de aluminio, malla 70-230, grado de cromatografía en columna). Todas las líneas de suministro, tanques de suministro y artículos de vidrio se secaron (secados 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 suministro y los tanques de suministro se mantienen bajo una atmósfera N_2 durante el transcurso de la configuración y el funcionamiento del reactor de bromación.

- Se pesó la cantidad de catalizador de $AlBr_3$ (disponible comercialmente) necesaria para obtener una solución 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 $AlBr_3$) del catalizador activo y 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 suministro graduado colocado en una balanza de laboratorio de gran capacidad.

- La distribución del polímero estirénico de transferencia de cadena aniónica utilizada 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 suministro graduado. Los 0,25% en moles de $AlBr_3$ en bromo y el 25% en peso de ACTST en solución de BCM se suministran conjuntamente a través de bombas peristálticas separadas a través de líneas de suministro de 1/8" (3,2 mm) de diámetro externo a una porción fresca o reciclada bien agitada de BCM anhidro de 0 °C a -10 °C. Las velocidades de suministro relativas se controlan constantemente, de modo que la proporción de los dos reactivos suministrados permanece constante o casi constante durante el curso de la reacción de bromación electrofílica.

Configuración de equipos de bromación

- Se equipó un matraz con camisa de aceite de 5 L (reactor de bromación) con un eje agitador de vidrio, una paleta de agitación de PTFE, un condensador refrigerado por 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 a un lavador cáustico bien agitado para absorber el coproducto HBr y el Br_2 arrastrado. Además, el reactor se equipó con tres líneas de entrada: 1) suministro de BCM con PTFE de 1/4" (6,4 mm) de diámetro externo para el suministro inicial de BCM al

reactor (el BCM puede ser nuevo o una porción de reciclado de BCM de un proceso anterior); 2) línea de suministro por debajo de la superficie de sustrato/BCM de 1/8" (3,2 mm) de diámetro externo; y 3) línea de suministro por debajo de la superficie de Br₂/AlBr₃ de 1/8" (3,2 mm) de diámetro externo. Las líneas de suministro de AlBr₃/Br₂ y SSPD/BCM están aseguradas de manera que ambas líneas de entrada descarguen su contenido muy de 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.

El reactor de bromación se colocó sobre un recipiente de inactivación de agua de 6 litros con una línea de drenaje de PTFE de 3/8" (9,5 mm) de diámetro externo que conecta la válvula de drenaje inferior del reactor de bromación al recipiente de inactivación para permitir la transferencia directa de los contenidos del reactor de bromación. El recipiente de inactivación tenía una camisa de aceite y estaba equipado con un mecanismo de agitación superior, un termopozo y se encamisó para una mezcla íntima de las fases orgánica y acuosa. El recipiente de inactivación tenía una entrada de nitrógeno y se purgó con un depurador cáustico. El recipiente de inactivación tenía una válvula de drenaje inferior para permitir la transferencia del contenido del recipiente a un recipiente de almacenamiento intermedio de 5 litros.

El recipiente de almacenamiento intermedio se canalizó para transferir su contenido a una caldera de lavado. El hervidor de lavado era un reactor con camisa de aceite de 6 litros, encamisado, equipado con un agitador superior, un termopar y una válvula de drenaje inferior.

La configuración de aislamiento del producto proporciona un recipiente que contiene agua en el que se suministra la suspensión del producto acompañada por la eliminación azeotrópica concomitante de BCM. El precipitado se pasa a través de un horno para su secado.

Ejemplo BR-49

Bromación de TSTD1 con tratamiento con borohidruro de sodio de bromo sin reaccionar

En el reactor de bromación de 5 L descrito anteriormente se cargaron 3000 g de BCM seco (23 ppm de humedad, Karl Fisher). El BCM se enfrió en la oscuridad a -2 °C y una solución previamente preparada al 25% en peso compuesta de 333 g de una mezcla destilada de SSPD1 (M_w = 698) y 1000 g de BCM seco se cargó a un cilindro graduado seco de 2000 mL cubierto con N₂ equipado con una línea de suministro de PTFE de 1/8" (3,2 mm) de diámetro externo colocado para transferir todo el contenido del cilindro por medio de una bomba dosificadora peristáltica al reactor de bromación. El AlBr₃ previamente preparado (0,25% en moles) en bromo (1795,9 g) se transfirió a través de una bomba peristáltica a un cilindro graduado de 1,5 litros. Este recipiente de suministro se mantuvo bajo una atmósfera N₂ y se equipó con una línea de suministro de PTFE de 1/8" (3,2 mm) de diámetro externo colocada para transferir la cantidad deseada de solución de bromo por medio de una bomba dosificadora peristáltica al reactor de bromación.

Los dos reactivos se suministraron conjuntamente a tasas relativas predeterminadas de manera que el contenido completo de los dos suministros se cargaron y se completaron simultáneamente en 180 minutos con un tiempo de residencia promedio de 90 minutos. Se proporcionó un amplio enfriamiento durante la operación, de modo que la temperatura de reacción se mantiene cerca de -2 °C. Una vez completado el suministro, la reacción se dejó agitar durante 15 minutos adicionales y se calentó gradualmente a 7°C para permitir que se consumiera el bromo sin reaccionar. La mezcla de reacción se transfirió (gravedad) al recipiente de inactivación de 6 L a través de la válvula de drenaje inferior y la línea de transferencia de PTFE de 3/8" (9,5 mm) de diámetro externo.

El recipiente de inactivación se cargó previamente con 1000 mL de agua del grifo (25°C) y se agitó a 400 rpm para asegurar una mezcla íntima de la fase orgánica y acuosa. La inactivación fue exotérmica y se observó un aumento de la temperatura de 10 °C. La agitación se redujo a 20 rpm y la fase orgánica se dejó sedimentar. La fase acuosa de bromo amarillo claro/HBr se separó gradualmente formando la capa superior. La fase orgánica inferior se transfirió a un recipiente de almacenamiento de 5 L que contenía 1000 mL de NaBH₄ al 1% en peso y NaOH acuoso al 10%.

Este sistema bifásico se transfirió luego a la caldera 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 caldera completamente drenada y se lavó con 1000 mL de agua del grifo hasta que se observó un pH de 10.

La solución orgánica casi incolora se suministró a un recipiente de 10 litros bien agitado que contenía agua fresca con una temperatura del recipiente de 95 °C. El producto sólido se separó como BCM destilado azeotrópicamente y se eliminó del precipitador. El producto se recogió mediante filtración al vacío en un embudo de filtro de vidrio sinterizado de vidrio grueso de 3 litros. El producto se lavó dos veces (2 x 1000 mL) y se dejó secar en el embudo. La torta de filtro blanca (2400 g) se secó luego en un horno bajo una purga de nitrógeno durante 36 horas a 105°C. Luego se secó más a presión reducida (4 horas, 105 °C, vacío de 30 pulgadas de Hg), lo que dio como resultado 1200 g de producto blanco, cuyos análisis se resumen en la Tabla 10.

Ejemplo BR-50

Bromación de TSTD1 con tratamiento con bisulfito de sodio de bromo sin reaccionar

- 5 Se usó el procedimiento del Ejemplo BR-49, excepto que el bromo sin reaccionar se tituló mediante la adición de una solución de bisulfito de sodio al 10% al recipiente de inactivación antes de la transferencia al recipiente de almacenamiento intermedio que contenía NaBH_4 al 1% en peso y NaOH acuoso al 10%. Todas las etapas posteriores fueron como en BR-9. La torta de filtro blanca (2400 g) se secó luego en un horno bajo una purga de nitrógeno durante 36 horas a 105°C. Luego se secó más a presión reducida (4 horas, 105 °C, vacío de 30 pulgadas de Hg), lo que dio como resultado 1200 g de producto blanco, cuyos análisis se resumen en la Tabla 10.

Ejemplo BR-51

Bromación de TSTD1 con tratamiento con borohidruro de sodio de bromo sin reaccionar con tratamiento posterior con óxido de aluminio ácido

- 10 Se usó el procedimiento del Ejemplo BR-49, excepto que 1334 g de una solución al 25% en peso de SSPD1 ($M_w = 698$, $PD = 1,29$) en BCM seco se suministraron conjuntamente con 1682,9 g de 0,25% en moles de AlBr_3 en bromo a una porción de 3000 g de BCM a una velocidad de suministro relativa constante, de modo que el tiempo de residencia promedio en el reactor fue de 90 minutos.
- 15 El procedimiento de elaboración posterior a la bromación fue como BR-9, excepto que después de que la mezcla del producto se secó azeotrópicamente hasta que la temperatura del recipiente alcanzó 69 °C a 1 atm de presión. Luego, la mezcla se agitó con 60 gramos de óxido de aluminio ácido activado (EMD Chemicals, óxido de aluminio, malla 70-230, grado de cromatografía en columna) durante 1 hora, permitiendo que se enfríe a aproximadamente 45 °C durante ese período. La mezcla del producto se filtró luego al vacío para remover la alúmina. La alúmina se enjuagó con una porción de 200 mL de BCM seco. El filtrado y el enjuague se combinaron y se suministraron al recipiente de precipitación. El producto se precipitó en agua a 96°C con eliminación simultánea de disolvente orgánico. El producto se recogió por filtración como en BR-9. La torta de filtro blanca resultante (2250 g) se secó luego en un horno bajo una purga de nitrógeno durante 36 horas a 105°C. Luego se secó más a presión reducida (4 h, 105 °C, vacío de 30 pulgadas de Hg) dando como resultado 1125 g de producto blanco, cuyos análisis se resumen en la Tabla 10.
- 20

Ejemplo BR-52

- 25 Bromación de TSTD7 con tratamiento con borohidruro de sodio de bromo sin reaccionar

- Se usó el procedimiento del Ejemplo BR-49, excepto que se suministraron conjuntamente 1334 g de una solución al 25% en peso de SSPD7 ($M_w = 706$, $PD = 1,29$) en BCM seco con 1795,9 g de 0,25% en moles de AlBr_3 en bromo a una porción de 3000 g de BCM a una velocidad de suministro relativa constante, de modo que el tiempo de residencia promedio en el reactor fue de 90 minutos. El procedimiento posterior a la bromación fue como en BR-9. El procedimiento produjo una torta de filtro blanca (2400 g) que luego se secó en un horno bajo una purga de nitrógeno durante 36 horas a 105 °C. Luego se secó más a presión reducida (4 h, 105 °C, vacío de 30 pulgadas de Hg) dando como resultado 1202 g de producto blanco, cuyos análisis se resumen en la Tabla 10.
- 30

Ejemplo BR-53

Bromación de TSTD8 con tratamiento con borohidruro de sodio de bromo sin reaccionar

- 35 Se usó el procedimiento del Ejemplo BR-49, excepto que se suministraron conjuntamente 1334 g de una solución al 25% en peso de SSPD8 ($M_w = 706$, $PD = 1,29$) en BCM seco con 1795,9 g de 0,25% en moles de AlBr_3 en bromo a una porción de 3000 g de BCM a una velocidad de suministro relativa constante, de modo que el tiempo de residencia promedio en el reactor fue de 90 minutos. El procedimiento posterior a la bromación fue como BR-9. El procedimiento produjo una torta de filtro blanca (2400 g) que luego se secó en un horno bajo una purga de nitrógeno durante 36 horas a 105 °C. Luego se secó más a presión reducida (4 h, 105 °C, vacío de 30 pulgadas de Hg) dando como resultado 1210 g de producto blanco, cuyos análisis se resumen en la Tabla 10.
- 40

Ejemplo BR-54

Bromación de TSTD6 tratada con óxido de aluminio ácido con borohidruro de sodio

- 45 Se usó el procedimiento del Ejemplo BR-49, excepto que una solución al 25% en peso de SSPD6 ($M_w = 706$, $PD = 1,29$) en BCM seco que se trató primero con 100 gramos de óxido de aluminio ácido activado (EMD Chemicals, óxido de aluminio, malla 70-230, grado de cromatografía en columna) durante 1 hora. El suministro del sustrato se filtró por gravedad para eliminar la alúmina. Una porción de 1256 g de la solución tratada al 25% en peso de alúmina se suministró conjuntamente con 1693,4 g de 0,25% en moles de AlBr_3 en bromo a una porción de 3000 g de BCM a una velocidad de suministro relativa constante, de modo que el tiempo de residencia promedio en el reactor fue de 90 minutos.
- 50

El procedimiento posterior a la bromación fue como en el BR-9, excepto que después de las etapas de lavado/tratamiento, la mezcla del producto se secó azeotrópicamente hasta que la temperatura del recipiente alcanzó los 69 °C a 1 atm de presión. La mezcla se agitó luego con 60 gramos de óxido de aluminio ácido activado (EMD Chemicals, óxido de aluminio, malla 70-230, grado de cromatografía en columna) durante 1 hora, permitiendo que se

enfríe a aproximadamente 45 °C durante ese período. La mezcla del producto se filtró luego al vacío para eliminar la alúmina. La alúmina se enjuagó con una porción de 200 mL de BCM seco. El filtrado y el enjuague se combinaron y se suministraron al recipiente de precipitación.

El producto se precipitó en agua a 96°C con eliminación simultánea de disolvente orgánico. El producto se recogió por filtración como en BR-9. El procedimiento produjo una torta de filtro blanca (2260 g) que luego se secó en un horno bajo una purga de nitrógeno durante 36 horas a 105 °C. Luego se secó más a presión reducida (4 h, 105 °C, vacío de 30 pulgadas de Hg) dando como resultado 1130 g de producto blanco, cuyos análisis se resumen en la Tabla 10.

El ejemplo BR-15 demuestra las ventajas de llevar a cabo la bromación en una base semidiscontinua con un tiempo de reacción más corto. Los ejemplos BR-15-Parte A y BR-15-Parte B demuestran las ventajas de eliminar especies polares mediante el uso de un absorbente sólido tal como óxido de aluminio ácido.

Ejemplo BR-55

Bromación de TSTD6 con tratamiento con borohidruro de sodio de bromo sin reaccionar

Se usó el procedimiento de bromación del ejemplo BR-49, excepto que 880 g de una solución al 25% en peso de SSPD6 ($M_w = 697$, $PD = 1,29$) en BCM seco se suministraron conjuntamente con 1186,5 g de 0,25% en moles de $AlBr_3$ en bromo a una porción de 2000 g de BCM a una velocidad de suministro relativa constante, de modo que el tiempo de residencia promedio en el reactor fue de 60 minutos. El reactor se descargó al recipiente de inactivación, la mezcla de reacción se lavó con agua y luego se transfirió al recipiente de almacenamiento intermedio que contenía 1250 g de $NaBH_4$ al 1% en peso en NaOH acuoso al 10%.

El reactor de bromación se cargó luego con una segunda porción de 2000 g de BCM. Luego, los segundos 880 g de una solución al 25% en peso de SSPD6 ($M_w = 697$, $PD = 1,28$) en BCM seco se suministraron conjuntamente con 1186,5 g de 0,25% en moles de $AlBr_3$ en bromo a la porción de 2000 g de BCM. Este segunda suministro conjunto se realizó de nuevo de manera que el tiempo de residencia promedio en el reactor fue de 60 minutos. La segunda mezcla de reacción se transfirió luego al recipiente de inactivación, se lavó y luego se combinó con la primera mezcla de reacción en el recipiente de almacenamiento intermedio. La mezcla de producto combinada se suministró al reactor de tratamiento con $NaBH_4$ en porciones con destilación azeotrópica de BCM (62 °C) hasta que todo el contenido encajó de forma segura en el reactor de 6000 mL. La mezcla de reacción se enfrió a 55°C y las fases se separaron. La fase del producto orgánico se devolvió luego al recipiente de lavado y se lavó con 1000 mL de agua fresca. Las fases se separaron y la fase del producto orgánico se secó luego azeotrópicamente y hasta que la temperatura del recipiente alcanzó los 69°C.

Ejemplo BR-55-Parte A

Precipitación del producto sin tratamiento adicional

Aproximadamente la mitad de la mezcla de producto se precipitó como en BR-49. El procedimiento produjo una torta de filtro blanca (1600 g) que luego se secó en un horno bajo una purga de nitrógeno durante 36 horas a 105 °C. Luego se secó más a presión reducida (4 horas, 105 °C, vacío de 30 pulgadas de Hg), lo que dio como resultado 820 g de producto blanco, cuyos análisis se resumen en la Tabla 10.

Ejemplo BR-55-Parte B

Precipitación del producto con tratamiento posterior con óxido de aluminio ácido

La segunda mitad de la mezcla de producto se precipitó como en BR-49, excepto que antes de la precipitación la mezcla se agitó con 40 gramos de óxido de aluminio ácido activado (EMD Chemicals, óxido de aluminio, malla 70-230, grado de cromatografía en columna) durante 3 h de inactivación a aproximadamente 25 °C durante ese período. La mezcla del producto se filtró luego al vacío para eliminar la alúmina. La alúmina se enjuagó con una porción de 200 mL de BCM seco. El filtrado y el enjuague se combinaron y se suministraron al recipiente de precipitación. El procedimiento produjo una torta de filtro blanca (1550 g) que luego se secó en un horno bajo una purga de nitrógeno durante 36 horas a 105 °C. Luego se secó más a presión reducida (4 horas, 105 °C, vacío de 30 pulgadas de Hg), lo que dio como resultado 770 g de producto blanco, cuyos análisis se resumen en la Tabla 10.

Ejemplo BR-56

Bromación usando $AlCl_3$ de TSTD6 con premezcla de TSTD/BCM/bromo y luego tratamiento posterior con borohidruro de sodio de bromo sin reaccionar

Se usó el procedimiento de bromación BR-49, excepto que se suministraron conjuntamente 1333 g de una solución al 25% en peso de SSPD6 ($M_w = 697$, $PD = 1,29$) en BCM seco con 1823 g de bromo en una porción de 3000 g de BCM que contiene 2,28 g (0,017 moles) de $AlCl_3$. El suministro de SSPD6/BCM y el bromo sin catalizador se mezclaron previamente bombeando por separado en un mezclador estático con camisa enfriada por glicol (-5°) conectado al reactor de bromación. El suministro se realizó a una velocidad de suministro relativa constante, de modo que el suministro requirió 180 minutos. El contenido del reactor se descargó al recipiente de inactivación, la mezcla de

reacción se lavó con agua y luego se transfirió al recipiente de almacenamiento intermedio que contenía 1000 g de NaBH_4 al 1% en peso en NaOH acuoso al 10%. La elaboración posterior a la reacción fue BR-9. El procedimiento produjo 1215 g de un sólido blanco que tenía los análisis reportados en la Tabla 10.

Ejemplo BR-57

- 5 Bromación a mayor escala utilizando AlBr_3 de TSTD preparada en laboratorio con tratamiento con borohidruro de sodio de bromo sin reaccionar

La bromación se realizó en un reactor de vidrio de 50 L equipado con una camisa de líquido y control de temperatura con el sistema Huber, un agitador, un condensador de reflujo enfriado a -7°C , un puerto de evolución de gas conectado a un depurador por medio de dos líneas separadas de tubería de teflón® de media pulgada de diámetro externo, una
10 línea de suministro de BCM de un tanque de contención y una línea de suministro de bromo de un tanque de almacenamiento de bromo.

El reactor se cargó con 30 kg de BCM y se enfrió a -3°C . El suministro de SSPD se preparó como una solución de 14,8 kg de una solución al 25% en peso en BCM. Este compuesto de SSPD de sustrato preparado en laboratorio que tiene $M_w = 702$ y $PD = 1,3$, se elaboró a escala de 12 L utilizando tolueno reciclado y TMEDA reciclado. Las pruebas
15 fueron análogas al Ejemplo 6 - Parte A, sin embargo, se usó el doble de la carga de catalizador para compensar una mezcla menos eficiente. Esta solución se suministró conjuntamente con 18,7 kg de AlBr_3 al 0,25% en peso en bromo. Las soluciones se suministraron conjuntamente a través de un tubo de Teflon® que terminó cerca (menos de 50 mm) por debajo de la superficie en la mezcla de reacción. La solución de SSPD al 25% en peso en BCM y la solución de bromo se suministraron simultáneamente (a tasas de masa proporcionales a su masa respectiva) durante un período
20 de 130 minutos, con el cuidado de asegurar una adición continua y de velocidad constante de ambos suministros para que los suministros terminen juntos. Se formó bromuro de hidrógeno y comenzó a evolucionar vigorosamente después de aproximadamente 1 h. Un matraz de 22 L con una torre de lavado de gases se cargó con 16 kg de agua. El depurador se utilizó para atrapar el HBr formado purgado a través de las dos líneas de Teflon® desde las salidas en el condensador de reflujo. Al final de la adición, la mezcla de reacción se dejó calentar a 7°C y luego se mantuvo a 7°C
25 $^\circ\text{C}$ durante 30 minutos antes de la inactivación y la preparación.

La preparación de la reacción de bromación se realizó en un reactor con camisa de vidrio de 100 L. Se cargó con 20 kg de agua, el agua y la fase orgánica inactivada se mantuvieron frías (a aproximadamente 5°C) manteniendo una temperatura de la camisa de 1°C . La transferencia se realizó mediante un diferencial de vacío. El recipiente de inactivación se colocó bajo un vacío de aproximadamente 300 mm de Hg. La transferencia de la mezcla de reacción
30 de bromación se realizó a través de una línea de Teflon® de 3/8" que va desde la parte inferior del reactor de bromación al espacio de cabeza del reactor de inactivación. La temperatura en el reactor de inactivación aumenta durante el período de adición de 30-40 minutos hasta aproximadamente 15°C . El reactor de bromación y la línea de transferencia se enjuagaron con 8 kg de BCM, que se envió al reactor de inactivación en donde se mezcló con la solución bromada de SSPD. Después de agitar durante aproximadamente 15 minutos, la mezcla se dejó reposar durante 5 minutos
35 después de los cuales las fases se separan fácilmente.

La fase inferior contenía producto y bromo libre. Se recogió del reactor en tres garrafones de 5 galones, cada uno de los cuales se cargó previamente con 3,33 kg de NaBH_4 al 1% en NaOH acuoso al 10%. Debido a que había un material extraíble presente en la construcción del material de los garrafones, el tiempo de contacto de las soluciones de BCM con el garrafón se mantuvieron al mínimo. En las soluciones del producto no se observó ninguna contaminación del
40 producto por el producto extraíble mediante RMN. A medida que se llenaba cada garrafón, se agitó vigorosamente a mano para decolorar la mezcla de reacción de bromación por reducción del Br_2 y sus derivados de bromo activos con NaBH_4 . La fase acuosa superior en el recipiente de inactivación se recogió y se trató con una solución de sulfito de sodio para reducir el bromo residual antes de la eliminación o recuperación del valor del bromuro. El reactor de inactivación se lavó adicionalmente con 4 kg de agua y se envió para su eliminación. Los contenidos de los tres
45 garrafones de solución de producto/borohidruro se devolvieron luego al reactor, y la porción acuosa se diluyó con 10 kg de agua adicional para reducir la concentración cáustica para evitar la erosión del vidrio. Después de verificar la presencia del anión borohidruro (BH_4^-), los contenidos del reactor se calentaron a reflujo durante 1 hora ajustando la temperatura de reacción interna a 70°C , aunque la temperatura alcanzó un máximo de 62°C . Luego se enfrió a 25°C y se dejó reposar durante la noche (pero solo se necesitaron unos pocos minutos). El proceso se repitió dos veces
50 más para un total de tres operaciones.

Las tres pruebas produjeron 58 kg de solución con 22% en peso de SSPD bromada (BR-17) cada una. Estos lotes se combinaron para el aislamiento y luego se suministraron 11 kg de solución a 17 kg de agua a 93°C durante un período de 2 horas. Esto requirió de 16 lotes de precipitación separados. El BCM se destiló en la parte superior mientras el producto se suministraba al recipiente de precipitación, formando el producto una suspensión acuosa fina en el
55 recipiente. Después de enfriar, el producto se aisló por centrifugación y se secó en un horno bajo una purga de nitrógeno durante 36 horas a 105°C y luego a vacío a 105°C durante 6 horas. El compuesto mezclado seco de 16 lotes de precipitación produjo 37,2 kg de material con los análisis que se muestran en la Tabla 11.

Ejemplo BR-58

Bromación usando AlCl_3 de STSTD8 con tratamiento con hidracina de bromo sin reaccionar

Se usó el procedimiento de bromación BR-49, excepto que se suministraron conjuntamente 1333 g de una solución al 25% en peso de TSTD 8 ($M_w = 720$, $PD = 1,30$) en BCM (34 ppm de humedad) con 1823 g de bromo a una porción de 3000 g de BCM que contiene 4,06 g (0,030 moles) de AlCl_3 . El suministro se realizó a una velocidad de suministro relativa constante, de modo que el suministro requirió 180 minutos. Una vez completado el suministro, la mezcla de reacción se agitó a $0 \pm 3^\circ\text{C}$ durante 15 minutos y luego se descargó el contenido del reactor al recipiente de inactivación agitado que contenía 1000 g de una solución de hidrato de hidracina al 0,5% en peso.

La mezcla de reacción inactivada se lavó de este modo y luego se dejó que se asentara rápidamente. La capa orgánica inferior se transfirió luego al reactor de lavado que contenía 1000 g de agua fresca. La mezcla se agitó durante 15 minutos a temperatura ambiente y luego se dejó reposar. La fase orgánica lechosa se transfirió luego a dos recipientes de almacenamiento intermedio separados (1/2 de la fase del producto en cada uno). El primer recipiente contiene 500 g de hidróxido de sodio al 5% en peso, el segundo recipiente contiene 500 g de hidróxido de sodio al 5% en peso y adicionalmente 6 gramos de borohidruro de sodio.

Ejemplo BR-58 Parte A

Procedimiento de tratamiento de lavado cáustico

El contenido del primer recipiente se transfirió al reactor de lavado encamisado y se agitó a 30°C durante 30 minutos. Durante ese período, la fase orgánica perdió su aspecto lechoso volviéndose ligeramente coloreada y transparente. La mezcla se interrumpió y las fases se dejaron separar. La fase del producto orgánico se separó de la fase acuosa excluyendo cualquier capa de rebaba (generalmente muy pequeña, menos de un 0,05% en volumen de la fase orgánica) de la fase del producto y luego se lavó con 500 g de agua fresca. La solución orgánica casi incolora se suministró a un recipiente de 10 litros bien agitado que contenía agua fresca con una temperatura del recipiente de 95°C . El producto sólido se separó como BCM destilado azeotrópicamente y se eliminó del precipitador. El producto se recogió mediante filtración al vacío en un embudo de filtro de vidrio sinterizado de vidrio grueso de 3 litros. El producto se lavó dos veces ($2 \times 1000\text{ mL}$) y se dejó secar en el embudo. La torta de filtro blanca (1200 g) se secó luego en un horno bajo una purga de nitrógeno durante 36 horas a 105°C . Luego se secó más a presión reducida (4 horas, 105°C , vacío de 30 pulgadas de Hg) dando como resultado 605 g de producto blanco, cuyos análisis se resumen en la Tabla 12.

Ejemplo BR-58 Parte B

Procedimiento de tratamiento de lavado cáustico con NaBH_4

El contenido del primer recipiente se transfirió al reactor de lavado encamisado y se agitó a 62°C durante 30 minutos. Durante ese período, la fase orgánica perdió su aspecto lechoso volviéndose ligeramente coloreada y transparente. La mezcla se interrumpió y las fases se dejaron separar. La fase del producto orgánico se separó de la fase acuosa excluyendo cualquier capa de rebaba (generalmente muy pequeña, menos de un 0,05% en volumen de la fase orgánica) de la fase del producto y luego se lavó con 500 g de agua fresca. La solución orgánica casi incolora se suministró a un recipiente de 10 litros bien agitado que contenía agua fresca con una temperatura del recipiente de 95°C . El producto vendido se separó como BCM destilado azeotrópicamente y se eliminó del precipitador. El producto se recogió mediante filtración al vacío en un embudo de filtro de vidrio sinterizado de vidrio grueso de 3 litros. El producto se lavó dos veces ($2 \times 1000\text{ mL}$) y se dejó secar en el embudo. La torta de filtro blanca (1200 g) se secó luego en un horno bajo una purga de nitrógeno durante 36 horas a 105°C . Luego se secó más a presión reducida (4 horas, 105°C , vacío de 30 pulgadas de Hg) dando como resultado 605 g de producto blanco, cuyos análisis se resumen en la Tabla 12.

Ejemplo BR-59

Bromación usando AlCl_3 de STSTD8 con tratamiento con hidracina de bromo sin reaccionar

Se usó el procedimiento de bromación BR-49, excepto que se suministró conjuntamente 1333 g de una solución al 25% en peso de TSTD 8 ($M_w = 720$, $PD = 1,30$) en BCM (34 ppm de humedad) con 1823 g de bromo a una porción de 3000 g de BCM que contiene 4,06 g (0,030 moles) de AlCl_3 . El suministro se realizó a una velocidad de suministro relativa constante, de modo que el suministro requirió 180 minutos. Una vez completado el suministro, la mezcla de reacción se agitó a $0 \pm 3^\circ\text{C}$ durante 15 minutos y luego se descargó el contenido del reactor al recipiente de inactivación agitado que contenía 1000 g de una solución de hidrato de hidracina al 0,5% en peso. La mezcla de reacción se lavó y se subdividió adicionalmente, se trató, se aisló y se secó como en BR-58. Los análisis de las dos partes, Parte A y Parte B se presentan en la Tabla 12.

Ejemplo BR-60

Bromación utilizando AlCl_3 de TSTD9 con tratamiento con hidracina de bromo sin reaccionar

- Se usó el procedimiento de bromación BR-49, excepto que se suministraron conjuntamente 1333 g de una solución al 25% en peso de TSTD 9 ($M_w = 762$, $PD = 1,29$) en BCM (27 ppm de humedad) con 1823 g de bromo a una porción de 3000 g de BCM que contiene 3,96 g (0,030 moles) de $AlCl_3$. El suministro se realizó a una velocidad de suministro relativa constante, de modo que el suministro requirió 180 minutos. Una vez completado el suministro, la mezcla de reacción se agitó a 0 ± 3 °C durante 15 minutos y luego se descargó el contenido del reactor al recipiente de inactivación agitado que contenía 1000 g de una solución de hidrato de hidracina al 0,5% en peso. La mezcla de reacción se lavó y se subdividió adicionalmente, se trató, se aisló y se secó como en BR-58. Los análisis de las dos partes, Parte A y Parte B se presentan en la Tabla 12.

Ejemplo BR-61

- 10 Bromación usando $AlCl_3$ de STSTD9 con tratamiento con hidracina de bromo sin reaccionar

- Se usó el procedimiento de bromación BR-49, excepto que se suministraron conjuntamente 1333 g de una solución al 25% en peso de TSTD 9 ($M_w = 762$, $PD = 1,29$) en BCM (27 ppm de humedad) con 1823 g de bromo a una porción de 3000 g de BCM que contiene 3,96 g (0,030 moles) de $AlCl_3$. El suministro se realizó a una velocidad relativa variable no equilibrada, de modo que el suministro TSTD requirió 180 minutos, mientras que el suministro de bromo requirió 192 minutos. Una vez completado el suministro de bromo, la mezcla de reacción se agitó a 0 ± 3 °C durante 15 minutos y luego se descargó el contenido del reactor al recipiente de inactivación agitado que contenía 1000 g de una solución de hidrato de hidracina al 0,5% en peso. La mezcla de reacción se lavó y se subdividió adicionalmente, se trató, se aisló y se secó como en BR-58. Los análisis de las dos partes, Parte A y Parte B se presentan en la Tabla 12.

Ejemplo BR-62

- 20 Bromación usando $AlCl_3$ de STSTD9 con tratamiento con hidracina de bromo sin reaccionar

- Se usó el procedimiento de bromación BR-49, excepto que se suministraron conjuntamente 1333 g de una solución al 25% en peso de TSTD 9 ($M_w = 762$, $PD = 1,29$) en BCM (27 ppm de humedad) con 1823 g de bromo a una porción de 3000 g de BCM que contiene 3,96 g (0,030 moles) de $AlCl_3$. El suministro se realizó a una velocidad de suministro relativa constante, de modo que el suministro requirió 180 minutos. Una vez completado el suministro, la mezcla de reacción se agitó a 0 ± 3 °C durante 15 minutos y luego se descargó el contenido del reactor al recipiente de inactivación agitado que contenía 1000 g de una solución de hidrato de hidracina al 0,5% en peso. La mezcla de reacción se lavó y se trató con borohidruro de sodio y cáustico, se aisló y se secó como en BR-58 Parte B para producir 1207 gramos de producto. Los análisis de producto se reportan en la Tabla 12.

Ejemplo BR-63

- 30 Bromación usando $AlCl_3$ de STSTD9 con tratamiento con hidracina de bromo sin reaccionar

- Se usó el procedimiento de bromación BR-49, excepto que se suministraron conjuntamente 1333 g de una solución al 25% en peso de TSTD 9 ($M_w = 762$, $PD = 1,29$) en BCM (27 ppm de humedad) con 1823 g de bromo a una porción de 3000 g de BCM que contiene 3,96 g (0,030 moles) de $AlCl_3$. El suministro se realizó a una velocidad de suministro relativa constante, de modo que el suministro requirió 180 minutos. Una vez completado el suministro, la mezcla de reacción se agitó a 0 ± 3 °C durante 15 minutos y luego se descargó el contenido del reactor al recipiente de inactivación agitado que contenía 1000 g de una solución de hidrato de hidracina al 0,5% en peso. La mezcla de reacción se lavó y se subdividió adicionalmente, se trató, se aisló y se secó como en BR-58. Los análisis de las dos partes, Parte A y Parte B se presentan en la Tabla 12.

Ejemplo BR-64

- 40 Bromación utilizando $AlCl_3$ de STSTD 29 con tratamiento con hidracina de bromo sin reaccionar

- Se usó el procedimiento de bromación BR-49, excepto que se suministraron conjuntamente 1333 g de una solución al 25% en peso de TSTD 29 ($M_w = 941$, $PD = 1,39$) en BCM (18 ppm de humedad) con 1823 g de bromo a una porción de 3000 g de BCM que contiene 3,95 g (0,029 moles) de $AlCl_3$. El suministro se realizó a una velocidad de suministro relativa constante, de modo que el suministro requirió 180 minutos. Una vez completado el suministro, la mezcla de reacción se agitó a 0 ± 3 °C durante 15 minutos y luego se descargó el contenido del reactor al recipiente de inactivación agitado que contenía 1000 g de una solución de hidrato de hidracina al 0,5% en peso. La mezcla de reacción se lavó y se subdividió adicionalmente, se trató, se aisló y se secó como en BR-58. Los análisis de las dos partes, Parte A y Parte B se presentan en la Tabla 13.

Ejemplo BR-65

- 50 Bromación utilizando $AlCl_3$ de STSTD 30 con tratamiento con hidracina de bromo sin reaccionar

Se usó el procedimiento de bromación BR-49, excepto que se suministraron conjuntamente 1333 g de una solución al 25% en peso de TSTD 30 ($M_w = 938$, $PD = 1,39$) en BCM (22 ppm de humedad) con 1823 g de bromo a una porción de 3000 g de BCM que contiene 3,93 g (0,029 moles) de $AlCl_3$. El suministro se realizó a una velocidad de suministro relativa constante, de modo que el suministro requirió 180 minutos. Una vez completado el suministro, la mezcla de

reacción se agitó a 0 ± 3 °C durante 15 minutos y luego se descargó el contenido del reactor al recipiente de inactivación agitado que contenía 1000 g de una solución de hidrato de hidracina al 0,5% en peso. La mezcla de reacción se lavó y se subdividió adicionalmente, se trató, se aisló y se secó como en BR-58. Los análisis de las dos partes, Parte A y Parte B se presentan en la Tabla 13.

5 Ejemplo BR-66

Bromación usando AlCl_3 de STSTD 35 con tratamiento con hidracina de bromo sin reaccionar

Se usó el procedimiento de bromación BR-49, excepto que se suministraron conjuntamente 1333 g de una solución al 25% en peso de TSTD 35 ($M_w = 769$, $PD = 1,32$) en BCM (24 ppm de humedad) con 1823 g de bromo a una porción de 3000 g de BCM que contiene 3,97 g (0,030 moles) de AlCl_3 . El suministro se realizó a una velocidad de suministro relativa constante, de modo que el suministro requirió 180 minutos. Una vez completado el suministro, la mezcla de reacción se agitó a 0 ± 3 °C durante 15 minutos y luego se descargó el contenido del reactor al recipiente de inactivación agitado que contenía 1000 g de una solución de hidrato de hidracina al 0,5% en peso. La mezcla de reacción se lavó y se subdividió adicionalmente, se trató, se aisló y se secó como en BR-58. Los análisis de las dos partes, Parte A y Parte B se presentan en la Tabla 13.

15 Ejemplo BR-67

Bromación usando AlCl_3 de STSTD 35 con tratamiento con hidracina de bromo sin reaccionar

Se usó el procedimiento de bromación BR-49, excepto que se suministraron conjuntamente 1333 g de una solución al 25% en peso de TSTD 35 ($M_w = 769$, $PD = 1,32$) en BCM (24 ppm de humedad) con 1823 g de bromo a una porción de 3000 g de BCM que contiene 3,97 g (0,030 moles) de AlCl_3 . El suministro se realizó a una velocidad de suministro relativa constante, de modo que el suministro requirió 180 minutos. Una vez completado el suministro, la mezcla de reacción se agitó a 0 ± 3 °C durante 15 minutos y luego se descargó el contenido del reactor al recipiente de inactivación agitado que contenía 1000 g de una solución de hidrato de hidracina al 0,5% en peso. La mezcla de reacción se lavó y se subdividió adicionalmente, se trató, se aisló y se secó como en BR-58. Los análisis de las dos partes, Parte A y Parte B se presentan en la Tabla 13.

25 Ejemplo BR-68

Bromación usando AlCl_3 de STSTD 32 con tratamiento con hidracina de bromo sin reaccionar

Se usó el procedimiento de bromación BR-48, excepto que se suministraron conjuntamente 1333 g de una solución al 25% en peso de TSTD 32 ($M_w = 772$, $PD = 1,32$) en BCM (67 ppm de humedad) con 1823 g de bromo a una porción de 3000 g de BCM que contiene 4,30 g (0,032 moles) de AlCl_3 . El suministro se realizó a una velocidad de suministro relativa constante, de modo que el suministro requirió 180 minutos. Una vez completado el suministro, la mezcla de reacción se agitó a 0 ± 3 °C durante 15 minutos y luego se descargó el contenido del reactor al recipiente de inactivación agitado que contenía 1000 g de una solución de hidrato de hidracina al 0,5% en peso. La mezcla de reacción se lavó y se subdividió adicionalmente, se trató, se aisló y se secó como en BR-58. Los análisis de las dos partes, Parte A y Parte B se presentan en la Tabla 13.

35 Ejemplo BR-69

Bromación utilizando AlCl_3 de STSTD 33 con tratamiento con hidracina de bromo sin reaccionar

Se usó el procedimiento de bromación BR-49, excepto que se suministraron conjuntamente 1333 g de una solución al 25% en peso de TSTD 33 ($M_w = 769$, $PD = 1,32$) en BCM (58 ppm de humedad) con 1823 g de bromo a una porción de 3000 g de BCM que contiene 4,27 g (0,032 moles) de AlCl_3 . El suministro se realizó a una velocidad de suministro relativa constante, de modo que el suministro requirió 180 minutos. Una vez completado el suministro, la mezcla de reacción se agitó a 0 ± 3 °C durante 15 minutos y luego se descargó el contenido del reactor al recipiente de inactivación agitado que contenía 1000 g de una solución de hidrato de hidracina al 0,5% en peso. La mezcla de reacción se lavó y se subdividió adicionalmente, se trató, se aisló y se secó como en BR-58. Los análisis de las dos partes, Parte A y Parte B se presentan en la Tabla 13.

45 Ejemplo BR-70

Bromación usando AlCl_3 de STSTD 38 con tratamiento con hidracina de bromo sin reaccionar

Se usó el procedimiento de bromación BR-49, excepto que se suministraron conjuntamente 1333 g de una solución al 25% en peso de TSTD 38 ($M_w = 763$, $PD = 1,31$) en BCM (21 ppm de humedad) con 1823 g de bromo a una porción de 3000 g de BCM que contiene 3,94 g (0,029 moles) de AlCl_3 . El suministro se realizó a una velocidad de suministro relativa constante, de modo que el suministro requirió 180 minutos. Una vez completado el suministro, la mezcla de reacción se agitó a 0 ± 3 °C durante 15 minutos y luego se descargó el contenido del reactor al recipiente de inactivación agitado que contenía 1000 g de una solución de hidrato de hidracina al 0,5% en peso. La mezcla de reacción se lavó y se trató con borohidruro de sodio y cáustico, se aisló y se secó como en BR-58 Parte B para producir 1207 gramos de producto. Los análisis de producto se reportan en la Tabla 13.

Ejemplo BR-71

Bromación utilizando AlCl_3 de STSTD 36 con tratamiento con hidracina de bromo sin reaccionar

Se usó el procedimiento de bromación BR-49, excepto que se suministraron conjuntamente 1333 g de una solución al 25% en peso de TSTD 36 ($M_w = 706$, $PD = 1,29$) en BCM (33 ppm de humedad) con 1823 g de bromo a una porción de 3000 g de BCM que contiene 4,02 g (0,030 moles) de AlCl_3 . El suministro se realizó a una velocidad de suministro relativa constante, de modo que el suministro requirió 180 minutos. Una vez completado el suministro, la mezcla de reacción se agitó a 0 ± 3 °C durante 15 minutos y luego se descargó el contenido del reactor al recipiente de inactivación agitado que contenía 1000 g de una solución de hidrato de hidracina al 0,5% en peso. La mezcla de reacción se lavó y se subdividió adicionalmente, se trató, se aisló y se secó como en BR-58. Los análisis de las dos partes, Parte A y Parte B se presentan en la Tabla 13.

Ejemplo BR-72

Bromación utilizando AlCl_3 de STSTD 37 con tratamiento con hidracina de bromo sin reaccionar

Se usó el procedimiento de bromación BR-49, excepto que se suministraron conjuntamente 1333 g de una solución al 25% en peso de TSTD 37 ($M_w = 686$, $PD = 1,29$) en BCM (33 ppm de humedad) con 1823 g de bromo a una porción de 3000 g de BCM que contiene 4,02 g (0,030 moles) de AlCl_3 . El suministro se realizó a una velocidad de suministro relativa constante, de modo que el suministro requirió 180 minutos. Una vez completado el suministro, la mezcla de reacción se agitó a 0 ± 3 °C durante 15 minutos y luego se descargó el contenido del reactor al recipiente de inactivación agitado que contenía 1000 g de una solución de hidrato de hidracina al 0,5% en peso. La mezcla de reacción se lavó y se subdividió adicionalmente, se trató, se aisló y se secó como en BR-58. Los análisis de las dos partes, Parte A y Parte B se presentan en la Tabla 13.

Ejemplo BR-73

Bromación usando AlCl_3 de STSTD 39 que forma 74% en peso de producto con tratamiento con hidracina de bromo sin reaccionar

Se usó el procedimiento de bromación BR-49, excepto que se suministraron conjuntamente 1333 g de una solución al 25% en peso de TSTD 39 ($M_w = 903$, $PD = 1,38$) en BCM (36 ppm de humedad) con 1796 g de bromo a una porción de 3000 g de BCM que contiene 4,06 g (0,030 moles) de AlCl_3 . El suministro se realizó a una velocidad de suministro relativa constante, de modo que el suministro requirió 180 minutos. Una vez completado el suministro, la mezcla de reacción se agitó a 0 ± 3 °C durante 15 minutos y luego se descargó el contenido del reactor al recipiente de inactivación agitado que contenía 1000 g de una solución de hidrato de hidracina al 0,5% en peso. La mezcla de reacción se lavó y se subdividió adicionalmente, se trató, se aisló y se secó como en BR-58. Los análisis de las dos partes, Parte A y Parte B se presentan en la Tabla 14.

Ejemplo BR-74

Bromación usando AlCl_3 de STSTD 39 que forma 73% en peso de producto con tratamiento con hidracina de bromo sin reaccionar

Se usó el procedimiento de bromación BR-49, excepto que se suministraron conjuntamente 1333 g de una solución al 25% en peso de TSTD 39 ($M_w = 903$, $PD = 1,38$) en BCM (36 ppm de humedad) con 1726 g de bromo a una porción de 3000 g de BCM que contiene 4,06 g (0,030 moles) de AlCl_3 . El suministro se realizó a una velocidad de suministro relativa constante, de modo que el suministro requirió 180 minutos. Una vez completado el suministro, la mezcla de reacción se agitó a 0 ± 3 °C durante 15 minutos y luego se descargó el contenido del reactor al recipiente de inactivación agitado que contenía 1000 g de una solución de hidrato de hidracina al 0,5% en peso. La mezcla de reacción se lavó y se subdividió, tratada, aislada y secada como en BR-58. El análisis de las dos partes, parte A y Parte B son reportadas en la Tabla 14.

Ejemplo BR-75

Bromación utilizando AlCl_3 de STSTD 40 con tratamiento con hidracina de bromo sin reaccionar

Se usó el procedimiento de bromación BR-49, excepto que se suministraron conjuntamente 1333 g de una solución al 25% en peso de TSTD 40 ($M_w = 823$, $PD = 1,34$) en BCM (25 ppm de humedad) con 1823 g de bromo a una porción de 3000 g de BCM que contiene 3,96 g (0,030 moles) de AlCl_3 . El suministro se realizó a una velocidad de suministro relativa constante, de modo que el suministro requirió 180 minutos. Una vez completado el suministro, la mezcla de reacción se agitó a 0 ± 3 °C durante 15 minutos y luego se descargó el contenido del reactor al recipiente de inactivación agitado que contenía 1000 g de una solución de hidrato de hidracina al 0,5% en peso. La mezcla de reacción se lavó y se trató con borohidruro de sodio y cáustico, se aisló y se secó como en BR-58 Parte B para producir 1207 gramos de producto. Los análisis de producto se reportan en la Tabla 14.

Ejemplo BR-76

Bromación usando AlCl_3 de STSTD 41 con tratamiento con hidracina de bromo sin reaccionar

Se usó el procedimiento de bromación BR-49, excepto que se suministraron conjuntamente 1333 g de una solución al 25% en peso de TSTD 41 ($M_w = 776$, $PD = 1,28$) en BCM (20 ppm de humedad) con 1823 g de bromo a una porción de 3000 g de BCM que contiene 3,96 g (0,030 moles) de AlCl_3 . El suministro se realizó a una velocidad de suministro relativa constante, de modo que el suministro requirió 180 minutos. Una vez completado el suministro, la mezcla de reacción se agitó a 0 ± 3 °C durante 15 minutos y luego se descargó el contenido del reactor al recipiente de inactivación agitado que contenía 1000 g de una solución de hidrato de hidracina al 0,5% en peso. La mezcla de reacción se lavó y se trató con borohidruro de sodio y cáustico, se aisló y se secó como en BR-58 Parte B para producir 1207 gramos de producto. Los análisis de producto se reportan en la Tabla 14.

Ejemplo BR-77

Bromación utilizando AlCl_3 de STSTD 42 con tratamiento con hidracina de bromo sin reaccionar

Se usó el procedimiento de bromación BR-49, excepto que se suministraron conjuntamente 1333 g de una solución al 25% en peso de TSTD 42 ($M_w = 794$, $PD = 1,31$) en BCM (36 ppm de humedad) con 1823 g de bromo a una porción de 3000 g de BCM que contiene 4,02 g (0,030 moles) de AlCl_3 . El suministro se realizó a una velocidad de suministro relativa constante, de modo que el suministro requirió 180 minutos. Una vez completado el suministro, la mezcla de reacción se agitó a 0 ± 3 °C durante 15 minutos y luego se descargó el contenido del reactor al recipiente de inactivación agitado que contenía 1000 g de una solución de hidrato de hidracina al 0,5% en peso. La mezcla de reacción se lavó y se subdividió adicionalmente, se trató, se aisló y se secó como en BR-58. Los análisis de las dos partes, Parte A y Parte B se presentan en la Tabla 14.

Ejemplo BR-78

Bromación usando AlCl_3 de STSTD 43 con tratamiento con hidracina de bromo sin reaccionar

Se usó el procedimiento de bromación BR-49, excepto que se suministraron conjuntamente 1333 g de una solución al 25% en peso de TSTD 43 ($M_w = 713$, $PD = 1,26$) en BCM (46 ppm de humedad) con 1823 g de bromo a una porción de 3000 g de BCM que contiene 4,02 g (0,030 moles) de AlCl_3 . El suministro se realizó a una velocidad de suministro relativa constante, de modo que el suministro requirió 180 minutos. Una vez completado el suministro, la mezcla de reacción se agitó a 0 ± 3 °C durante 15 minutos y luego se descargó el contenido del reactor al recipiente de inactivación agitado que contenía 1000 g de una solución de hidrato de hidracina al 0,5% en peso. La mezcla de reacción se lavó y se trató con borohidruro de sodio y cáustico, se aisló y se secó como en BR-58 Parte B para producir 1207 gramos de producto. Los análisis de producto se reportan en la Tabla 14.

Ejemplo BR-79

Bromación usando AlCl_3 de STSTD 44 con tratamiento con hidracina de bromo sin reaccionar

Se usó el procedimiento de bromación BR-49, excepto que se suministraron conjuntamente 1333 g de una solución al 25% en peso de TSTD 44 ($M_w = 882$, $PD = 1,35$) en BCM (26 ppm de humedad) con 1823 g de bromo a una porción de 3000 g de BCM que contiene 3,98 g (0,030 moles) de AlCl_3 . El suministro se realizó a una velocidad de suministro relativa constante, de modo que el suministro requirió 180 minutos. Una vez completado el suministro, la mezcla de reacción se agitó a 0 ± 3 °C durante 15 minutos y luego se descargó el contenido del reactor al recipiente de inactivación agitado que contenía 1000 g de una solución de hidrato de hidracina al 0,5% en peso. La mezcla de reacción se lavó y se trató con borohidruro de sodio y cáustico, se aisló y se secó como en BR-58 Parte B para producir 1207 gramos de producto. Los análisis de producto se reportan en la Tabla 14.

Tabla 9

Ejemplo de bromación	BR-49	BR-50	BR-51	BR-52	BR-53	BR-54	BR-55a	BR-55b
Ejemplo de telómero estirénico	STSTD 1	STSTD 1	STSTD 1	STSTD 7	STSTD 8	STSTD 8	STSTD 6	STSTD 6
M_w	692	692	692	707	706	706	697	2373
PD	1,29	1,29	1,29	1,29	1,29	1,29	1,28	
Polímero estirénico (g)	333	333	312	333	333	314	440	
Humedad (ppm)	23	23	23	10	20	10	19	
% en peso en BCM	25	25	25	25	25	25	25	

ES 2 730 881 T3

Tratamiento del suministro antes de la bromación	ninguno	ninguno	ninguno	ninguno	ninguno	Al ₂ O ₃ ácido	ninguno	
AlBr ₃ al 0,25% en peso en la bromación (g)	1796	1796	1683	1796	1796	1693	2373	
Porción de BCM	3000	3000	3000	3000	3000	3000	4000	
Temperatura promedio de la reacción (°C)	-2	-2	-2	-2	-2	-2	-3	
Intervalo de la temperatura de reacción durante el suministro (°C)	-6 a -2	-6 a -2	-6 a -2	-6 a -2	-6 a -2	-6 a -2	-6 a -2	
Temperatura final de la reacción (°C)	7	7	7	7	7	7	7	
Exceso de agente reductor de Br ₂	NaBH ₄	Bisulfito de sodio	NaBH ₄	NaBH ₄	NaBH ₄	NaBH ₄	NaBH ₄	
Tratamiento adicional después de los lavados	ninguno	ninguno	Al ₂ O ₃ ácido	ninguno	ninguno	ninguno	ninguno	Al ₂ O ₃ ácido
Masa del polímero de estireno bromado	1200	1200	1125	1202	1210	1130	820	770

Tabla 10

Ejemplo de Bromación	BR-49	BR-50	BR-51	BR-52	BR-53	BR-54	BR-55a	BR-55b	BR-56
Ejemplo de telómero estirénico	STSTD 1	STSTD 1	STSTD 1	STSTD 7	STSTD 8	STSTD 8	STSTD 6	STSTD 6	na
BCM residual (ppm)	54	7	37	<10	<20	<100	<100	<100	<100
% en peso Br XRF	74,1	74,0	73,4	73,9	73,6	73,5	74,3	74,3	74,0
Tg por DSC (°C)	116,2	115,8	111,3	118,3	117,9	122,4	117,8	118,5	121,8
TGA (°C)	Pérdida peso del 1%	323	325	317	325	326	321	330	316
	Pérdida peso del 5%	359	353	357	355	359	357	360	355
	Pérdida peso del 10%	372	367	368	368	371	368	373	367
	Pérdida peso del 50%	408	404	405	402	407	406	408	404
HBr térmico 300°C (ppm)	160	82	85	115	85	<50	55	111	342
HBr térmico 320°C (ppm)	na	na	na	na	na	186	853	na	
GPC	M _n	2290	2440	2380	2470	2420	2610	2610	2240
	M _w	2980	3020	3050	3090	3140	3325	3325	2910
	M _z	3860	3900	3820	4190	4170	4565	4565	3738
	PD	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,27	1,27	1,30
	L	96,3	95,82	96,06	96,23	96,18	96,30	96,35	95,84
ASTM 1925	a	-0,05	-0,3	-0,41	-0,34	-0,38	-0,37	-0,38	-0,93
	b	0,54	2,3	1,6	1,82	1,91	1,63	1,49	3,58
	Y1	3,32	4,06	2,68	3,12	3,26	2,75	2,47	5,97
	L	100,1	99,94	100,4	100,2	99,75	100,17	100,5	96,16
Color de la solución de Hunter	a	-1,05	-0,17	0,04	-0,09	-0,06	-0,02	0,02	-1,4
	b	0,54	2,3	0,06	0,70	0,75	0,52	0,05	4,74
	ΔE	0,6	4,06	0,21	0,73	0,97	0,56	0,02	5,16

Tabla 11

BR-57		
BCM residual (ppm)		<10
H ₂ O residual (ppm)		<50
XRF % en peso de bromo		73,8
T _g (°C) (DSC)		119,9
Pérdida del 5% en peso (°C) por TGA		356
HBr-FP térmico 300°C (ppm)		117
Datos de GPC	M _n	2290
	M _w	3020
	M _z	4020
	PD	1,3
Datos de color de sólidos de Hunter	L	95,98
	a	-0,56
	b	2,86
	YI	4,9
Datos de color de la solución de Hunter	L	99,9
	a	-0,59
	b	2,06
	ΔE	3,18
Estabilidad térmica del color	250 °C 15 min	14,5
	250 °C 15 min	28,9

Tabla 12

Ejemplo de bromación	BR-58	BR-59	BR-60	BR-61	BR-62	BR-63
Ejemplo de telómero estirénico	STSTD8	STSTD8	STSTD9	STSTD9	STSTD9	STSTD9
Sustrato M _w	720	720	762	762	762	762
% de Br (rmn)	74	74	74	74	74	74
M _w	2765	2709	2741	2754	2747	2762
M _n	2001	1975	2056	2062	2067	2068
M _z	4243	4129	3826	3850	3803	3857
PD	1,382	1,372	1,334	1,335	1,329	1,336
T _g (°C) (DSC)	119,61	120,72	123,88	122,17	121,64	122,25

ES 2 730 881 T3

Parte A (sin NaBaH ₄)						
Pérdida del 5% en peso (°C) por TGA	356,45	359,16	360,82	359,8	na	359,61
T HBr 300°C (ppm)	71	77	81	58	na	<50
Color de sólidos YI	4,41	4,05	3,75	5,38	na	4,23
Delta E del color de la solución	1,81	3,26	1,93	3,38	na	2,02
T Color 250°C 15 min	7,1	5,41	6,3	8,9	na	6,17
T Color 300°C 20 min	18,7	18,48	15,3	20,7	na	13,99
Parte B (tratamiento con NaBaH ₄)						
Pérdida del 5% en peso (°C) por TGA	357,18	358,98	359,73	361,27	360,27	360,07
T HBr 300°C (ppm)	103	<50	<50	52	50	<50
Color de sólidos YI	3,25	2,72	2,44	4,21	3,54	2,96
Delta E del color de la solución	1,1	2,65	0,66	1,88	0,52	0,66
T Color 250°C 15 min	6,62	3,24	5,23	7,01	4,84	3,96
T Color 300°C 20 min	15,86	16,73	14,68	12,17	15,59	12,9

Tabla 13

Ejemplo de bromación	BR-64	BR-65	BR-66	BR-67	BR-68	BR-69	BR-70	BR-71	BR-72
Ejemplo de telómero estirénico	STSTD29	STSTD30	STSTD35	STSTD35	STSTD32	STSTD33	STSTD38	STSTD36	STSTD37
Sustrato M_w	941	938	769	769	772	769	767	706	686
M_w	3519	3490	2854	2854	2843	2830	2835	2590	2586
M_n	2480	2399	2082	2083	2094	2016	2102	1980	1927
M_z	5020	5088	4141	4164	4020	4485	3977	3584	3902
PD	1,42	1,455	1,371	1,370	1,358	1,403	1,349	1,308	1,342
Tg (°C) (DSC)	138,27	131,81	122,11	121,66	123,72	126,71	123,05	117,86	116,55
Parte A (sin NaBaH ₄)									
Pérdida del 5% en peso (°C) por TGA	362,57	363,43	359,44	359,14	359,48	361,79	358,47	356,31	358,99
T HBr 300°C (ppm)	<50	<50	59	<50	87	103	77	70	?
Color de sólidos YI	5,19	4,74	3,51	4,55	5,21	4,77	4,86	6,48	6,11
Delta E del color de la solución	3,16	1,14	1,92	3,24	3,27	2,97	3,12	4,39	2,01
T Color 250°C 15 min	10,74	10,39	6,75	7,73	7,5	7,23	7,91	12,92	11,86
T Color 300°C 20 min	20,7	23,32	20,58	21,66	18,9	17,62	20,98	28,17	25,89
Parte B (tratamiento con NaBaH ₄)									
Pérdida del 5% en peso (°C) por TGA	362,06	360,68	360,05	359,24	432,5	359,96	357,19	355,99	357,88
T HBr 300°C (ppm)	<50	75	<50	110	97	96	<50	<50	
Color de sólidos YI	3,83	3,36	2,97	3,70	4,07	2,94	3,38	4,12	4,00
Delta E del color de la solución	1,34	2,62	1,33	1,61	1,31	1,09	1,36	2,09	1,26
T Color 250°C 15 min	9,53	8,27	4,74	6,32	6,29	5,96	6,08	9,4	9,64
T Color 300°C 20 min	22,25	22,57	20,3	18,87	19,98	20,9	23,47	24,27	28,1

Tabla 14

Ejemplo de bromación	Br-73	Br-74	Br-75	Br-76	Br-77	Br-78	Br-79
Ejemplo de telómero estirénico	STSTD39	STSTD39	STSTD40	STSTD41	STSTD42	STSTD43	STSTD44
Sustrato M _w	903	903	824	776	794	713	882
M _w	3468	3401	3050	2782	2906	2653	3291
M _n	2422	2374	2219	2129	2187	2109	2373
M _z	5283	5192	4340	3817	3940	3425	4663
PD	1,432	1,432	1,4	1,307	1,328	1,26	1,4
T _g (°C) (DSC)	130,63	123,19	125,63	122,33	129,21	122,95	132,49
Parte A (sin NaBaH ₄)							
Pérdida del 5% en peso (°C) por TGA	365,15	359,36	na	na	367,76	na	na
T HBr 300°C (ppm)	<50	<50	na	na	<50	na	na
Color de sólidos YI	3,47	3,27	na	na	3,62	na	na
Delta E del color de la solución	1,17	1,03	na	na	1,24	na	na
T Color 250°C 15 min	3,87	3,24	na	na	4,89	na	na
T Color 300°C 15 min	9,56	8,61	na	na	16,44	na	na
Parte B (tratamiento con NaBaH ₄)							
Pérdida del 5% en peso (°C) por TGA	363,31	359,83	359,57	366,34	365,22	361,31	361,1
T HBr 300°C (ppm)	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
Color de sólidos YI	3,15	2,56	2,82	3,3	3,06	2,83	2,66
Delta E del color de la solución	0,74	0,38	0,17	0,86	0,48	0,31	0,38
T Color 250°C 15 min	2,99	2,42	2,52	8,8	3,75	3,4	6,12
T Color 300°C 15 min	7,9	8,58	11,72	11,34	10,2	14,29	17,36

Uso y propiedades alcanzables de los retardantes de llama bromados de esta invención

- 5 Como se mostró anteriormente, las distribuciones de polímeros estirénicos bromados de esta invención (a menudo denominadas aquí como "retardantes de llama bromados de esta invención") se caracterizan, entre otras cosas, por ser retardantes de llama de amplio espectro. Esto significa que los retardantes de llama pueden usarse efectivamente en una amplia variedad de diferentes tipos de polímeros, incluyendo varios polímeros termoplásticos. Además, los retardantes de llama bromados de esta invención se consideran efectivos en polímeros termoestables, como las resinas epóxicas utilizadas para el cableado impreso y las placas de circuitos, así como los elastómeros naturales y
- 10 sintéticos, incluidos los elastómeros de poliuretano termoplásticos (TPU), etc.

- Los polímeros ilustrativos en los que se pueden usar los retardantes de llama bromados de esta invención incluyen: polímeros de olefina, entrecruzados y de otro tipo, por ejemplo, homopolímeros de etileno, propileno y butileno; copolímeros de dos o más de tales monómeros de alqueno y copolímeros de uno o más de tales monómeros de alqueno y otros monómeros copolimerizables, por ejemplo, copolímeros de etileno/propileno, copolímeros de etileno/acrilato de etilo y copolímeros de etileno/propileno, copolímeros de etileno/acrilato y copolímeros de etileno/acetato de vinilo; polímeros de monómeros olefínicamente insaturados, por ejemplo, poliestireno, por ejemplo,
- 15

5 poliestireno de alto impacto, y copolímeros de estireno, poliuretanos; poliamidas; poliimidas; policarbonatos; poliéteres; resinas acrílicas; poliésteres, especialmente poli(tereftalato de etileno) y poli(tereftalato de butileno); cloruro de polivinilo; termoestables, por ejemplo, resinas epóxicas; elastómeros, por ejemplo, copolímeros de butadieno/estireno y copolímeros de butadieno/acrilonitrilo; terpolímeros de acrilonitrilo, butadieno y estireno; caucho natural; caucho de butilo y polisiloxanos. El polímero puede estar, cuando sea apropiado, entrecruzado por medios químicos o por irradiación. Los retardantes de llama bromados de esta invención también pueden usarse en aplicaciones textiles, tales como en recubrimientos posteriores a base de látex.

10 La cantidad de retardantes de llama bromados de esta invención usada en una formulación será la cantidad necesaria para obtener el retardante de llama buscado. En general, la formulación y el producto resultante pueden contener de aproximadamente 1 a aproximadamente 30% en peso, preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 25% en peso de un retardante de llama bromado de esta invención. Los lotes maestros de polímero que contienen un retardante de llama bromado de esta invención, que se mezclan con cantidades adicionales de polímero de sustrato o agente aglutinante, típicamente contienen concentraciones aún mayores del retardante de llama, por ejemplo, hasta el 95% en peso o más.

15 Es ventajoso usar el retardante de llama bromado de esta invención en combinación con sinergistas basados en antimonio, por ejemplo, Sb_2O_3 . Dicho uso se practica convencionalmente en la mayoría, si no en todas, las aplicaciones retardantes de llama en las que se usan retardantes de llama de bromo aromático. En general, los productos retardantes de llama de esta invención se usarán con los sinergistas basados en antimonio en una relación en peso que varía de aproximadamente 1:1 a 7:1, y preferiblemente de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 4:1.

20 Se puede usar cualquiera de varios aditivos convencionales usados en formulaciones termoplásticas, en sus respectivas cantidades convencionales, con el retardante de llama bromado de esta invención, por ejemplo, plastificantes, antioxidantes, rellenos, pigmentos, estabilizadores UV, etc.

25 Los artículos termoplásticos formados a partir de formulaciones que contienen un polímero termoplástico y un retardante de llama bromado de esta invención pueden producirse convencionalmente, por ejemplo, mediante moldeo por inyección, moldeo por extrusión, moldeo por compresión y similares. El moldeo por soplado también puede ser apropiado en ciertos casos.

Entre las composiciones particulares con retardo de llama de esta invención se encuentran las siguientes:

30 A) Una formulación basada en HIPS que contiene una cantidad de retardante de llama de un retardante de llama bromado de esta invención. Dichas formulaciones pueden estar compuestas principalmente por HIPS o pueden ser una aleación de HIPS, tal como una mezcla de polifenileno éter-HIPS. Estas son composiciones con retardo de llama formadas mezclando un retardante de llama bromado de esta invención con el HIPS o una aleación de los mismos.

35 B) Una formulación basada en ABS que contiene una cantidad de retardante de llama de un retardante de llama bromado de esta invención. Dichas formulaciones pueden estar compuestas principalmente de ABS o pueden ser una aleación de ABS, tal como una mezcla de policarbonato-ABS. Estas son composiciones con retardo de llama formadas por la mezcla de un retardante de llama bromado de esta invención con el ABS o una aleación del mismo.

40 C) Una formulación a base de poliolefina que contiene una cantidad de retardante de llama de un retardante de llama bromado de esta invención. Dichas formulaciones basadas en poliolefina incluyen polietileno, polipropileno y copolímeros de etileno o propileno con otros monómeros olefínicos copolimerizables con los mismos. Estas son composiciones con retardo de llama formadas mezclando un retardante de llama bromado de esta invención con un homopolímero o copolímero de poliolefina.

D) Una formulación de base termoplástica técnica que contiene una cantidad de retardante de llama de un retardante de llama bromado de esta invención. Estas son composiciones con retardo de llama formadas mezclando un retardante de llama bromado de esta invención con un polímero termoplástico técnico o una mezcla de los mismos.

45 E) Una formulación como en D) en la que el termoplástico técnico es un poliéster termoplástico. Estas son composiciones con retardo de llama formadas mezclando un retardante de llama bromado de esta invención con un poliéster termoplástico o una mezcla de los mismos.

F) Una formulación como en D) en la que el termoplástico técnico es una poliamida termoplástica. Estas son composiciones con retardo de llama formadas mezclando un retardante de llama bromado de esta invención con un termoplástico de poliamida o una mezcla de los mismos.

50 G) Una formulación como en cualquiera de A) - F) en la que la cantidad de retardante de llama está en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 95% en peso basado en el peso total de la formulación.

H) Una formulación como en cualquiera de A) - F) en la que la formulación contiene adicionalmente una cantidad sinérgica de un sinergista retardante de llama.

I) Una composición de resina termoendurecible con retardo de llama que comprende una resina termoendurecible en la que se ha incluido una cantidad de retardante de llama de un retardante de llama bromado de esta invención.

J) Una composición como en I) en la que dicha resina termoestable es una resina novolac.

La combinación única y beneficiosa de las propiedades que se manifiestan cuando un retardante de llama de esta invención se mezcla con un sustrato polimérico tal como una resina termoplástica se demostró mediante un grupo de pruebas en las que el polímero del sustrato era un poliestireno de alto impacto (resina de poliestireno de alto impacto Dow® 801). Los materiales probados, las pruebas utilizadas y los resultados de dichas pruebas se resumen en la Tabla 15. También se evaluaron pruebas adicionales en las que el polímero del sustrato era un poliestireno de alto impacto (resina de poliestireno de alto impacto INEOS NOVA 495F). Los materiales analizados, las pruebas utilizadas y los resultados de dichas pruebas se resumen en las Tablas 16-19.

Tabla 15

Ejemplo de aplicación	80	81	82	83	84	85	86	87	88
Ejemplo de bromación	BR-9	BR-10	BR-11	BR-12	BR-13	BR-14	BR-15a	BR-16	BR-17
Ejemplo de polímero de estireno	SSPD1	SSPD1	SSPD1	SSD7	SCSD8	SCSD8	SSPD6	SSPD6	na
% en peso de bromo por XRF	74,1	74,0	73,4	73,9	73,6	73,5	74,3	74,0	73,8
T _g del sustrato (°C)	116,2	115,8	111,3	118,3	117,9	122,4	118,5	121,8	119,9
Formulación									
Dow 801 (HIPS) (% en peso)	82,5	82,5	82,5	82,5	82,5	82,5	82,5	82,5	82,5
Brightsun HB (ATO) (% en peso)	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Carga de Br-FR (% en peso)	13,5	13,5	13,5	13,5	13,5	13,5	13,5	13,5	13,5
Térmico									
MFI, 200°C/5kg (g/10 min)	11,4	11,6	11,7	11,3	11,2	10,7	11,8	11,6	11,6
HDT, 264 psi (°C)	72,5	72,4	72,4	72,5	71,7	72	72,2	72,6	72,2
Vicat (°C)	100,1	100,0	100,0	100,1	100,1	100,3	100,1	100,2	100,1
Impacto									
Impacto Izod (pie-lb/pulgada)	1,586	1,594	1,552	1,619	1,606	1,607	1,63	1,58	1,63
Inflamabilidad									
UL-94, clasificación 1/8"	V-0	V-0	V-0	V-2	V-2	V-0	V-0	V-0	V-0
t ₁ + t ₂ (seg)	11	9	10	39	30	10	16	16	16
Color									
L*	94,88	95,03	95,52	95,14	94,97	95,28	95,21	94,26	95,21
a*	-0,81	-0,56	-0,66	-0,66	-0,66	-0,63	-0,59	-0,79	-0,59
b*	3,69	3,27	2,85	3,00	3,24	3,00	3,26	5,22	3,26
YI (D1925)	6,15	5,68	4,8	5,12	5,58	5,13	5,68	9,16	5,68

Tabla 16

Ejemplo de aplicación	89	90	91	92	93	94	95
Ejemplo de bromación	Como en BR-58	Como en BR-58	Como en BR-58	BR-60A	BR-60B	BR-61B	BR-62A
Inactivación	sin hidracina	sin hidracina	sin hidracina	hidracina	hidracina	hidracina	hidracina
STSTD usada	8	8	8	9	9	9	9
M _w de STSTD	720	720	720	762	762	762	762
T _g	124,46	124,46	124,46	122,17	122,17	121,64	122,25
TC 250 °C	8,46	8,46	8,46	8,9	7,01	4,84	6,17
TC 300 °C	20,73	20,73	20,73	20,7	12,17	15,59	13,99
FORMULACIÓN							
Ineo Nova HIPS 495F % en peso	82,5	82,5	82,5	82,5	82,5	82,5	82,5
Br-FR % en peso	13,5	13,5	13,5	13,5	13,5	13,5	13,5
Brightsun HB (ATO) % en peso	4	4	4	4	4	4	4
PROPIEDADES							
Vicat °C	97,1	97,0	97,1	97,1	96,8	97,0	96,8
Impacto Izod pie-lb/pulgada	1,73	1,66	1,71	1,81	1,73	1,72	1,77
UL-94, 1/8" clasificación	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
t ₁ + t ₂ seg	11,05	10	14,74	10	8,26	9,09	12,11
MFR, 200 °C/5 kg g/10 min	12,3	13,1	12,7	12,4	12,9	13,1	12,6
Brillo	52,9	61,8	49,9	40,1	45,2	46,7	50,3
L	93,23	93,88	93,31	92,57	92,77	92,76	92,8
a	-0,4	-0,51	-0,5	-0,26	-0,35	-0,37	-0,37
b	4,21	3,63	3,79	4,32	3,86	3,65	3,84
Y1 (D1925)	7,82	6,54	6,91	8,23	7,22	6,8	7,16

ES 2 730 881 T3

Tabla 17

Ejemplo de aplicación	96	97	98	99	100	101	102
Ejemplo de bromación	Br-64A	Br-64B	Br-65A	Br-65A	Br-66B	Br-66B	Br-67B
STSTD usada	29	29	30	30	35	35	35
M _w de STSTD	941	941	938	938	769	769	769
T _g	138,27	138,27	131,81	131,81	122,11	122,11	121,66
TC 250 °C	10,74	9,53	10,39	8,27	6,75	4,74	6,32
TC 300 °C	20,7	22,25	23,32	22,57	20,58	20,3	18,87
FORMULACIÓN							
Ineos Nova HIPS 495F % en peso	82,5	82,5	82,4	82,4	82,5	82,5	82,5
Br-FR % en peso	13,5	13,5	13,6	13,6	13,5	13,5	13,5
Brightsun HB (ATO) % en peso	4	4	4	4	4	4	4
PROPIEDADES							
Vicat °C	97,7	97,6	97,5	97,4	97,0	97,0	96,9
Impacto Izod pie-lb/pulgada	1,69	1,68	1,73	1,72	1,71	1,67	1,66
UL-94, 1/8" clasificación	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
t ₁ + t ₂ seg	10	17	14	10	10	9,9	9
MFR, 200 °C/5 kg g/10 min	11,6	11,6	11,9	11,3	12,7	12,52	12,6
Brillo	45	40,4	45,8	44,3	36,4	41	40,6
L	93,18	93,64	93,56	93,75	92,59	92,70	92,67
a	-0,42	-0,55	-0,50	-0,58	-0,35	-0,38	-0,39
b	4,57	4,19	4,51	4,00	3,50	3,93	3,8
YI (D1925)	8,51	7,61	8,27	7,20	6,52	7,34	7,08

Tabla 18

Ejemplo de aplicación	103	104	105	106	107	108	109
Ejemplo de bromación	BR-68A	Br-69A	Br-70A	Br-71A	Br-71B	Br-72A	Br-72B
	32	33	38	36	36	37	37
M _w de STSTD	772	769	767	706	706	686	686
T _g	123,72	126,71	123,05	117,82	117,82	116,55	116,55
TC 250 °C	7,5	7,23	7,91	12,92	9,4	11,86	9,64
TC 300 °C	18,9	17,62	20,98	28,17	24,27	28,1	25,89
FORMULACIÓN							

ES 2 730 881 T3

Ineos Nova HIPS 495F	% en peso	82,5	82,5	82,5	82,4	82,4	82,5	82,5
Br-FR	% en peso	13,5	13,5	13,5	13,6	13,6	13,5	13,5
Brightsun HB (ATO)	% en peso	4	4	4	4	4	4	4
PROPIDADES								
Vicat	°C	97,1	97,1	97,1	96,9	96,7	96,8	96,7
Impacto Izod	pie-lb/pulgada	1,68	1,63	1,62	1,75	1,73	1,71	1,73
UL-94, 1/8"	clasificación	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
t ₁ + t ₂	seg	16	9	10	15	11	15	14
MFR, 200 °C/5 kg	g/10 min	12,5	12,4	12,7	12,6	12,5	12,5	12,4
Brillo		38,6	39,5	45,7	44,7	39,1	32,2	37,8
L		91,90	91,90	91,07	93,34	93,65	93,02	93,63
a		-0,33	-0,27	-0,12	-0,54	-0,68	-0,50	-0,64
b		4,08	3,94	4,17	4,89	4,59	4,74	4,37
YI (D1925)		7,74	7,52	8,20	9,00	8,24	8,77	7,87

Tabla 19

Ejemplo de aplicación	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119
Ejemplo de bromación	BR-73A	Br-73B	Br-74A	Br-74B	Br-79B	Br-75B	Br-77A	Br-77B	Br-76	Br-78
STSTD usada	39	39	39	39	44	40	42	42	41	43
M _w de STSTD	903	903	903	903	882	824	794	794	776	713
T _g	130,63	130,63	123,19	123,19	132,49	125,63	129,21	129,21	122,33	122,95
TC 250 °C	3,87	2,99	3,24	2,42	6,12	2,52	4,89	3,75	8,8	3,4
TC 300 °C	9,56	7,9	8,61	8,58	17,36	11,72	16,44	10,2	11,34	14,29
FORMULACIÓN										
Ineos Nova HIPS 495F % en peso	82,4	82,4	82,3	82,3	82,4	82,5	82,5	82,5	82,4	82,5
Br-FR % en peso	13,6	13,6	13,7	13,7	13,6	13,5	13,5	13,5	13,6	13,5
Brightsun HB (ATO) % en peso	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
PROPIEDADES										
1 Vicat °C	97,5	97,2	97,1	97,0	97,5	97,3	97,4	97,2	97,3	97,3
Impacto Izod pie-lb/pulgada	1,60	1,61	1,59	1,62	1,66	1,67	1,69	1,62	1,74	1,76
UL-94, 1/8" clasificación	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
t ₁ + t ₂ seg	11	12	11	12	9	9	13	11	11	10
MFR, 200 °C/5 kg g/10 min	12,0	12,1	12,6	12,4	11,8	12,0	12,4	12,5	12,4	12,3
Brillo	60,6	60,3	55,8	65,7	36,4	50,9	63,4	49,3	44,7	50,6
L	93,86	93,96	93,78	93,67	93,77	94,18	91,12	92,24	93,69	93,89
a	-0,33	-0,42	-0,39	-0,41	-0,48	-0,49	-0,05	-0,19	-0,40	-0,52
b	3,17	3,48	3,65	3,37	3,90	3,59	3,83	3,50	4,11	3,69
YI (D1925)	5,83	6,33	6,71	6,16	7,10	6,48	7,57	6,71	7,59	6,65

Como se puede ver en los resultados resumidos en las Tablas 15-19, los retardantes de llama bromados de esta invención contribuyen a un retardo de llama efectivo de acuerdo con lo medido por el procedimiento de prueba UL-94®, al tiempo que proporcionan un flujo de masa fundida sustancialmente mejorado de la resina polimérica sin sacrificio de las propiedades térmicas, como la temperatura de distorsión térmica (HDT) y el rendimiento de Vicat.

Además, los artículos moldeados de esta resina son blancos y tienen excelentes propiedades de impacto de acuerdo con lo medido por la prueba de impacto Izod con muesca.

Los retardantes de llama bromados de esta invención también son altamente efectivos cuando se mezclan con varios termoplásticos técnicos, incluidas mezclas termoplásticas técnicas tales como aleaciones de policarbonato/ABS y aleaciones de óxido de polifenileno/HIPS, y especialmente en poliamidas termoplásticas (varios grados de nailon) y poliésteres termoplásticos (por ejemplo, PET, PBT, etc.). Además, son altamente efectivos como retardantes de llama en varios homopolímeros y copolímeros de poliolefina, especialmente en copolímeros de polipropileno y propileno, incluyendo polipropilenos atácticos, polipropilenos sindiotácticos y polipropilenos isotácticos.

La excelente eficacia de los retardantes de llama bromados de esta invención se demostró formando tres composiciones con retardo de llama de esta invención. Estas fueron mezclas de un retardante de llama de esta invención en:

una mezcla de resinas de poliamida termoplásticas disponibles comercialmente, Zytel 70G43L (DuPont Engineering Polymers), indicada como material plástico de poliamida 66 con refuerzo de fibra de vidrio (43%) y Zytel 101L (DuPont Engineering Polymers), indicada como resina de poliamida 66 ; o

una mezcla de un lote maestro rellena con vidrio y una muestra sin vidrio, ambas compuestas de la misma resina de tereftalato de polibutileno disponible comercialmente (Crastin 6134; DuPont Engineering Polymers); o

un copolímero de propileno disponible comercialmente (Pro-fax 7523) indicado para ser un plástico de copolímero de polipropileno de impacto (LyondellBasell).

Estas mezclas se moldearon en piezas de prueba que luego se sometieron a una variedad de procedimientos de prueba estándar. Los materiales utilizados, las proporciones en las que se utilizaron y los resultados de las pruebas se resumen en la Tabla 20.

Tabla 20

Ejemplo de Formulación #		120	121	122
Aditivo		GF* Nylon	GF* PBT	coPP
Zytel 70G43L		66,7		
Zytel 101L		7,6		
Crastin PBT relleno con 45% de vidrio			66,6	
Crastin 6134			17,0	
Profax 7523				63,3
BR-17		19,0	11,0	28,0
Óxido de antimonio Brightsun HB		6,3	5,0	8,0
PTFE Teflón 6C		0,4	0,4	0,3
Irganox 1010				0,1
Irgafos 168				0,1
Estearato de calcio				0,2
Prueba	Unidad			
UL 94 1/8"	Clasificación	V-0	V-0	Falla (brillo**)
	Segundos	7	7	117

Índice de fluidez	g/10 min	45	20	12
HDT	°C	241	190	103
Condiciones HDT	temp/tiempo	120°C/h	120°C/h	120°C/h
Contenido de humedad	%	0,04	0,01	
Brillo	60°	20	67	51
Color Hunter	L	83,5	82,2	96,5
	a	0,3	0,0	-0,3
	b	7,9	7,1	3,2
	YI (D1925)	17,3	15,6	5,7
Resistencia a la tracción	psi x 10 ³	21	16	2,3
Módulo de tracción	psi x 10 ⁵	14	14	2,8
Alargamiento hasta límite elástico	%	3,4	2,4	3,1
Alargamiento a la rotura	%	3,4	2,4	38
Resistencia a la flexión	psi x 10 ³	34	26	6,5
Módulo de flexión	psi x 10 ⁵	12	12	2,4
Impacto Izod	pie-lb/pulgada	1,76	0,85	0,64
Resistencia dieléctrica	V/mil	490	480	690
Constante dieléctrica		3,9	3,8	2,4
Resistividad volumétrica	Ohm*cm	1,1E15	1,9 E 16	9,0 E 16
*GF = 30% de refuerzo de fibra de vidrio ** tiempo de quemado suficiente para V-2, fallado en > 60 segundos después del brillo.				

Se puede ver a partir de los resultados mostrados en la Tabla 20 que las mezclas termoplásticas técnicas anteriores y la mezcla de copolímero de polipropileno de esta invención tienen una combinación de propiedades muy deseable.

5 Se ha encontrado que los retardantes de llama bromados de esta invención también son eficaces en una resina termoestable, en particular, una resina epóxica. El Ejemplo 29 describe la preparación de la muestra de prueba y resume los resultados de la prueba obtenidos en la evaluación de la resina termoestable resultante.

Ejemplo 123

10 En general, las soluciones patrón de resina avanzada, curativa y promotora se preparan y almacenan por separado para facilitar la experimentación. Se obtuvo una solución de resina de novolac epóxica de fenol al 85% en peso, DEN® 438-EK85, que contiene 15% en peso de 2-butanona (MEK) de The Dow Chemical Company. El agente de curado novolac Durite SD-1702 se obtuvo de Hexion Corporation. Se preparó una solución de resina novolac disolviendo 50% en peso de SD-1702 en 50% en peso de disolvente MEK.

15 El retardante de llama preparado en el Ejemplo BR-17 que contiene aproximadamente 74% en peso de Br se molió por chorro hasta un tamaño de partícula promedio de 3,01 micras ($d_{50} = 2,64$ micras). Se preparó una mezcla de resina retardante de llama que contenía 20,0% en peso de Br en una jarra de vidrio de boca ancha de 8 oz agregando 75,76 g de solución de DEN 438 al 85% en peso, 75,60 g de solución de SD-1702 al 50% en peso y 38,20 g de retardante de llama. Se añadió tolueno (95 g) a la mezcla de resina, y se obtuvo una solución mezclando continuamente mientras se calentaba la jarra con una pistola de calor. Se añadió el promotor de curado, 2-fenilimidazol (0,052 g) y se mezcló bien en la solución de resina. La proporción de novolac con respecto al promotor fue de aproximadamente 742:1. Se

agregaron aproximadamente 0,5-1 mL de la solución de resina a una placa de curado en caliente (Thermo-electric Company) a aproximadamente 162-164 °C. Un depresor de lengua se dividió por la mitad a lo largo, y la mitad del depresor se usó para mover la resina sobre la placa caliente hasta que se notó la rigidez y luego se levantó la resina con la parte plana del depresor hasta que cesó la formación de fibras. El tiempo de gel fue de 4 minutos, 24 segundos, determinado por el punto en el que las "fibras" de resina ya no pudieron ser extraídas de la mezcla de resina y el epóxico se volvió "libre de pegajosidad".

Se cortó una tela de vidrio tejida cuadrada de 11 pulgadas (vidrio 7628 con acabado 643 de BGF Industries) a partir de un rollo grande y se grapó en soportes de madera (12 pulgadas de largo, 1 pulgada de ancho y 1/16 de pulgada de grosor) en el extremo superior e inferior de la tela. Los soportes de madera tenían orificios en las esquinas para insertar sujetapapeles en un extremo para colgar la tela en el horno en etapa B. La etapa A, o barniz de resina, se pintó en la parte delantera y trasera de la tela. Los sujetapapeles se desplegaron e insertaron en los dos orificios de un soporte de madera. La tela saturada de resina se colgó de los soportes de aluminio en una campana de extracción de laboratorio y se dejó secar por goteo durante aproximadamente un minuto antes de colgarla en un horno Blue M precalentado (a 170 °C) de aire forzado (Lab Safety Supply Inc., a unidad de General Signal) durante 4 minutos. Los bordes de la preimpregnación de la etapa B se eliminaron reduciendo las dimensiones de la lámina a 10 pulgadas por 10 pulgadas. La lámina se cortó en cuatro láminas de 5 pulgadas por 5 pulgadas y se pesó antes de apilar las cuatro capas de preimpregnado entre dos capas de película desprendible de Pacothane (Insulectro Corp.) y dos placas de acero (dimensiones del cuadrado 1/8 de pulgada de espesor, 12 pulgadas por 12 pulgadas). El laminado se formó en la prensa caliente a 5.000 psig durante 1 hora. El laminado resultante tenía un espesor de 0,032 pulgadas, contenía un 44% en peso de resina y se sometió a un rebosamiento de resina al 3% en peso durante el prensado. Se cortaron cinco cupones de 0,5 pulgadas de ancho del laminado con una sierra de diamante, y los bordes del cupón se alisaron con papel de lija. La inflamabilidad de los cupones se analizó mediante la norma ASTM D3801-06 utilizando una cámara de combustión Atlas UL-94, lo que dio como resultado una clasificación V-0 con un tiempo de combustión total de 13 segundos para las dos igniciones en los cinco cupones.

Métodos analíticos

Los métodos analíticos conocidos se pueden usar o adaptar para usar en el ensayo de las características de las composiciones y formulaciones de esta invención.

Contenido total de bromo

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

Para determinar los atributos de color de las composiciones retardantes de llama de esta invención, se utiliza nuevamente la capacidad de disolver estas composiciones en disolventes fáciles de obtener, tales como clorobenceno. El método analítico implica pesar una muestra de 5 gramos +/- 0,1 g de la composición en un tubo de centrifuga de 50 mL. Al tubo también se agregan 45 g +/- 0,1 g de clorobenceno. Se cierra el tubo y se 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 4000 rpm. Si la solución aún no está clara, se centrifuga durante 10 minutos adicionales. Si la solución permanece turbia, debe descartarse por ser incapaz de una medición precisa. Sin embargo, si, y este es el caso la mayor parte del tiempo, se obtiene una solución clara, se envía para su prueba a un Espectrocolorímetro HunterLab Color Quest Sphere. Se utiliza una celda de transmisión que tiene una longitud de transmisión de 20 mm. El colorímetro se fija en "Delta E-lab" para reportar el color como ΔE y para dar valores de color para "L", "a" y "b". El color del producto se determina como la diferencia de color total (ΔE) usando las escalas Hunter L, a y b para las concentraciones del 10% en peso del producto en clorobenceno versus clorobenceno.

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 por DSC con un TA Instruments Modelo 2920 de TA Instruments. 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

- 5 El análisis termogravimétrico (TGA) también se usa para probar el comportamiento térmico de las composiciones retardantes de llama de esta invención. Los valores medidos por 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 razón de 10 °C/min con un flujo de nitrógeno de 50-60 mL/min.

Prueba de estabilidad térmica (prueba de bromo térmicamente lábil)

- 10 Este procedimiento de prueba es esencialmente como se describe en la patente de los 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 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 con desprendimiento 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, los tubos 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 1:1 y se titula con AgNO₃ 0,01 N utilizando un titulador potenciométrico automático (Metrohm 670, 716, 736 o equivalente). Los resultados se calculan como ppm de acuerdo con la ecuación:

$$\text{HBr} = (\text{mL de AgNO}_3 \text{ hasta el punto final}) \cdot (\text{normalidad de AgNO}_3) \cdot (80912)/(\text{peso de la muestra})$$

- 25 La tubería se seca completamente con nitrógeno antes del siguiente análisis. Cada día antes de la primera muestra, tres tubos de ensayo limpios y vacíos se procesan como blancos para asegurar que no haya haluro de hidrógeno residual en el sistema.

Pesos moleculares por GPC para la distribución de telómero estirénico desprovisto de tolueno bromado de esta invención - Método 1

- 30 Los valores de M_w , M_n , M_z y PD se obtuvieron mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) utilizando un sistema de GPC multidetector integrado fabricado por Viscotek Corporation. El sistema incluye una bomba combinada y un automuestreador (modelo GPC-Max) junto con un sistema de detección integrado (modelo TDA) que incluye un detector de índice de refracción (RI) junto con un detector de dispersión de luz de ángulo dual. Las columnas utilizadas fueron las columnas Polymer Labs (Varian) Oligopore, 300 mm por 7,5 mm, número de parte 1113-6520. El disolvente utilizado fue tetrahidrofurano, grado HPLC. El procedimiento de prueba implica la disolución de aproximadamente 0,20 g de muestra en 10 mL de THF. Se filtra una parte alícuota de esta solución y se inyectan 50 µL en las columnas. Las determinaciones de dispersión de luz requieren un único estándar de poliestireno para la calibración. Se utilizó un estándar de poliestireno con un peso molecular conocido de 19,550 Daltons para calibrar el sistema detector. El software utilizado para determinar la distribución de peso molecular fue el sistema de recolección y procesamiento de datos de cromatografía de permeación de gel (GPC) versión 4.2.0.237 de Viscotek Omnisec.

- 40 Pesos moleculares por GPC para la distribución de telómero estirénico desprovisto de tolueno bromado de esta invención - Método 2

- 45 Los valores M_w , M_n , M_z y PD se obtuvieron por GPC utilizando un sistema modular con un automuestreador 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 Waters TCM. Las columnas utilizadas fueron las columnas Oligopore Polymer Labs (Varian), 300 mm por 7,5 mm, número de parte 1113-6520. El disolvente utilizado fue tetrahidrofurano, grado HPLC. El procedimiento de prueba utilizado implicó la disolución de aproximadamente 0,10 g de muestra en 10 mL de THF. Se filtra una parte alícuota de esta solución y se inyectan 50 µL en las columnas. Con base en los aductos 1,3-difenilpropano y 1,3,5-trifenilpentano aislados, y el modo de separación es la 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. El peso molecular para el estándar bromado se calcula de la siguiente manera:

$$\text{PM estándar bromado} = \text{PM estándar sin bromar}/(1 - \text{peso de la fracción de bromo})$$

- 55 Se construye una curva de calibración utilizando estos valores teóricos para los estándares como si se hubieran bromado a la fracción en peso de bromo de la distribución de telómero estirénico con tolueno que se está analizando. La curva de calibración se construye utilizando estos valores teóricos y sus tiempos de retención correspondientes. Sobre la base de esta calibración, se calculan y se reportan los datos de distribución general. Los cálculos se realizaron

mediante el sistema de recolección y procesamiento de datos de cromatografía de permeación de gel (GPC) versión 4.2.0.237 de Viscotek OmniseC.

Pesos moleculares por GPC para la distribución de telómero estirénico desprovisto de tolueno de esta invención

Los valores M_w , M_n , M_z y PD se obtuvieron mediante GPC utilizando un sistema modular con un automuestreador 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 Waters TCM. Las columnas utilizadas fueron las columnas Oligopore Polymer Labs (Varian), 300 mm por 7,5 mm, número de parte 1113-6520. El disolvente utilizado fue tetrahidrofurano, grado HPLC. El procedimiento de prueba utilizado implicó la disolución de aproximadamente 0,10 g de muestra en 10 mL de THF. Se filtra una parte alícuota de esta solución y se inyectan 50 μ L en las columnas. Con base en los aductos 1,3-difenilpropano y 1,3,5-trifenilpentano aislados, 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, se calculan y se reportan los datos de distribución general. Los cálculos se realizaron mediante el sistema de recolección y procesamiento de datos de cromatografía de permeación de gel (GPC) versión 4.2.0.237 de Viscotek OmniseC.

Método analítico para determinar los valores de color térmico

El procedimiento para el análisis térmico de color es el siguiente: se utiliza un bloque de calentamiento de metal hecho a medida de J-Kem Scientific (St. Louis, MO) que cuenta con 12 puertos de calentamiento con diámetros para colocar cómodamente viales de centelleo de fondo plano de 20 mL. El bloque de calentamiento se coloca en una caja de guantes purgada con nitrógeno y se calienta a la temperatura de prueba (250 o 300 °C). Las muestras por duplicado de 2 gramos del polvo de BAPC se colocan en viales de centelleo de 20 mL para tratar térmicamente en el bloque de calentamiento. El material de los viales se calienta durante el tiempo especificado (15 minutos a 250 °C o 20 minutos a 300 °C). Una vez completado el tratamiento térmico o el período de envejecimiento térmico, las muestras se retiran inmediatamente del bloque y se enfrían bajo nitrógeno. Las muestras se disuelven para obtener una solución al 10% en peso en clorobenceno y la medición se realiza directamente de la solución al 10% en el vial de centelleo. El color de la solución es de la muestra disuelta en términos de L, a, b y Delta E se mide y se compara con un estándar que sirve de blanco de clorobenceno ($L = 100$, $a = 0$, $b = 0$) usando un colorímetro Hunter Lab ColorQuest XE (Reston, VA).

Métodos analíticos para moldear artículos:

La HDT se determinó mediante la norma ASTM D 648; Vicat, °C mediante la norma ASTM D 1525; Izod Impact mediante la norma ASTM D 256; Índice de fluidez mediante la norma ASTM D 1238; y UL-94, clasificación de 1/8" (32 mm) mediante la norma UL-94. Las propiedades de color se determinaron mediante la norma ASTM D 1925.

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 arilbromados 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 sinergistas 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.

Los componentes a los que se hace referencia por nombre químico o fórmula en cualquier parte de la especificación o las reivindicaciones de la presente memoria, ya sea en singular o en plural, se identifican como existen antes de entrar en contacto con otra sustancia mencionada por nombre químico o tipo químico (por ejemplo, otro 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. Por lo tanto, los componentes se identifican como ingredientes para ser reunidos en relación con la realización de una operación deseada o para formar una composición deseada. 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 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 pueda haber perdido su identidad original a través de una reacción química o transformación durante el curso 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 genera ninguna preocupación práctica.

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 esta divulgación como referencia, como si se explicaran en el presente documento.

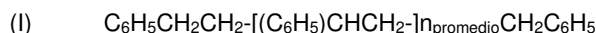
Excepto que se indique expresamente lo contrario, el artículo "un" o "uno, una" si y como se usa en el presente documento no pretende limitar, y no debe interpretarse como limitativo, una reivindicación de un solo elemento al que se refiere el artículo. Más bien, el artículo "un" o "uno, una", si y como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

- 5 La invención puede comprender, consistir o consistir esencialmente en los materiales y/o procedimientos enumerados en el presente documento.

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, la invención a las ejemplificaciones particulares presentadas anteriormente en este documento.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende una distribución de telómero estirénico con tolueno de la fórmula:



en la que cada C_6H_5 es un grupo fenilo, n es un número promedio en el intervalo de 2,9 a 3,9 con la condición de que 1,3-difenilpropano, un compuesto de la fórmula anterior en la que n es 0, opcionalmente esté presente en dicha distribución en una cantidad de no más de 1% del área de GPC, y con la condición adicional de que dicha distribución opcionalmente contenga tolueno en una cantidad de no más de 0,1% del área de GPC, y en donde dicha distribución se caracteriza además por tener un M_w en el intervalo de 650 a 750, un M_n en el intervalo de 500 a 600, un M_z en el intervalo de 830 a 1120 y una polidispersidad en el intervalo de 1,2 a 1,35, una desviación estándar en el intervalo de 160 a 500 y una asimetría en el intervalo de 1,3 a 3,2.

2. Una composición de acuerdo de la reivindicación 1, en la que dicha distribución se caracteriza además por tener un M_w en el intervalo de 690 a 715, un M_n en el intervalo de 520 a 560, un M_z en el intervalo de 910 a 960 y una polidispersidad en el intervalo de 1,25 a 1,32.

3. Un proceso para producir una distribución de telómero estirénico con tolueno, proceso que comprende:

I) suministro de estireno a través de un pequeño orificio con una velocidad de suministro superior a 10 pies/segundo en una mezcla de reacción agitada formada a partir de componentes que comprenden tolueno, alquillitio y, opcionalmente, cocatalizador del Grupo IA o IIA y TMEDA, a tasas de (i) moles de estireno/moles de tolueno/hora en el intervalo de 0,3 a 1,5 y (ii) moles de estireno/moles de alquillitio/hora en el intervalo de 40 a 110; con una relación molar de estireno:tolueno en el intervalo de 0,75 a 4, una relación molar de estireno:alquillitio en el intervalo de 150 a 350, y una relación molar de TMEDA:alquillitio en el intervalo de 2,2 a 8; y mantener la temperatura de la mezcla de reacción en el intervalo de 70 °C a 95 °C; siendo la agitación al menos suficiente para mantener un perfil de concentración sustancialmente homogéneo en la mezcla de reacción;

II) inactivar la mezcla de reacción para destruir las especies de catalizador formadas en (I)

A) lavar con agua la mezcla de reacción inactivada para eliminar el componente o componentes que contienen metal formados como resultado de la inactivación o lavado con agua y elaborar al menos una fase de corte para eliminar la fase acuosa, separando y recuperando TMEDA y el tolueno sin reaccionar de la mezcla de reacción, por lo que también se elimina el agua de la mezcla de reacción, y continúa la separación de tal manera que el contenido de tolueno de la mezcla de producto resultante es menor que 0,1% en peso y el contenido de 1,3-difenilpropano en la mezcla de producto es menor que 25% en peso; o

B) eliminar el tolueno anhidro y TMEDA, separando y recuperando así la TMEDA seca y el tolueno sin reaccionar de la mezcla de reacción, agregando de nuevo al menos un volumen igual de tolueno como el retirado y luego agregando agua de lavado y elaborando al menos una fase de corte para eliminar la fase acuosa; (a) separar y recuperar el tolueno usado para el lavado, por lo que también se elimina el agua de la mezcla de reacción y se continúa la separación de tal manera que el contenido de tolueno de la mezcla de producto resultante sea inferior al 0,1% en peso y el contenido de 1,3-difenilpropano en la mezcla del producto es inferior al 25% en peso.

4. Un proceso para producir una distribución de telómero estirénico con tolueno, proceso que comprende:

I) suministro de estireno en una mezcla de reacción agitada formada a partir de componentes que comprenden tolueno, alquillitio y TMEDA, a tasas de (i) moles de estireno/moles de tolueno/hora en el intervalo de 0,3 a 1,5 y (ii) moles de estireno/moles de alquillitio/hora en el intervalo de 40 a 110; con una relación molar de estireno:tolueno en el intervalo de 0,75 a 4, una relación molar de estireno:alquillitio en el intervalo de 150 a 350, y una relación molar de TMEDA:alquillitio en el intervalo de 2,2 a 8; y mantener la temperatura de la mezcla de reacción en el intervalo de 70 °C a 90 °C; siendo la agitación al menos suficiente para mantener un perfil de concentración sustancialmente homogéneo en la mezcla de reacción;

II) inactivación de la mezcla de reacción a una temperatura inferior a 80 °C con un disolvente prótico que (i) si el agua es el disolvente de inactivación, realizando al menos una fase de corte, y (ii) si se usa un disolvente de inactivación distinto del agua, agregar agua de lavado y hacer un corte de fase; y

III) separar y recuperar TMEDA y el tolueno sin reaccionar de la mezcla de reacción, por lo que también se elimina el agua de la mezcla de reacción, y continuar la separación de tal manera que el contenido de tolueno de la mezcla de producto resultante sea inferior al 0,1% en peso y el contenido de 1,3-difenilpropano en la mezcla del producto es menor al 25% en peso, preferiblemente menor al 5% en peso, y más preferiblemente menor al 1% en peso.

5. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3 o 4, en el que el disolvente prótico empleado en el inactivación es agua desoxigenada.

6. Un proceso como el de la reivindicación 3 o 4, en el que el disolvente prótico empleado en el inactivación es distinto del agua, el agua de lavado añadida es agua desoxigenada.

7. Un proceso como el de la reivindicación 3, en el que el tolueno añadido de nuevo en II) para reemplazar el volumen de tolueno anhidro eliminado es tolueno desoxigenado.

8. Un proceso como en cualquiera de las reivindicaciones 3 o 4 en el que el proceso se lleva a cabo a velocidades de (i) moles de estireno/moles de tolueno/hora en el intervalo de 0,3 a 1,5 y (ii) moles de estireno/moles de alquillitio/hora en el intervalo de 40 a 110; con una relación molar de estireno:tolueno en el intervalo de 0,5 a 4, una relación molar de estireno:alquillitio en el intervalo de 100 a 350, y una relación molar de TMEDA:alquillitio en el intervalo de 2,2 a 8; y mantener la temperatura de la mezcla de reacción en el intervalo de 70 °C a 95 °C.

9. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3 o 4, en el que el proceso se lleva a cabo a velocidades de (i) moles de estireno/moles de tolueno/hora en el intervalo de 0,6 a 0,85 y (ii) moles de estireno/moles de alquillitio/hora en el intervalo de 90 a 110; con una relación molar de estireno:tolueno en el intervalo de 1,75 a 2,2, una relación molar de estireno:alquillitio en el intervalo de 250 a 280, y una relación molar de TMEDA:alquillitio en el intervalo de 2,4 a 3; y mantener la temperatura de la mezcla de reacción en el intervalo de 78 °C a 81 °C.

10. Un proceso para producir una distribución de polímero estirénico bromado, proceso que comprende:

I) suministro de estireno a través de un pequeño orificio con una velocidad de suministro superior a 10 pies/segundo en una mezcla de reacción agitada formada a partir de componentes que comprenden tolueno, alquillitio y, opcionalmente, cocatalizador del Grupo IA o IIA y TMEDA, a tasas de (i) moles de estireno/moles de tolueno/hora en el intervalo de 0,3 a 1,5 y (ii) moles de estireno/moles de alquillitio/hora en el intervalo de 40 a 110; con una relación molar de estireno:tolueno en el intervalo de 0,75 a 4, una relación molar de estireno:alquillitio en el intervalo de 150 a 350, y una relación molar de TMEDA:alquillitio en el intervalo de 2,2 a 8; y mantener la temperatura de la mezcla de reacción en el intervalo de 70 °C a 95 °C; siendo la agitación al menos suficiente para mantener un perfil de concentración sustancialmente homogéneo en la mezcla de reacción;

II) inactivar la mezcla de reacción para destruir las especies de catalizador formadas en (I)

A) lavar con agua la mezcla de reacción inactivada para eliminar el componente o componentes que contienen metal formados como resultado de la inactivación o lavado con agua y elaborar al menos una fase de corte para eliminar la fase acuosa, separando y recuperando TMEDA y el tolueno sin reaccionar de la mezcla de reacción, por lo que también se elimina el agua de la mezcla de reacción, y continúa la separación de tal manera que el contenido de tolueno de la mezcla de producto resultante es menor que 0,1% en peso y el contenido de 1,3-difenilpropano en la mezcla de producto es menor que 25% en peso; o

B) eliminar el tolueno anhidro y TMEDA, separando y recuperando así la TMEDA seca y el tolueno sin reaccionar de la mezcla de reacción, agregando de nuevo al menos un volumen igual de tolueno como el retirado y luego agregando agua de lavado y elaborando al menos una fase de corte para eliminar la fase acuosa; (a) separar y recuperar el tolueno usado para el lavado, por lo que también se elimina el agua de la mezcla de reacción y se continúa la separación de tal manera que el contenido de tolueno de la mezcla de producto resultante sea inferior al 0,1% en peso y el contenido de 1,3-difenilpropano en la mezcla del producto es inferior al 25% en peso;

y, después de realizar A) o B) de II), se broma la mezcla de producto resultante formada en A) o B) de II).

11. Un proceso para producir una distribución de polímero estirénico bromado, proceso que comprende:

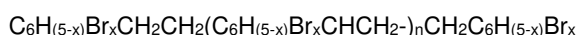
I) suministro de estireno en una mezcla de reacción agitada formada a partir de componentes que comprenden tolueno, alquillitio y TMEDA, a tasas de (i) moles de estireno/moles de tolueno/hora en el intervalo de 0,3 a 1,5 y (ii) moles de estireno/moles de alquillitio/hora en el intervalo de 40 a 110; con una relación molar de estireno:tolueno en el intervalo de 0,75 a 4, una relación molar de estireno:alquillitio en el intervalo de 150 a 350, y una relación molar de TMEDA:alquillitio en el intervalo de 2,2 a 8; y mantener la temperatura de la mezcla de reacción en el intervalo de 70 °C a 90 °C; siendo la agitación al menos suficiente para mantener un perfil de concentración sustancialmente homogéneo en la mezcla de reacción;

II) inactivación de la mezcla de reacción a una temperatura inferior a 80 °C con un disolvente prótico que (i) si el agua es el disolvente de inactivación, hace al menos una fase de corte, y (ii) si se usa un disolvente de inactivación distinto del agua, agregando agua de lavado y haciendo un corte de fase; y

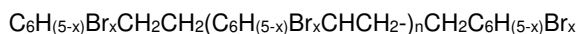
III) separar y recuperar TMEDA y el tolueno sin reaccionar de la mezcla de reacción, por lo que también se elimina el agua de la mezcla de reacción, y continuar la separación de tal manera que el contenido de tolueno de la mezcla de producto resultante sea inferior al 0,1% en peso y el contenido de 1,3-difenilpropano en la mezcla del producto es inferior al 25% en peso;

IV) bromar la mezcla de producto resultante formada en III), en donde al menos sustancialmente toda la bromación ocurre a una temperatura dentro del intervalo de -10 °C a 0 °C para formar una composición que tiene un contenido de bromo determinado por XRF en el intervalo de 73,4 a 74,5% en peso de bromo.

12. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 u 11, en el que la bromación se efectúa por separado pero al mismo tiempo suministrado (i) una combinación del agente de bromación y el catalizador de bromación, y (ii) dicha mezcla de producto resultante formada en III) en mezcla con disolvente de bromación en una zona de reacción que inicialmente contiene el disolvente o una porción de una mezcla de reacción anterior y que luego contiene una mezcla de reacción en el disolvente, caracterizándose dicho suministro además porque los suministros de (i) y (ii) están muy cerca entre sí dentro de dicha zona o se dirigen para impactar directamente entre sí de modo que se logre una concentración localmente alta de los componentes de (i) y (ii), dichos suministros se producen por debajo de la superficie a una fase líquida en la mezcla de reacción de bromación.
13. Un proceso como en cualquiera de las reivindicaciones 10 u 11, en el que la bromación se efectúa por separado pero simultáneamente suministrando (i) el agente de bromación, y (ii) dicha mezcla de producto resultante formada en III) en mezcla con disolvente de bromación a una zona de reacción, y en donde, dicha zona de reacción contiene inicialmente el disolvente y el catalizador de bromación, y opcionalmente una parte de una porción, dicha introducción de suministros concurrentes ocurre ya sea por encima de la superficie o por debajo de la superficie a una fase líquida en la mezcla de reacción de bromación.
14. Un proceso como en cualquiera de las reivindicaciones 12 o 13 en el que dicho catalizador de bromación de haluro de aluminio es tribromuro de aluminio o tricloruro de aluminio o una mezcla de tribromuro de aluminio y tricloruro de aluminio y en el que el agente de bromación es bromo, y en el que preferiblemente el disolvente está compuesto predominantemente de bromoclorometano.
15. Un proceso como en cualquiera de las reivindicaciones 12 o 13 en el que el proceso comprende además (1) inactivar la mezcla de reacción en agua que contiene hidrato de hidracina para desactivar el catalizador de bromación, y para inactivar el bromo, formando así una fase acuosa y una fase orgánica a la que se le agrega opcionalmente y luego separa la fase orgánica de la fase acuosa; (2) después de la inactivación, lavar la fase orgánica separada o con NaOH acuoso, que contiene opcionalmente NaBH₄ para reducir el contenido de N-bromoaminas que pueden estar presentes, tal lavado o lavados ocurren a una temperatura dentro del intervalo de 20 ° a 65 °C.
16. Una formulación de polímero con retardo de llama que comprende una resina termoplástica técnica con la que se ha mezclado una composición bromada que comprende una distribución de polímero estirénico de la fórmula:



- en la que: n es un número promedio en el intervalo de 2,6 a 5,5; cada x es igual o diferente y es un número entero en el intervalo de 0 a 5; el número promedio de todas las x en la composición está en el intervalo de 3,00 a 3,80; el porcentaje en peso de bromo de acuerdo con lo determinado por XRF en el polímero está en el intervalo de 71 a 75; y los valores de M_n, M_w y M_z de la distribución del polímero bromado son tales que la desviación estándar está en el intervalo de $\sigma_n \approx 250/(1 - \% \text{ en peso de Br})$ a $\sigma_n \approx 530/(1 - \% \text{ en peso de Br})$ y que la asimetría ($n\alpha_3$) está en el intervalo de 1,3 a 4,5, y deseablemente en el intervalo de 1,3 a 3,2,
- en donde dicha resina termoplástica técnica es un poliéster termoplástico o poliamida termoplástica y en donde dicha formulación contiene además un sinergista retardante de llama.
17. Una composición de resina termoendurecible con retardo de llama que comprende una resina termoendurecible en la que se ha incluido una cantidad de retardante de llama de una composición bromada que comprende una distribución de polímero estirénico de la fórmula:



- en la que: n es un número promedio en el intervalo de 2,6 a 5,5; cada x es igual o diferente y es un número entero en el intervalo de 0 a 5; el número promedio de todas las x en la composición está en el intervalo de 3,00 a 3,80; el porcentaje en peso de bromo de acuerdo con lo determinado por XRF en el polímero está en el intervalo de 71 a 75; y los valores de M_n, M_w y M_z de la distribución del polímero bromado son tales que la desviación estándar está en el intervalo de $\sigma_n \approx 250/(1 - \% \text{ en peso de Br})$ a $\sigma_n \approx 530/(1 - \% \text{ en peso de Br})$ y que la asimetría ($n\alpha_3$) está en el intervalo de 1,3 a 4,5, y deseablemente en el intervalo de 1,3 a 3,2.
18. Una composición de resina termoestable de acuerdo con la reivindicación 17, en la que dicha resina termoendurecible es una resina novolac.
19. Una formulación polimérica o una composición de resina termoestable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 16 a 18, en la que la composición bromada se caracteriza además porque n es un número promedio en el intervalo de 2,9 a 3,9, cada x es igual o diferente y es un número entero en el intervalo de 0 a 5, el número promedio de todas las x en la composición está en el intervalo de 3,50 a 3,80 y el porcentaje en peso de bromo de acuerdo con lo determinado por XRF en el polímero está en el intervalo de 73,4 a 74,5.
20. Una formulación polimérica o una composición de resina termoestable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 16 a 19, en la que la composición bromada se caracteriza además porque el polímero aromático bromado tiene una pérdida de peso medida por TGA del 5% que se produce a una temperatura superior a 350 °C, un

- 5 valor de HBr térmico a 300 °C por debajo del límite de detección de 50 ppm y no más de 200 ppm, y un valor de HBr térmico a 320 °C en el intervalo de 100 ppm a 900 ppm, un índice de amarillamiento de acuerdo con la norma ASTM D 1925 en el intervalo de 1 a 6, un valor de ΔE en la prueba de valor de color de la solución de Hunter en el intervalo de 0,01 a 4,0, y una temperatura de transición vítrea en el intervalo de 110 °C a 135 °C, y a tiene un valor de estabilidad de color térmico DE el intervalo de 15 a 3 cuando se trata a 250 °C durante 15 minutos y un DE en el intervalo de 28 a 7 cuando se trata a 300 °C durante 20 minutos.

Fig. 1 - Distribución Normal de un Bencil Oligoestireno del Estado de la Técnica que Requiere una Alta Dilución y una Alta Carga de Catalizador/Iniciador

$$M_n = 626, M_w = 710, M_z = 780, \sigma_n = 229, \alpha_3 = 0.2879$$

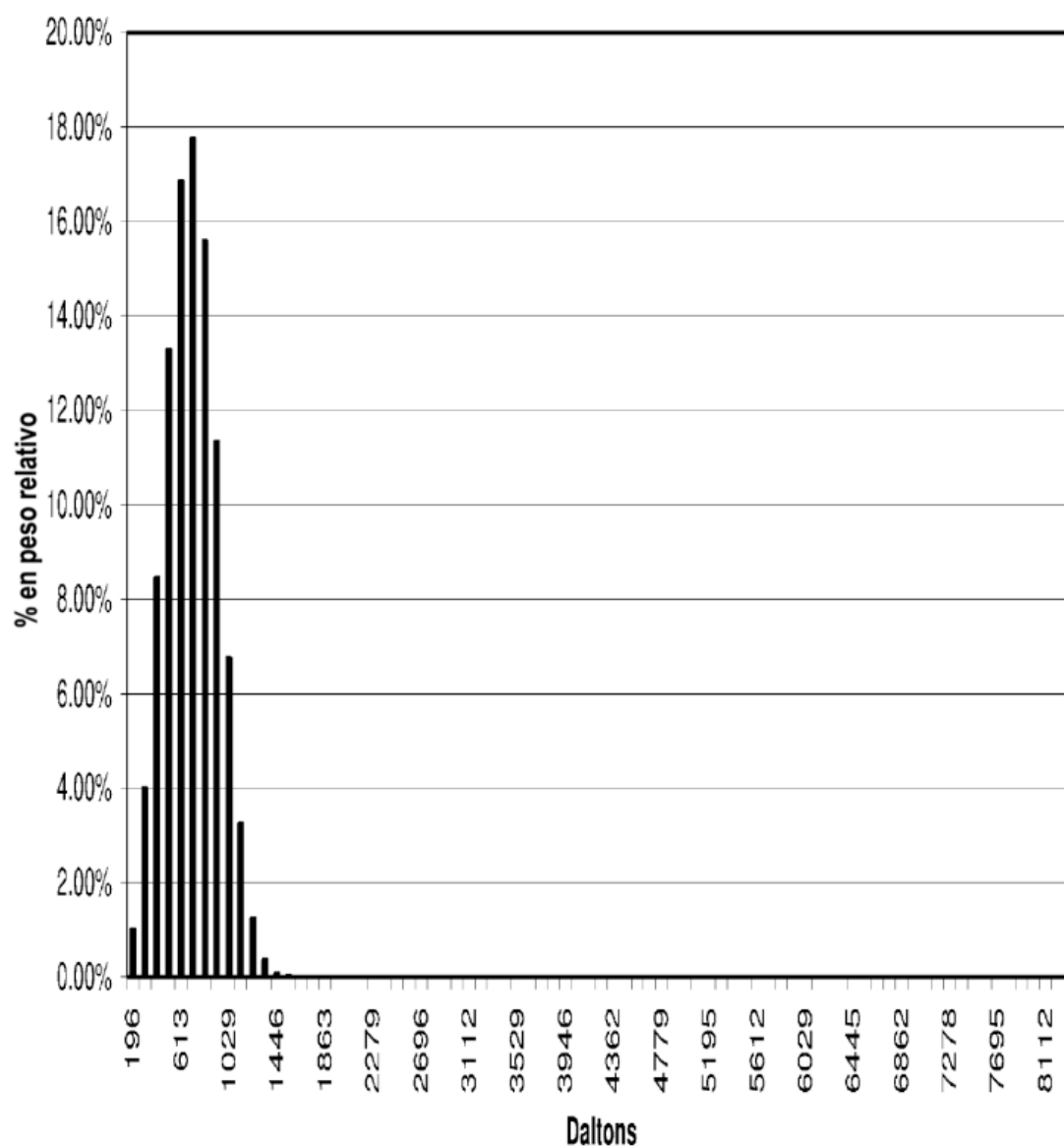


Fig. 2 - Modelo de Weibull de una Distribución de Telómero Estirénico con Tolueno no de Esta Invención
 $M_n = 379$, $M_w = 623$, $M_z = 1110$, $\sigma_n = 304$, $\sigma_w = 3.6367$

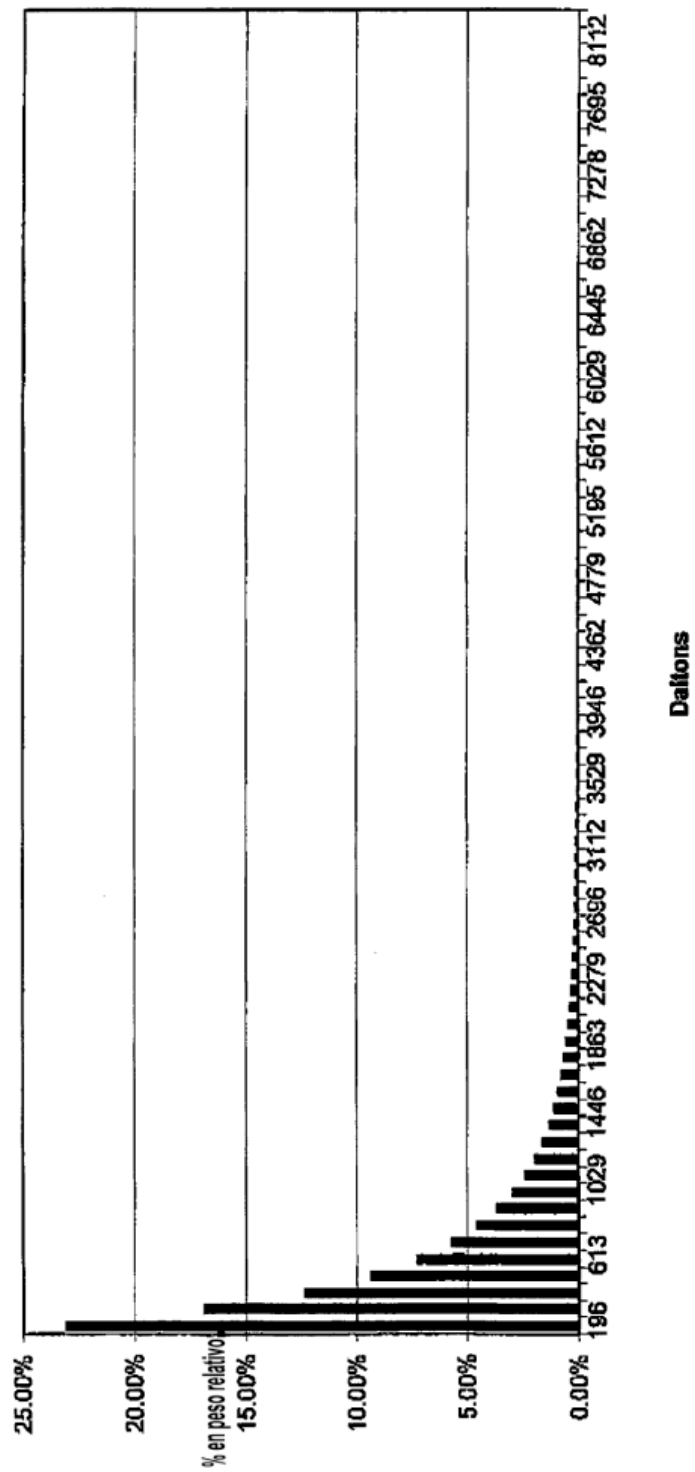


Fig. 3 - Distribución logarítmica natural del documento EP 0 741 147 A1
 $M_n = 961$, $M_w = 1616$, $M_z = 2612$, $\sigma_n = 789$, $\alpha_3 = 2.74$

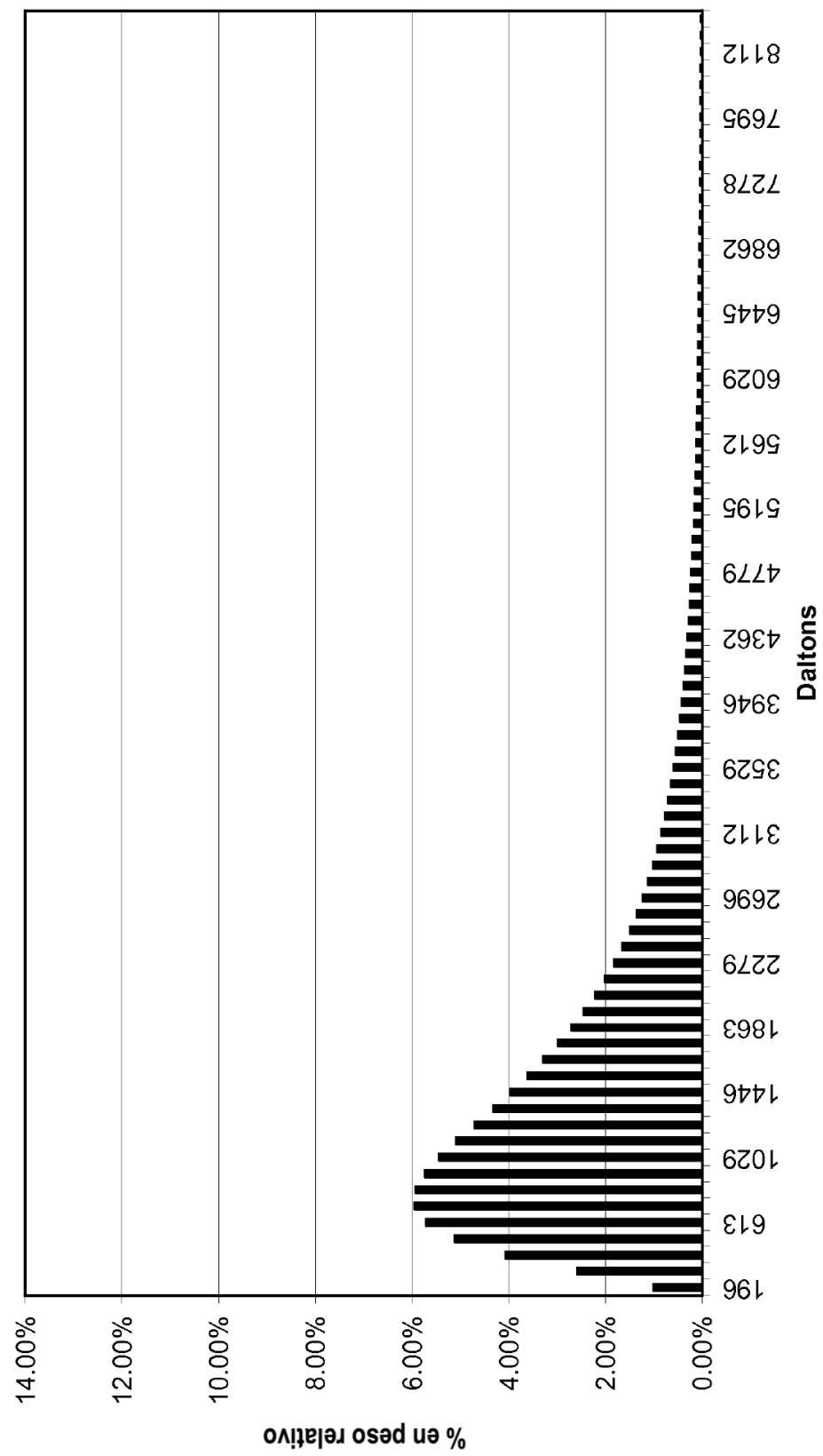


Fig. 4 - Distribución de Weibull:
 $M_n = 469$, $M_w = 693$, $M_z = 979$, $\sigma_n = 324$, $\alpha_3 = 1.977$

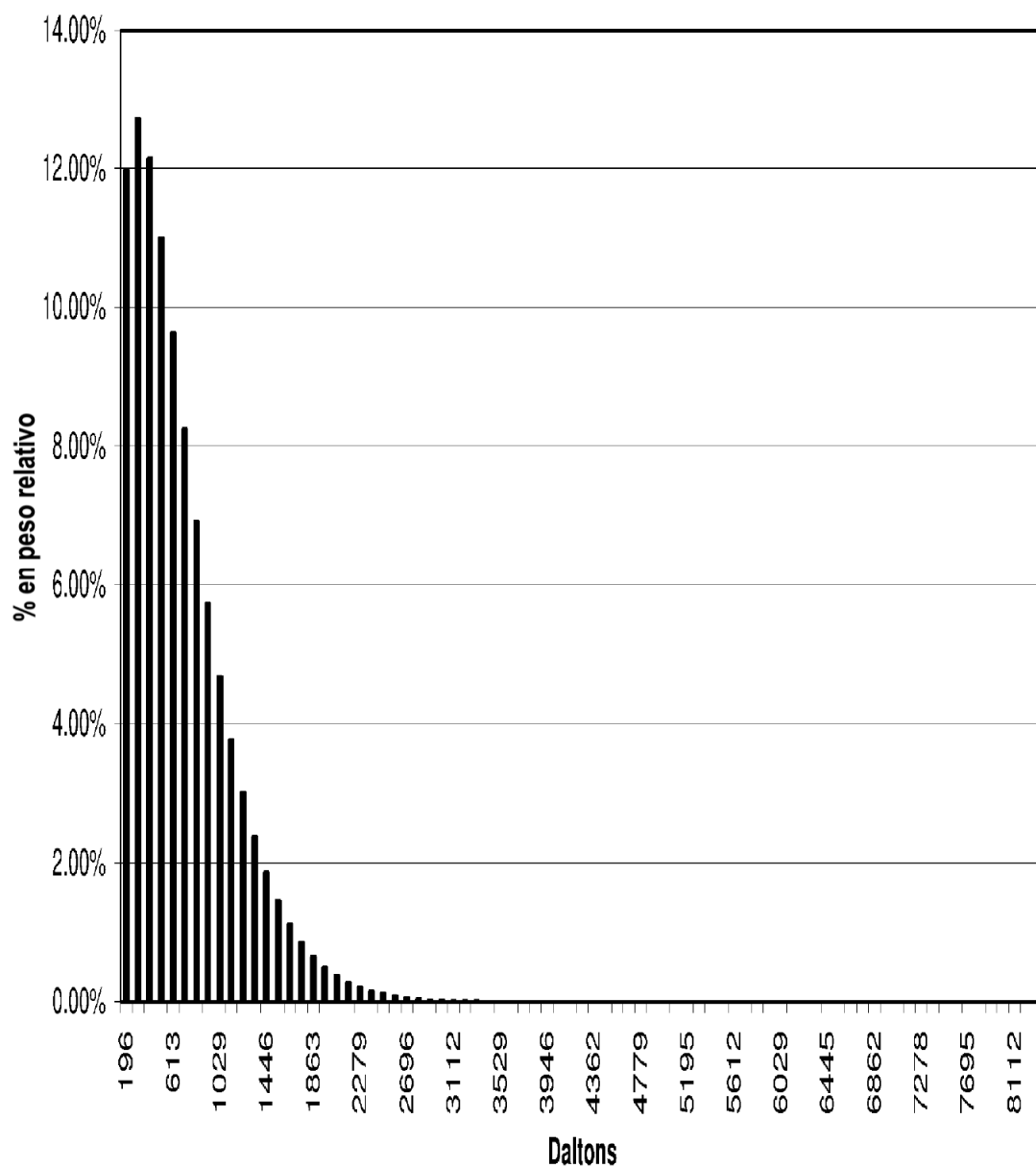


Fig. 5- Distribución Beta

$M_n = 497$, $M_w = 675$, $M_z = 892$, $\sigma_n = 297$, $\alpha_3 = 1.698$

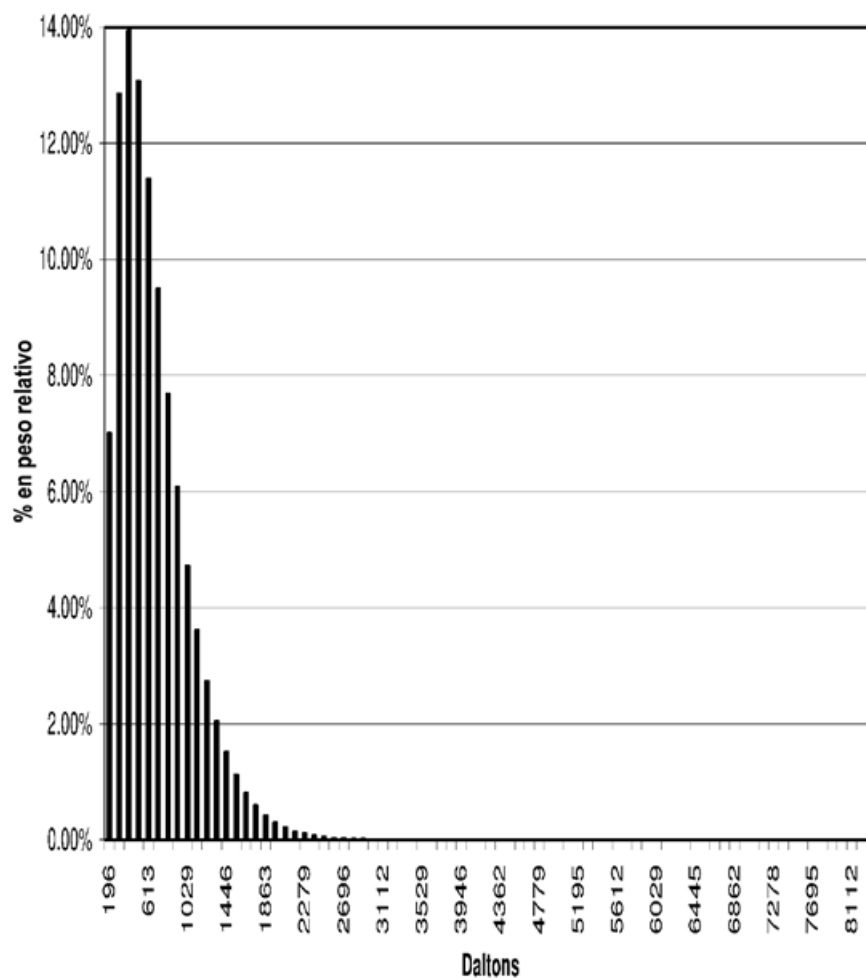


Fig. 6 - Índice de fluidez de resina HIPS con Retardo de Llama como una Función de T_g de STSTD Bromado de esta Invención

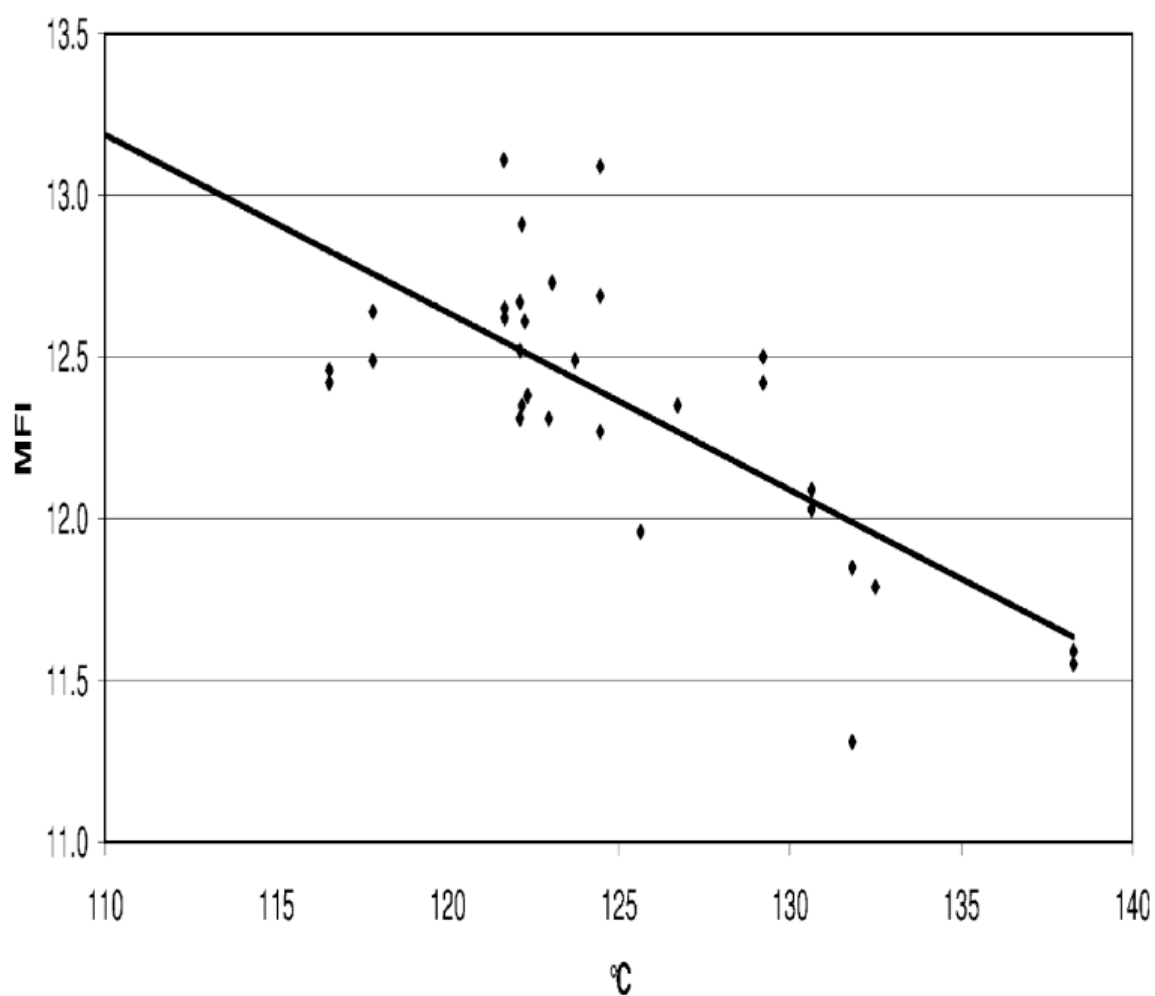


Fig. 7 - VICAT de una Resina HIPS con Retardante de Llama como una Función de T_g de STSTD Bromado de esta Invención

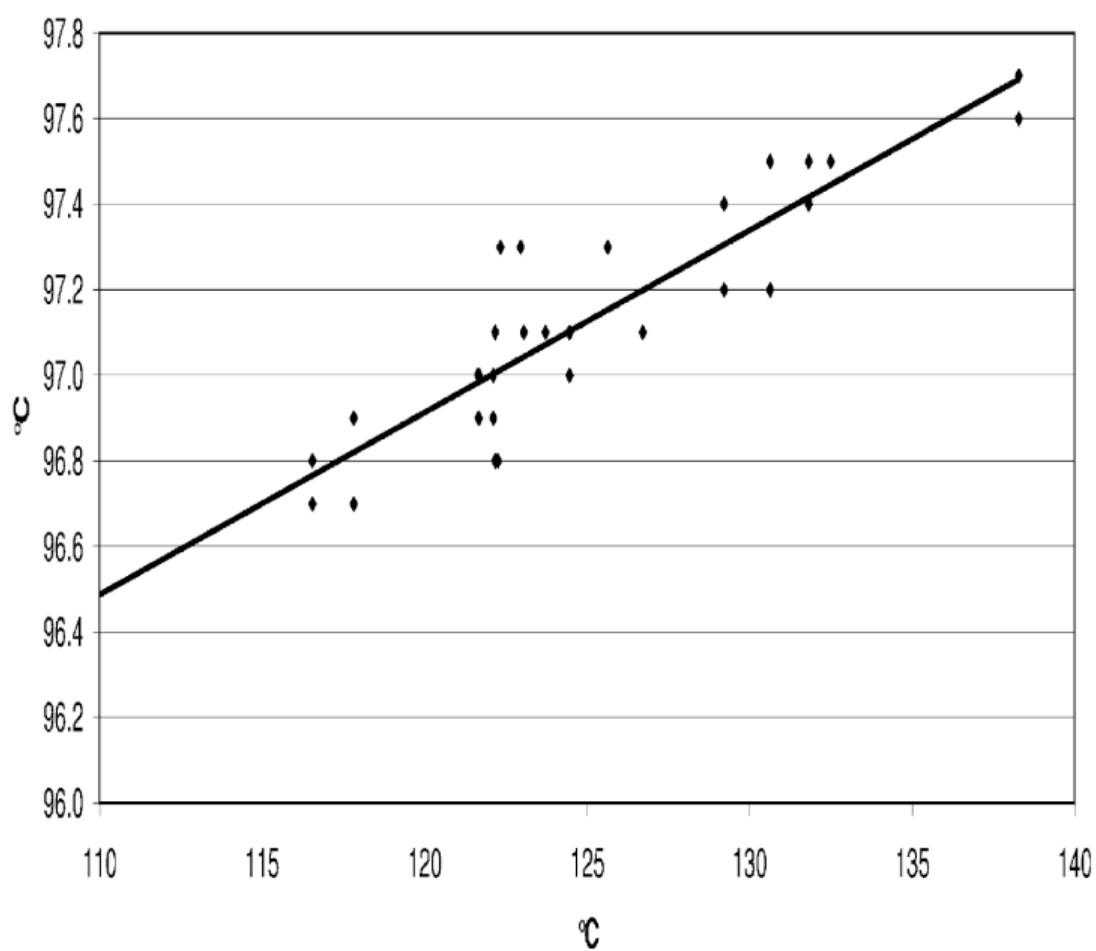


Fig. 8 - T_g de STSTD bromado como una Función del M_w de STSTD no Bromada de esta Invención a partir de las cuales se Forman las STSTD Bromadas

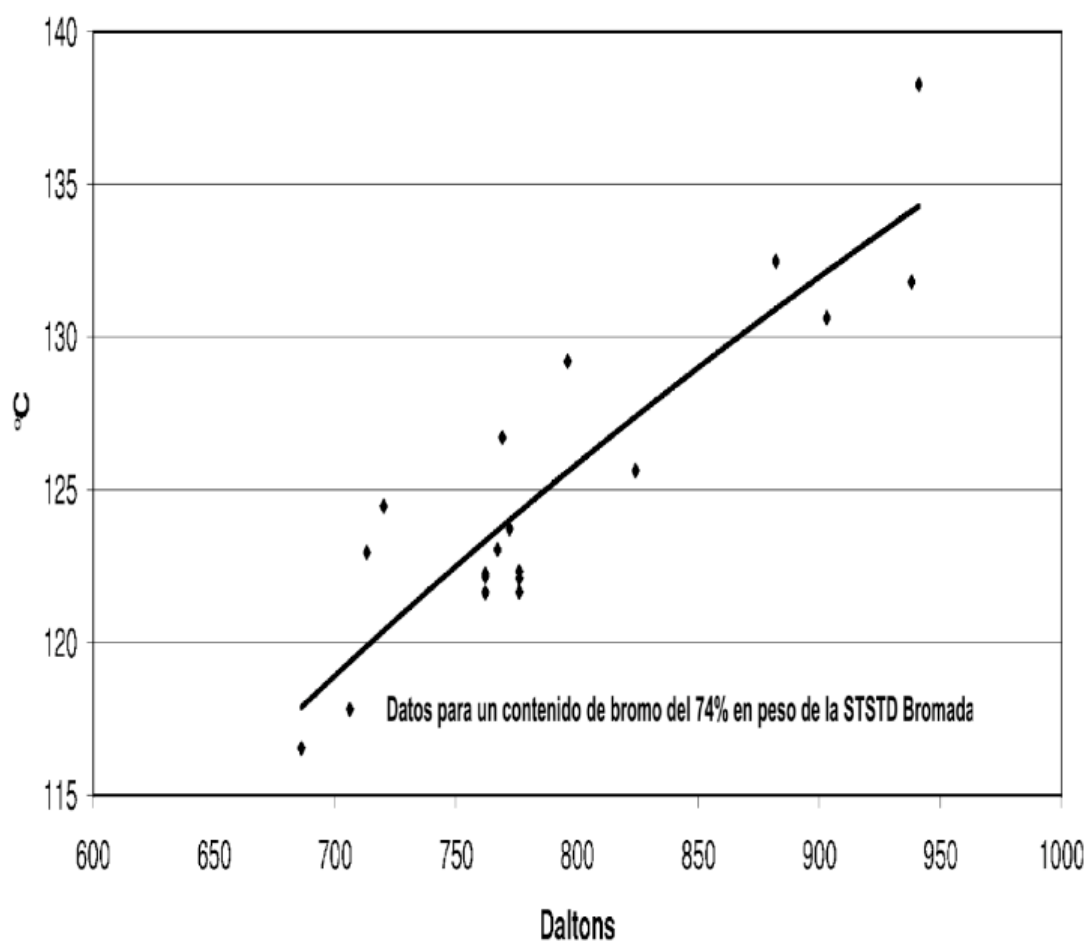


Fig. 9 Valor YI de Color de Hunter de las Resinas HIPS con Retardante de Llama como una Función de los Valores de Color Térmico (250°C, 15 min) de STSTD Bromadas de esta Invención

