

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 743 445**

51 Int. Cl.:

**C08C 19/12** (2006.01)

**C08F 8/18** (2006.01)

**C08F 8/20** (2006.01)

**C08F 8/22** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.01.2016 PCT/US2016/015216**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.08.2016 WO16123263**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.01.2016 E 16704979 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.06.2019 EP 3250613**

54 Título: **Método de producción de polímeros bromados y halohidratados**

30 Prioridad:

**30.01.2015 US 201562109777 P**

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

**19.02.2020**

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)  
2040 Dow Center  
Midland, MI 48674 , US**

72 Inventor/es:

**HULL, JOHN W. JR.;  
KRAM, SHARI;  
PORTER, MICHAL ELIZABETH y  
STOBBY, WILLIAM G.**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 743 445 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

Método de producción de polímeros bromados y halohidratados

La presente invención se refiere a métodos de preparación de polímeros bromados y halohidratados.

5 Recientemente, se han desarrollado copolímeros de bloque bromados de estireno-butadieno como agentes ignífugos para polímeros orgánicos. Estos productos funcionan desprendiendo HBr en condiciones de fuego. Por tanto, la labilidad de los enlaces carbono-bromo en estos polímeros bromados es fundamental para el rendimiento. Si el enlace carbono-bromo es demasiado térmicamente estable, el HBr se libera lentamente, si acaso, incluso en condiciones de fuego, y el copolímero bromado rinde inadecuadamente. El enlace de bromo aromáticamente unido  
10 libera prematuramente durante las operaciones del proceso del fundido que se usan para conformar el polímero orgánico en artículos útiles. La pérdida prematura de bromo conduce a infinidad de problemas, que incluyen problemas medioambientales, posibles problemas de salud y de seguridad, corrosión en el equipo de procesamiento, reticulación y pérdida de la eficacia del agente ignífugo. Los átomos de bromo unidos a carbonos terciarios y/o alílicos tienden a ser térmicamente inestables en condiciones típicas de procesamiento del fundido.

15 La reciente aparición de copolímeros de bloque bromados de estireno-butadieno como agentes ignífugos es atribuible al desarrollo de métodos de bromación altamente selectivos que evitan casi por completo la bromación en anillos aromáticos y en átomos de carbono terciarios y alílicos. Estos métodos se basan en compuestos de tribromuro de amonio terciario y tribromuro de fosfonio terciario como agente de bromación. Véanse, por ejemplo, los documento de patente WO 2007/021418 y WO 2010/021906. Además de su selectividad, los métodos que usan  
20 estos agentes de bromación permiten altas conversiones de las unidades de butadieno.

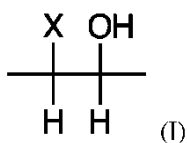
Los copolímeros bromados de estireno-butadieno son materiales hidrófobos que, debido a la selectividad del proceso de bromación, tienen algunos grupos funcionales, si acaso, distintos de los átomos de bromo en sí. La presencia de otros grupos funcionales, grupos hidroxilo en particular, puede ser beneficiosa por diversos motivos. Los grupos hidroxilo pueden conceder cierta polaridad o carácter hidrófilo al polímero. Eso puede afectar, en una  
25 forma ventajosa, su compatibilidad con ciertos polímeros o agentes de expansión, extendiendo así los tipos de sistemas de polímero en los que los copolímeros bromados son útiles, así como mejorando en algunos casos su rendimiento. Un copolímero bromado más polar podría alterar la permeabilidad de los gases a través de películas de polímero en una forma que es beneficiosa para ciertas aplicaciones como espuma aislante de polímero y membranas semipermeables. La mayor polaridad puede convertir el polímero en más fácilmente dispersable en  
30 agua u otros disolventes polares. Además, grupos funcionales como los grupos hidroxilo pueden servir en algunos casos de sitios reactivos en los que se puede realizar química adicional, para adaptar el copolímero bromado a aplicaciones específicas.

El documento de patente WO 2011/008417 describe métodos de preparación de copolímeros de bloque bromados y epoxidados de estireno-butadieno (entre otros compuestos). Las reacciones de bromación y epoxidación se realizan  
35 secuencialmente, en cualquier orden. Un ejemplo comparativo describe la epoxidación de un copolímero de estireno-butadieno por reacción con ácido meta-cloroperbenzoico, seguido por bromación con bromo elemental. El producto no tiene grupos epoxi restantes, que se atribuye a la generación de bromuro de hidrógeno, que reacciona a través de los grupos epoxi formados en la reacción de epoxidación inicial. La reacción de bromuro de hidrógeno/epoxi produce grupos hidroxilo. Sin embargo, también se une una gran cantidad de bromo a átomos de  
40 carbono terciarios y alílicos, que tiene un efecto adverso sobre la estabilidad térmica del producto.

Lo que se desea es un proceso de producción de un polímero de butadieno altamente bromado que también contenga grupos hidroxilo, en el que poco, si algo, del bromo está unido a átomos de carbono terciarios o alílicos.

La presente invención es, en un aspecto, un proceso de preparación de un polímero bromado y halohidratado de al menos un dieno conjugado, que comprende (a) hacer reaccionar un polímero de partida de al menos un dieno conjugado con un tribromuro de amonio cuaternario, un compuesto de tribromuro de fosfonio cuaternario, o ambos,  
45 un tribromuro de amonio cuaternario y un tribromuro de fosfonio cuaternario, para bromar 50 % a 98 % de las unidades repetidas de dieno conjugado en el polímero de partida y formar un polímero parcialmente bromado y luego (b) hacer reaccionar el polímero parcialmente bromado con un compuesto de N-haloimida en presencia de agua y un sistema disolvente miscible en agua para que el polímero parcialmente bromado halohidrate al menos una  
50 porción de las unidades repetidas de dieno conjugado restantes y produzca un polímero bromado y halohidratado.

Para los fines de la presente invención, "halohidratación" se refiere a una reacción por la que un doble enlace carbono-carbono alifático reacciona para formar una halohidrina, es decir, una estructura en la que un átomo de halógeno se une a uno de los átomos de carbono originalmente doblemente enlazados y un grupo hidroxilo se une al otro átomo de carbono originalmente doblemente enlazado, es decir, la siguiente estructura (I):



resto donde X representa el átomo de halógeno y los grupos X y OH están unidos a los átomos de carbono que estaban originalmente doblemente enlazados entre sí. El término polímero "halohidratado" se refiere a uno en el que al menos algunas de las unidades de dieno conjugado han reaccionado para formar dicho resto de halohidrina.

5 El polímero bromado y halohidratado producido en el proceso tiene la estabilidad térmica requerida para su uso como agente ignífugo para otros polímeros orgánicos. Los átomos de halógeno (de cada una de las etapas de reacción) se añaden casi exclusivamente a través de los dobles enlaces de las unidades de dieno conjugado llegando muy pocos átomos de carbono, si acaso alguno, a unirse a los átomos de carbono alílicos o terciarios. En el caso preferido en el que el polímero de partida sea un copolímero de estireno y un monómero de dieno conjugado, ocurre poca bromación del anillo, si acaso ocurre.

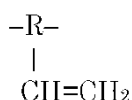
10 Los grupos hidroxilo confieren elevada hidrofilia al polímero bromado y halohidratado, el grado de cuyo aumento varía con la proporción de unidades de dieno conjugado que llegan a halohidratarse en el proceso. Incluso una pequeña proporción de grupos hidroxilo puede afectar significativamente la compatibilidad del polímero con ciertos agentes de expansión, tales como agua y dióxido de carbono. Esto, a su vez, ha mostrado que tiene un efecto beneficioso cuando el polímero bromado y halohidratado se mezcla con otro polímero orgánico y se espuma luego. El tamaño de celdillas tiende a ser mayor, en comparación con el caso donde el polímero se bromo, pero no se halohidrata; este mayor tamaño de celdillas se refiere a expansión más eficiente de la espuma. Los grupos hidroxilo también afectan la permeabilidad del gas a través de las películas del polímero bromado y halohidratado, y así proporciona un mecanismo de producción de membranas semipermeables.

15 Aumentando la proporción de unidades halohidratadas, el polímero bromado y halohidratado se puede volver soluble o al menos dispersable en agua y/o disolventes polares. Esto permite que el material se use como agente ignífugo en una matriz mucho más amplia de aplicaciones que el material simplemente bromado. Por ejemplo, dicho polímero bromado y halohidratado se puede disolver o dispersar en agua y/o un disolvente polar y aplicar como un agente ignífugo tóxico por pulverización o recubriéndolo de otro modo sobre una variedad de sustratos. El polímero bromado y halohidratado también es en algunas realizaciones suficientemente compatible con compuestos que tienen grupos hidroxilo tales como polioles que son útiles en formulaciones de uretano, y así se puede incorporar en polímeros de poliuretano para proporcionar propiedades ignífugas a los mismos.

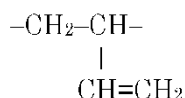
20 Los grupos hidroxilo en el polímero bromado y halohidratado representan grupos funcionales en los que se pueden realizar diversas reacciones químicas. Esto permite posiblemente que el polímero bromado y halohidratado se injerte en otros polímeros y moléculas, y permite la funcionalización adicional del material mediante una o más reacciones en los grupos hidroxilo. El producto bromado y halohidratado se puede acoplar, ramificar y/o reticular mediante contacto con un agente de curado tal como un poliisocianato, resina epoxi o ácido policarboxílico. Los grupos hidroxilo también se pueden convertir en grupos epóxido mediante el tratamiento con una base. Los grupos epóxido son sitios adicionales en los que se pueden realizar diversas reacciones químicas para funcionalizar y/o acoplar, ramificar o reticular el polímero.

25 La invención también es un polímero bromado y halohidratado de al menos un dieno conjugado, en donde se halohidratán 2 a 50 % de las unidades de dieno conjugado del polímero, se broman 50 a 98 % de las unidades de dieno conjugado y no reaccionan 0 a 10 % de las unidades de dieno conjugado, polímero bromado y halohidratado que tiene una temperatura de 5 % de pérdida de peso de al menos 250 °C.

30 Los polímeros adecuados de monómeros de dieno conjugado contienen al menos 30 %, más preferiblemente al menos 50 %, en peso de unidades polimerizadas de dieno conjugado. El polímero puede ser, por ejemplo, un homopolímero de un dieno conjugado, un copolímero de dos o más dienos conjugados, o un copolímero de al menos un dieno conjugado y al menos otro monómero que no es un dieno conjugado. Las unidades polimerizadas de dieno conjugado son unidades repetidas formadas cuando se polimeriza un monómero de dieno conjugado. Dichas unidades repetidas contienen dobles enlaces alifáticos carbono-carbono que son susceptibles a bromación y halohidratación. Los dobles enlaces alifáticos carbono-carbono pueden ser tipos "terminales", es decir, que tienen la forma



35 o tipos "internos" que tienen la forma -R-CH=CH-R-, en donde los grupos R en cada caso forman enlaces sencillos carbono-carbono al resto -CH= adyacente. En el caso preferido donde el monómero de dieno conjugado es butadieno, las unidades de butadieno terminales e internas tienen las formas



y  $\text{--CH}_2\text{--CH=CH--CH}_2\text{--}$ , respectivamente. El polímero del dieno conjugado puede contener tanto tipos internos como terminales de dobles enlaces carbono-carbono. Por ejemplo, la mayoría de los polímeros de butadieno comercialmente disponibles, que incluyen la mayoría de los homopolímeros de polibutadieno y copolímeros de bloque de estireno/butadieno comercialmente disponibles, tienden a tener ambos tipos de unidades de butadieno en proporciones variables. Se prefiere que al menos 10 %, más preferiblemente al menos 50 %, hasta 99 %, más preferiblemente hasta 80 %, de las unidades repetidas de dieno conjugado en el polímero sean el tipo terminal.

Los monómeros adecuados distintos de los dienos conjugados son los que se pueden copolimerizar al azar y/o en bloque con el (los) monómero(s) de dieno conjugado, o de otro modo pueden formar un copolímero (tal como, por ejemplo, por injerto) con el (los) monómero(s) de dieno conjugado o un polímero del (de los) mismo(s). Los monómeros aromáticos de vinilo son los tipos preferidos y el estireno es un comonómero especialmente preferido. Otros monómeros incluyen olefinas tales como etileno y propileno, monómeros de acrilato o acrílicos tales como metacrilato de metilo, acrilato de metilo, ácido acrílico, y similares.

El polímero de partida debe ser térmicamente estable y, por consiguiente, no debe contener estructuras que provoquen que el polímero bromado y halohidratado se degrade o descomponga significativamente a temperaturas por debajo de 180 °C. El polímero de partida (así como el polímero bromado y halohidratado producido en este proceso) está preferiblemente libre de átomos metálicos y semimetálicos. Un polímero de partida preferido contiene los elementos carbono, hidrógeno y opcionalmente oxígeno, constituyendo cada uno de todos los otros elementos como máximo 1 % del peso total del polímero de partida.

Son de particular interés como material de partida los homopolímeros de butadieno y copolímeros de estireno/butadieno (especialmente copolímeros de bloque). Los copolímeros de dibloque y tribloque de estireno/butadieno son los más preferidos, aunque son útiles los copolímeros de bloque que tienen otras arquitecturas tales como estructuras de bloque en estrella y bloque asimétrico.

Los polímeros adecuados del monómero de dieno conjugado incluyen los que tienen un peso molecular medio numérico ( $M_w$ ) de al menos 1000 g/mol. El peso molecular medio numérico puede ser al menos 2000, al menos 5000, al menos 10.000, al menos 20.000 o al menos 40.000. El peso molecular puede ser, por ejemplo, de hasta 500.000, de hasta 200.000, de hasta 100.000 o de hasta 85.000. Para los fines de la presente invención, los pesos moleculares de aproximadamente 2.000 o mayores son pesos moleculares evidentes como se mide por cromatografía de exclusión molecular (abreviadamente en lo sucesivo GPC por la expresión inglesa *Gel Permeation Chromatography*), con respecto a un patrón de poliestireno. Las determinaciones de peso molecular por GPC se pueden realizar usando un cromatógrafo de líquidos de la serie Agilent 1100 equipado con dos columnas PLgel 5 micrometer Mixed-C de Polymer Laboratories conectadas en serie y un detector del índice de refracción Agilent G1362A, circulando tetrahidrofurano (THF) a una velocidad de 1 mL/min y calentado hasta una temperatura de 35 °C como eluyente.

El polímero de partida se broma parcialmente por reacción con un tribromuro de amonio cuaternario y/o tribromuro de fosfonio cuaternario. Esta etapa de bromación parcial se realiza hasta que se bromen al menos 50 % de las unidades de dieno conjugado del polímero de partida. Si se broman menos de aproximadamente 50 % en esta etapa, tienden a ocurrir grandes cantidades de reticulación y/u otras reacciones secundarias durante la posterior etapa de halohidratación. Para minimizar estas reacciones secundarias, es más preferido bromar al menos 75 % de las unidades de dieno conjugado y más preferiblemente al menos 85 % de las mismas. Se pueden bromar en esta etapa hasta 98 % de las unidades de dieno conjugado. En algunas realizaciones, en esta etapa se broman hasta 95 %, hasta 90 %, hasta 85 % o hasta 80 % de las unidades de dieno conjugado. Correspondientemente, al menos 2 % de las unidades de dieno conjugado siguen sin bromar en esta etapa del proceso.

Para los fines de la presente invención, se dice que un doble enlace alifático carbono-carbono está "bromado" cuando se añaden dos átomos de bromo a través del doble enlace para formar un resto  $\text{--CHBr--CHBr--Y}$  donde Y es otra unidad repetida en el polímero o, en el caso de un grupo terminal, un hidrógeno.

Los métodos adecuados de bromación de un material de partida insaturado con un tribromuro de amonio cuaternario o un tribromuro de fosfonio cuaternario se describen, por ejemplo, en el documento de patente WO 2008/021418 y en el documento de patente WO 2010/021906. Son tribromuros de amonio cuaternario adecuados tribromuro de piridinio, tribromuros de feniltrialquilamonio, tribromuros de benciltrialquilamonio y tribromuros de tetraalquilamonio. Los ejemplos específicos incluyen tribromuro de feniltrimetilamonio, tribromuro de benciltrimetilamonio, tribromuro de tetrametilamonio, tribromuro de tetraetilamonio, tribromuro de tetrapropilamonio, tribromuro de tetra-n-butilamonio, o mezclas de cualesquiera dos o más de los mismos. Los tribromuros de fosfonio cuaternario adecuados contienen un grupo fosfonio cuaternario que se puede representar por la fórmula  $R_4P^+$ , donde cada R es un grupo hidrocarburo. El tribromuro de fosfonio cuaternario puede ser un tribromuro de tetraalquifosfonio, en cuyo caso cada uno de los grupos R es alquilo. Los cuatro grupos R pueden ser todos iguales. Alternativamente, puede haber dos, tres o incluso cuatro grupos R diferentes unidos al átomo de fósforo. Los grupos R son cada uno preferiblemente grupos

alquilo que tienen desde uno hasta 20 átomos de carbono. Los grupos R son más preferiblemente grupos alquilo que tienen desde 1 hasta 8 átomos de carbono. Los ejemplos de tribromuros de fosfonio cuaternario específicos incluyen tribromuro de tetrametilfosfonio, tribromuro de tetraetilfosfonio, tribromuro de tetra(n-propil)fosfonio, tribromuro de tetra(n-butil)fosfonio, tribromuro de tetrahexilfosfonio, tribromuro de tetraoctilfosfonio, tribromuro de trihexiltetradecilfosfonio, o mezclas de cualesquiera dos o más de los mismos.

El agente de bromación de tribromuro de amonio o fosfonio cuaternario se puede preparar mezclando la sal de monobromuro de amonio o fosfonio cuaternario correspondiente con bromo elemental. La sal de monobromuro es normalmente soluble en agua, por lo que una forma conveniente de preparar el tribromuro es añadir bromo elemental a una disolución acuosa de la sal de monobromuro.

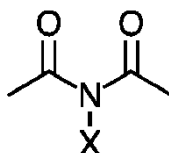
La bromación se efectúa poniendo en contacto el polímero de partida con el tribromuro de amonio y/o fosfonio cuaternario. Se proporciona una cantidad de tribromuro de amonio cuaternario y/o tribromuro de fosfonio cuaternario para bromar una proporción de las unidades de dieno conjugado en el polímero de partida como se ha descrito anteriormente. Generalmente, solo se necesitan condiciones suaves para efectuar la bromación. Las temperaturas de bromación pueden variar desde -20 hasta 100 °C, y preferiblemente son desde 0 hasta 85 °C. Se podrían usar temperaturas superiores a 100 °C, pero no son necesarias y pueden conducir a una pérdida de selectividad y/o un aumento de subproductos. El agente de bromación de tribromuro de amonio o fosfonio cuaternario se convierte en la sal de monobromuro de amonio o fosfonio cuaternario correspondiente a medida que avanza la reacción.

El tiempo de la reacción es suficiente para bromar una proporción de las unidades de dieno conjugado como se describe antes. El grado de bromación se puede determinar frecuentemente usando métodos de RMN de protones.

Tras la reacción de bromación, el polímero parcialmente bromado se puede recuperar de cualquier disolvente que se use, y se puede purificar el material aislado para retirar bromo residual, agente de bromación, disolvente y subproductos.

Entonces se hace reaccionar el polímero parcialmente bromado con un compuesto de N-haloimida en presencia de agua y un sistema disolvente miscible en agua para que el polímero parcialmente bromado halohidrate al menos una porción de las unidades repetidas de dieno conjugado restantes y produzca un polímero bromado y halohidratado. La halohidratación de una unidad repetida de dieno conjugado da como resultado la formación de restos halohidratados representados por la estructura I anterior. En la estructura I, X puede ser flúor, cloro, bromo o yodo.

El compuesto de N-haloimida es uno que tiene al menos un resto



donde X indica un átomo de halógeno como antes. Entre los compuestos de N-haloimida adecuados están los compuestos de N-halosuccinimida tales como N-clorosuccinimida, N-bromosuccinimida y N-yodosuccinimida.

La halohidratación se realiza en un sistema disolvente miscible en agua para el polímero parcialmente bromado. El sistema disolvente es uno o más líquidos en los que el polímero parcialmente bromado es soluble en las proporciones relativas que están presentes en la reacción. Por "miscible en agua" se indica que el agua es soluble en el sistema disolvente en las proporciones relativas presentes en la mezcla de reacción, como se describe a continuación. El sistema disolvente puede comprender un único disolvente en el que es soluble el agua y el polímero parcialmente bromado. Un ejemplo de dicho disolvente es tetrahidrofurano. En otras realizaciones, el sistema disolvente es una mezcla de dos o más disolventes que son solubles entre sí. En dicho caso, al menos uno de los disolventes es un material no polar que por sí mismo es un disolvente para el polímero parcialmente bromado, y al menos uno de los disolventes por sí mismo es soluble en agua. El disolvente del sistema disolvente es preferiblemente líquido en las condiciones de la reacción de halohidratación y no reacciona de forma no deseable con el polímero parcialmente bromado o el compuesto de N-haloimida. Los ejemplos de disolventes que por sí mismos son disolventes para el polímero parcialmente bromado incluyen alcanos halogenados tales como tetracloruro de carbono, cloroformo, dibromometano, diclorometano y 1,2-dicloroetano; hidrocarburos tales como ciclohexano y tolueno, y compuestos aromáticos halogenados tales como bromobenceno, clorobenceno y diclorobenceno. Los disolventes para agua incluyen, por ejemplo, diversos compuestos de éter tales como dialquil éteres y alquilen éteres cíclicos. Los ejemplos incluyen di-t-butil éter, dietil éter, dietil éter de dietilenglicol, diglima, diisopropil éter, dimetoxietano, dimetoximetano, 1,4-dioxano, 2-metiltetrahidrofurano y morfolina.

La concentración de polímero parcialmente bromado proporcionada a la disolución puede ser, por ejemplo, 1 a 50 por ciento en peso, basado en el peso combinado de polímero parcialmente bromado y sistema disolvente. Las cantidades preferidas son 2 a 25, 2 a 20 o 3 a 15 por ciento en peso en la misma base. El peso del agua no está incluido en el peso del sistema disolvente para los fines de cálculo de esta concentración. Se proporcionan al menos un mol del compuesto de N-haloimida y al menos un mol de agua por mol de unidades de dieno sin conjugar para

ser halohidratadas. Se puede proporcionar un exceso del compuesto de N-haloimida y/o agua, si se desea. El agua en particular se puede proporcionar en gran exceso. Por ejemplo, se puede proporcionar agua en cantidades tales como 0,1 a 1 parte o 0,25 a 1 parte en peso por parte en peso del sistema disolvente.

5 En algunas realizaciones, el sistema disolvente y las cantidades relativas de sistema disolvente, polímero parcialmente bromado, agua y N-haloimida se seleccionan juntos de manera que la mezcla de reacción sea clara (aunque puede ser coloreada) al principio de la reacción.

10 Al igual que la reacción de bromación parcial inicial, solo se necesitan condiciones suaves para la reacción de halohidratación. Son adecuadas las temperaturas de reacción descritas para la bromación parcial, siendo las temperaturas preferidas 0 a 40 °C. Las presiones son suficientes para mantener el disolvente y el agua en el estado agregado líquido. A medida que reaccionan la N-haloimida y el polímero parcialmente bromado, la mezcla de reacción puede generar un color, especialmente en el caso cuando una N-bromoimida o N-yodoimida es el agente de halohidratación. El tiempo requerido para realizar la reacción de halohidratación depende de varios factores, que incluyen, por ejemplo, la temperatura de reacción, los reactantes particulares, la concentración de reactantes, etc., así como la cantidad de halohidratación que se va a realizar. En general, la reacción de halohidratación se puede realizar durante un periodo de un minuto a 10 horas, siendo típicos los periodos de 5 minutos a 6 horas.

15 Durante la reacción de halohidratación, el compuesto de N-haloimida, agua y los dobles enlaces alifáticos carbono-carbono reaccionan para producir grupos halohidrina, es decir, grupos representados por la estructura I anterior. Se halohidratan al menos 0,5 por ciento de las unidades de dieno conjugado (basado en el número en el polímero de partida).

20 Las reacciones de bromación y halohidratación consumen juntas preferiblemente al menos 90 %, más preferiblemente al menos 95 % y todavía más preferiblemente al menos 98 % de los dobles enlaces de las unidades de dieno conjugado del polímero de partida. Los dobles enlaces residuales en el producto pueden conducir a reacciones de reticulación no deseables, particularmente cuando el producto se mezcla con un polímero en masa para la fabricación de artículos extruidos (espuma, película, fibra, artículos moldeados, etc.). La reticulación puede conducir a la formación de gel e incrustación del equipo de procesamiento. La presencia de geles puede conducir a propiedades físicas alteradas, propiedades superficiales u ópticas defectuosas, o elevada formación de color. Los geles pueden afectar la capacidad de procesamiento del fundido de las mezclas, particularmente cuando las mezclas están espumadas.

25 Si se desea, se pueden halohidratar todas las unidades de dieno conjugado que no se bromaron en la etapa de bromación, en cuyo casos todas las unidades de dieno conjugado del polímero de partida se broman o halohidratan en el proceso de la invención.

30 En algunas realizaciones, se halohidratan 2 a 50 % de las unidades de dieno conjugado, se broman 50 a 98 % de las unidades de dieno conjugado y no reaccionan 0 a 10 %, 0 a 5 % o 0 a 2 % de las unidades de dieno conjugado. En algunas realizaciones, se halohidratan 5 a 35 % de las unidades de dieno conjugado, se broman 65 a 95 % de las unidades de dieno conjugado y no reaccionan 0 a 10 %, 0 a 5 % o 0 a 2 %. En otras realizaciones, se broman 75 a 98 % de las unidades de dieno conjugado, se halohidratan 2 a 25 % de las unidades de dieno conjugado y no reaccionan 0 a 10 %, 0 a 5 % o 0 a 2 %. En otras realizaciones más, se broman 80 a 95 % de las unidades de dieno conjugado, se halohidratan 5 a 20 % y no reaccionan 0 a 10 %, 0 a 5 % o 0 a 2 %.

35 El polímero bromado y halohidratado contiene preferiblemente los elementos carbono, hidrógeno, oxígeno, bromo y opcionalmente nitrógeno y uno o más de flúor, cloro o yodo, constituyendo cada uno de todos los otros elementos como máximo 1 % del peso total del compuesto. Más preferiblemente, el polímero bromado y halohidratado contiene carbono, hidrógeno, oxígeno y bromo, constituyendo cada uno de todos los otros elementos como máximo 1 % del peso total del compuesto.

40 Tras la reacción de halohidratación, el polímero bromado y halohidratado se puede recuperar de cualquier disolvente que se use, y se puede purificar el material aislado para retirar disolvente, reactivos y subproductos.

45 El polímero bromado y halohidratado así producido se caracteriza normalmente por ser altamente térmicamente estable. La estabilidad térmica del polímero bromado y halohidratado se determina, para los fines de la invención, por evaluación de una temperatura del 5 % de pérdida de peso. La temperatura del 5 % de pérdida de peso se evalúa por análisis termogravimétrico, usando el siguiente método o método equivalente. Se analizan 10 miligramos de la muestra usando un dispositivo modelo Hi-Res TGA 2950 de TA Instruments o equivalente, con un caudal de 60 mililitros por minuto (mL/min) de nitrógeno gaseoso y una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, durante un intervalo desde temperatura ambiente (nominalmente 25 °C) hasta 600 °C. Se monitoriza la pérdida de masa por la muestra durante la etapa de calentamiento, y la temperatura a la que la muestra ha perdido 5 % de su peso inicial se designa la temperatura del 5 % de pérdida de peso (abreviadamente en lo sucesivo 5 % de WLT, por la expresión inglesa 5 % *Weight Loss Temperatur*). Generalmente se ignoran las pérdidas de peso que ocurren a aproximadamente 100 °C o menos, ya que las pérdidas reflejan la volatilización o disolventes residuales u otras impurezas, en vez de una degradación del polímero bromado y halohidratado. La temperatura del 5 % de pérdida de peso del polímero bromado y halohidratado por este ensayo debe ser al menos 250 °C, y preferiblemente es al

menos 260 °C.

El polímero bromado y halohidratado obtenido a partir del proceso anterior en algunas realizaciones es un material termoplástico que contiene no más de 3 por ciento en peso y más preferiblemente no más de 1 por ciento en peso de material de gel. El material de gel es polímero bromado y halohidratado reticulado que es insoluble en un disolvente para el polímero no reticulado.

También está dentro del alcance de la invención realizar el proceso anterior para producir reticulación, particularmente partículas reticuladas de tamaño de partículas definido. Dichas partículas reticuladas tienen ventajas en algunas aplicaciones. Por ejemplo, en la aplicación de agente ignífugo descrita más adelante, la proporción del polímero bromado y halohidratado en forma de partículas reticuladas permite que el polímero se proporcione en un tamaño de partículas especificado que es particularmente beneficioso en el sistema particular. La reticulación también hace que las partículas sean resistentes o se deformen durante el redimensionamiento a medida que se someten a diversas operaciones de procesamiento. Si se van a usar como agentes ignífugos, se pueden preparar partículas del polímero reticulado bromado y halohidratado que tienen diámetros en el intervalo de, por ejemplo, 100 nm a 50 µm, 500 nm a 25 µm o en algunos casos 1 a 10 µm. Se toma el diámetro de las partículas como el de una esfera que tiene el mismo volumen que la partícula. El tamaño de partículas se puede medir por métodos de tamizado o de dispersión de la luz.

El polímero bromado y halohidratado es útil como agente ignífugo para una variedad de otros polímeros, que por comodidad se denominan en el presente documento el polímero "en masa". Los polímeros en masa de más interés son los materiales termoplásticos que se procesan en artículos útiles mediante una operación de procesamiento del fundido. El polímero en masa, por tanto, puede ser cualquier polímero termoplástico que sea capaz de ser procesado en el fundido a una temperatura de 250 °C o inferior. El polímero en masa y el polímero bromado y halohidratado se deben seleccionar juntos de manera que el polímero bromado y halohidratado sea compatible con el polímero en masa fundido. Se considera que un polímero bromado y halohidratado es compatible con el polímero en masa para los fines de la presente invención si es miscible en el polímero en masa en las proporciones relativas que están presentes, o si se puede dispersar dentro del polímero en masa para formar dominios finamente dispersados. Estos dominios son preferiblemente principalmente inferiores a 25 micrómetros y más preferiblemente inferiores a 10 micrómetros de tamaño, aunque pueden estar presentes algunos dominios más grandes. La formación de dominios principalmente macroscópicos (~100 micrómetros o escala mayor) del polímero bromado y halohidratado en el producto procesado en el fundido indica dicha ausencia de compatibilidad.

Los polímeros termoplásticos de interés como polímero en masa incluyen polímeros aromáticos de vinilo (incluyendo homopolímeros aromáticos de vinilo, copolímeros aromáticos de vinilo, o mezclas de uno o más homopolímeros aromáticos de vinilo y/o copolímeros aromáticos de vinilo), así como otros polímeros orgánicos en los que es soluble el polímero bromado y halohidratado o se puede dispersar para formar dominios de predominantemente menos de 25 µm, preferiblemente menos de 10 µm, de tamaño. Se prefieren los polímeros y copolímeros de estireno. Los preferidos son los homopolímeros de poliestireno y los copolímeros de estireno con etileno, propileno, ácido acrílico, anhídrido maleico y/o acrilonitrilo. El homopolímero de poliestireno es el más preferido. También se pueden usar como polímero en masa las mezclas de cualesquiera dos o más de los polímeros anteriores, o de uno o más de los polímeros anteriores con otra resina.

Los polímeros termoplásticos de interés como polímero en masa también incluyen polímeros poliacrílicos y de polimetacrilato, que se pueden proporcionar, por ejemplo, en forma de pellas o en forma de un látex. Dicha resina puede ser un polímero o copolímero de uno o más de metacrilato de metilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato de butilo y acrilato de 2-hidroxietilo. Los ejemplos de polímeros de poliacrilato y/o polimetacrilato incluyen los comercialmente vendidos por Lucite con el nombre comercial Elvacite™.

Las resinas termoplásticas de poliuretano son otros polímeros en masa de interés. Estas incluyen las comercializadas por The Dow Chemical Company con los nombres comerciales Pelathane™ e Isoplast™.

El polímero en masa debe tener un peso molecular suficientemente alto como para permitir el procesamiento del fundido. Generalmente, es adecuado un peso molecular medio numérico de al menos 10.000.

El polímero bromado y halohidratado se mezcla con el polímero en masa para formar una composición de polímero orgánico. Normalmente está presente cantidad suficiente del polímero bromado y halohidratado para proporcionar la composición de polímero orgánico con un contenido de bromo dentro de un intervalo de desde 0,1 por ciento en peso hasta 25 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición. Una concentración de bromo preferida en la composición de polímero orgánico (proporcionada por el polímero bromado y halohidratado) es desde 0,25 hasta 10 por ciento en peso, una cantidad más preferida es desde 0,5 hasta 5 por ciento en peso, y una cantidad todavía más preferida es desde 1 hasta 3 por ciento en peso. La cantidad de polímero bromado y halohidratado que se necesita para proporcionar un contenido de bromo dado a la mezcla dependerá, por supuesto, al menos en parte de su contenido de bromo. En general, sin embargo, se pueden proporcionar tan solo aproximadamente 0,15 partes en peso del polímero bromado y halohidratado por 100 partes en peso de resina en masa (pphr). Se pueden proporcionar al menos 0,4 pphr o al menos 0,8 pphr del polímero bromado y halohidratado. Pueden estar presentes en la mezcla hasta 100 pphr del polímero bromado y halohidratado, pero una cantidad máxima más preferida es

40 pphr, una cantidad máxima más preferida es 20 pphr y una cantidad máxima todavía más preferida es 10 pphr o incluso 6 pphr.

Como se ha mencionado antes, el polímero bromado y halohidratado se puede conformar en partículas reticuladas, preferiblemente de un tamaño de partículas definido, antes de la mezcla con el polímero en masa. La reticulación se puede realizar durante el proceso de bromación y halohidratación de la invención. Otra forma de introducir la reticulación es hacer reaccionar los grupos hidroxilo con un agente de curado que contiene dos o más grupos reactivos con hidroxilo tales como, por ejemplo, pero no se limitan a, un poliisocianato, una resina epoxi, un ácido policarboxílico, un poliéster de ácido carboxílico. Se pueden formar partículas, por ejemplo, realizando la reacción mientras que el polímero bromado y halohidratado se dispersa en una fase líquida, formando una mezcla agitada de un polímero bromado y halohidratado reblandecido por calor y el agente de curado, o formando el polímero reticulado y luego conformándolo en partículas por métodos mecánicos tales como molienda. Las partículas se pueden encapsular con, por ejemplo, una cera o material polimérico. La encapsulación puede conferir actividad retardada permitiendo que el polímero bromado y halohidratado se active solo tras un conjunto específico de condiciones, tales como temperatura elevada o la presencia de un disolvente para el encapsulante.

En algunas realizaciones, una mezcla del polímero bromado y halohidratado y polímero en masa también contiene uno o más estabilizadores y/o secuestrantes de ácido. Entre estos están los fosfitos de alquilo tal como se describe en "Plastic Additive Handbook", editado por H. Zweifel, 5ª Ed., p. 441 (2001), diversos compuestos de epoxi, pirofosfato de tetrasodio, hidrocálumita, hidrotalcita y arcillas de tipo hidrotalcita; compuestos de polihidroxilo que tienen un peso molecular de 1000 o inferior, tales como pentaeritritol, dipentaeritritol, glicerol, xilitol, sorbitol o manitol, o sus ésteres parciales; y estabilizadores de organoestaño que pueden ser alilófilos y/o dienófilos. Los compuestos de organoestaño incluyen, por ejemplo, tioglicolatos de alquil-estaño, mercaptopropionatos de alquil-estaño, mercáptidos de alquil-estaño, maleatos de alquil-estaño y (alquilmaleatos) de alquil-estaño, en donde los alquilos se seleccionan de metilo, butilo y octilo. Los compuestos de organoestaño adecuados están comercialmente disponibles de Ferro Corporation (es decir, Thermchek™ 832, Thermchek™ 835) y Baerlocher GmbH (es decir, Baerostab™ OM 36, Baerostab™ M25, Baerostab™ MSO, Baerostab™ M63, Baerostab™ OM 710S).

Pueden estar presentes otros componentes opcionales según sea necesario o deseado para la operación particular de procesamiento del fundido.

La composición de polímero orgánico normalmente se procesa en el fundido para formar artículos útiles. El procesamiento del fundido, para los fines de la presente invención, implica crear un fundido del polímero en masa y el polímero bromado y halohidratado, conformar el fundido en alguna forma, y luego enfriar el fundido para que solidifique y formar un artículo. Están dentro del alcance de la presente invención diversas operaciones de procesamiento del fundido, tales como extrusión, moldeo por inyección, moldeo por compresión, colada, y similares. La operación de procesamiento del fundido de más interés es la espumación por extrusión. En cada caso, la operación de procesamiento del fundido se puede realizar en cualquier modo conveniente. Aparte de la presencia del polímero bromado y halohidratado, las operaciones de procesamiento del fundido se pueden realizar en un modo completamente convencional.

Otros aditivos que pueden estar presentes durante la operación de procesamiento del fundido incluyen, por ejemplo, lubricantes tales como estearato de bario o estearato de cinc; estabilizadores de UV, pigmentos, agentes de nucleación, plastificantes, sinergistas de FR, bloqueantes de IR tales como negro de carbón y grafito, y similares.

Se realiza espumación por extrusión formando un fundido presurizado que contiene el polímero en masa, el polímero bromado y halohidratado, un agente de expansión y otros aditivos tal que puedan ser útiles. Una vez se han mezclado los materiales de partida y se ha fundido el polímero, se hace pasar el gel resultante a través de una abertura en una zona de menor presión, donde se expande el agente de expansión y solidifica el polímero para formar una espuma. La espuma extruida puede tomar la forma de una hoja (que tiene un espesor de hasta ½ pulgada (12 mm)), tablero o aislamiento flexible (que tiene un espesor de desde ½ pulgada (12 mm) hasta 12 pulgadas (30 cm) o más), u otra forma conveniente. La espuma se puede extruir para formar espuma de hebras fusionadas, si se desea. Se pueden alimentar los diversos materiales de partida en el equipo de procesamiento individualmente o en diversas combinaciones. Una premezcla puede estar en forma de una mezcla seca de partículas del polímero en masa y partículas del polímero bromado y halohidratado. Alternativamente, o además, el polímero en masa y el polímero bromado y halohidratado se pueden mezclar en el fundido antes de la operación de procesamiento del fundido, y la mezcla o partículas fundidas de la mezcla se pueden introducir en la operación de procesamiento del fundido. Generalmente se prefiere introducir el agente de expansión como una corriente separada después de que se hayan fundido los materiales poliméricos.

El agente de expansión en un proceso de espumación por extrusión puede ser un tipo exotérmico (químico) o un tipo endotérmico (físico). Son especialmente adecuados los agentes físicos de expansión tales como dióxido de carbono, diversos hidrocarburos, hidrofluorcarburos, agua, alcoholes, éteres e hidroclorofluorcarburos. Debido a que el polímero bromado y halohidratado es algo hidrófilo (en comparación con un polímero similar que solo está bromado), es de particular interés una mezcla de agentes de expansión que contiene agua y/o al menos un alcohol.

La mezcla polímero bromado y halohidratado con el polímero en masa presenta buena estabilidad térmica como



compuesto puro, como se indica por el ensayo de 5 % de WLT descrito antes. Un ensayo algo más riguroso de estabilidad térmica es un ensayo de tiempo de aparición a 240 °C, que evalúa la cantidad de tiempo que puede resistir una temperatura de 240 °C una mezcla del polímero bromado y halohidratado en un polímero en masa antes de que se observe pérdida de peso medible. El polímero bromado y halohidratado se mezcla con un homopolímero de poliestireno en proporciones tales que la mezcla contenga 1,8 % de bromo. Se calienta una muestra bajo nitrógeno en un analizador termogravimétrico hasta 240 °C como se describe previamente y se mantiene a esa temperatura hasta que la muestra presente una pérdida de peso medible. La cantidad de tiempo que transcurre antes de que se observe una pérdida de peso medible es el tiempo de aparición a 240 °C. El tiempo de aparición a 240 °C en algunas realizaciones es al menos 7 minutos, y preferiblemente es al menos 9 minutos, especialmente en casos en los que el polímero en masa es un homopolímero o copolímero de estireno.

El artículo producido en la operación de procesamiento del fundido se puede usar del mismo modo que artículos similares fabricados en otras operaciones de procesamiento del fundido. Cuando el artículo es una espuma, la espuma tiene preferiblemente una densidad de hasta 80 kg/m<sup>3</sup>, más preferiblemente hasta 64 kg/m<sup>3</sup> e incluso más preferiblemente hasta 48 kg/m<sup>3</sup>. La espuma que se usa como aislante térmico está preferiblemente en forma de un aislamiento flexible que tiene una densidad de desde 24 hasta 48 kg/m<sup>3</sup>. La espuma para tocho tiene preferiblemente una densidad de desde 24 hasta 64 kg/m<sup>3</sup>, más preferiblemente desde 28 hasta 48 kg/m<sup>3</sup>. Las espumas tienen preferiblemente un tamaño medio de celdillas en el intervalo de desde 0,1 mm hasta 4,0 mm, especialmente desde 0,1 hasta 0,8 mm, por ASTM D3576. La espuma puede ser predominantemente de celdillas cerradas, es decir, puede contener 30 % o menos, preferiblemente 10 % o menos, e incluso más preferiblemente 5 % o menos de celdillas abiertas, por ASTM D6226-05. También se pueden producir según la invención espumas de celdillas más altamente abiertas.

Las espumas para aislamiento flexible fabricadas según la invención son útiles como aislamiento de espuma de construcción, como parte de montaje de techos, paredes o suelos. Otras espumas fabricadas según la invención se pueden usar como tocho decorativo, aislamiento de tuberías y en aplicaciones para cimientos para hormigón moldeado.

El polímero bromado y halohidratado también es útil como agente ignífugo para polímeros basados en isocianato. Los polímeros basados en isocianato son polímeros producidos en una reacción de un poliisocianato consigo mismo (para formar un poliisocianurato y/o un policarbodiimida, y/o con un material reactivo con isocianato tal como un poliol (para formar un poliuretano o poliuretano-isocianurato), agua o una poliamina (para formar una poliurea), o mezclas de dichos materiales reactivos con isocianato (para formar, por ejemplo, poliuretano-ureas, poliuretano-urea-isocianuratos, etc). Los grupos hidroxilo del polímero bromado y halohidratado reaccionan con grupos isocianato para incorporar el polímero bromado y halohidratado en la estructura de polímero basado en isocianato, reduciendo o incluso eliminando así la tendencia del agente ignífugo a exudar o escapar de otro modo. Los grupos hidroxilo también conceden cierta compatibilidad a los compuestos de poliol ya que se usan frecuentemente para preparar polímeros basados en isocianato. Esto permite que el polímero bromado y halohidratado se mezcle con uno o más compuestos de poliol y componentes opcionales tales como reticulantes, sustancias de relleno de cadenas, catalizadores, tensioactivos y agentes de expansión para producir un componente de poliol formulado para la reacción con un compuesto de poliisocianato para formar un polímero basado en isocianato. La elevada compatibilidad del polímero bromado y halohidratado reduce la sedimentación durante el almacenamiento y el transporte, y aumenta la uniformidad durante la producción del polímero basado en isocianato. El polímero bromado y halohidratado se puede hacer reaccionar con un exceso de un compuesto de poliisocianato para formar un prepolímero terminado en isocianato que se puede hacer reaccionar adicionalmente como se ha descrito anteriormente para producir un polímero basado en isocianato.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la invención, pero no para limitar su alcance. Todas las partes y porcentajes son en peso, a menos que se indique lo contrario.

### Ejemplo 1

Se broma parcialmente un copolímero de tribloque de estireno-butadieno-estireno que contiene 46 % de estireno polimerizado y 54 % de butadieno polimerizado por reacción con tribromuro de tetraetilamonio según el método general descrito en el documento de patente WO 2007/021418 de forma que se bromen aproximadamente 82 % de las unidades de butadieno. Se recupera del disolvente de reacción el polímero y se seca. Se disuelven 6,13 g del polímero parcialmente bromado en 200 mL de tetrahidrofurano. Con agitación, se añaden 16,35 g de agua desionizada, momento en el que la disolución se vuelve turbia. Se agitan otros 50 mL de tetrahidrofurano para producir una disolución transparente. Se añaden 3,54 g de N-bromosuccinimida y se agitan, seguido por otros 80 mL de tetrahidrofurano. Entonces se añaden otros 6,1 g de agua desionizada para producir una disolución transparente. La disolución transparente se agita durante 4 horas a temperatura ambiente. Durante este tiempo, la disolución vira gradualmente a color naranja.

Se añaden 375 mL de 2-propanol a la disolución de reacción durante un periodo de 20 minutos. Precipita en la disolución el polímero bromado y halohidratado, se filtra, se lava con 2-propanol y se redissuelve en diclorometano y se precipita otra vez mediante la adición de 2-propanol. Se seca el producto reprecipitado a 60 °C hasta un peso constante de 6,45 g.

Se toma un espectro de infrarrojos del producto secado. Se encuentra a  $3572\text{ cm}^{-1}$  una fuerte banda asociada a una tensión de OH. Esta banda está ausente del polímero parcialmente bromado antes de la etapa de halohidratación. Los grupos carbonilo están esencialmente ausentes. La RMN de protones indica la ausencia de dobles enlaces carbono-carbono y la presencia de átomos de carbono hidroxilados. La temperatura del 5 % pérdida de peso de este producto es aproximadamente  $264\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

## Ejemplo 2

Se broma parcialmente el mismo copolímero de tribloque de estireno-butadieno-estireno descrito en el Ejemplo 1 por reacción con tribromuro de tetraetilamonio según el método general descrito en el documento de patente WO 2007/021418 de forma que se bromen aproximadamente 91 % de las unidades de butadieno. Se recupera del disolvente de reacción el polímero parcialmente bromado y se seca. Se disuelven 40 g del polímero parcialmente bromado en una mezcla de 1250 mL de tetrahidrofurano, 103,7 g de agua desionizada y 20 g de N-bromosuccinimida para formar una disolución de reacción clara que vira a naranja con el tiempo. Se agita la disolución durante 24 horas a temperatura ambiente. Se recupera el polímero bromado y halohidratado del mismo modo que se describe en el Ejemplo 1.

La RMN de protones indica la presencia de carbonos hidroxilados en aproximadamente 3,5 ppm y que aproximadamente 2 % de los dobles enlaces alifáticos carbono-carbono del material de partida siguen sin reaccionar. La temperatura del 5 % de pérdida de peso de este producto es aproximadamente  $256\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Se moldea por compresión una porción del polímero bromado y halohidratado a  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  bajo 25 toneladas de presión durante 5 minutos sobre una prensa de placas, y se enfría hasta  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  sobre la prensa. Se corta una muestra rectangular que tiene dimensiones de aproximadamente  $7,5\text{ X }7,5\text{ X }1,5\text{ mm}$  del material moldeado por compresión. La muestra se calienta hasta  $125\text{ }^{\circ}\text{C}$  en un espumador discontinuo cerrado de 50 mL. Se inyecta dióxido de carbono en la cámara hasta una presión de 1000 psi, y la muestra se mantiene a esa temperatura y presión durante 3,5 horas para permitir que el dióxido de carbono se disuelva en ella. Entonces se libera la presión dentro de la cámara calentada para despresurizar rápidamente la muestra y provocar que se expanda y enfríe para producir una estructura de espuma. La muestra se retira inmediatamente.

Se corta la estructura de espuma para exponer la estructura de celdillas. Se oscurece la superficie expuesta con tinta negra para potenciar el contraste, y luego se examina bajo un microscopio óptico. Se mide el diámetro de cada celdilla en una imagen a lo largo de su eje más largo. Se calculan el tamaño medio de celdillas y la desviación estándar.

Para comparación, se toma una muestra del polímero parcialmente bromado antes de la etapa de halohidratación, y se conforma en una espuma en el mismo modo. El tamaño de celdillas del polímero bromado y halohidratado espumado es significativamente mayor que el del material parcialmente bromado espumado (pero no halohidratado). Esto indica un aumento significativo en la solubilidad del dióxido de carbono debido a la presencia de los grupos hidroxilo. Es beneficioso el elevado tamaño de celdillas, ya que la formación de celdillas más grandes (en lugar de más celdillas más pequeñas) se correlaciona con expansión más eficiente de la espuma, dando como resultado densidades de espuma más bajas y facilidad mejorada de la producción de secciones transversales más grandes a una cantidad dada de agente de expansión.

Se disuelve una porción del polímero bromado y halohidratado en tolueno para formar una disolución al 10 % en peso. Se mide la energía interfacial de esta disolución frente al agua usando el método del anillo de Du Nouy. Se mide la fuerza máxima usando un tensiómetro equipado con un sensor de fuerza electrónica, y se calcula la tensión interfacial  $\sigma$  como  $\sigma = F/(L - \cos \theta)$ , donde F es la fuerza medida, L es la longitud humedecida del anillo (calculada como la suma de la circunferencia interna y externa) y  $\theta$  es el ángulo de contacto.  $\cos \theta = 1$  para el material del anillo de platino-iridio.

La tensión interfacial para el material bromado y halohidratado producido en el Ejemplo 2 es aproximadamente  $27\text{ mN/m}$ . Para comparación, se mide del mismo modo el sistema interfacial del polímero bromado pero no halohidratado, y se encuentra que es superior a  $29\text{ mN/m}$ . Estos resultados indican que la presencia de grupos hidroxilo en el polímero bromado y halohidratado afecta la hidrofilia del material.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso de preparación de un polímero bromado y halohidratado de al menos un dieno conjugado, que comprende (a) hacer reaccionar un polímero de partida de al menos un dieno conjugado con un tribromuro de amonio cuaternario, un compuesto de tribromuro de fosfonio cuaternario, o ambos, un tribromuro de amonio cuaternario y un tribromuro de fosfonio cuaternario, para bromar 50 % a 98 % de las unidades repetidas de dieno conjugado en el polímero de partida para formar un polímero parcialmente bromado y luego (b) hacer reaccionar el polímero parcialmente bromado con un compuesto de N-haloimida en presencia de agua y un sistema disolvente miscible en agua para que el polímero parcialmente bromado halohidrate al menos una porción de las unidades repetidas de dieno conjugado restantes y produzca un polímero bromado y halohidratado.
- 10 2. El proceso de la reivindicación 1, en donde la N-haloimida es una N-halosuccinimida.
3. El proceso de la reivindicación 1 o 2, en donde la N-haloimida es una N-bromoimida.
4. El proceso de cualquier reivindicación precedente, en donde se broman 65 a 95 % de las unidades de dieno conjugado en la etapa (a), se halohidratán 5 a 35 % de las unidades de dieno conjugado en la etapa (b) y no reaccionan 0 a 5 % de las unidades de dieno conjugado.
- 15 5. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde se broman 75 a 98 % de las unidades de dieno conjugado en la etapa (a), se halohidratán 2 a 25 % de las unidades de dieno conjugado en la etapa (b) y no reaccionan 0 a 5 % de las unidades de dieno conjugado.
- 20 6. El proceso de la reivindicación 5, en donde se broman 80 a 95 % de las unidades de dieno conjugado en la etapa (a), se halohidratán 5 a 20 % de las unidades de dieno conjugado en la etapa (b) y no reaccionan 0 a 5 % de las unidades de dieno conjugado.
7. El proceso de cualquier reivindicación precedente, en donde en la etapa (b) la concentración del polímero parcialmente bromado en el sistema disolvente miscible en agua es 2 a 25 por ciento en peso basado en el peso combinado de polímero parcialmente bromado y sistema disolvente.
- 25 8. El proceso de cualquier reivindicación precedente, en donde en la etapa (b) el agua está presente en una cantidad desde 0,25 hasta 1 parte en peso por parte en peso del sistema disolvente.
9. El proceso de cualquier reivindicación precedente, en donde el polímero de partida es un copolímero de estireno y butadieno que tiene un peso molecular medio numérico de al menos 20.000 por cromatografía de exclusión molecular frente a un patrón de poliestireno.
- 30 10. El proceso de cualquier reivindicación precedente, en donde el polímero bromado y halohidratado obtenido del proceso es un material termoplástico que contiene no más de 3 por ciento en peso de material de gel.
11. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en donde el polímero bromado y halohidratado se reticula en la etapa (b) o en una etapa posterior.
12. El proceso de cualquier reivindicación precedente, en donde al polímero bromado y halohidratado se conforma en partículas.
- 35 13. Un polímero bromado y halohidratado fabricado según el proceso de cualquier reivindicación precedente.
14. Un polímero bromado y halohidratado de al menos un dieno conjugado, en donde se halohidratán 2 a 50 % de las unidades de dieno conjugado del polímero, se broman 50 a 98 % de las unidades de dieno conjugado y no reaccionan 0 a 10 % de las unidades de dieno conjugado, polímero bromado y halohidratado que tiene una temperatura de 5 % de pérdida de peso de al menos 250 °C.
- 40 15. El polímero bromado y halohidratado de la reivindicación 13, en donde se halohidratán 5 a 35 % de las unidades de dieno conjugado, se broman 65 a 95 % de las unidades de dieno conjugado y no reaccionan 0 a 5 % de las unidades de dieno conjugado.
16. El polímero bromado y halohidratado de la reivindicación 13, en donde se halohidratán 2 a 25 % de las unidades de dieno conjugado, se broman 75 a 98 % de las unidades de dieno conjugado y no reaccionan 0 a 5 % de las unidades de dieno conjugado.
- 45 17. El polímero bromado y halohidratado de la reivindicación 16, en donde se halohidratán 5 a 20 % de las unidades de dieno conjugado, se broman 80 a 95 % de las unidades de dieno conjugado y no reaccionan 0 a 5 % de las unidades de dieno conjugado.
- 50 18. El polímero bromado y halohidratado de cualquiera de las reivindicaciones 14-17, que es un material termoplástico que contiene no más de 3 por ciento en peso y más preferiblemente no más de 1 por ciento en peso de material de gel.

19. El polímero bromado y halohidratado de cualquiera de las reivindicaciones 14-17, que se reticula.
20. El polímero bromado y halohidratado de cualquiera de las reivindicaciones 14-19, que está en forma de partículas que tienen diámetros desde 500 nm hasta 25  $\mu$ m.
- 5 21. Una composición de poliol que comprende al menos un poliol y el polímero bromado y halohidratado de cualquiera de las reivindicaciones 14-20.
22. Un polímero basado en isocianato que contiene el polímero bromado y halohidratado de cualquiera de las reivindicaciones 14-20.
23. Una espuma de polímero extruido que contiene un polímero en masa y el polímero bromado y halohidratado de cualquiera de las reivindicaciones 14-20.
- 10 24. Un proceso de fabricación de la espuma de polímero extruido de la reivindicación 23 que comprende formar un fundido presurizado que contiene el polímero en masa, el polímero bromado y halohidratado y un agente de expansión que contiene al menos uno de dióxido de carbono, agua y un alcohol, y hacer pasar el fundido a través de una abertura en una zona de menor presión donde se expande el agente de expansión y solidifica el polímero en masa para formar una espuma.
- 15 25. Una mezcla de polímeros que comprende un polímero en masa que es uno o más polímeros o copolímeros de estireno, un polímero de poliacrilato o polimetacrilato, o una mezcla de cualesquiera dos o más de ellos, y el polímero bromado y halohidratado de cualquiera de las reivindicaciones 1-20.