

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 751 021**

51 Int. Cl.:

C08C 19/14 (2006.01)

C08F 8/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.08.2007 PCT/US2007/018111**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.02.2008 WO08021418**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.08.2007 E 07836890 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2019 EP 2054446**

54 Título: **Procedimiento para bromar copolímeros de butadieno/vinilo aromático**

30 Prioridad:

16.08.2006 US 838086 P
20.02.2007 US 902317 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.03.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MURRAY, DANIEL, JOSEPH;
GORMAN, DAVID, BRUCE;
HULL, JR., JOHN, WESLEY;
KRUPER, WILLIAM, J.;
MORGAN, TED, ANDREW;
KING, BRUCE, A. y
LENG, RONALD, B.

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 751 021 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

Procedimiento para bromar copolímeros de butadieno/vinilo aromático

Esta solicitud reclama el beneficio de las solicitudes provisionales de EE. UU. n.ºs 60/836.086, presentada el 16 de agosto de 2006, y 60/902.317, presentada el 20 de febrero de 2007.

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para bromar un copolímero de butadieno, tal como un copolímero de estireno y butadieno de bloque, al azar o de injerto, bromado.

Comúnmente se utilizan compuestos bromados, tales como hexabromociclododecano, como aditivos ignífugos (abreviado FR, del inglés "Flame Retardant") para diversos sistemas de polímeros. Los aditivos FR elevan el índice de oxígeno limitante (abreviado LOI, de "Limiting Oxygen Index) de los sistemas de polímeros, lo que permite que artículos fabricados a partir de esos sistemas de polímeros superen los ensayos normalizados para fuego. Dado que el hexabromociclododecano está sometido a presiones reguladoras y públicas que pueden conducir a restricciones en su uso, existe un incentivo para encontrar un reemplazo. Un candidato para reemplazar al hexabromociclododecano es un polímero o copolímero de polibutadieno, bromado.

10 Un aditivo FR práctico debe poseer suficiente estabilidad térmica para experimentar muy escasa degradación térmica, o ninguna, cuando es sometido a condiciones de elaboración en estado fundido, durante las cuales el aditivo FR puede estar expuesto a temperaturas tan elevadas como temperaturas de 230 a 250°C o superiores. Los aditivos FR también deben poseer otras características clave, incluida la compatibilidad con otros polímeros y otros aditivos (en especial agentes espumantes). En aplicaciones de espuma de polímero, el aditivo FR no debería presentar un efecto adverso significativo sobre el proceso de espumado o sobre la espuma producida, en particular sobre la formación de las celdas de espuma y sobre el tamaño de las celdas de espuma.

Los polímeros y copolímeros de polibutadieno bromados son materiales conocidos. La estabilidad de estos polímeros a temperaturas elevadas tiende a ser inadecuada para que se utilicen como aditivos FR en sistemas de polímeros. Se observa frecuentemente una degradación significativa cuando se exponen los polímeros de polibutadieno bromados a temperaturas de 200°C o incluso inferiores. Se desea estabilidad frente a la temperatura hasta una temperatura de 230°C, más preferiblemente 240°C e incluso más preferiblemente 250°C o superior.

En la patente francesa FR 1506872 se describe un método para bromar un homopolímero de polibutadieno. La bromación se lleva a cabo utilizando bromo elemental con tetracloruro de carbono y alcohol butílico como mezcla de disolventes. La patente alemana DD 137308 describe la bromación de un homopolímero de polibutadieno de "baja viscosidad" (de 3 a 4 Pa·s (de 3.000 a 4.000 centipoises)) utilizando bromo elemental con tetracloruro de carbono y metanol o etanol como mezcla de reacción.

Se han utilizado otros procedimientos para bromar alquenos, dienos o polibutadieno. G. Dall' Asata *et al.*, en Die Makromolekulare Chemie, 154, 279-290 (1972) describen el uso de cloruro de metileno como disolvente, para evitar reacciones indeseables por radicales libres. H. Kawaguchi *et al.*, en Polymer, 26, 1257-1264 (1985) describe la bromación de un polibutadieno alto en *cis* 1,4, utilizando 1,2-dibromoetano diluido en una mezcla de cloruro de metileno y tetrahidrofurano (THF), a 0°C y en ausencia de oxígeno. Ceausescu *et al.*, en J. Macromolecular Science-Chemistry, A22 (5-7), 803-818 (1985) han señalado que el polibutadieno bromado preparado con bromo elemental presenta escasa estabilidad térmica, y parece liberar bromo y tornarse rosado o marrón incluso a temperatura ambiente. Las observaciones de Ceausescu se refieren a bromaciones de polímeros de polibutadieno que tienen un contenido tanto bajo (5%) como alto (60%) de isómero 1,2. También son agentes bromantes conocidos los tribromuros de amonio, tales como el tribromuro de piridinio, tribromuro de feniltrimetilamonio, bromuro de tetrametilamonio, tribromuro de cetiltrimetilamonio y tribromuro de 1,8-diazabicyclo[5,4,0]-tetrabutilamonio. Véase, p. ej., Advanced Organic Chemistry (March, 2ª edición, 1977), pág. 741, Journal of Organic Chemistry, 28, 3256 (1963), Chem. Letters, página 627 (1987); Tetrahedron, 50, página 6433 (1994), Journal of the American Chemical Society (JACS), 73, página 4525 (1951) y Journal of Organic Chemistry, 57, página 2740 (1992). Tet Letters, 35, 7429-7432 (1994) publica una bromación suave y selectiva en un sistema bifásico que involucra una fase acuosa y un sustrato orgánico. La fase acuosa contiene peróxido de hidrógeno, cantidades catalíticas de metavanadato de amonio (NH₄VO₃) y bromuro de potasio.

Los métodos de bromación que utilizan bromo elemental ofrecen potencialmente varias ventajas. Estas tienen que ver principalmente con la ausencia de subproductos que se forman en otros procedimientos. Los tribromuros de amonio, por ejemplo, forman subproductos salinos que hay que separar del producto, y constituyen un problema en cuanto a su eliminación como desecho. Los agentes bromantes tales como el 1,2-dibromoetano también forman subproductos que deben ser separados y eliminados como desecho. En principio, el bromo elemental no origina tales subproductos, por lo que se pueden simplificar los problemas de elaboración del producto y de eliminación de desechos.

55 Por lo tanto, es deseable proporcionar un procedimiento en el que se pueda bromar un copolímero de butadieno muy estable térmicamente, utilizando bromo elemental como agente bromante.

En un aspecto, la presente invención consiste en un procedimiento para preparar un copolímero de butadieno,

bromado, comprendiendo el procedimiento

5 (a) poner en contacto una disolución de un copolímero de partida de butadieno y al menos un monómero de vinilo aromático en un disolvente, con bromo elemental en una cantidad de 0,5 a 1,5 equivalentes por cada equivalente de enlaces dobles carbono-carbono alifáticos en el copolímero de partida, realizándose dicho contacto en presencia de 0,75 a 3 moles de un alcohol alifático por cada mol de bromo; y

(b) mantener la disolución de reacción en condiciones de reacción durante un período de tiempo suficiente para bromar más de 25 por ciento de los enlaces dobles alifáticos contenidos en el copolímero de partida.

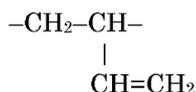
10 El procedimiento de bromación de la invención ofrece una bromación fácil y rápida en condiciones suaves, de manera extraordinariamente selectiva hacia la bromación de enlaces dobles carbono-carbono alifáticos, con escasa o nula bromación de anillos aromáticos en el polímero, y buena bromación de unidades de butadieno 1,2 en el polímero. Además, los polímeros bromados tienden a presentar una excelente estabilidad térmica, como indica un método de análisis termogravimétrico (abreviado TGA, del inglés "Thermal Gravimetric Analysis") que se describe más adelante. Los polímeros bromados preparados de acuerdo con la invención presentan frecuentemente 15 temperaturas de pérdida de 5% del peso, determinadas mediante el método TGA que se describe más adelante, superiores a 200°C, más típicamente superiores a 230°C y en algunos casos superiores a 240°C o incluso 250°C o más. Se originan escasos subproductos, por lo que se puede recuperar y purificar fácilmente el copolímero bromado, y la eliminación de subproductos como desecho no constituye un problema significativo. Otra ventaja de la invención radica en que habitualmente son adecuados disolventes tales como alcanos halogenados, alcanos cíclicos que no 20 contienen átomos de hidrógeno unidos a un átomo de carbono terciario y compuestos aromáticos halogenados; el uso de estos disolventes evita la formación de grupos éter en el polímero, lo que ocurre a veces cuando se emplean disolventes oxigenados. Sorprendentemente, parece producirse poco intercambio de halógeno entre el disolvente y el polímero bromado, excepto en algunos casos cuando se utilizan temperaturas elevadas, por encima de 80°C.

25 En otro aspecto, la presente invención consiste en un procedimiento para tratar un copolímero de butadieno, bromado, comprendiendo el procedimiento poner en contacto el butadieno bromado con una base de metal alcalino. Frecuentemente, este tratamiento da como resultado un incremento aún mayor en la estabilidad térmica. La base de metal alcalino es, preferiblemente, un alcóxido de metal alcalino. Después se puede lavar el copolímero tratado, preferiblemente con agua o con una disolución ácida acuosa, para eliminar del copolímero productos de descomposición y de reacción de la base de metal alcalino.

30 El copolímero de butadieno/vinilo aromático que constituye el material de partida es un copolímero al azar, de bloque o de injerto, de butadieno y al menos un monómero de vinilo aromático. Un monómero de "vinilo aromático" es un compuesto aromático que tiene un grupo etilénicamente insaturado polimerizable, unido directamente a un átomo de carbono de un anillo aromático. Los monómeros de vinilo aromático incluyen materiales sin sustituir, tales como estireno y vinilnaftaleno, así como compuestos que están sustituidos en el grupo etilénicamente insaturado (tales como, por ejemplo, alfa-metilestireno), y/o están sustituidos en el anillo. Los monómeros de vinilo aromático 35 sustituidos en el anillo incluyen los que tienen halógeno, alcoxilo, nitro o grupos alquilo sin sustituir o sustituidos, unidos directamente a un átomo de carbono de un anillo aromático. Los ejemplos de tales monómeros de vinilo aromático sustituidos en el anillo incluyen 2- o 4-bromoestireno, 2- o 4-cloroestireno, 2- o 4-metoxiestireno, 2- o 4-nitroestireno, 2- o 4-metilestireno y 2,4-dimetilestireno. Los monómeros de vinilo aromático preferidos son estireno, alfa-metilestireno, para-metilestireno y sus mezclas.

40 "Unidades de vinilo aromático" se refiere a unidades repetitivas en el material de partida que se forman cuando se polimeriza un monómero de vinilo aromático. El copolímero de partida contiene de 5 a 90 por ciento en peso de unidades de monómero de vinilo aromático polimerizado.

45 El copolímero de butadieno/vinilo aromático contiene al menos 10% en peso de butadieno polimerizado. El butadieno se polimeriza para formar dos tipos de unidades repetitivas. Un tipo, al que se denomina en la presente memoria "unidades de butadieno 1,2" adopta la forma



50 y así introduce grupos insaturados colgantes en el polímero. El segundo tipo, al que se denomina en la presente memoria "unidades de butadieno 1,4", adopta la forma $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$, introduciendo insaturación en la cadena polimérica principal. El polímero de butadieno/vinilo aromático contiene al menos algunas unidades de butadieno 1,2. De las unidades de butadieno presentes en el polímero de butadieno/vinilo aromático, al menos 10%, preferiblemente al menos 15% y más preferiblemente al menos 20%, e incluso más preferiblemente al menos 25%, son unidades de butadieno 1,2. Las unidades de butadieno 1,2 pueden constituir al menos 50%, al menos 55%, al menos 60% o al menos 70% de las unidades de butadieno presentes en el copolímero de butadieno/vinilo aromático. La proporción de unidades de butadieno 1,2 puede ser mayor de 85% o incluso mayor de 90% de las unidades de 55 butadieno presentes en el copolímero. Por conveniencia, a los copolímeros en los cuales las unidades de butadieno 1,2 constituyen al menos 50% de la cantidad total de unidades de butadieno se les denomina a veces en la presente

memoria "copolímeros altos en butadieno 1,2".

Describen métodos para preparar polímeros de butadieno/vinilo aromático con contenido controlado de butadieno 1,2, J. F. Henderson y M. Szwarc en *Journal of Polymer Science (D, Macromolecular Review)*, volumen 3, página 317 (1968), Y. Tanaka, Y. Takeuchi, M. Kobayashi y H. Tadokoro en *J. Polym. Sci. A-2*, 9, 43-57 (1971), J. Zymona, E. Santte y H. Harwood en *Macromolecules*, 6, 129-133 (1973) y H. Ashitaka *et al.*, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 21, 1853-1860 (1983).

El copolímero de butadieno/vinilo aromático puede ser un tipo de copolímero al azar, de bloque (inclusive multibloque) o de injerto. Los copolímeros de bloque de estireno/butadieno están ampliamente disponibles en cantidades comerciales. Los disponibles de Dexco Polymers bajo la denominación comercial VECTOR™ son adecuados. Se pueden preparar copolímeros al azar de estireno/butadieno conforme a los procedimientos descritos por A. F. Halasa en *Polymer*, volumen 46, página 4166 (2005). Se pueden preparar copolímeros de injerto de estireno/butadieno conforme a métodos descritos por A. F. Halasa en *Journal of Polymer Science (Polymer Chemistry Edition)*, volumen 14, página 497 (1976). También se pueden preparar copolímeros al azar y de injerto de estireno/butadieno conforme a métodos descritos por Hsieh y Quirk en el capítulo 9 de *Anionic Polymerization Principles and Practical Applications (Principios de polimerización aniónica y aplicaciones prácticas)*, Marcel Dekker, Inc., Nueva York, 1996.

El polímero de butadieno/vinilo aromático puede contener también unidades repetitivas formadas por la polimerización de monómeros distintos del butadieno y del monómero de vinilo aromático. Estos otros monómeros incluyen olefinas tales como etileno y propileno, monómeros acrílicos o de acrilato tales como metacrilato de metilo, acrilato de metilo, ácido acrílico y similares. Estos monómeros pueden polimerizarse al azar con el monómero de vinilo aromático y/o el butadieno, o pueden polimerizarse para formar bloques o pueden injertarse en el copolímero de butadieno/vinilo aromático.

El copolímero de butadieno/vinilo aromático tiene un peso molecular medio en peso (M_w) dentro de un intervalo de 1.000 a 400.000, preferiblemente de 2.000 a 100.000, más preferiblemente de 5.000 a 100.000 e incluso más preferiblemente, al menos desde un punto de vista de disponibilidad comercial, de 50.000 a 175.000. Para los fines de esta invención, los pesos moleculares son pesos moleculares aparentes medidos mediante cromatografía de permeación en gel (abreviado GPC, del inglés "Gel Permeation Chromatography"), con respecto a un patrón de poliestireno. Las determinaciones de peso molecular mediante GPC se pueden llevar a cabo utilizando un cromatógrafo de líquidos Agilent serie 1100 equipado con dos columnas PLgel Mixed-C de 5 micrómetros, de Polymer Laboratories, conectadas en serie y un detector por índice de refracción Agilent G1362A (o dispositivo equivalente), con tetrahidrofurano (THF) fluyendo a un velocidad de 1 mL/min y calentado a una temperatura de 35°C, como eluyente.

El tipo más preferido de copolímero de butadieno/vinilo aromático es un copolímero de bloque que contiene uno o más bloques de poliestireno y uno o más bloques de polibutadieno. Entre estos, se prefieren especialmente los copolímeros de bloque que tienen un bloque central de polibutadieno y bloques terminales de poliestireno.

La reacción de bromación se lleva a cabo en presencia de un disolvente para el copolímero de butadieno/vinilo aromático. Los disolventes adecuados incluyen éteres tales como tetrahidrofurano; alcanos halogenados tales como tetracloruro de carbono, cloroformo, diclorometano, bromoclorometano y 1,2-dicloroetano; hidrocarburos tales como ciclohexano, ciclopentano, ciclooctano y tolueno, y compuestos aromáticos halogenados tales como bromobenceno, clorobenceno y diclorobenceno. Los disolventes preferidos tienen temperaturas de ebullición (a presión atmosférica) inferiores a 100°C (en especial inferiores a 80°C), son sustancialmente inmiscibles en agua, son apróticos y no contienen tampoco átomos de hidrógeno unidos a un átomo de carbono terciario ni oxígeno. Los disolventes especialmente preferidos son más volátiles que el agua y, por ello, son eliminados fácilmente del agua. Son disolventes particularmente preferidos los alcanos halogenados, alcanos cíclicos que no contienen átomos de hidrógeno unidos a un átomo de carbono terciario y compuestos aromáticos halogenados. Dos disolventes especialmente preferidos son el dicloroetano y el ciclohexano.

Como agente bromante se emplea bromo elemental. La cantidad de bromo elemental que se utiliza puede ser de hasta 1,5 moles por mol de enlaces dobles carbono-carbono alifáticos contenidos en el polímero de partida. Una cantidad adecuada de bromo va de 0,5 a 1,2 moles por mol de enlaces dobles carbono-carbono alifáticos. Una cantidad preferida va de 0,8 a 1,1 moles por mol y una cantidad más preferida va de 0,95 a 1,05 moles por mol. Es particularmente notable la capacidad de obtener buenos resultados utilizando más de 1 mol de bromo/mol de enlaces dobles carbono-carbono alifáticos.

La reacción se lleva a cabo mezclando el bromo elemental con una disolución del copolímero de butadieno/vinilo aromático, en presencia de un alcohol alifático, y permitiendo que la mezcla reaccione hasta que se haya bromado la proporción deseada de unidades de butadieno. La cantidad de alcohol alifático se selecciona de modo que (1) se provean al menos de 0,75 a 3 moles del alcohol por mol de bromo elemental y (2) el copolímero de butadieno/vinilo aromático de partida continúe disuelto en la mezcla de reacción. Algunos alcoholes alifáticos actúan como antidisolventes para el copolímero de partida, y por ello su presencia en cantidades excesivas puede hacer que el copolímero de partida precipite en el seno de la disolución. Una cantidad preferida es 0,75-3,5 moles por mol de

bromo elemental, y una cantidad aún más preferida es 1,00-1,05 moles por mol de bromo elemental. Se pueden emplear cantidades superiores a estas, siempre que el copolímero de partida continúe disuelto. En general, hay poca necesidad de usar más de un mol del alcohol por mol de bromo elemental.

5 Los alcoholes adecuados incluyen metanol, etanol, isopropanol, n-propanol, t-butanol, n-butanol, 2-butanol, isobutanol, n-pentanol, 2-pentanol, n-hexanol, n-octanol, ciclohexanol, 1,2-hexanodiol, glicerina, sacarosa, glucosa, poli(alcohol vinílico), poliéteres que tienen uno o más grupos hidroxilo (en particular homopolímeros o copolímeros de óxido de propileno u óxido de butileno, que tienen un grupo hidroxilo secundario), y similares. Los alcoholes preferidos tienen grupos alcohol secundarios o terciarios. Los alcoholes más preferidos son los que tienen grupos alcohol secundarios. Algunos alcanoles preferidos tienen de 1 a 8 átomos de carbono. El isopropanol es un alcohol especialmente preferido.

Se debe añadir el bromo elemental al copolímero de partida mientras el copolímero de partida está disuelto en el disolvente, y en presencia del alcohol.

15 El disolvente se emplea en cantidades suficientes para disolver el copolímero de butadieno/vinilo aromático en las condiciones de reacción. La concentración del copolímero en el disolvente puede situarse en el intervalo, por ejemplo, de 1 a 50% en peso, especialmente de 5 a 35% en peso. En algunos casos, la concentración máxima del copolímero en el disolvente puede estar limitada por la solubilidad del copolímero de partida en las condiciones de reacción.

20 Por lo general, solo se requieren condiciones suaves para efectuar la bromación. Desde el punto de vista de la cinética de reacción se pueden emplear temperaturas por debajo de la ambiente, tan bajas como -80°C, aunque es difícil mantener en disolución el copolímero de partida a temperaturas tan bajas. Las temperaturas de bromación preferidas pueden situarse en el intervalo de -40 a 100°C, y preferiblemente van de -20 a 85°C y especialmente de -10 a 70°C. Podrían utilizarse temperaturas superiores a 100°C, pero no son necesarias y pueden llevar a una pérdida de selectividad y/o a un aumento de los subproductos. Generalmente se observa una exotermia al comienzo de la reacción, cuando se pone en contacto por primera vez el bromo con el copolímero de partida.

25 El tiempo de reacción es suficiente para conseguir el grado de bromación deseado. Típicamente, la reacción continúa hasta que se produce bromación en al menos 25% de las unidades de butadieno del copolímero. Más preferiblemente se broman al menos 80%, y más preferiblemente al menos 90% e incluso más preferiblemente al menos 95%, de las unidades de butadieno. Se pueden bromar hasta 100% de las unidades de butadieno. Preferiblemente, se broman hasta 99% o hasta 95% de las unidades de butadieno. El grado de bromación se puede determinar utilizando métodos de RMN protónica. El porcentaje residual de dobles enlaces, el contenido de monómero de estireno polimerizado y el contenido de isómero 1,2 se pueden determinar comparando áreas integradas de señales debidas a los protones adecuados (los protones de enlaces dobles residuales están entre 4,8 y 6 ppm) (con respecto al tetrametilsilano (TMS)), los protones aromáticos de estireno están entre 6,2 y 7,6 ppm y los protones de polibutadieno bromado están entre 3,0 y 4,8 ppm). Es útil para tales determinaciones un espectrómetro RMN Varian INOVA™ 300, o dispositivo equivalente, trabajando con un tiempo de retraso de 10 segundos al objeto de maximizar la relajación de protones para integraciones cuantitativas. Para diluir la muestra destinada al análisis por RMN es adecuado un disolvente deuteriosustituido tal como deuterocloroformo o d5-piridina.

40 Grandes cantidades de enlaces dobles residuales en el polímero bromado pueden conducir a reacciones de reticulación indeseables, en particular cuando se combina el copolímero bromado con otro polímero, tal como un polímero de poli(vinilo aromático), para su uso en operaciones de elaboración en estado fundido, tales como la extrusión de espuma o de película, hilado de fibra o moldeo por inyección. La reticulación puede conducir a la formación de gel y al ensuciamiento del equipo de elaboración. La presencia de geles puede conducir al deterioro de una o varias propiedades físicas, a una superficie o propiedades ópticas defectuosas, o a una formación de color acrecentada. Los geles pueden afectar a la aptitud para la elaboración en estado fundido de las combinaciones, en particular cuando se espuman las combinaciones.

45 Cuando se ha conseguido el grado deseado de bromación, se puede detener la reacción mediante la adición de un agente reductor tal como una sal de bisulfito de metal alcalino.

Dependiendo del disolvente particular y del copolímero particular, el copolímero puede volverse menos soluble en la mezcla de reacción a medida que el copolímero se broma, y puede precipitar de la mezcla de reacción.

50 En las condiciones descritas más arriba, la reacción de bromación tiende a ser altamente selectiva, en varios aspectos. Se produce poca o ninguna bromación en los anillos aromáticos. Por el contrario, la bromación tiende a tener lugar en los enlaces dobles carbono-carbono tanto de las unidades de butadieno 1,2 como de las unidades de butadieno 1,4, y la bromación tiende a producirse de manera que se origina poca bromación en átomos de carbono terciarios. Se cree que la bromación discurre a través de un mecanismo iónico, en lugar de un mecanismo de radicales libres que tendería a introducir bromos no deseados en átomos de carbono terciarios. Se cree que estos bromos terciarios afectan negativamente a la estabilidad del copolímero bromado frente a la temperatura.

55 En los casos en donde el polímero bromado es insoluble en la mezcla de reacción, el producto se puede recuperar utilizando cualquier método conveniente de separación sólido/líquido tal como la filtración, decantación o similares.

Si el polímero bromado continúa disuelto en la mezcla de reacción, se aísla convenientemente de la mezcla mediante un método adecuado, tal como la destilación del disolvente, con o sin agua presente, o la adición de un antidisolvente que hace que el copolímero bromado se vuelva insoluble y precipite.

5 En algunos casos, tal antidisolvente puede ser el mismo alcohol que está presente durante la reacción de bromación. En ese caso, se añade más alcohol a la mezcla de reacción al final de la reacción de bromación, para precipitar el polímero bromado. Después se puede separar de la fase líquida el polímero precipitado, utilizando un método conveniente de separación sólido/líquido. Se pueden separar el alcohol y el disolvente, para recuperar cada uno de ellos y reciclarlos de vuelta al proceso. Preferiblemente, el disolvente y el alcohol no forman una mezcla azeotrópica, y se pueden separar por métodos de destilación.

10 La disolución de copolímero bromado se puede purificar de diversas maneras, para eliminar subproductos y otros materiales indeseados. Las impurezas solubles en agua se pueden eliminar lavando con agua o con una disolución salina.

15 Se puede purificar el polímero aislado para eliminar bromo residual, agente bromante, disolvente y subproductos, según se desee o se requiera para una aplicación particular. Las sales de bromuro se pueden eliminar haciendo pasar el polímero disuelto a través de gel de sílice o de un lecho de resina de intercambio iónico. Se puede lavar el polímero con una disolución acuosa de hidrogenosulfito de sodio para neutralizar o inactivar el agente bromante sin reaccionar que pueda estar presente. Esto elimina o suprime eficazmente cualquier color naranja que pueda estar presente en el polímero debido al bromo o los compuestos de bromo residuales. Como alternativa, se puede lavar la disolución de polímero con agua o con una disolución salina tal como bicarbonato de sodio acuoso, con el fin de
20 eliminar especies de bromuro residuales.

La producción de un polímero bromado por medio de este método se puede llevar a cabo en un reactor discontinuo (de trabajo por lotes), donde se añade bromo en porciones a una disolución del copolímero de partida, o bien, como alternativa, en un reactor continuo donde se alimentan simultáneamente a un reactor, y se extraen de manera continua, el copolímero de partida y el bromo y se aísla del efluente del reactor el polímero bromado. En algunos
25 casos, un reactor continuo puede presentar ciertas ventajas sobre un reactor discontinuo, como la de ser un método más económico de producción de un polímero bromado en una unidad productiva a escala comercial. Los ejemplos de reactores continuos que podrían utilizarse en la producción comercial de un polímero bromado pueden incluir un reactor de tanque continuamente agitado (abreviado CSTR, del inglés "Continuously Stirred Tank Reactor"), un reactor de flujo tubular o un microrreactor. Un microrreactor es un dispositivo fabricado con ciertos materiales y que
30 tiene canales de reacción de tamaño micrométrico, adecuados para la inyección simultánea de alimentaciones líquidas, que permiten una mezcla eficaz y la extracción del calor de reacción que se espera generar al mezclar el polímero de partida con bromo. Tanto los pasos de bromación como los de precipitación se pueden llevar a cabo de manera continua.

35 El procedimiento de la invención tiende a producir productos de copolímero bromado que poseen excelente estabilidad térmica. Un indicador útil de la estabilidad térmica es la temperatura de pérdida de 5% del peso, que se mide mediante análisis termogravimétrico de la siguiente manera: se analizan 10 miligramos del polímero utilizando un modelo HiRes TGA 2950 de TA Instruments, o dispositivo equivalente, con flujo de nitrógeno gaseoso de 60 mililitros por minuto (ml/min) y una velocidad de calentamiento de 10°C/minuto a lo largo de un intervalo de temperatura desde la ambiente (nominalmente 25°C) hasta 600°C. Se controla la masa que la muestra pierde durante la fase de calentamiento, y a la temperatura en la cual la muestra ha perdido 5% de su peso inicial se la
40 denomina temperatura de pérdida de 5% del peso (abreviado 5% WLT, del inglés "5% Weight Loss Temperature"). Preferiblemente, el copolímero bromado tiene una 5% WLT de al menos 200°C. La 5% WLT es, preferiblemente, al menos 220°C, más preferiblemente al menos 230°C, incluso más preferiblemente al menos 240°C, y aún más preferiblemente al menos 250°C. Tienen particular interés los copolímeros bromados en los cuales al menos 85% de las unidades de butadieno están bromadas, y que presentan estos valores de 5% WLT.

45 A veces se observa un incremento adicional en la estabilidad térmica si el copolímero bromado se trata con una base de metal alcalino. La base de metal alcalino puede ser, por ejemplo, un hidróxido o un carbonato. Preferiblemente, la base de metal alcalino es un alcóxido de metal alcalino, ya que los alcóxidos de metal alcalino tienden a proporcionar más incremento de la estabilidad térmica que otras bases, tales como los hidróxidos, carbonatos o carboxilatos de metal alcalino. En algunos casos se observa un incremento de 3 a 12°C o más en la 5% WLT cuando se trata con un alcóxido de metal alcalino el copolímero bromado. Se observan típicamente incrementos de 1 a 6°C en la 5% WLT en caso del tratamiento con hidróxidos de metal alcalino, carbonatos de metal alcalino y carboxilatos de metal alcalino.

El metal alcalino puede ser litio, sodio, potasio o cesio. Se prefieren litio, sodio y potasio.

55 En realizaciones preferidas, la base es un alcóxido de metal alcalino. El ion alcóxido puede contener de 1 a 8 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 4, siendo especialmente preferidos metóxido y etóxido. Los alcóxidos de metal alcalino especialmente preferidos son metóxido de litio, metóxido de sodio, metóxido de potasio, etóxido de litio, etóxido de sodio y etóxido de potasio.

5 El copolímero bromado se puede tratar con tan solo 0,01 moles de la base de metal alcalino, por mol de unidades de butadieno polimerizado en el copolímero (ya sea bromado o sin bromar). No hay límite superior para la cantidad de base de metal alcalino, aunque las consideraciones de coste y de manipulación desaconsejan el uso de más de aproximadamente 1 mol de base de metal alcalino por mol de unidades de butadieno polimerizado (bromado o sin bromar) en el copolímero. Una cantidad preferida se sitúa en el intervalo de 0,03 a 0,50 moles por mol de unidades de butadieno polimerizado (bromado o sin bromar), y una cantidad especialmente preferida se sitúa en el intervalo de 0,05 a 0,20 moles/mol.

10 La base de metal alcalino se puede añadir en diversas etapas de la bromación y del posterior proceso de recuperación del producto. Por ejemplo, la base de metal alcalino puede estar presente durante la reacción de bromación, y en este caso se añade antes, a la vez o después de la introducción del agente bromante en el copolímero de partida. En este caso, la base de metal alcalino (o sus productos de descomposición o reacción) es acarreada junto con el copolímero a través de al menos los pasos iniciales de recuperación del producto. La base de metal alcalino (o sus productos de descomposición o de reacción) puede ser eliminada durante los procesos de recuperación subsiguientes, tales como el lavado y la precipitación en el seno del disolvente.

15 Es más preferido introducir la base de metal alcalino una vez completada la reacción de bromación, mientras el copolímero bromado está disuelto. En un procedimiento preferido, primeramente se separa la disolución de copolímero bromado de la fase acuosa que esté presente (si la hay) y después se pone en contacto la disolución de copolímero con la base de metal alcalino. La base de metal alcalino se puede añadir de varias maneras. Se puede añadir al copolímero bromado en forma de un sólido finamente dividido, en cuyo caso se debe agitar bien la mezcla para procurar un buen contacto de la base de metal alcalino con la disolución de copolímero.

20 La base de metal alcalino se puede añadir en forma de una disolución en un disolvente adecuado, tal como metanol, etanol o 2-propanol, que preferiblemente sea miscible con la disolución de copolímero bromado. Si el disolvente para la base de metal alcalino es un antidisolvente para el copolímero bromado, se puede combinar el paso de tratamiento con la precipitación del copolímero en el seno de la disolución. Se puede añadir la base de metal alcalino o una disolución de la misma, en forma de una disolución o una mezcla en agua, en cuyo caso nuevamente se requerirá una buena mezclado para asegurar el contacto de la base con el copolímero bromado. Se señalará que los hidróxidos de metal alcalino preferidos se hidrolizarán en agua para formar una mezcla compleja de alcóxido, el correspondiente hidróxido de metal alcalino y un alcohol correspondiente al ion alcóxido. Por tanto, se cree que en este caso el copolímero bromado está siendo tratado realmente con una mezcla del alcóxido de metal alcalino y el correspondiente hidróxido de metal alcalino.

25 Después se puede recuperar el copolímero de la disolución mediante precipitación tal como se ha descrito más arriba, u otro método conveniente (si no ha precipitado de manera simultánea al tratamiento con base de metal alcalino). Se puede lavar una o más veces el copolímero tratado antes de precipitar el copolímero, con el fin de eliminar productos de descomposición y/o de reacción de la base de metal alcalino. Son adecuados para este fin uno o más lavados con agua o ácido acuoso diluido. Estos lavados se pueden efectuar de manera simultánea al tratamiento con base de metal alcalino, o después del mismo.

30 La temperatura durante el tratamiento con base de metal alcalino puede ser, por ejemplo, de -10°C a 100°C, y preferiblemente va de aproximadamente 10°C a aproximadamente 60°C. Solo se necesita que la base de metal alcalino esté en contacto con el copolímero durante un breve período de tiempo, típicamente del orden de algunos minutos o incluso menos, para que sea efectiva.

35 También es posible tratar el copolímero bromado después de que haya sido recuperado de un disolvente utilizado en el paso de bromación. En ese caso, se puede añadir la base de metal alcalino en forma de una disolución en un disolvente que hinche o disuelva el copolímero. Como alternativa, se puede añadir la base de metal alcalino (opcionalmente en forma de una disolución) a una masa fundida del copolímero bromado. Después se puede lavar el copolímero bromado tratado, de la manera que se ha descrito más arriba.

40 Si se desea, se puede añadir un material tal como gluconato de sodio o sulfito de sodio a la disolución de copolímero bromado bruto, antes de añadir la base de metal alcalino. Esto se realiza convenientemente añadiendo el material en forma de una disolución en agua u otro disolvente que sea sustancialmente inmisible con el disolvente para el copolímero. Este material se puede eliminar del copolímero bromado, preferiblemente mediante la separación de las fases inmiscibles, antes de añadir la base de metal alcalino a la disolución de copolímero.

45 El copolímero bromado es útil como aditivo ignífugo para una diversidad de polímeros orgánicos. Los polímeros orgánicos de interés incluyen polímeros de vinilo aromático o de alquenilo aromático (con inclusión de homopolímeros de alquenilo aromático, copolímeros de alquenilo aromático o combinaciones de uno o más homopolímeros de alquenilo aromático y/o copolímeros de alquenilo aromático), así como otros polímeros orgánicos en los cuales sea soluble el copolímero bromado o se pueda dispersar para formar dominios de tamaño inferior a 10 micrómetros (μm), preferiblemente inferiores a 5 μm . Preferiblemente, en la combinación está presente copolímero bromado suficiente para proporcionar a la combinación un contenido de bromo que se sitúa en el intervalo de 0,1 por ciento en peso a 25 por ciento en peso, basado en el peso de la combinación.

Las combinaciones del copolímero bromado pueden incluir otros aditivos tales como aditivos ignífugos, adyuvantes ignífugos, estabilizantes térmicos, estabilizantes frente a la luz ultravioleta, agentes nucleantes, antioxidantes, agentes espumantes, captadores de ácido y agentes colorantes.

5 Los siguientes ejemplos se ofrecen para ilustrar la invención, pero no para limitar el alcance de esta. Todas las partes y porcentajes se dan en peso, salvo que se indique otra cosa. Los ejemplos que no son conformes a la invención están marcados con un asterisco (*).

Ejemplo 1*

10 A un matraz de 3 bocas de 250 mL, equipado con un agitador mecánico y un termopar, se añaden 6 gramos de un copolímero de poli(estireno-b-butadieno) (0,067 moles de unidades de polibutadieno polimerizado) y 60 mL de tetracloruro de carbono, para preparar una disolución agitada. Cuando la disolución agitada parece ser visualmente homogénea se añaden, con agitación continua, 22 mL de n-butanol. La disolución resultante mantiene un aspecto homogéneo. En el transcurso de 20 minutos se añaden 10,3 g (0,065 moles) de bromo a la disolución agitada, a temperatura ambiente. La relación molar de n-butanol con respecto a bromo vale aproximadamente 3,6:1. La mezcla de reacción muestra una exotermia durante la adición de bromo, alcanzando una temperatura máxima de 41°C. Se 15 agita la mezcla de reacción durante 15 horas más y luego se añaden 50 mL de una disolución acuosa de bisulfito de sodio al 20% en peso. Después se continúa la agitación durante 10 minutos más, antes de añadir 50 mL de cloruro de metileno. Se transfiere la mezcla de reacción a un embudo de separación, donde se separa en una fase orgánica y una fase acuosa.

20 Se lava la fase orgánica, primero con 50 mL de agua destilada y después con 50 mL de disolución saturada de cloruro de sodio. Se precipita en el seno de la fase orgánica lavada el polímero bromado, al verter la fase orgánica lavada en un exceso quintuple (basado en el volumen de la disolución) de metanol. Se filtra el polímero precipitado y se seca durante una noche en vacío, a 80°C, para proporcionar 13,7 g (84% de rendimiento aislado) de polímero bromado. La RMN protónica del polímero bromado muestra 2,3% de enlaces dobles sin reaccionar, y el análisis mediante TGA muestra una temperatura de pérdida de 5% del peso de 239°C.

25 Ejemplo 2*

A un matraz de fondo redondo de 250 mL, equipado con un pozo termométrico, agitador superior con una pala agitadora, embudo de adición y entrada de nitrógeno, se añade un copolímero tribloque de poli(estireno/butadieno) que contiene 60% de polibutadieno (6,0 g, 0,067 equivalentes molares de polibutadieno), diclorometano (60 g) y n-butanol (0,286 mol). La relación molar de n-butanol con respecto a bromo vale aproximadamente 4,3:1. Una vez 30 disuelto el polímero, se enfría la disolución hasta 1°C en un baño de hielo. Mediante un embudo de adición se añade bromo (10,6 g, 0,066 mol) gota a gota, en el transcurso de 18 minutos, manteniendo la temperatura del recipiente en 7°C o menos. Transcurridos 35 minutos después de completada la adición de bromo, se retira el baño de hielo y se extrae la disolución anaranjada turbia con bisulfito de sodio acuoso al 20% (51 g), seguido de agua (50 g), y luego con una disolución acuosa saturada de cloruro de sodio (59 g). Se carga con metanol (400 g) un matraz de fondo 35 redondo de 1 litro, equipado con un agitador superior con una pala de teflón, embudo de adición y entrada de nitrógeno. Se añade al metanol la disolución de polímero, ya lavada. Se filtra la suspensión a través de un embudo de fritada de vidrio grosera. Se secan (75°C/40 mm Hg (5,3 kPa)) hasta peso constante los sólidos, para dar polímero bromado seco (14,6 g, 88% del peso calculado de material bromado al 100%) del cual se estima, mediante RMN protónica, que contiene 2% de enlaces dobles sin reaccionar. La temperatura de pérdida de 5% del peso para este producto es 239,5°C. 40

Ejemplo 3

Se repite el Ejemplo 2, esta vez empleando solamente 6,5 g (0,088 mol) de n-butanol. La relación molar de n-butanol con respecto a bromo vale aproximadamente 1,3:1. Se estima mediante RMN protónica que el producto contiene 2% de enlaces dobles sin reaccionar. La temperatura de pérdida de 5% del peso para este producto es 223°C.

45 Ejemplos 4 y 5* y Muestra comparativa A

Se prepara el Ejemplo 4 de la misma manera que el Ejemplo 2, pero esta vez se utilizan solamente 4,0 g de n-butanol. La relación molar de n-butanol con respecto a bromo vale aproximadamente 0,8. Se estima mediante RMN protónica que el producto contiene <2% de enlaces dobles sin reaccionar. La temperatura de pérdida de 5% del peso para este producto es 210°C.

50 Se prepara el Ejemplo 5 de la misma manera, pero esta vez se utilizan solamente 2,5 g de n-butanol. La relación molar de n-butanol con respecto a bromo vale aproximadamente 0,5:1. Se estima mediante RMN protónica que el producto contiene <2% de enlaces dobles sin reaccionar. La temperatura de pérdida de 5% del peso para este producto es 202°C.

55 Se prepara la Muestra comparativa A de la misma manera, pero esta vez se utilizan solamente 0,5 g de n-butanol. La relación molar de n-butanol con respecto a bromo vale aproximadamente 0,1:1. Se estima mediante RMN protónica que el producto contiene <2% de enlaces dobles sin reaccionar. La temperatura de pérdida de 5% del

peso para este producto es solo 175°C.

Ejemplo 6*

A un matraz de fondo redondo de 250 mL, equipado con un pozo termométrico, agitador superior con una pala agitadora, embudo de adición y entrada de nitrógeno, se añade un copolímero tribloque de poli(estireno/butadieno) que contiene 60% de polibutadieno (9,0 g, 0,1 equivalentes molares de polibutadieno), diclorometano (127 g) y n-butanol (27,0 g, 0,365 moles). Una vez disuelto el polímero, se enfría la disolución hasta 2°C en un baño de hielo. Mediante un embudo de adición se añade bromo (15,0 g, 0,094 mol) gota a gota, en el transcurso de 14 minutos, manteniendo la temperatura del recipiente en 9°C o menos. Se enjuaga con diclorometano (3 g) el embudo, añadiendo el enjuague al reactor. Transcurridos 10 minutos después de completada la adición de bromo, se retira el baño de hielo y se transfiere a un embudo de adición la disolución anaranjada turbia, usando diclorometano (20 g) para ayudar a la transferencia. Mediante un embudo de adición se añade la disolución de polímero a un matraz de fondo redondo de 1 litro, calentado, cargado con agua (602 g) a 65°C y equipado con un aparato de destilación de corto recorrido, un agitador superior con una pala agitadora de teflón, embudo de adición y entrada de nitrógeno. Se recoge destilado (140 mL) en el colector de cabezas. Se enfría hasta la temperatura ambiente la suspensión restante. Se filtra la suspensión a través de un embudo de fritas de vidrio grosera, lavando los sólidos con agua (100 g). Se secan (75°C/20 mm Hg (2,7 kPa)) hasta peso constante los sólidos, para dar polímero bromado seco (22,5 g, 90% del peso calculado de material bromado al 100%) del cual se estima, mediante RMN protónica, que contiene 4% de enlaces dobles sin reaccionar. La temperatura de pérdida de 5% del peso para este producto es 239°C.

Ejemplo 7*

A un matraz de fondo redondo de 1 litro, equipado con un pozo termométrico, agitador superior con una pala agitadora, embudo de adición y entrada de nitrógeno, se añade un copolímero tribloque de poli(estireno/butadieno) que contiene 60% de polibutadieno (9,0 g, equivalentes a 0,1 moles de polibutadieno), diclorometano (132 g) y metanol (12,7 g). Una vez disuelto el polímero, se enfría la disolución hasta 1°C en un baño de hielo. A través de un embudo de adición se añade bromo (15,8 g, 0,099 mol) gota a gota, en el transcurso de 19 minutos, manteniendo la temperatura del recipiente en 5°C o menos. Se enjuaga con diclorometano (8 g) el embudo, añadiendo el enjuague al reactor. Transcurridos 6 minutos después de completada la adición de bromo, se retira el baño de hielo y se transfiere a un embudo de adición la disolución anaranjada turbia, y se diluye con diclorometano (158 g). Se carga con metanol (735 g) un matraz de fondo redondo de 3 litros, equipado con un agitador superior con una pala agitadora de teflón, embudo de adición y entrada de nitrógeno. A través del embudo de adición se añade al metanol la disolución de polímero. Se filtra la suspensión a través de un embudo de fritas de vidrio grosera, lavando los sólidos con metanol (157 g). Se secan (65°C/20 mm Hg (2,7 kPa)) hasta peso constante los sólidos, para dar polímero bromado seco (22,3 g, 89% del peso calculado de material bromado al 100%) del cual se estima, mediante RMN protónica, que contiene <2% de enlaces dobles sin reaccionar. La temperatura de pérdida de 5% del peso para este producto es 237,5°C.

Ejemplo 8*

A un matraz de fondo redondo de 1 litro, equipado con un pozo termométrico, agitador superior con una pala agitadora, embudo de adición y entrada de nitrógeno, se añade un copolímero tribloque de poli(estireno/butadieno) que contiene 60% de polibutadieno (9,0 g, equivalentes a 0,1 moles de polibutadieno), diclorometano (127 g) y 2-propanol (21,8 g). Una vez disuelto el polímero, se enfría la disolución hasta 1°C en un baño de hielo. A través de un embudo de adición se añade bromo (15,8 g, 0,099 mol) gota a gota, en el transcurso de 9 minutos, manteniendo la temperatura del recipiente en 10°C o menos. Se enjuaga con diclorometano (17 g) el embudo, añadiendo el enjuague al reactor. Transcurridos 6 minutos después de completada la adición de bromo, se retira el baño de hielo y se transfiere a un embudo de adición la disolución anaranjada turbia, y se diluye con diclorometano (153 g). Se carga con metanol (735 g) un matraz de fondo redondo de 3 litros, equipado con un agitador superior con una pala agitadora de teflón, embudo de adición y entrada de nitrógeno. A través del embudo de adición se añade al metanol la disolución de polímero. Se filtra la suspensión a través de un embudo de fritas de vidrio grosera, lavando los sólidos con metanol (157 g). Se secan (60°C/20 mm Hg (2,7 kPa)) hasta peso constante los sólidos, para dar polímero bromado seco (21,8 g, 87% del peso calculado de material bromado al 100%) del cual se estima, mediante RMN protónica, que contiene 9% de enlaces dobles sin reaccionar. La temperatura de pérdida de 5% del peso para este producto es 247°C.

Ejemplo 9*

A un matraz de fondo redondo de 1 litro, equipado con un pozo termométrico, agitador superior con una pala agitadora, embudo de adición y entrada de nitrógeno, se añade un copolímero tribloque de poli(estireno/butadieno) que contiene 60% de polibutadieno (9,0 g, equivalentes a 0,1 moles de polibutadieno), diclorometano (128 g) y t-butanol (26,8 g). Una vez disuelto el polímero, se enfría la disolución hasta 1°C en un baño de hielo. A través de un embudo de adición se añade bromo (15,8 g, 0,099 mol) gota a gota, en el transcurso de 14 minutos, manteniendo la temperatura del recipiente en 95°C o menos. Se enjuaga con diclorometano (11,9 g) el embudo, añadiendo el enjuague al reactor. Transcurridos 5 minutos después de completada la adición de bromo, se retira el baño de hielo y se transfiere a un embudo de adición la disolución anaranjada turbia, y se diluye con diclorometano (148 g). Se

carga con metanol (736 g) un matraz de fondo redondo de 3 litros, equipado con un agitador superior con una pala agitadora de teflón, embudo de adición y entrada de nitrógeno. A través del embudo de adición se añade al metanol la disolución de polímero. Se filtra la suspensión a través de un embudo de frita de vidrio grosera, lavando los sólidos con metanol (159 g). Se secan (60°C/20 mm Hg (2,7 kPa)) hasta peso constante los sólidos, para dar polímero bromado seco (21,9 g, 88% del peso calculado de material bromado al 100%) del cual se estima, mediante RMN protónica, que contiene <2% de enlaces dobles sin reaccionar. La temperatura de pérdida de 5% del peso para este producto es 238°C.

Ejemplo 10*

A un matraz de fondo redondo de 3 litros, equipado con un pozo termométrico, agitador superior con una pala agitadora, embudo de adición y entrada de nitrógeno, se añade un copolímero tribloque de poli(estireno/butadieno) que contiene 60% de polibutadieno (90,0 g, equivalentes a 1 mol de polibutadieno), diclorometano (1.283 g) y 2-propanol (217,5 g). Una vez disuelto el polímero, se enfría la disolución hasta 1°C en un baño de hielo. A través de un embudo de adición se añade bromo (129,0 g, 0,8 mol) gota a gota durante 8 minutos, manteniendo la temperatura del recipiente en 5°C o menos. Una vez completada la adición de bromo, se enjuaga con diclorometano (31 g) el embudo de adición, añadiendo el enjuague al reactor. Se retira el baño de hielo y se diluye con diclorometano (1.282 g) la disolución anaranjada turbia. Tras agitar la disolución en condiciones ambientes durante aproximadamente 1,3 horas, se divide la disolución en tres partes (parte 1 = 1.048 g, 820 mL; parte 2 = 1.054 g, 820 mL; parte 3 = 905 g, 700 mL). Para cada parte, se carga un matraz de fondo redondo de 5 litros, equipado con un agitador superior con una pala agitadora de teflón de 10,8 cm (4,25 pulgadas), embudo de adición y entrada de nitrógeno, con 2-propanol (parte 1 = 2.515 g, 3.204 mL; parte 2 = 2.512 g, 3.200 mL; parte 3 = 2.298 g, 2.927 mL). Las disoluciones de polímero se añaden en cada caso al 2-propanol mediante un embudo de adición, en el transcurso de 5-6 minutos. En el caso de la parte 3ª se utiliza diclorometano adicional (59 g, 45 mL) para enjuagar el recipiente de reacción original y el embudo de adición, añadiendo el enjuague a la suspensión. Se filtran las suspensiones individuales a través de un embudo de frita de vidrio grosera con capacidad de 600 mL, lavando cada parte con 2-propanol (parte 1 = 508 g, 648 mL; parte 2 = 502 g, 639 mL; parte 3 = 475 g, 605 mL). Se secan los sólidos al aire hasta peso constante, en bandejas de secado y en condiciones ambientes, para dar polímero bromado seco (205,8 g, 82% del peso calculado de material bromado al 100%) del cual se estima, mediante RMN protónica, que contiene 20% de enlaces dobles sin reaccionar. La temperatura de pérdida de 5% del peso para este producto es 254°C.

Ejemplo 11*

A un matraz de fondo redondo de 1 litro, equipado con un pozo termométrico, agitador superior con pala agitadora de teflón, embudo de adición y entrada de nitrógeno, se añaden 9,0 g (equivalentes a 0,1 moles de polibutadieno) del copolímero tribloque de poli(estireno/butadieno) empleado en el Ejemplo 2, ciclohexano (124 g) y 2-propanol (21,7 g). Una vez disuelto el polímero, se enfría la disolución hasta 1°C en un baño de hielo. A través de un embudo de adición se añade bromo (15,9 g, 5,1 mL, 0,099 mol) gota a gota, en el transcurso de 6 minutos, manteniendo la temperatura del recipiente en 3°C o menos. Una vez completada la adición de bromo, se enjuaga con ciclohexano (3,8 g) el embudo de adición, añadiendo el enjuague al reactor. Se retira el baño de hielo y se diluye con ciclohexano (29,2 g) la disolución anaranjada turbia. Tras agitar la disolución en condiciones ambientes durante aproximadamente 2 horas, se añade 2-propanol (393 g, 500 mL) a la mezcla de reacción, en el transcurso de 5 minutos. Tras agitar durante 0,5 horas, se filtra la suspensión a través de un embudo de frita de vidrio grosera, lavando la torta con 2-propanol (155 g, 200 mL). Se transfieren los sólidos a un matraz de fondo redondo de 1 litro y se secan con volteo utilizando un evaporador rotatorio a 60°C/20 mm Hg (2,7 kPa) durante 2 horas, para dar polímero bromado seco (20,3 g, 81% del valor calculado peso de material bromado al 100%) del cual se estima, mediante RMN protónica, que contiene 23% de enlaces dobles sin reaccionar. La temperatura de pérdida de 5% del peso para este producto es 252°C.

Ejemplo 12*

A un matraz de fondo redondo de 1 litro, equipado con un pozo termométrico, agitador superior con una pala agitadora, embudo de adición y entrada de nitrógeno, se añade un copolímero tribloque de poli(estireno/butadieno) que contiene 60% de polibutadieno (9,0 g, 0,1 equivalentes molares de polibutadieno), clorobenceno (140 g) y 2-propanol (22,5 g). Una vez disuelto el polímero, se enfría la disolución hasta 1°C en un baño de hielo. A través de un embudo de adición se añade bromo (15,8 g, 0,099 mol) gota a gota, en el transcurso de 11 minutos, manteniendo la temperatura del recipiente en 9°C o menos. Se enjuaga con clorobenceno (10 g) el embudo, añadiendo el enjuague al reactor. Transcurridos 6 minutos después de completada la adición de bromo, se retira el baño de hielo y se transfiere a un embudo de adición la disolución anaranjada turbia, y se diluye con clorobenceno (97 g). Se carga con 2-propanol (752 g) un matraz de fondo redondo de 3 litros, equipado con un agitador superior con una pala de teflón, embudo de adición y entrada de nitrógeno. A través del embudo de adición se añade al 2-propanol la disolución de polímero. Se filtra la suspensión a través de un embudo de frita de vidrio grosera, lavando los sólidos con 2-propanol (154 g). Se secan (65°C/20 mm Hg (2,7 kPa)) hasta peso constante los sólidos, para dar polímero bromado seco (21,5 g, 86% del peso calculado de material bromado al 100%) del cual se estima, mediante RMN protónica, que contiene 11% de enlaces dobles sin reaccionar. La temperatura de pérdida de 5% del peso para este producto es 252°C.

Ejemplo 13*

A un matraz de fondo redondo de 1 litro, equipado con un pozo termométrico, agitador superior con una pala agitadora, embudo de adición y entrada de nitrógeno, se añade un copolímero tribloque de poli(estireno/butadieno) que contiene 60% de polibutadieno (9,0 g, equivalentes a 0,1 moles de polibutadieno), 1,2-diclorobenceno (135 g) y 2-propanol (22,0 g). Una vez disuelto el polímero, se enfría la disolución hasta 1°C en un baño de hielo. A través de un embudo de adición se añade bromo (15,8 g, 0,099 mol) gota a gota, en el transcurso de 18 minutos, manteniendo la temperatura del recipiente en 7°C o menos. Se enjuaga el embudo con 1,2-diclorobenceno (17 g), añadiendo el enjuague al reactor. Transcurridos 7 minutos después de completada la adición de bromo, se retira el baño de hielo y se transfiere a un embudo de adición la disolución anaranjada turbia, y se diluye con clorobenceno (130 g). Se carga con 2-propanol (753 g) un matraz de fondo redondo de 3 litros, equipado con un agitador superior con una pala agitadora de teflón, embudo de adición y entrada de nitrógeno. A través del embudo de adición se añade al 2-propanol la disolución de polímero. Se filtra la suspensión a través de un embudo de frita de vidrio grosera, lavando los sólidos con 2-propanol (152 g). Se secan (60°C/30 mm Hg (4,0 kPa)) hasta peso constante los sólidos, para dar polímero bromado seco (22,0 g, 88% del peso calculado de material bromado al 100%) del cual se estima, mediante RMN protónica, que contiene 13% de enlaces dobles sin reaccionar. La temperatura de pérdida de 5% del peso para este producto, sin incluir una traza de 1,2-diclorobenceno retenido, se estima en 252°C.

Ejemplo 14*

A un matraz de fondo redondo de 1 litro, equipado con un pozo termométrico, agitador superior con una pala agitadora, embudo de adición y entrada de nitrógeno, se añade un copolímero tribloque de poli(estireno/butadieno) que contiene 60% de polibutadieno (9,0 g, equivalentes a 0,1 moles de polibutadieno), diclorometano (128 g) y 2-propanol (22,0 g). Una vez disuelto el polímero, se enfría la disolución hasta 2°C en un baño de hielo. A través de un embudo de adición se añade bromo (17,6 g, 0,11 mol) gota a gota, en el transcurso de 11 minutos, manteniendo la temperatura del recipiente en 9°C o menos. Se enjuaga el embudo con diclorometano (6 g), añadiendo el enjuague al reactor. Transcurridos 4 minutos después de completada la adición de bromo, se retira el baño de hielo y se transfiere a un embudo de adición la disolución anaranjada turbia, y se diluye con diclorometano (148 g). Se carga con 2-propanol (755 g) un matraz de fondo redondo de 3 litros, equipado con un agitador superior con una pala agitadora de teflón, embudo de adición y entrada de nitrógeno. A través del embudo de adición se añade al 2-propanol la disolución de polímero. Se filtra la suspensión a través de un embudo de frita de vidrio grosera, lavando los sólidos con 2-propanol (155 g). Se secan (60°C/20 mm Hg (2,7 kPa)) hasta peso constante los sólidos, para dar polímero bromado seco (22,3 g, 89% del peso calculado de material bromado al 100%) del cual se estima, mediante RMN protónica, que contiene 6% de enlaces dobles sin reaccionar. La temperatura de pérdida de 5% del peso para este producto es 245°C.

Ejemplo 15

A un matraz de fondo redondo de 1 litro, equipado con un pozo termométrico, agitador superior con una pala agitadora, embudo de adición y entrada de nitrógeno, se añade un copolímero tribloque de poli(estireno/butadieno) que contiene 60% de polibutadieno (9,0 g, equivalentes a 0,1 moles de polibutadieno), diclorometano (100 g) y 2-propanol (21,9 g). Una vez disuelto el polímero, se enfría la disolución hasta 1°C en un baño de hielo. A través de un embudo de adición se añade bromo (19,2 g, 0,12 mol) gota a gota, en el transcurso de 12 minutos, manteniendo la temperatura del recipiente en 11°C o menos. Se enjuaga el embudo con diclorometano (6 g), añadiendo el enjuague al reactor. Transcurridos 6 minutos después de completada la adición de bromo, se retira el baño de hielo y se transfiere a un embudo de adición la disolución anaranjada turbia, y se diluye con diclorometano (106 g). Se carga con 2-propanol (754 g) un matraz de fondo redondo de 3 litros, equipado con un agitador superior con una pala agitadora de teflón, embudo de adición y entrada de nitrógeno. A través del embudo de adición se añade al 2-propanol la disolución de polímero. Se filtra la suspensión a través de un embudo de frita de vidrio grosera, lavando los sólidos con 2-propanol (156 g). Se secan (60°C/20 mm Hg (2,7 kPa)) hasta peso constante los sólidos, para dar polímero bromado seco (22,5 g, 90% del peso calculado del material bromado al 100%) del cual se estima, mediante RMN protónica, que contiene 4% de enlaces dobles sin reaccionar. La temperatura de pérdida de 5% del peso para este producto es 245°C.

Ejemplo 16

Se preparan dos alimentaciones. La primera de ellas (Alimentación A) consiste en un caucho tribloque de poliestireno-polibutadieno que tiene una composición de 62% en peso de poliestireno y 32% de un bloque intermedio de polibutadieno (30 g, equivalentes a 0,21 moles de polibutadieno), 230 mL de diclorometano y 48 mL de isopropanol. Se agita esta mezcla hasta que se disuelve completamente el caucho. La segunda de ellas (Alimentación B) consiste en bromo (10,8 mL, 0,21 moles) en 300 mL de diclorometano. Se aportan simultáneamente las Alimentaciones A y B a una unidad de microrreactor refrigerada (a 5°C), utilizando una bomba de jeringa para doble alimentación, y se aporta cada una al reactor con un caudal de 2 mL/min, sumando un caudal total de aportación de líquido de 4 mL/min. El microrreactor está construido en vidrio y tiene un diseño triangular interdigital de MGT Mikrogas Technik AG de Alemania. Este microrreactor consta de cinco canales de reactor paralelos, teniendo cada uno dimensiones de 0,5 mm x 0,5 mm x 100 mm, lo que da un volumen de reactor de 25 mm³, o 0,025 mL, por cada canal del reactor. El caudal de aportación de los reaccionantes proporciona un tiempo

medio de residencia en el reactor de 0,4 segundos. También se consigue algo de tiempo de residencia adicional en la línea de salida de efluente del reactor. El efluente que sale de la unidad del reactor es conducido directamente a una disolución agitada de 600 mL de isopropanol en un matraz de vidrio de fondo redondo, independiente, para precipitar el producto de polímero bromado y formar una suspensión. Se aportan al reactor, en el transcurso de 25 minutos, un total de 50 mL de cada una de las alimentaciones A y B. A través de un embudo de vidrio grosero se filtra la suspensión del matraz de fondo redondo, y se enjuaga con metanol el sólido blanco recuperado, para eliminar el isopropanol residual. Se seca al aire el sólido blanco, y luego se seca en estufa a vacío a 60°C, durante 20 horas, para eliminar disolventes residuales. Se obtiene así, tras el secado, un total de 6,2 g de producto polimérico bromado. El análisis mediante RMN protónica en CDCl₃ muestra que se han bromado 73% de los enlaces dobles. El análisis mediante TGA muestra una temperatura de pérdida de 5% del peso de 239°C. El análisis mediante GPC muestra un valor de peso molecular medio en peso de 138.000 frente a un estándar de poliestireno, con un valor de polidispersidad de 1,087.

Ejemplo 17*

A un matraz de fondo redondo de 2 litros, equipado con un pozo termométrico, agitador superior con una pala agitadora de teflón de 8,26 cm (3,25 pulgadas) y entrada de nitrógeno, se añade un copolímero tribloque de poli(estireno/butadieno) que contiene 60% en peso de butadieno polimerizado (90,0 g, equivalentes a 1 mol de polibutadieno), 1,2-dicloroetano (891,4 g) y 2-propanol (218,5 g, 278 mL). Una vez disuelto el polímero, se enfría la disolución hasta 0°C en un baño de hielo. A través de un embudo de adición se añade bromo (167,0 g, 54 mL, 1,04 mol) gota a gota, en el transcurso de 1 hora, manteniendo la temperatura del recipiente en 7°C o menos. Cuando se ha completado la adición de bromo, se enjuaga el embudo de adición con diclorometano (24 g), añadiendo el enjuague al reactor. Se retira el baño de hielo y se transfiere la suspensión a un matraz de fondo redondo de 3 litros, con desagüe, equipado con un pozo termométrico, agitador superior con una pala agitadora de teflón de 8,26 cm (3,25 pulgadas) y entrada de nitrógeno. Se diluye con diclorometano (499 g) y agua (758,6 g) la suspensión. Se agita la mezcla bifásica y se añade bisulfito de sodio acuoso al 10% (52 g), produciendo una mezcla blanca. Se detiene la agitación y, después de dejar salir ambas capas, se vuelve a cargar la capa orgánica y se añaden 29,8 g (0,15 moles) de metóxido de sodio al 25% en metanol. Después se lava la mezcla con 900 g de agua desionizada. Se recupera la capa orgánica y se añade a 88 g de 1,2-dicloroetano, y se lava con 923,5 g de agua desionizada la disolución resultante. Se filtra la capa orgánica a través de un lecho de 25 g de tierra de diatomeas, lavando los sólidos con 129 g de 1,2-dicloroetano. Se precipita en dos veces el polímero bromado, en el seno del filtrado resultante, utilizando un matraz de fondo redondo de 5 litros equipado con agitación superior, un embudo de adición y una entrada de nitrógeno. Se añade al recipiente 2-propanol (1.978 g para el primer paso de precipitación, 1.586 g para el segundo paso de precipitación). A través del embudo de adición se añade la disolución de polímero (940 g para el primer paso de precipitación, 763 g para el segundo paso de precipitación). Se filtran por separado las suspensiones resultantes, en un embudo de frita de vidrio grosera de 2 litros, lavando con 400 g de 2-propanol la torta húmeda combinada. Se transfiere la torta húmeda a una bandeja de secado y se seca en condiciones ambientes durante más de 2 días en una campana extractora, proporcionando 207,6 g (83% de lo teórico suponiendo 100% de bromación de enlaces dobles) de polvo de polímero bromado. Se estima mediante RMN protónica que el porcentaje de bromación de los enlaces dobles carbono-carbono alifáticos es 92%. El valor de 5% WLT es 240°C.

Ejemplos 18-22*

Se prepara un copolímero bromado mediante un método similar al descrito en el Ejemplo 8. Se disuelve en 1,2-dicloroetano el copolímero bromado, para formar una disolución al 15% en peso.

Se mezclan 16,71 g de la disolución de copolímero bromado con 0,24 gramos de una disolución al 25% de metóxido de sodio en metanol. Se deja reposar la disolución a temperatura ambiente durante una noche y después se divide en 2 partes iguales. En un frasco de 60 mL se cargan 40 mL de 2-propanol y 4 mL de agua, junto con una parte (aproximadamente 7 mL) de la mezcla de disolución de copolímero bromado y metóxido de sodio. Se agita vigorosamente cada frasco para dispersar los sólidos. Se filtra la suspensión resultante y se lavan con 2-propanol los sólidos. Se secan al aire los sólidos y se trituran. Al copolímero tratado resultante se le denomina Muestra 18A.

La segunda porción de la mezcla de disolución de copolímero bromado y metóxido de sodio se deja reposar durante 1 semana a temperatura ambiente, y después se mezcla con 10 mL de 1,2-dicloroetano. Se pone la mezcla resultante en un frasco, que se coloca en un baño de agua a 46°C. Después se calienta el baño de agua hasta 60°C en el transcurso de aproximadamente una hora. Luego se deja enfriar el baño de agua hasta 27°C, tras de lo cual se retira la muestra, se enfría hasta la temperatura ambiente y se deja durante una noche. Se añaden al frasco 70 mL de 2-propanol y 10 mL de agua desionizada. Se agita vigorosamente el frasco para dispersar los sólidos, y se lavan los sólidos, se secan y se trituran como en el caso de la Muestra 18A. Al copolímero tratado resultante se le denomina Muestra 18B.

Se preparan las Muestras 19A, 20A, 21A y 22A de la misma manera que la Muestra 18A, utilizando distintas bases de metal alcalino como se indica en la Tabla 1 a continuación. Se preparan las Muestras 19B, 20B, 21B y 22B de la misma manera que la Muestra 18B, utilizando distintas bases de metal alcalino como se indica en la Tabla 1 a continuación.

5 Se mide la 5% WLT para cada una de las Muestras 18A, 19A, 20A, 21A, 22A, 18B, 19B, 20B, 21B y 22B. Los resultados son los que se indican en la Tabla 1 a continuación. En la Tabla 1, la Muestra comparativa B es el copolímero bromado no tratado, que se ha hecho precipitar en el seno de la disolución de partida al 15%. La Muestra comparativa C es el copolímero bromado, sin tratar, que se ha hecho precipitar en el seno de la disolución después de (1) dejar reposar la disolución de partida a temperatura ambiente durante una semana, (2) añadir 10 mL de 1,2-dicloroetano y (3) calentar y enfriar la disolución como se ha descrito para la Muestra 18B. Los resultados son los indicados en la Tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo o Muestra comparativa n.º	Base de metal alcalino	g de base	g de copolímero de partida	5% WLT
B*	ninguna	cero	16,73	221,6
18A	metóxido de sodio ¹	0,24	16,71	230,7
19A	etóxido de sodio ²	0,32	16,73	230,1
20A	etóxido de litio ³	0,91	16,87	232,7
21A	hidróxido de sodio ⁴	0,20	16,82	225,3
22A	carbonato de sodio ⁵	0,11	17,52	226,8
C*	ninguna	cero	16,73	235,4
18B	metóxido de sodio ¹	0,24	16,71	240,8
19B	etóxido de sodio ²	0,32	16,73	242,9
20B	etóxido de litio ³	0,91	16,87	238,1
21B	hidróxido de sodio ⁴	0,20	16,82	234,9
22B	carbonato de sodio ⁵	0,11	17,52	238,6

*No es un ejemplo de la invención. ¹Disolución al 25% en peso en metanol. ²Disolución al 21% en peso en metanol. ³Disolución 1M en agua. ⁴Disolución al 20% en peso en agua. ⁵También se han añadido 1,53 g de agua.

10 Los Ejemplos 18A-22A muestran un incremento de la 5% WLT de 3,7 a 11,1°C en estas pruebas, en comparación con la Muestra comparativa B. Las bases de alcóxido proporcionan un incremento de la 5% WLT significativamente mayor que en el caso del hidróxido de sodio o el carbonato de sodio.

15 Las Muestras 18B-22B presentan en todos los casos incrementos en la 5% WLT, salvo la Muestra 21B, que presenta una pequeña disminución (0,5°C), en comparación con la Muestra comparativa C. Nuevamente, el tratamiento con las bases de alcóxido proporciona en general un mayor beneficio, de hasta 7,5°C de incremento de la WLT.

Ejemplo 23

20 A un matraz de fondo redondo de 1 litro, equipado con un pozo termométrico, agitador superior con una pala agitadora, embudo de adición y entrada de nitrógeno, se añade un copolímero tribloque de poli(estireno/butadieno) que contiene 60% de polibutadieno (9,0 g, equivalentes a 0,1 moles de polibutadieno), ciclohexano (202 g) y 2-propanol (6,2 g). Una vez disuelto el polímero, se calienta a 70°C la disolución utilizando una manta calefactora. A través de un embudo de adición se añade gota a gota bromo (16,8 g, 0,105 mol) en ciclohexano (33,3 g), en el transcurso de 26 minutos, manteniendo la temperatura del recipiente entre 65 y 70°C. Se enjuaga el embudo con ciclohexano (33,6 g), añadiendo el enjuague al reactor. Una vez completada la adición de bromo, se retira la manta calefactora. Cuando la temperatura del recipiente ha descendido por debajo de 56°C, a través del embudo de adición se añade 2-propanol (390 g) a la mezcla de polímeros. Se enfría por debajo de 30°C la suspensión, y se filtra a través de un embudo de vidrio grosero, lavando los sólidos con 2-propanol (193 g). Se secan los sólidos durante una noche en condiciones ambientales.

A un matraz de fondo redondo de 1 litro, equipado con un pozo termométrico, agitador superior con una pala

ES 2 751 021 T3

- 5 agitadora, embudo de adición y entrada de nitrógeno, se añaden los sólidos secos y 1,2-dicloroetano (359 g). Se añade 2-propanol (814 g) a un matraz de fondo redondo de 5 litros equipado con un pozo termométrico, agitador superior con una pala agitadora, embudo de adición y entrada de nitrógeno. Se transfiere al embudo de adición la disolución de polímero turbio y se añade esta al recipiente de 5 litros. Se filtra la suspensión a través de un embudo de frita de vidrio grosera, lavando los sólidos con 2-propanol (265 g). Se secan hasta peso constante los sólidos, en condiciones ambientales, para dar polímero bromado seco (19,3 g, 76% del peso calculado de material bromado al 100%) del cual se estima, mediante RMN protónica, que contiene 4% de enlaces dobles sin reaccionar. La temperatura de pérdida de 5% del peso para este producto es 251°C.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar un copolímero de butadieno, bromado, comprendiendo el procedimiento
 - (a) poner en contacto una disolución de un copolímero de partida de butadieno y al menos un monómero de vinilo aromático en un disolvente no oxigenado, con bromo elemental en una cantidad de 0,5 a 1,5 equivalentes por cada equivalente de enlaces dobles carbono-carbono alifáticos en el copolímero de partida, para formar una disolución de reacción, realizándose dicho contacto en presencia de 0,75 a 3 moles de un alcohol alifático por cada mol de bromo elemental; y
 - (b) mantener la disolución de reacción en condiciones de reacción durante un período de tiempo suficiente para bromar más de 25 por ciento de los enlaces dobles alifáticos contenidos en el copolímero de partida.
- 5 2. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde el alcohol alifático tiene un grupo hidroxilo secundario o terciario.
- 10 3. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde el alcohol alifático tiene de 1 a 8 átomos de carbono.
4. El procedimiento según la reivindicación 2, en donde el alcohol alifático es 2-propanol, 2-butanol, t-butanol o 2-pentanol.
- 15 5. El procedimiento según la reivindicación 4, en donde, en el paso a), se ponen en contacto con la disolución de copolímero de partida de 0,8 a 1,2 equivalentes de bromo por cada equivalente de enlaces dobles carbono-carbono alifáticos en el copolímero de partida.
6. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde el polímero de partida contiene unidades de butadieno 1,2, y las unidades de butadieno 1,2 constituyen al menos 50% de las unidades de butadieno en el polímero de partida.
- 20 7. El procedimiento según la reivindicación 6, en donde el polímero de partida tiene un peso molecular medio en peso, por GPC con respecto a un estándar de poliestireno, de 50.000 a 175.000.
8. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde los pasos a) y b) se llevan a cabo a una temperatura de -20 a 85°C.
- 25 9. El procedimiento según la reivindicación 8, en donde el polímero de partida es un copolímero de bloque de estireno y butadieno.
10. El procedimiento según la reivindicación 1, que se hace funcionar de manera continua.
11. El procedimiento según la reivindicación 1, que comprende además poner en contacto el copolímero bromado con una base de metal alcalino.
12. El procedimiento según la reivindicación 11, en donde la base de metal alcalino es un alcóxido de metal alcalino.
- 30 13. El procedimiento según la reivindicación 12, en donde se ponen en contacto con el copolímero bromado de 0,05 a 0,20 moles del alcóxido de metal alcalino por cada mol de unidades repetitivas de butadieno bromadas o sin bromar en el copolímero.