



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 336 951**

⑮ Int. Cl.:

**C08C 19/12** (2006.01)

**C08F 8/20** (2006.01)

**C08F 212/00** (2006.01)

**C08F 236/10** (2006.01)

⑫

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑯ Número de solicitud europea: **06836467 .8**

⑯ Fecha de presentación : **23.10.2006**

⑯ Número de publicación de la solicitud: **1957544**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **20.08.2008**

⑭ Título: **Copolímeros de butadieno/vinilo aromáticos bromados, mezclas de tales copolímeros con un polímero aromático vinílico, y espumas poliméricas formadas a partir de tales mezclas.**

⑩ Prioridad: **12.11.2005 US 735361 P**

⑬ Titular/es: **DOW GLOBAL TECHNOLOGIES Inc.**  
**2040 Dow Center**  
**Midland, Michigan 48674, US**

⑮ Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**19.04.2010**

⑭ Inventor/es: **King, Bruce, A.;**  
**Stobby, William, G.;**  
**Murray, Daniel, Joseph;**  
**Worku, Anteneh, Z.;**  
**Beulich, Inken;**  
**Tinetti, Sheila, M.;**  
**Hahn, Stephen, F. y**  
**Drumright, Ray, E.**

⑮ Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**19.04.2010**

⑬ Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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

Copolímeros de butadieno/vinilo aromáticos bromados, mezclas de tales copolímeros con un polímero aromático vinílico, y espumas poliméricas formadas a partir de tales mezclas.

La presente invención se refiere en general a un copolímero bromado estable térmicamente de butadieno, como un copolímero bromado de bloques de estireno/butadieno (Br-SBC), un copolímero al azar, bromado, de estireno/butadieno (Br-r-SB) o un copolímero bromado de injertos de estireno/butadieno, a un proceso para preparar copolímeros bromados de butadieno, al uso de copolímeros bromados de butadieno como aditivo ignífugo y a composiciones poliméricas, tanto espumadas como no espumadas, que incorporan una cantidad ignífuga de un copolímero bromado de butadieno.

El hexabromociclododecano (HBCD), un aditivo ignífugo usado comúnmente, ha sido objeto de diversos estudios académicos y de procesos reguladores de evaluación de riesgos. Muchos de los estudios y evaluaciones se han centrado en la posibilidad de que el HBCD puede ser bioacumulativo, tóxico a organismos acuáticos y/o perdurable medioambientalmente, originando la posible necesidad de programas y regulaciones para reducir el riesgo de efectos medioambientales. La posibilidad de dichos programas y/o regulaciones proporciona un incentivo para encontrar un sustitutivo del HBCD.

Los aditivos ignífugos potencialmente prácticos deben tener estabilidad térmica suficiente para sufrir poca o, preferiblemente, ninguna degradación cuando se someten a condiciones de procesos de mezclado en estado fundido, moldeo por inyección y espumación por extrusión (y de otros procesos que implican fundidos de polímeros) en los que las temperaturas pueden ser superiores a 200 grados centígrados (°C), alcanzando a veces hasta 230°C. Además de estabilidad térmica, los aditivos ignífugos deben tener otras características clave, incluida la compatibilidad con los polímeros que se están espumando y con los agentes de espumación usados, y carecer de efectos adversos sobre la formación y tamaño de las celdas de las espumas. Los aditivos ignífugos deseables tienen la capacidad de incrementar los valores del índice de oxígeno mínimo (LOI) de artículos fabricados en estado fundido, como espumas, fibras, películas, láminas y tuberías, por lo que permiten que dichos artículos pasen los ensayos estándar de ignición. Por ejemplo, incorporando HBCD en una formulación que produce espuma extrudida de poliestireno (XPS) se incrementa el LOI de la espuma de 19 en ausencia de HBCD a más de 25. Un LOI mayor que 25 permite que artículos de espuma de XPS pasen los ensayos estándar de ignición, como el ensayo 723 del laboratorio de los solicitantes y el ensayo de combustibilidad ISO 11925-2 clase E.

Una serie de artículos de la bibliografía mencionan la síntesis de homopolímeros bromados de polibutadieno (Br-PBD). Los artículos describen el uso de bromo elemental como agente de bromación para preparar Br-PBD pero no estudian la estabilidad térmica del Br-PBD resultante. El Br-PBD preparado usando bromo elemental bajo condiciones típicas de procesamiento en estado fundido carece de estabilidad térmica suficiente para hacerlo útil como sustitutivo del HBCD. La falta de estabilidad térmica suficiente puede ser el resultado, al menos en parte, de la formación de bromuros terciarios mediante un mecanismo o proceso de radicales libres. Cuando se disuelven en cloroformo, dichos Br-PBD pierden o desprenden bromo, ácido bromhídrico (HBr) o ambos productos, como se pone de manifiesto por el cambio de color de la solución de incoloro a rojo.

La patente francesa FR 1.506.872 describe la síntesis de un homopolímero bromado de polibutadieno en el que el polibutadieno tiene preferiblemente un grado de polimerización (DP) de 5 a 200, más preferiblemente de 10 a 50, y con más de 50 por ciento (%) de grupos 1,2. La bromación se realiza usando bromo elemental con tetracloruro de carbono y alcohol butílico como mezcla de disolventes. La patente alemana DD 137.308 describe la bromación de homopolímeros de polibutadieno de "baja viscosidad" [3.000 a 4.000 centipoises (cp)] usando bromo elemental con tetracloruro de carbono y metanol o etanol como mezcla de disolventes. La patente británica GB 1.166.290 no describe metodologías de bromación pero reivindica una composición termoplástica con por lo menos 0,1 por ciento en peso de bromo, un polímero de estireno y un polímero diénico (de butadieno y/o isopreno) bromado que tiene por lo menos el 50% en peso de sus unidades básicas con enlaces 1,2 y un grado de polimerización de 10 a 2.000, preferiblemente de 20 a 1.100. Sin embargo, la estabilidad térmica se determina moldeando placas que contienen 4% en peso de bromo (basado en el peso de poliestireno) y calentando a 100°C durante ocho horas. Las muestras se evalúan después cualitativamente por su decoloración.

La patente de Estados Unidos (USP) 3.975.327 describe polímeros de estireno expandibles en partículas, que comprenden, en parte, ignífugos como oligómeros bromados de butadieno o isopreno.

El documento USP 3.640.941 describe composiciones de adhesivos que comprenden, en parte, un polímero de injertos sintetizado combinando polibutadieno (PBD) sólido o PBD halogenado con ciclopentadieno sustituido, en una relación molar específica. Esta patente describe que se puede halogenar PBD burbujeando un halógeno gaseoso, como bromo, a través de una solución caliente que contiene PBD o por reacción de PBD con un material halogenado, como N-halosuccinimida.

La patente japonesa (JP) 55131002A describe poli(1,2-butadieno) isotáctico bromado parcialmente, un material elastómero que puede ser procesado como un material termoplástico. El material tiene un contenido de isómero 1,2 superior a 75%, basado en el contenido total de isómeros de butadieno, y un contenido estimado de bromo de 5 a 40 por ciento en peso, basado en el peso de polímero bromado, y habiéndose bromado un máximo estimado de la mitad de los dobles enlaces.

El documento JP 57111337 describe una composición espumable de resina de poliestireno que contiene un ignífugo preparado bromando caucho de copolímero al azar de estireno-butadieno (SBR). Los SBR se denominan SBR líquidos, lo cual sugiere que tienen un peso molecular bajo en comparación con los SBR sólidos. Esta patente no da información sobre el contenido de isómero 1,2 del SBR pero describe un contenido de bromo de 50 a 80% en peso, basado en el peso de SBR bromado.

Eur. Pol. J., 33 (10-12), páginas 1.713-1.716 (1997), describe bromación de SBR usando bromo elemental.

Un primer aspecto de la presente invención es un copolímero bromado estable térmicamente, teniendo polimerizado el copolímero un resto de butadieno y un resto de monómero vinílico aromático y teniendo el copolímero antes de la bromación un contenido de monómero vinílico aromático de 5 a 90 por ciento en peso, basado en el peso del copolímero, un contenido de isómero 1,2 de butadieno mayor que 0 por ciento en peso, basado en el peso de restos de butadieno, y un peso molecular medio ponderal de por lo menos 1.000. El copolímero bromado tiene un contenido de dobles enlaces no aromáticos, no bromados, igual o menor que 15 por ciento, basado en el contenido de dobles enlaces no aromáticos del copolímero antes de la bromación, determinado por espectroscopia de  $^1\text{H-NMR}$  (esto es, más del 50% de las unidades repetitivas de butadieno están bromadas) y una temperatura de pérdida de peso del 5% (5%-WLT), determinada por análisis termogravimétrico (TGA), de por lo menos 200 grados centígrados ( $^{\circ}\text{C}$ ). El contenido de dobles enlaces no aromáticos, no bromados, es preferiblemente igual o menor que 15 por ciento, aún más preferiblemente menor que 10 por ciento, siempre basado en el contenido de dobles enlaces no aromáticos del copolímero antes de la bromación, esto es, la proporción de unidades repetitivas bromadas de butadieno es preferiblemente por lo menos 85% y más preferiblemente por lo menos 90%. El copolímero bromado se puede usar en cualquier aplicación en la que se use normalmente HBCD.

Un segundo aspecto de la presente invención es una mezcla de polímeros, comprendiendo la mezcla un polímero vinílico aromático y una cantidad ignífuga del copolímero bromado de acuerdo con el primer aspecto. La mezcla se puede usar para fabricar composiciones de recubrimiento o un artículo moldeado, con o sin un material de carga convencional [por ejemplo, extruido (por ejemplo, fibras, películas, láminas, tuberías, perfiles), moldeado, moldeado por inyección, moldeado por soplado, moldeado por inyección-soplado (por ejemplo, macarrón expandido)] o, combinado con un agente de espumación (agentes de expansión físicos y/o químicos usados convencionalmente para fabricar espumas extruidas o artículos manufacturados de espumas de perlas expandidas), un artículo espumado o un artículo moldeado que contiene huecos. El artículo espumado puede ser un artículo de espuma extrudida o un artículo de perlas de espuma expandida.

Un tercer aspecto de la presente invención es un proceso para preparar el copolímero bromado de acuerdo con el primer aspecto, comprendiendo el proceso:

(a) proporcionar una solución homogénea de reacción, compuesta de un copolímero, un agente de bromación y un disolvente, teniendo polimerizado el copolímero un resto de butadieno y un resto de monómero vinílico aromático, teniendo el copolímero un contenido de monómero vinílico aromático de 5 a 90 por ciento en peso, basado en el peso del copolímero, un contenido de isómero 1,2 de butadieno mayor que 0 por ciento en peso, basado en el peso restos de butadieno, y un peso molecular medio ponderal de por lo menos 1.000, y

(b) mantener la solución de reacción bajo condiciones de reacción durante un período de tiempo suficiente para bromar por lo menos el 85 por ciento de los dobles enlaces no aromáticos contenidos en el copolímero, basado en el contenido de dobles enlaces no aromáticos del copolímero antes de la bromación, determinado por espectroscopia de  $^1\text{H-NMR}$ . La recuperación del copolímero bromado se produce mediante técnicas convencionales, como las detalladas más adelante en los ejemplos.

Después de conseguir el nivel de bromación deseado, y en particular cuando se usa como agente de bromación un tribromuro, como un tribromuro de tetraalquilamonio o tribromuro de piridinio (PTB), los procedimientos de recuperación preferidos incluyen separar de la solución de reacción por lavado, decantación o filtración los subproductos monobromuro de tetraalquilamonio o hidrobromuro de piridinio (PHB). Una separación adicional de las sales bromuros subproductos se puede realizar pasando el filtrado a través de un lecho de gel de sílice o de una resina de intercambio iónico. Como etapa preferida de la recuperación, el filtrado que sale del lecho de la resina de intercambio iónico se puede lavar con una cantidad de solución acuosa de hidrogenosulfito sódico suficiente para neutralizar o eliminar el agente de bromación que no ha reaccionado (por ejemplo PTB) que pueda estar presente en el filtrado. Esto separa o elimina eficazmente el color naranja (debido posiblemente a la presencia de PTB que no ha reaccionado) que pueda estar presente en el filtrado antes del lavado con la solución acuosa de hidrogenosulfito sódico. El polímero bromado se recupera por precipitación en un medio, como metanol, en el que el polímero bromado sea sustancialmente insoluble y preferiblemente totalmente insoluble. El agente de bromación comprende preferiblemente un tribromuro seleccionado de tribromuro de piridinio, tribromuro de feniltrimetilamonio y un tribromuro de tetraalquilamonio, como tribromuro de tetrabutilamonio, más preferiblemente tribromuro de piridinio y lo más preferiblemente un tribromuro de tetraalquilamonio. El agente de bromación comprende opcionalmente un disolvente del tribromuro. Por ejemplo, disolventes clorados, por ejemplo, cloruro de metileno, sirven como disolventes de los tribromuros de tetraalquilamonio y el tetrahidrofurano (THF) actúa como disolvente adecuado del PTB.

Un agente de bromación alternativo preferido comprende una combinación de bromo elemental y un disolvente o mezcla de disolventes y puede incluir opcionalmente una especie monobromada, por ejemplo, un monobromuro

de tetraalquilamonio. Un agente de bromación alternativo especialmente preferido es una combinación de bromo elemental y una mezcla de un hidrocarburo clorado, preferiblemente tetracloruro de carbono, y un alcohol. El alcohol se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en alcoholes que tienen uno o más hidroxilos y contienen 1 a 12 átomos de carbono (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), más preferiblemente alcoholes monohidroxilados que tienen 1 a 8 átomos de carbono (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) y aún más preferiblemente alcoholes monohidroxilados que tienen 1 a 4 átomos de carbono (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>). En la presente memoria, la nomenclatura que relaciona un número de átomos de carbono incluye cada miembro del intervalo.

En la presente memoria, peso molecular medio ponderal o peso molecular medio numérico significa el peso molecular aparente medido por cromatografía de penetrabilidad (GPC) comparado con un estándar de polibutadieno.

La preparación de los copolímeros bromados estables térmicamente de butadieno de la presente invención se realiza preferiblemente mediante bromación selectiva, más preferiblemente mediante una bromación que sea selectiva y suave en lugar de agresiva. La bromación se realiza preferiblemente iónicamente, más preferiblemente catiónicamente, en lugar de mediante un mecanismo de radicales libres. Aún más preferiblemente, la bromación de los copolímeros de butadieno se realiza sustancialmente sin, preferiblemente totalmente sin, reacciones de sustitución de radicales libres. Se prefiere una bromación iónica a una bromación por radicales libres porque se cree que esta última forma productos terciarios de bromo que, a su vez, son un probable factor principal que contribuye a mala estabilidad térmica. Además, se cree que la polimerización por radicales libres broma los grupos bencílicos presentes en los restos vinílicos aromáticos además de bromar la insaturación presente en los restos de butadieno de un copolímero de butadieno/monómero vinílico aromático. Los productos de una bromación iónica tienen valores de la estabilidad térmica próximos a los del HBCD.

Los copolímeros bromados de la presente invención tienen deseablemente un contenido de bromo terciario suficientemente bajo para evitar efectos adversos sobre la estabilidad térmica de los copolímeros bromados. Aunque no se califica como medida directa del contenido de bromo terciario, la 5%-WLT sirve como indicador indirecto de la presencia de restos de bromo terciario. Para los fines de la presente invención, una 5%-WLT de por lo menos (igual o mayor que) 200°C sugiere que el contenido de bromo terciario es suficientemente bajo. La 5%-WLT es preferiblemente por lo menos 205°C, más preferiblemente por lo menos 210°C, aún más preferiblemente por lo menos 215°C, aún más preferiblemente por lo menos 220°C y aún más preferiblemente por lo menos 225°C. Esto es especialmente cierto cuando los copolímeros bromados tienen un contenido de dobles enlaces no aromáticos, no bromados, residuales mayor que 15 por ciento pero menor que 100 por ciento, basado en el contenido de dobles enlaces no aromáticos antes de la bromación. Se cree que un contenido de dobles enlaces residuales mayor que 15 por ciento, pero menor que 100 por ciento, mejora la 5%-WLT, por lo que mitiga en alguna extensión los efectos de un contenido excesivo de bromo terciario.

“Suave”, usado en la presente memoria en relación con reacciones de bromación, significa condiciones que usan un agente de bromación selectivo, preferiblemente un tribromuro, como un tribromuro de tetraalquilamonio o tribromuro de piridinio, y minimizan, preferiblemente eliminan, la formación de restos de bromo terciario, como bromuros terciarios.

“Agresivo”, usado en la presente memoria en relación con reacciones de bromación, significa condiciones que originan la formación de bromuros terciarios. El uso de bromo elemental o molecular como agente de bromación proporciona una ruta para la formación de bromuros terciarios.

“Estable térmicamente” o “estabilidad térmica”, usados en la presente memoria en relación con un copolímero bromado de butadieno/monómero vinílico aromático, significa que una muestra de 10 miligramos (mg) del polímero, cuando se somete a análisis termogravimétrico (TGA) bajo un flujo de nitrógeno gaseoso de 60 mililitros por minuto (ml/min) y con una velocidad de calentamiento de 10°C por minuto (°C/min), experimenta una pérdida de peso del 5% con respecto al peso del copolímero bromado de partida, a una temperatura superior a 200°C, preferiblemente de por lo menos 220°C, más preferiblemente de hasta 230°C, si no mayor. Dicha temperatura de pérdida de peso del 5% (5%-WLT) hace que el copolímero bromado sea adecuado para formar mezclas en estado fundido con, por ejemplo, un polímero alquenílico aromático o con un polímero vinílico aromático, como poliestireno, con o sin agente de espumación.

En la presente memoria, “alquenílico aromático” y “vinílico aromático”, usados para modificar “monómero” o “polímero”, tienen el mismo significado, y el uso genérico de cualquiera de estos términos incluye especies sustituidas [por ejemplo, poli( $\alpha$ -metilestireno), sustituidas en el anillo (por ejemplo, estirenos halogenados, como 2- ó 4-bromoestireno, estirenos alcoxilados, como 2- ó 4-metoxiestireno, estirenos nitrados (por ejemplo, 2- ó 4-nitroestireno) y estirenos alquilados, como 2- ó 4-metilestireno] y especies no sustituidas (por ejemplo, homopolímero de poliestireno), así como copolímeros (por ejemplo, copolímeros de estireno/acrilonitrilo) o interpolímeros (por ejemplo, interpolímeros de etileno/estireno o interpolímeros de etileno/propileno/estireno).

Una diversidad de referencias describen halogenación selectiva de dienos en general y bromación selectiva de dienos en particular, especialmente de PBD. G. Dall'Asata *et al.*, en *Die Makromolekulare Chemie*, 154, 279-290 (1972), describen que se puede evitar halogenación por sustitución mediante mecanismos de radicales libres usando cloruro de metileno como disolvente en lugar de tetracloruro de carbono o benceno que originan, ambos, sustituciones por radicales libres. H. Kawaguchi *et al.*, en *Polymer*, 26, 1.257-1.264 (1985), estudian la bromación de poli(1,4-butadieno) bajo condiciones diluidas (0,5% de concentración) de 1,2-dibromoetano en mezclas de disolventes compuestas de cloruro

de metileno y tetrahidrofurano (THF) a 0°C y en ausencia de oxígeno. Ceacescu *et al.*, en *J. Macromolecular Science-Chemistry*, A22 (5-7), 803-818 (1985), observan que el polibutadieno bromado preparado con bromo elemental tiene mala estabilidad térmica y desprende bromo volviéndose de color rosa o marrón incluso a temperatura ambiente. Las observaciones de Ceacescu se refieren a Br-PBD que tiene un contenido de isómero 1,2 tanto bajo (5%) como alto (60%).

Se sabe que los tribromuros de amonio, como el tribromuro de piridinio, son agentes de bromación suaves y selectivos. Véase, por ejemplo, *Advanced Organic Chemistry*, (marzo, 2<sup>a</sup> edición, 1977), página 741. Estos tribromuros de amonio tienden a ser materiales sólidos y son más fáciles de manejar que el bromo elemental. Otros tribromuros de amonio incluyen bromuro de tetrametilamonio [*Journal of Organic Chemistry*, 28, 3.256 (1963), tribromuro de feniltrimetilamonio [*Chem. Letters*, página 627 (1987), y *Tetrahedron*, 50, página 6.433 (1994)], tribromuro de cetil-trimetilamonio y tribromuro de tetrabutilamonio [*Journal of the American Chemical Society* (JACS), 73, página 4.525 (1951)] y tribromuro de 1,8-diazabiciclo[5.4.0]-tetrabutilamonio [*Journal of Organic Chemistry*, 57, página 2.740 (1992)]. Se pueden usar tribromuros de tetraalquilamonio preformados o se puede formar *in situ* el tribromuro por adición de bromo elemental a una solución de monobromuro de tetraalquilamonio en un disolvente adecuado. Otra alternativa es añadir bromo a una solución acuosa de un monobromuro de tetraalquilamonio, seguido de disolución del producto en un disolvente adecuado. La solución resultante se puede usar después como agente de bromación.

*Tet Letters*, 35, 7.429-7.432 (1994), describe una bromación suave y selectiva en un sistema bifásico que implica una fase acuosa y un sustrato orgánico. La fase acuosa contiene peróxido de hidrógeno, cantidades catalíticas de metavanadato amónico ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) y bromuro potásico. El sustrato orgánico o compuesto que contiene dobles enlaces está disuelto en cloroformo. Se dice que la bromación da más de 98% de rendimiento en el caso de dibromuros de olefinas terminales que son similares a un doble enlace de una microestructura de polibutadieno-vinilo.

Se cree que la estereoquímica de polidienos en general y de butadieno en particular desempeña un papel clave en la determinación de la estabilidad térmica de copolímeros bromados de butadieno/monómero vinílico aromático. Los copolímeros bromados de butadieno de la presente invención tienen un contenido medible de isómero 1,2 de butadieno [por ejemplo, mayor que cero por ciento en peso, deseablemente mayor que 10% en peso, preferiblemente mayor que 15% en peso, más preferiblemente mayor que 20% en peso y aún más preferiblemente mayor que 25% en peso (siempre basado en el peso total de restos de butadieno)]. Los copolímeros bromados de butadieno tienen preferiblemente un contenido alto de isómero 1,2 de butadieno. En la presente memoria, "alto" significa un contenido de isómero 1,2 de butadieno superior a 50%, preferiblemente superior a 55%, más preferiblemente superior a 55% y aún más preferiblemente superior a 70%, prefiriéndose especialmente contenidos de isómero 1,2 de butadieno superiores a 85% o incluso de 90%, basándose siempre los porcentajes en el contenido total de isómeros de butadieno del polímero.

Los copolímeros bromados de la presente invención empiezan con un copolímero no bromado de butadieno y un monómero vinílico aromático. El copolímero no bromado puede ser un copolímero de bloques, un copolímero al azar o un copolímero de injertos. Se pueden conseguir fácilmente en el mercado copolímeros no bromados. Se pueden preparar copolímeros no bromados (al azar y de injertos) por métodos reseñados más adelante. Sin embargo, la preparación de copolímeros no bromados no es parte de la presente invención. Copolímeros no bromados ilustrativos, disponibles comercialmente, incluyen copolímeros de bloques de estireno/butadieno disponibles de Dexco Polymers bajo el nombre comercial VECTOR®. Se pueden preparar copolímeros al azar, solubles y exentos de gel, de estireno/butadieno de acuerdo con lo descrito por A. F. Halasa en *Polymer*, volumen 46, página 4.166 (2005). Cuando no estén disponibles comercialmente, se pueden preparar copolímeros de estireno/butadieno, de injertos, de acuerdo con lo descrito por A. F. Halasa en *Journal of Polymer Science* (Polymer Chemistry Edition), volumen 14, página 497 (1976). También se pueden preparar copolímeros de estireno/butadieno, al azar y de injertos, de acuerdo con lo descrito por Hsieh y Quirk en la referencia indicada en el párrafo siguiente.

Henry L. Hsieh y Roderic P. Quirk estudian la estereoquímica de polimerización en el capítulo 9 de *Anionic Polymerization Principles and Practical Applications*, Marcel Dekker Inc., Nueva York, 1996. Estos autores indican, en la página 197, que la polimerización de "1,3-dienos para dar homopolímeros o copolímeros (al azar o de bloques) con diversas proporciones de microestructuras cis-1,4-, trans-1,4- y vinilo ..... depende del contraión, concentración final de las cadenas, concentración de monómeros, temperatura y presencia de aditivos del tipo de bases de Lewis". Como se muestra en la tabla 9.5 de la página 211, los disolventes polares contribuyen a polibutadienos con contenido alto de vinilo o de isómero 1,2 usando tetrahidrofurano (THF) como disolvente polar y litio como contraión. La sección E (páginas 217-222) y la tabla 9.9 (página 217) dan luz sobre los efectos de la temperatura y de bases de Lewis sobre el contenido de vinilo, siendo las temperaturas bajas (por ejemplo, 5°C) más favorables para un contenido alto de vinilo que las temperaturas altas (por ejemplo, 70°C) y proporcionando ciertas bases, como bispiperidoetano (DIPIP) contenidos de vinilo tan altos como 99,99% a 5°C. Con la guía proporcionada por Hsieh y Quirk, los expertos pueden preparar copolímeros de butadieno/monómero alquenílico aromático con el contenido deseado de vinilo o de 1,2-butadieno sin experimentación indebida.

J. F. Henderson y M. Szwarc describen en *Journal of Polymer Science* (D, Macromolecular Review), volumen 3, página 317 (1968), que se puede usar química de polimerización aniónica para fabricar polibutadieno con microestructura y peso molecular controlados. Estos autores indican que, con una elección apropiada de modificadores polares, se puede variar el contenido de isómero 1,2 del polibutadieno desde tan bajo como 10% hasta casi 100%. La polimerización aniónica ofrece un potencial para unir un bloque de poliestireno para fabricar copolímeros de bloques de estireno-butadieno (SBC).

Aunque se puede preferir la polimerización aniónica a otros medios de obtener un porcentaje alto deseado de microestructura de vinilo, los expertos comprenderán que también se pueden usar estos otros medios. Véanse descripciones sobre la preparación de polibutadieno con contenido alto de vinilo mediante polimerización por coordinación, por ejemplo, en Y. Tanaka, Y. Takeuchi, M. Kobayashi y H. Padokoro, *J. Polym. Sci. A* -2, 9, 43-57 (1971), J. Zymona, E. Santte y H. Harwood, *Macromolecules*, 6, 129-133 (1973) y H. Ashitaka *et al.*, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 21, 1.853-1.860 (1983).

Los copolímeros bromados preferidos de butadieno/monómero vinílico aromático están totalmente o casi totalmente bromados. "Totalmente bromado", usado con referencia a dichos polímeros, significa que los dobles enlaces o insaturación presente en el resto de butadieno antes de la bromación han sido bromados completamente. Aunque un copolímero de butadieno parcialmente bromado puede ser más estable térmicamente que una versión totalmente bromada del mismo copolímero de butadieno, esta mayor estabilidad térmica tiene su coste.

Con un incremento en el número de dobles enlaces que no han reaccionado presentes en el polímero de butadieno, algunos de los dobles enlaces dan restos reticulados, especialmente cuando el copolímero bromado de butadieno se mezcla con un polímero vinílico aromático, como poliestireno. Los restos reticulados no son deseables porque originan ensuciamiento del equipo del proceso de extrusión y aparecen como geles insolubles en los productos resultantes. Los geles pueden originar una o más propiedades físicas deterioradas, superficie o propiedades ópticas defectuosas o mayor formación de color. Cuando dichas mezclas se convierten en estructuras de espuma, los restos reticulados tienden a afectar negativamente a la formación de espuma, originando estructuras de espuma no uniformes.

Cuando se incrementa el peso molecular del copolímero de butadieno, las mezclas de copolímero bromado de butadieno y un polímero (sustituido o no sustituido) o copolímero vinílico aromático o alquenílico aromático, como, respectivamente, poliestireno, poli( $\alpha$ -metilestireno) o copolímero de estireno/acrilonitrilo, muestran poco incremento, si es que muestran alguno, del tamaño del dominio del copolímero bromado de butadieno. A modo de contraste, el tamaño del dominio de un homopolímero bromado de butadieno se incrementa cuando se incrementa el peso molecular en mezclas en las que el homopolímero ha sido sustituido por una cantidad igual de copolímero bromado y se someten las mezclas a las mismas condiciones de mezclado. Un tamaño del dominio superior a 100 micrómetros ( $\mu\text{m}$ ) puede interferir con ciertas aplicaciones finales de dichas mezclas, como una conversión de las mezclas en espuma polimérica. Al mismo tiempo, también se cree que un mayor tamaño del dominio de copolímeros bromados de butadieno disminuye la superficie específica del copolímero bromado de butadieno y disminuye su eficacia como aditivo ignífugo. Como tal, se prefiere un tamaño del dominio menor que 10  $\mu\text{m}$ , prefiriéndose especialmente un tamaño del dominio igual o menor que 5  $\mu\text{m}$ .

Las mezclas de copolímero bromado de butadieno y polímeros vinílicos aromáticos o alquenílicos aromáticos (incluidos homopolímeros alquenílicos aromáticos, copolímeros alquenílicos aromáticos o mezclas de uno o más homopolímeros alquenílicos aromáticos y/o copolímeros alquenílicos aromáticos) contienen preferiblemente una cantidad ignífuga del copolímero bromado de butadieno. Cantidad ignífuga es la cantidad suficiente para proporcionar un artículo moldeado o un artículo espumado, cualquiera es apropiado, con un contenido de bromo en el intervalo de 0,1 por ciento en peso a 25 por ciento en peso, basado en el peso de la mezcla. Un contenido de bromo por debajo de 0,1 por ciento no proporciona un comportamiento ignífugo aceptable. Aunque se pueden preparar contenidos de bromo por encima del 25 por ciento, el coste del copolímero bromado suficiente para proporcionar dicho contenido de bromo tiende a hacer que el producto no sea económicamente atractivo y también puede tener un efecto adverso sobre las propiedades físicas del producto final.

Las mezclas de copolímero bromado de butadieno y polímero vinílico aromático o alquenílico aromático incluyen preferiblemente otros aditivos seleccionados del grupo que consiste en aditivos ignífugos, adyuvantes ignífugos, estabilizadores térmicos, estabilizadores frente a radiaciones ultravioletas, agentes de nucleación, antioxidantes, agentes de expansión, eliminadores de ácidos y agentes colorantes.

El copolímero de butadieno/monómero vinílico aromático es preferiblemente un Br-SBC. El SBC, antes de la bromación, puede ser un copolímero de dibloques (por ejemplo, estireno-butadieno), un copolímero de tribloques (por ejemplo, estireno/butadieno/estireno o SBS), un copolímero de tetrabloques (por ejemplo, estireno/butadieno/estireno/butadieno o SSSB) o un copolímero de multibloques (por ejemplo, estireno/butadieno/estireno/butadieno/estireno o SBSBS). Se pueden preparar SBC por cualquier proceso conocido en la técnica, incluida polimerización al azar, prefiriéndose la preparación mediante polimerización aniónica secuencial o por reacciones de acoplamiento. De los anteriores, se prefieren especialmente copolímeros bromados de tribloques, como copolímeros de bloques SBS.

Aunque se prefieren los Br-SBC, el copolímero bromado de butadieno/monómero vinílico aromático también puede ser un copolímero al azar preparado mediante polimerización convencional por radicales libres o por modificaciones de polimerizaciones aniónicas (como usando modificadores polares) o un copolímero de injertos preparado injertando, por ejemplo, una cadena de poliestireno en la cadena principal de un PBD. Henry L. Hsieh y Roderic P. Quirk estudian la distribución al azar de monómeros en una copolimerización en el capítulo 15 (páginas 407-408 de *Anionic Polymerization Principles and Practical Applications*, Marcel Dekker Inc., Nueva York, 1996. En el capítulo 14 (página 372) de la misma referencia, Hsieh y Quirk estudian la introducción de injertos mediante reacciones de metalación.

Cuando se mezclan Br-SBC u otros copolímeros bromados de butadieno con un polímero o copolímero alquenílico aromático, como poliestireno, la aptitud del Br-SBC a dispersarse en el polímero o copolímero alquenílico aromático

varía con el contenido de bloques de estireno del copolímero bromado de butadieno (por ejemplo, Br-SBC) antes de la bromación. Como regla general, con SBC como ejemplo, es necesario un contenido de bloques de estireno de por lo menos (igual o mayor que) 10 a 15 por ciento en peso, preferiblemente de por lo menos 30 por ciento en peso, basado en el peso de SBC no bromado, para mejorar la aptitud del Br-SBC a dispersarse en un (co)polímero alquenílico aromático. Al incrementarse el contenido de bloques de estireno, las mezclas de, por ejemplo, Br-SBC y poliestireno, son más compatibles y, con un contenido de bloques de estireno igual o mayor que 80% en peso en el copolímero de bloques antes de la bromación, tienden a considerarse como miscibles.

Los copolímeros adecuados para ser usados en la preparación de copolímeros bromados de la presente invención tienen polimerizados un resto de butadieno y un resto de monómero vinílico aromático. El resto vinílico aromático constituye preferiblemente 5 a 90 por ciento en peso del copolímero, basado en el peso del copolímero. El resto vinílico aromático se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en estireno,  $\alpha$ -metilestireno, p-metilestireno y mezclas de los mismos.

Los copolímeros bromados (Br-SBC, así como Br-r-SB y Br-g-SB), antes de la bromación, tienen las siguientes propiedades clave: un peso molecular medio ponderal (Mw) en el intervalo de 1.000 a 200.000, preferiblemente de 2.000 a 100.000 y aún más preferiblemente, por lo menos desde el punto de vista de disponibilidad comercial, de 50.000 a 100.000; un contenido de monómero vinílico aromático polimerizado de por lo menos 5% en peso, preferiblemente en el intervalo de 5 a 90% en peso, basado en el peso del copolímero de bloques; y un contenido medible de isómero 1,2 como el especificado anteriormente.

## *Procedimientos analíticos*

El análisis termogravimétrico (TGA) de una muestra que tiene un peso nominal de 10 miligramos (mg) se realiza usando un Hi-Res TGA 2950, de TA Instruments, con un flujo de 60 mililitros por minuto (ml/min) de nitrógeno gaseoso y una velocidad de calentamiento de 10°C/min en un intervalo comprendido entre la temperatura ambiente (nominalmente 25°C) y 600°C. Este método proporciona la temperatura a la que una muestra experimenta una pérdida acumulativa de peso de 5% en peso, basado en el peso inicial o de partida de la muestra.

El peso molecular se determina por cromatografía de penetrabilidad (GPC) usando un cromatógrafo líquido de la serie Agilent 1100 provisto de dos columnas Mixed-C de 5 micrómetros, de Polymer Laboratories PL, conectadas en serie y un detector del índice de refracción Agilent G1362A. Como eluyente se usa tetrahidrofurano (THF) circulando a un caudal de 1 ml/min y calentado a una temperatura de 35°C. Los pesos moleculares se expresan con respecto a estándares de polibutadieno.

Se usa espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protones (p-NMR) para determinar el porcentaje de dobles enlaces residuales, el contenido de estireno polimerizado y el contenido de isómero 1,2 comparando superficies integradas de señales debidas a protones apropiados {los protones de dobles enlaces residuales están entre 4,8 y 6 ppm [con respecto a 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}. Como dispositivo de NMR se puede usar un espectrómetro Varian INOVA® 300. Como disolventes se usan deuterocloroformo (cloroformo-d) para los Br-SBC y d5-piridina para los Br-PBD.

Las mezclas de polímeros se preparan usando una mezcladora Haake de 50 ml de capacidad, con una regulación de la temperatura de 180°C, una velocidad de mezclado de 40 revoluciones por minuto (rpm) y un tiempo de mezclado de 8 minutos.

## *Procedimiento de preparación de las muestras*

Se preparan muestras de una resina vinílica aromática, poliestireno de uso general (GPPS, STYRON® 168, The Dow Chemical Company) o una resina de estireno/acrilonitrilo (SAN) descrita más adelante, y Br-PBD o Br-SBC, usando un aparato Haake RHEOCORD® 90 que tiene un controlador Haake 24124 y una cubeta mezcladora acoplada Rheomix 800 que contiene paletas mezcladoras cilíndricas. Cada carga o mezcla contiene un total de 50 gramos (g) de resina y aditivos. Se calienta la cubeta a 180°C y se añaden las resinas a la cubeta a velocidad baja [menos de 40 revoluciones por minuto (rpm)]. Después de que haya fundido una porción de la resina vinílica aromática para facilitar el mezclado del fundido, se aumenta la velocidad a 40 rpm y se continúa el mezclado durante 8 minutos (min). Si se ha de incluir en la mezcla un aditivo estabilizador, como un carboxilato de organoestaño, éste se mezcla con la resina bromada antes de mezclar esta última con la resina vinílica aromática.

## *Moldeo de placas de muestra*

Antes de moldearlas, las mezclas fundidas solidificadas preparadas como se ha descrito anteriormente se trituran usando un triturador de laboratorio Wiley y un tamiz de 3 milímetros (mm) de malla. Se moldean por compresión porciones alícuotas de 25 a 27 g del material triturado para formar placas de 100 x 100 x 1,5 mm usando una prensa hidráulica de platos Pasadena (modelo BL444-C-6M2-DX2357) funcionando a una temperatura de referencia de 180°C y aplicando una presión de 172 megapascles (MPa) durante un tiempo de 5 minutos. Se usa una pequeña sierra de banda para cortar las placas moldeadas en tiras para los ensayos del índice de oxígeno mínimo (LOI) y aptitud de ignición FP-7.

# ES 2 336 951 T3

## Preparación de espumas

Como etapa preliminar de la fabricación de espuma del polímero, se prepara un concentrado de 10% en peso (basado en el peso del concentrado) del polímero bromado (Br-PBD o Br-SBC) en un polímero vinílico aromático (GPPS o SAN). Como etapa inicial, se mezcla con el polímero bromado un estabilizador sólido [carboxilato de organoestaño en polvo (THERMCHEK® 832, disponible comercialmente de Ferro Corporation)] o un estabilizador líquido [carboxilato de organoestaño líquido (THERMCHEK® 835, disponible comercialmente de Ferro Corporation)] en una proporción de 2% en peso, basado en el peso de la mezcla. Se añade la mezcla a un alimentador de polvo. La mezcla se combina en estado fundido con la resina vinílica aromática usando una extrusora de doble tornillo Haake RHEOCORD® 90 provista de una boquilla de trenzado. La extrusora tiene tres zonas que funcionan a temperaturas de referencia de 135, 170 y 180°C y una temperatura de referencia de la boquilla de 180°C. Las trenzas extrudidas se enfrian en un baño de agua y se cortan en gránulos de aproximadamente 5 mm de longitud usando una granuladora de laboratorio marca YELLOW JACKET®.

Los gránulos se convierten en espuma usando secuencialmente una extrusora de un solo tornillo de 25 mm con tres secciones de calentamiento, una sección de mezclado con un agente de expansión, una sección de refrigeración y una boquilla ajustable de ranura de 1,5 mm. Las tres secciones de calentamiento funcionan a temperaturas de referencia de 115, 150 y 180°C y la zona de mezclado funciona a una temperatura de referencia de 200°C. Se alimenta a la sección de mezclado el agente de expansión [4,5 partes en peso (pp) de dióxido de carbono, con o sin 0,5 pp de agua; ambas cantidades basadas en 100 pp del peso combinado de resina bromada y resina vinílica aromática] usando dos bombas de jeringa diferentes RUSKA® (Chandler Engineering Company). Los gránulos concentrados y los gránulos de la resina del polímero vinílico aromático (por ejemplo, GPPS) se mezclan en seco con 0,05% en peso, basado en el peso de la mezcla seca, de estearato bárico como lubricante de los tornillos. Para conseguir en la mezcla seca el nivel deseado de polímero bromado se varían las cantidades de gránulos concentrados con respecto a las cantidades de gránulos de la resina del polímero vinílico aromático. La mezcla seca se añade a la tolva de alimentación de la extrusora y se alimenta a la extrusora a un caudal de 2,3 kilogramos por hora (kg/h). Se mantiene la presión en la sección de mezclado por encima de 10,4 MPa para proporcionar un gel del polímero que contiene una mezcla uniforme del polímero vinílico aromático y el agente de expansión y promover la formación de una espuma con una sección transversal uniforme. Los refrigeradores disminuyen la temperatura del gel espumable hasta 120-130°C, preferiblemente hasta 128-129°C. Se ajusta la abertura de la boquilla para mantener una contrapresión de la boquilla de por lo menos 6,9 MPa. Cuando sale de la boquilla, el gel espumable se expande formando la espuma. La espuma se recupera usando procedimientos convencionales.

Aunque el procedimiento antes descrito de preparación de espuma usa dióxido de carbono, combinado opcionalmente con agua, la selección del agente de expansión no es crítica y, para fabricar la espuma del polímero, se puede usar cualquier agente de expansión convencional conocido por los expertos en la técnica. Además, aunque el citado procedimiento ilustra un proceso de espuma extrudida, los expertos pueden modificar este procedimiento para fabricar una espuma expandida de perlas del polímero usando tecnología convencional, como una boquilla de trenzado, en lugar de una boquilla de espumación, como una boquilla de ranura, para formar trenzas del polímero espumable expandido, granular las trenzas, colocar los gránulos en un molde y calentar los gránulos para activar al agente de soplado o expansión y hacer porciones de la superficie de las perlas suficientemente pegajosas para que la expansión de los gránulos o perlas forme un artículo unitario.

## LOI

El ensayo del LOI se realiza de acuerdo con una versión modificada del ensayo D 2863 de la American Society for Testing and Materials (ASTM). En el caso de muestras sólidas, la modificación implica usar muestras cortadas de placas moldeadas de 100 x 6,5 x 1,5 mm. En el caso de muestras de espuma, la modificación implica usar una boquilla de trenzas de espuma para producir una barra cilíndrica de espuma que tiene una circunferencia de 5 mm y cortar la barra en longitudes de 150 mm.

FP-7

Alvin R. Ingram describe este ensayo de “resistencia a la ignición” a escala pequeña, designado “FP-7” para los fines de esta solicitud, en *Journal of Applied Polymer Science*, volumen 8 (1964), páginas 2.485-2.493, y muestra un aparato en la página 2.486. El aparato funciona moviendo automáticamente un micromechero como fuente de ignición debajo de los primeros 6 mm de una muestra de espuma o de una muestra de placa, la que sea apropiada, aplicando la llama de la fuente de ignición durante un período de 3 segundos, retirando la fuente de ignición y poniendo en marcha automáticamente un cronómetro. El operador para el cronómetro cuando se produce la extinción de la llama. El valor FP-7 de la muestra es la media de seis ensayos diferentes realizados con una muestra tomada de una única placa o varilla cilíndrica de espuma, la que sea apropiada.

La densidad de la muestra de espuma se determina de acuerdo con ASTM D3575-93, apartado W, método A (el volumen de la espuma se determina por movimiento lineal de una muestra [una sección transversal de 10 centímetros (cm) cortada de la espuma], se pesa la muestra y se calcula la densidad aparente (peso por unidad de volumen) y el tamaño de las celdas de la espuma se calcula de acuerdo con ASTM D3576).

Los siguientes ejemplos ilustran, pero no limitan, la presente invención. Salvo que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes se dan en peso. Todas las temperaturas se dan en grados centígrados (°C). Los ejemplos (Ej.)

# ES 2 336 951 T3

de la presente invención se designan con números y los ejemplos comparativos (Ej. comp.) se designan con letras mayúsculas.

## *Preparación de PBD*

5 Se prepara PBD por polimerización aniónica usando un reactor de polimerización de vidrio con un volumen interior de 1.200 mililitros (ml). Todas las operaciones se realizan bajo una atmósfera de nitrógeno de 207 kilopascales (kPa). El peso molecular del polímero se controla por la proporción de moles de butadieno monómero a moles de sec-butil-litio (sec-BuLi) (iniciador) y el contenido de isómero 1,2 por selección y adición de aditivos polares.

10 Secuencialmente, primero se añade al reactor el disolvente seco (por ejemplo, ciclohexano), se inyecta después una solución del iniciador y a continuación se añade con una jeringa un aditivo polar (cuando se use). Después se transfiere al reactor el butadieno monómero usando un depósito alimentador de acero inoxidable.

15 La polimerización realizada en ausencia de un aditivo polar se continúa durante 2 horas a una temperatura de referencia de 40°C y da un contenido de isómero 1,2 del 10%. Para la polimerización en presencia de un aditivo polar, se usa el mismo tiempo de polimerización pero la temperatura de referencia se reduce a la temperatura ambiente (nominadamente 25°C). Los aditivos polares y sus cantidades típicas relativas con respecto al número de moles de sec-BuLi (iniciador) son: dipiperidinoetano (DIPIP; relación molar DIPIP/iniciador en el intervalo de 2:1 a 4:1), N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina (TMEDA; intervalo de 1:1 a 6:1) y tetrahidrofurano (THF; intervalo de 16:1 a 100:1, dependiendo del nivel deseado de isómero 1,2) y ditetrahidrofurilpropano (DTHFP; 8:1). La tabla 1 resume los datos relativos a aditivo polar (cuando se use), porcentaje de isómero 1,2, porcentaje en peso de estireno polimerizado (cuando sea apropiado), tipo de polímero (cuando el polímero sea distinto de PBD) y Mn y Mw del polímero.

20 25 La polimerización se termina añadiendo un veneno del iniciador, como 2-propanol desoxigenado. Los PBD resultantes se aíslan por precipitación en 2-propanol. Los PBD se separan del 2-propanol por filtración y los filtrados se secan durante una noche en una estufa a vacío funcionando a una temperatura de referencia de 50°C.

30 35 En un procedimiento ilustrativo, la preparación de un PBD designado PB-4 se inicia añadiendo al reactor los siguientes componentes: 700 ml de ciclohexano seco, dipiperidinoetano (DIPIP, 5,70 g, 0,029 moles, como compuesto polar), iniciador [solución 1,6M (molar) de sec-BuLi en 4,5 ml (0,0072 moles) en ciclohexano] y butadieno monómero (43,5 g, 0,81 moles). Después de dejar que la polimerización transcurra durante 2 horas a temperatura ambiente, la polimerización se termina añadiendo al contenido del reactor 2 ml de 2-propanol desoxigenado. El contenido del reactor se concentra hasta un volumen de 150 ml usando un evaporador rotativo. El PBD se aísla del contenido concentrado por precipitación en 500 ml de 2-propanol. El precipitado se recupera y seca como se ha detallado anteriormente.

40 45 Se repite la preparación de PBD-4, pero variando la proporción de butadieno monómero a sec-BuLi para preparar PBD-5 y PBD-6. Igualmente, se sustituye el DIPIP por cantidades variables de TMEDA para preparar PBD-2 y PBD-3. Igualmente, se sustituye el DIPIP por cantidades variables de tetrahidrofurano (THF) para preparar PBD-7 y PBD-8. Finalmente, se repite la preparación de PBD-4 pero suprimiendo el compuesto polar para preparar PBD-1. Hay disponible PBD-9 de Sigma-Aldrich como producto número 466867. Como está disponible como producto, no hay información del disolvente y modificador polar usados en la preparación de este producto. En consecuencia, la tabla 1 indica el modificador polar como "desconocido". Los datos de los polímeros se resumen en la tabla 1.

## *Preparación de SBC*

45 El procedimiento usado para preparar PBD se modifica polimerizando estireno monómero antes de empezar la polimerización de butadieno. Después de añadir ciclohexano al reactor, se usa una cánula para transferir estireno monómero seco al reactor. Se añaden el iniciador antes descrito y se deja que la polimerización transcurra durante 1 hora a temperatura ambiente (nominadamente 25°) antes de añadir secuencialmente el iniciador polar y butadieno monómero. Después de añadir el butadieno monómero, se deja que la polimerización transcurra durante 2 horas más. Para una estructura de copolímero de dibloques, la polimerización se termina añadiendo 2-propanol como se ha descrito anteriormente. Para una estructura de copolímero de tribloques, se añade una cantidad adicional de estireno monómero y se continúa la polimerización durante una hora más antes de terminarla con 2-propanol. Los pesos relativos o proporciones de estireno y butadieno monómeros se ajustan para preparar la composición deseada. SB-1 a SB-15 y SBC-17 a SBC-21 indicados en la tabla 1 representan SBC de dibloques o tribloques que tienen porcentajes de isómero 1,2, porcentaje en peso de estireno, Mn y Mw variables y que se preparan con o sin modificador polar, también como se indica en la tabla 1.

## *Preparación de SB al azar (r-SB, SBC-16)*

60 65 El procedimiento usado para preparar SBC se modifica añadiendo al reactor ciclohexano y estireno y butadieno monómeros antes de añadir una solución de sec-butil-litio (iniciador) y TMEDA (aditivo polar) en ciclohexano.

“SIS” designa un copolímero de tribloques de isopreno y estireno, disponible comercialmente de Sigma-Aldrich como producto número 43241-5. El poliisopreno puede contener cualquiera o todos los isómeros 1,4, 1,2 y 3,4. El espectro de NMR del SIS sugiere que éste contiene principalmente el isómero 1,4.

Las abreviaturas usadas en la tabla 1 incluyen: “NM” = no medido; “R” = al azar; “TB” = tribloques; y “DB” = dibloques.

## ES 2 336 951 T3

TABLA 1

Identificación de la muestra	% de isómero	Modificador polar	% en peso de estireno/tipo de polímero	Mn del polímero	Mw del polímero
PBD-1	9	Ninguno	ND	6.500	7.200
PBD-2	75	TMEDA	ND	4.500	4.600
PBD-3	80	TMEDA	ND	41.300	42.600
PBD-4	94	DIPIP	ND	5.000	5.500
PBD-5	94	DIPIP	ND	49.000	51.000
PBD-6	93	DIPIP	ND	4.100	4.200
PBD-7	43	THF	ND	106.000	111.000
PBD-8	61	THF	ND	73.300	77.200
PBD-9	85	Desconocido	ND	1.400	2.500
SIS	NM	Ninguno	22/TB	94.700	110.400
SBC-1	78	TMEDA	32/DB	5.300	5.500
SBC-2	75	TMEDA	31/DB	33.200	34.500
SBC-3	93	DIPIP	34/DB	5.300	5.500
SBC-4	92	DIPIP	34/DB	21.500	22.500
SBC-5	72	TMEDA	37/DB	47.700	50.200
SBC-6	9	Ninguno	36/DB	63.800	65.400
SBC-7	10	Ninguno	29/TB	56.700	60.000
SBC-8	10	Ninguno	43/TB	41.000	43.700
SBC-9	74	TMEDA	37/DB	54.800	57.800
SBC-10	76	TMEDA	36/TB	48.000	50.500
SBC-11	84	DTHFP	35/DB	61.000	63.000
SBC-12	81	DTHFP	41/TB	67.000	70.000
SBC-13	96	DIPIP	47/DB	17.400	18.000
SBC-14	90	DIPIP	62/DB	15.600	16.300
SBC-15	92	DIPIP	82/DB	11.800	12.400
SBC-16	65	TMEDA	22/R	138.000	208.000
SBC-17	37	DMP	60/DB	15.800	16.300
SBC-18	88	DIPIP	42/DB	32.300	33.900
SBC-19	43	THF	43/TB	58.000	61.700
SBC-20	54	THF	42/TB	65.000	69.000
SBC-21	80	TMEDA	35*/DB	43.700	45.600

\* significa que el monómero estirénico es 4-metilestireno

## Ejemplos comparativos A-B

*Bromación a temperatura ambiente usando bromo elemental*

5 Se añade a un matraz de 500 ml y dos bocas una solución de 5,0 gramos (g) de PBD (véase en la siguiente tabla 2 la elección del PBD) (0,0926 moles de unidades repetitivas de polibutadieno) en 100 ml de cloroformo. En una boca del matraz se inserta un embudo de adición igualador de la presión de 50 ml y en la otra boca del matraz se inserta un condensador, junto con un tubo secador lleno de DRIERITE (sulfato cálcico anhidro) para proteger de humedad a la reacción. Se envuelve el matraz con papel de aluminio para protegerlo de la luz. Se añaden al embudo de adición 30  
 10 ml de cloroformo y 4,8 ml de bromo (14,8 g, 0,0926 moles). Agitando, se añade la solución de bromo en un período de 30 minutos. Se continúa agitando durante 30 minutos más. Después, se para la agitación y se transfiere el contenido del matraz a un embudo de decantación y se agita con una solución de 5 g de hidrogenosulfito sódico en 100 g de agua destilada. Se añaden al contenido agitado 40 ml de THF para facilitar la separación de fases en una capa orgánica y una capa acuosa. La capa orgánica se lava con 100 ml de agua destilada. Se aísla Br-PBD por precipitación en un volumen  
 15 de metanol 5 veces mayor (basado en el volumen de la solución). El Br-PBD precipitado se separa por filtración y se seca durante una noche en una estufa a vacío funcionando a una temperatura de referencia de 70°C. En toda la preparación de los ejemplos comparativos A y B se usa aire en lugar de un gas inerte. En la tabla 2 se resumen los datos de 5%-WLT, Mn y Mw.

20

TABLA 2

Ejemplo comparativo	PBD	% de isómero 1,2	5%-WLT (°C) del Br-PBD	Mn del Br-PBD	Mw del Br-PBD
A	PBD-1	9	154	6.500	7.200
B	PBD-2	75	160	4.600	4.800

35

Los datos presentados en la tabla 2 demuestran que unas condiciones de bromación agresivas usando bromo elemental originan mala estabilidad térmica, como indica una 5%-WLT menor que 200°C, con independencia del contenido de isómero 1,2.

40

## Ejemplo comparativo C

Se repitieron los ejemplos comparativos A-B sustituyendo el cloroformo por cloruro de metileno ( $\text{MeCl}_2$ ) y usando un SBC (SBC-5, 72% de isómero 1,2) en lugar de PBD-1 o PBD-2. La bromación se realiza a 0°C en lugar de a 25°C y el aire usado en los ejemplos comparativos A-B se sustituye por argón. El Br-SBC resultante tiene una 5%-WLT de 145°C, un Mn de 140.000 y un Mw de 239.000.

50

Comparando los ejemplos comparativos B y C se ve que una combinación de (a) uso de un SBC en lugar de un PBD, (b) una reducción de 25°C en la temperatura de bromación y (c) un incremento tanto del Mn como del Mw, no mejora la estabilidad térmica como se pone de manifiesto por una caída de 15°C en la 5%-WLT. Como la combinación falla, cualquier componente individual de la combinación podría dar resultados similares.

## Ejemplo comparativo D

55

Usando el mismo aparato del ejemplo comparativo A, se añade en un período de 30 minutos una solución de 16,1 g (0,050 moles) de tribromuro de piridinio (PTB) en 20 ml de THF a una solución de 2,6 g (0,048 moles) de PBD-1 (9% de contenido de isómero 1,2) en 50 ml de THF. Después de un período de reacción de 48 horas se separa por filtración el hidrobromuro de piridinio (PHB) subproducto. La solución resultante del polímero se pasa a través de un lecho de resina de intercambio de cationes para separar de la solución el PHB residual. El Br-PBD se recupera como en el ejemplo comparativo A. El Br-PBD tiene una 5%-WLT de 191°C, un Mn de 8.100 y un Mw de 8.600. Una 5%-WLT por debajo de 220°C, especialmente por debajo de 200°C, indica que incluso un agente suave de bromación no puede producir Br-PBD con bajo contenido de isómero 1,2 con la estabilidad térmica deseada.

65

Se esperan resultados similares, si no idénticos, usando un proceso modificado en el que se colocan tribromuro de piridinio y PBD en el aparato y se añade después THF para proporcionar la solución de reacción.

## Ejemplo comparativo E

Se repite el ejemplo comparativo D sustituyendo PBD-1 por SIS para dar un Br-SBC con una 5%-WLT de 154°C, un Mn de 124.000 y un Mw de 155.000. La 5%-WLT relativamente baja sugiere que los copolímeros bromados de bloques que contienen isopreno tienen mala estabilidad térmica, incluso cuando se usa un agente suave de bromación, como tribromuro de piridinio. Una posible explicación para la mala estabilidad térmica es la tendencia a generar bromuros terciarios durante la bromación de polímeros que contienen isopreno.

## 10 Ejemplo comparativo F

Se repite el ejemplo comparativo A usando SBC-12 en lugar de PBD-1 y sustituyendo el cloroformo por THF como disolvente. El Br-SBC resultante tiene una 5%-WLT de 220°C, una mejora notable con respecto a la 5%-WLT del ejemplo comparativo A. No obstante, el Br-SBC se vuelve de color marrón después de secarlo en una estufa a vacío y muestra signos de acoplamiento radical cuando se somete a análisis de cromatografía de penetrabilidad (GPC). Además, el análisis de NMR muestra que hay THF en más del 50 por ciento en moles de unidades repetitivas del polímero en el Br-SBC. Aunque la 5%-WLT puede ser aceptable, la presencia de THF y el hecho de que el polímero se vuelve de color marrón hace al Br-SBC inadecuado como aditivo ignífugo bromado.

## 20 Ejemplos comparativos G-M

*Bromación de PBD con tribromuro de piridinio*

25 Se repite el ejemplo comparativo D, pero usando un PBD que tiene un contenido de isómero 1,2 mayor que el PBD-1. La selección del PBD, contenido de isómero 1,2, Mn del Br-PBD, Mw del Br-PBD y 5%-WLT se resumen en la tabla 2. El contenido de dobles enlaces no aromáticos residuales es menor que 5 por ciento, basado en el contenido de dobles enlaces no aromáticos antes de la bromación.

30

TABLA 3

Ejemplo comparativo	PBD	% de isómero 1,2	Mn del Br-PBD	Mw del Br-PBD	5%-WLT (°C)
G	PBD-2	75	4.800	4.900	215
H	PBD-3	80	43.100	44.500	215
I	PBD-4	94	5.300	5.400	220
J	PBD-5	94	45.700	48.600	224
K	PBD-6	93	3.900	4.100	217
L	PBD-7	43	141.000	160.000	215
M	PBD-8	61	93.500	99.700	218

55 Una comparación de las temperaturas de pérdida de peso del 5% indicadas en la tabla 3 muestra que la bromación selectiva bajo condiciones de bromación suaves de los ejemplos comparativos G-M proporciona un polibutadieno bromado significativamente más estable que la bromación agresiva de los ejemplos comparativos A-C. Sin embargo, como se muestra más adelante, copolímeros bromados de butadieno tienen sorprendentemente mejor estabilidad térmica que homopolímeros bromados de butadieno.

## 60 Ejemplos 1-18

*Bromación de un copolímero de bloques de estireno-butadieno con tribromuro de piridinio*

65 Se repite el procedimiento de los ejemplos comparativos G-M, pero usando un SBC en lugar de un PBD (manteniendo la misma relación molar de PTB a bloque de polibutadieno) y modificando los procedimientos usados para recuperar el polímero bromado porque los Br-SBC tienen mayor solubilidad en otros disolventes, como tolueno. Después de la filtración para separar el subproducto hidrobromuro de piridinio (PHB), se añade a la solución del polímero

# ES 2 336 951 T3

un volumen de tolueno igual al volumen de THF presente en la solución del polímero para proporcionar una solución modificada del polímero. La solución modificada del polímero se lava con una cantidad de solución acuosa de hidrogenosulfito sódico suficiente para neutralizar o eliminar PTB sin reaccionar que pudiera estar presente en la solución modificada del polímero, por lo que simultáneamente se separa o elimina el color naranja presente en la solución modificada del polímero antes del lavado con la solución acuosa de hidrogenosulfito sódico. Se aísla de la solución modificada el Br-SBC por precipitación en metanol (relación volumétrica 5/1 de metanol/solución del polímero). El Br-SBC precipitado se recupera como en los ejemplos comparativos G-M. La siguiente tabla 4 muestra el origen del SBC, porcentaje de isómero 1,2, porcentaje de bloques de estireno y tipo de bloque (dibloque, tribloque o al azar) y Mn, Mw y 5%-WLT del Br-SBC. El contenido de dobles enlaces no aromáticos residuales es menor que 5 por ciento, basado en el contenido de dobles enlaces no aromáticos antes de la bromación.

TABLA 4

Ejemplo	Origen del SBC	% de isómero 1,2	% de bloques de estireno/Tipo	Mn del Br-SBC	Mw del Br-SBC	5%-WLT (°C)
1	SBC-1	78	32/DB	5.600	5.800	224
2	SBC-2	75	31/DB	36.000	37.300	228
3	SBC-3	93	34/DB	5.200	5.400	225
4	SBC-4	92	34/DB	20.600	21.600	233
5	SBC-6	9	36/DB	103.900	106.200	226
6	SBC-7	10	29/TB	92.400	97.800	241
7	SBC-8	10	43/TB	68.300	71.500	239
8	SBC-5	72	37/DB	52.300	56.000	238
9	SBC-9	74	37/DB	62.000	65.000	230
10	SBC-10	76	36/TB	53.000	55.000	240
11	SBC-11	84	35/DB	68.000	70.000	231
12	SBC-12	81	41/TB	75.000	78.000	245
13	SBC-13	96	47/DB	16.200	17.100	240
14	SBC-14	90	62/DB	15.500	16.200	237
15	SBC-15	92	82/DB	11.900	12.400	236
16	SBC-17	37	60/DB	20.100	21.800	218
17	SBC-16	65	22/R	143.000	183.000	229
18	SBC-18	88	42/DB	31.500	33.000	241
19	SBC-19	43	43/TB	76.000	80.200	239
20	SBC-20	54	42/TB	81.600	85.100	242
21	SBC-21	80	35*/DB	46.200	48.7000	228

\* significa que el monómero estirénico es p-metilestireno

## ES 2 336 951 T3

Los datos de la tabla 4 demuestran que los Br-SBC tienen buena estabilidad térmica como se pone de manifiesto por una 5%-WLT superior a 200°C en todos los Br-SBC. Al contrario que los Br-PBD, que carecen de la estabilidad térmica deseable con un contenido bajo (por ejemplo, 9% en el ejemplo comparativo D), los Br-SBC tienen una estabilidad térmica aceptable con el mismo contenido de isómero 1,2. Además, los Br-SBC de tribloques tienden a tener mejor estabilidad térmica que los Br-SBC de díblocos con un contenido similar de isómero 1,2, como se muestra en los ejemplos 6 y 7 con respecto al ejemplo 5.

Se usa activación por neutrones para analizar el contenido de bromo del ejemplo 4 y del ejemplo comparativo J. El ejemplo comparativo J tiene un contenido máximo teórico de bromo de 75% y un contenido real de bromo, medido como se ha descrito anteriormente, de 71%. El ejemplo 4 tiene un contenido máximo teórico de bromo de 66% y un contenido real de bromo de 63%. En cada caso, la bromación real es aproximadamente 95% de la máxima teórica. Este análisis, descrito por Grafton D. Chase y Joseph L. Rabinowitz en "Activation Analysis, Principles of Radioisotope Methodology", capítulo 12, sección 12.5, páginas 427-432, Burgess Publishing Company (1967), simplemente confirma la incorporación de bromo a los niveles casi teóricos.

El análisis de activación por neutrones implica colocar una muestra en un reactor nuclear en donde se expone a neutrones producidos por fisión de U-235. Durante la irradiación, una porción de los átomos de bromo contenidos en la muestra absorben un neutrón y se vuelven radiactivos. Cuando los isótopos radiactivos de bromo se desintegran, se emiten rayos gamma y pueden ser detectados usando detectores de germanio de gran pureza. Se puede cuantificar el contenido de bromo comparando la intensidad de las emisiones de rayos gamma a una energía característica con la de un estándar conocido.

### Ejemplo 22

Se repite el ejemplo 9, pero modificando el procedimiento por tener un tiempo de reacción de 24 horas. Esto origina un incremento del porcentaje de dobles enlaces sin reaccionar de 2 a 9% y un incremento consiguiente de la 5%-WLT de 230 a 232°C. En otras palabras, niveles mayores de dobles enlaces sin reaccionar originan una mejora ligera de la estabilidad térmica.

30

### Ejemplo 23

Se usan un procedimiento y un aparato alternativos para preparar Br-SBC mediante bromación homogénea con una mezcla de disolventes compuesta de tetracloruro de carbono y metanol. En lugar del aparato y el procedimiento detallados anteriormente, se añaden 6 gramos (g) de SBC-12 (0,067 moles de unidades repetitivas de polibutadieno) y 60 ml de tetracloruro de carbono ( $CCl_4$ ) a un matraz de 250 ml y 3 bocas provisto de un agitador mecánico y un termopar, para preparar una solución agitada. Después de que la solución agitada sea visualmente homogénea, se añaden 22 mililitros (ml) de n-butanol agitando continuamente [a una velocidad de 250 revoluciones por minuto (rpm)] para preparar una solución agitada modificada que conserva su apariencia visual homogénea. Se añaden a la solución agitada (250 rpm) 10,3 g (0,065 moles) de bromo en un período de 20 minutos para proporcionar una mezcla agitada de reacción. La mezcla agitada de reacción, inicialmente a la temperatura ambiente (nominalmente 25°C), muestra una exotermia durante la adición de bromo, alcanzando una temperatura máxima de 41°C. La mezcla de reacción se agita durante otras 15 horas más antes de añadir 50 ml de solución acuosa de bisulfito sódico del 20% en peso (basado en el peso de la solución de bisulfito sódico). Se continúa agitando durante 10 minutos y después se añaden a la mezcla de reacción 50 ml de cloruro de metileno ( $MeCl_2$ ). Se para la agitación y se transfiere la mezcla de reacción a un embudo de decantación donde se separa en una fase orgánica y una fase acuosa.

La fase orgánica se lava primero con 50 ml de agua destilada y después con 50 ml de solución acuosa saturada de cloruro sódico. Añadiendo la fase orgánica lavada a un volumen cinco veces mayor de metanol (basado en el volumen de la solución) precipita Br-SBC de la fase orgánica lavada. El Br-SBC se aísla por filtración y se seca durante una noche *in vacuo* a 80°C dando 13,7 g (rendimiento 84%) de Br-SBC. El  $^1H$ -NMR del Br-SBC muestra 2,4% de dobles enlaces sin reaccionar y el análisis termogravimétrico muestra una 5%-WLT de 239°C.

55

### Ejemplo comparativo N

Usando el mismo aparato del ejemplo 23 y una modificación del proceso del ejemplo 23, se prepara un proceso de bromación heterogénea. En lugar de 60 ml de  $CCl_4$ , sólo se añaden 11,3 ml de  $CCl_4$ . La solución es visualmente no homogénea antes y después de añadir n-butanol. La cantidad de bromo se reduce a 9 g (0,056 moles) y se añade en un período de 60 minutos en lugar de los 20 minutos del ejemplo 23. El  $^1H$ -NMR muestra 54% de dobles enlaces sin reaccionar y el análisis termogravimétrico muestra una 5%-WLT de 247°C. Además, el Br-SBC muestra signos de reticulación durante el secado posterior a la recuperación del polímero.

65

# ES 2 336 951 T3

## Ejemplo comparativo O

Se repite el ejemplo 23 usando 5 g de PB-9 en lugar de 6 g de SBC-12 y modificando el procedimiento como se detalla a continuación. Se prepara una solución homogénea del polímero usando 15,7 ml de  $\text{CCl}_4$  en lugar de los 60 ml de  $\text{CCl}_4$  usados en el ejemplo 23. Se incrementa la adición de bromo a 12,5 g (0,078 moles) y el tiempo de la adición de bromo a 90 minutos, con lo que se origina una temperatura máxima de 31°C en lugar de los 41°C alcanzados en el ejemplo 23. Se incrementa el tiempo de agitación de la mezcla agitada de reacción a 16 horas y las cantidades de solución de bisulfito sódico y de  $\text{MeCl}_2$  a 60 ml.

El proceso de recuperación se modifica lavando la fase orgánica dos veces con 100 ml de agua destilada y después dos veces con 100 ml de solución acuosa saturada de cloruro sódico. El polímero bromado se precipita dos veces en un volumen cinco veces mayor de metanol, en lugar de precipitarlo una vez como en el ejemplo 23, antes de secarlo durante 4 horas a 80°C, en lugar de secarlo durante una noche como en el ejemplo 23, dando 10,7 g (rendimiento 61%) de Br-PBD. El  $^1\text{H-NMR}$  muestra 41,5% de dobles enlaces sin reaccionar y el análisis gravimétrico muestra una 5%-WLT de 225°C.

El ejemplo 23 demuestra que, entendiendo y optimizando las condiciones de la reacción para proporcionar un medio de reacción homogéneo, se puede preparar por bromación directa usando bromo elemental un Br-SBC que tiene una estabilidad térmica o una 5%-WLT comparables a las de un Br-SBC preparado usando PTB (como en los ejemplos 12, 14 ó 19) u otro agente suave de bromación. Los ejemplos comparativos N y O muestran que la bromación con bromo elemental en un medio de reacción heterogéneo origina un producto bromado incompletamente (esto es, con niveles altos de dobles enlaces residuales).

## Ejemplos 24-27 y ejemplos comparativos P-R

### *Estabilidad térmica de mezclas de fuentes de bromo con poliestireno*

Se preparan mezclas de diferentes Br-SBC con resina de poliestireno de uso general (GPPS) (STYRON® 168, The Dow Chemical Company), cada una con un contenido de bromo de 2% en peso, basado en el peso de la mezcla, y se someten a análisis termogravimétrico (TGA) isotérmico a 200°C. La tabla 5 resume el Br-SBC usado, porcentaje de isómero 1,2, porcentaje de estireno y tipo de bloques (dibloques o tribloques), tiempo de inicio de la degradación y tiempo para alcanzar la velocidad máxima de pérdida de peso de las muestras sometidas a TGA a 200°C. De la gráfica del TGA, se determina el tiempo en que se inicia la pérdida rápida de peso, que se designa “tiempo de inicio de la degradación”. Usando una derivada de la misma gráfica, se designa el “tiempo para alcanzar la velocidad máxima de pérdida de peso” como el tiempo correspondiente a cuando la curva representativa de la derivada alcanza su valor máximo.

40

TABLA 5

45	Ejemplo/ejemplo comparativo	Br-SBC	% de isómero 1,2	% de bloques de estireno/Tipo	Tiempo de inicio de la degradación (min)	Tiempo para alcanzar la velocidad máxima de pérdida de peso (min)
50	P	Ej. 5	9	36/DB	0	1,3
55	Q	Ej. 6	10	29/TB	0	0,7
60	R	Ej. 16	37	60/DB	7,4	9,0
	24	Ej. 4	92	34/DB	42,5	52,6
	25	Ej. 18	88	42/DB	43,1	52,9
	26	Ej. 8	72	37/DB	20,5	25,7
	27	Ej. 9	74	37/DB	19,7	26,7

65

Los datos de la tabla 5 muestran que, para obtener estabilidad térmica en los copolímeros bromados de poliestireno, se prefiere un contenido de isómero 1,2 mayor que 50%.

# ES 2 336 951 T3

Ejemplos 28-50 y ejemplos comparativos S-AC

## *Ensayo de combustibilidad de mezclas moldeadas*

- 5 Se preparan mezclas de diferentes cantidades de ciertos Br-SBC con el mismo GPPS del ejemplo 24 o con resina SAN-1 (resina de copolímero de estireno/acrilonitrilo (SAN) con 30% en peso de estireno, disponible comercialmente de Dow bajo el nombre comercial TYRIL® 125) o con resina SAN-2 (una resina SAN experimental que tiene un contenido de acrilonitrilo de 15,8% en peso, basado en el peso total de copolímero SAN, un peso molecular de 118.000 y una polidispersidad de 2,2) y se someten a los ensayos del LOI y FP-7. Los ejemplos 36-50 difieren de los 10 ejemplos 28-35 en que contienen, como estabilizador, 0,5% en peso, basado en peso de la mezcla, de THERMCHEK® 832, disponible comercialmente de Ferro Corporation. Los resultados de los ensayos, junto con la fuente de bromo, porcentaje de la fuente de bromo (basado en el peso de la mezcla) y porcentaje en peso del contenido de bromo en la mezcla (basado en el peso de la mezcla) se resumen en la tabla 6.

15

TABLA 6

Ejemplo/ejemplo comparativo	Fuente de bromo (HBCD o Ej. nº)	Polímero de la mezcla	Contenido de fuente de bromo (% en peso)	% de Br en la mezcla	LOI (%)	FP-7 (s)
S	ninguna	GPPS	0	0	18,0	ND
T	HBCD	GPPS	1	0,8	27,2	3,4
U	HBCD	GPPS	2,5	1,9	26,8	2,2
V	G	GPPS	1	0,7	25	2,5
W	G	GPPS	2,5	1,8	24,7	2,2
X	H	GPPS	1	0,7	26	2,5
Y	H	GPPS	2,5	1,8	26	2,1

40

45

50

55

60

65

# ES 2 336 951 T3

5	Z	I	GPPS	1	0,7	25,7	3,3
10	AA	I	GPPS	2,5	1,8	27	2,2
15	AB	J	GPPS	1	0,7	27	2,4
20	AC	J	GPPS	2,5	1,8	27	0,7
25	28	1	GPPS	1,5	0,9	22,7	2
30	29	1	GPPS	4	2,5	25,7	1,1
35	30	2	GPPS	1,5	0,9	23,3	2,6
40	31	2	GPPS	4	2,5	23,6	0,8
45	32	3	GPPS	1,5	0,9	26,2	2,3
50	33	3	GPPS	4	2,5	26,2	1,1
55	34	4	GPPS	1,5	0,9	26,2	3,1
60	35	4	GPPS	4	2,5	26,2	1,6
65	36	8	GPPS	3,2	2	24,8	0,5
55	37	8	SAN 1	3,2	2	24,5	0,3
60	38	8	SAN 2	3,2	2	27,5	0,5
65	39	9	GPPS	3,2	2	25,3	0,8
55	40	9	SAN 2	3,2	2	28	1,6
60	41	10	GPPS	3,2	2	24,5	0,3
65	42	11	GPPS	3,2	2	24,3	0,2
55	43	11	SAN 2	3,2	2	25,0	0,4
60	44	12	GPPS	3,3	2	24,0	0,2
65	45	12	SAN 2	3,3	2	25,0	0,4
55	46	13	GPPS	1,4	0,8	22,5	2,0
60	47	13	GPPS	3,2	1,9	24,3	0,3
65	48	15	GPPS	5,7	1,9	24,0	1,7
55	49	17	GPPS	3,0	2,0	23,7	0,2
60	50	17	SAN 2	3,0	2,0	26,0	0,4

Los datos presentados en la tabla 6 demuestran que mezclas de un polímero vinílico aromático (GPPS o un SAN) y Br-PBD o Br-SBC, tienen indicadores del comportamiento de inflamabilidad (LOI y FP-7) comparables a los de mezclas de GPPS con HBCD (ejemplos comparativos T y U). Los datos muestran que copolímeros y homopolímeros bromados tienen utilidad como ignífugos de polímeros estirénicos. Los datos muestran también que la presencia de un estabilizador no afectan negativamente a la inflamabilidad de las mezclas. Los datos de inflamabilidad en particular sugieren que los copolímeros bromados se dispersan adecuadamente en GPPS o en SAN, que se utilizan ambos como matriz polimérica en los ejemplos mostrados en la tabla 6. Los expertos deben reconocer que se pueden usar diversas técnicas, como microscopía de transmisión de electrones, para validar la dispersión del copolímero bromado en la matriz polimérica cuando se deseé dicha validación.

# ES 2 336 951 T3

Ejemplos 51-56 y ejemplos comparativos AD-AH

## *Propiedades de espumas hechas con fuentes de bromo*

5 Usando el procedimiento de preparación de espumas detallado anteriormente, se prepara una serie de espumas de polímeros vinílicos aromáticos basados en mezclas del mismo GPPS como en la tabla 6 o de SAN-2 (mostrado también en la tabla 6) con una fuente de bromo (HBCD, un ejemplo comparativo o un ejemplo), como se muestra en la tabla 7.

10 Se evalúan el LOI, FP-7 y densidad de las espumas. Los resultados de la evaluación se resumen en la tabla 7,

TABLA 7

Ejemplo/ejemplo comparativo	BrPBD Ej.	GPPS o SAN	% de Br en la espuma	LOI (%)	FP-7 (s)	Densidad de la espuma (kg/m <sup>3</sup> )
AD	HBCD	GPPS	2,0	28,5	0,2	41,4
AE	HBCD	GPPS	2,0	28,0	0,1	40,4
AF	HBCD	SAN 2	1,8	30,0	0,8	34,7
AG	Ej. comp. K.	GPPS	0,8	27,5	4,7	39,2
AH	Ej. comp. K.	GPPS	2,0	29,0	0,6	37,7
51	Ej. 13	GPPS	0,8	27,5	2,7	38,2
52	Ej. 13	GPPS	2,0	12,75	0,2	39,2
53	Ej. 9	GPPS	0,8	28,0	0,8	41,6
54	Ej. 9	GPPS	2,0	30,0	0,0	43,2
55	Ej. 9	SAN 2	0,95	28,8	2,6	35,3
56	Ej. 9	SAN 2	1,9	29,8	0,7	35,5

50 Los datos presentados en la tabla 7 sugieren que, a niveles de bromo equivalentes, los copolímeros bromados (por ejemplo, ejemplos 52 y 54) son por lo menos tan eficaces, si no más, que el HBCD (por ejemplo, ejemplos comparativos AD y AE).

55 Ejemplos 57-64 y ejemplos comparativos AJ-AK

## *Propiedades de espumas extruidas de poliestireno con fuentes de bromo*

60 Se prepara una serie de espumas extruidas de poliestireno usando un aparato a gran escala provisto de una boquilla de ranura [una extrusora de un solo tornillo de 5,1 centímetros (cm)] [provista de un accionamiento de 25 kilovatios (kW) y con una relación longitud a diámetro (L/D) de 26:1]. La extrusora funciona con las siguientes temperaturas de referencia: zona de alimentación = 135°C; zona de fusión = 175°C; y zona de mezclado = 200°C. El uso de un aparato a gran escala requiere ciertas modificaciones en el proceso usado para preparar las espumas de los ejemplos 51-56 y de los ejemplos comparativos AD-AH.

65 El caudal de alimentación de la mezcla de gránulos concentrados y GPPS se incrementa de 1,3 kilogramos por hora (caudal usado para preparar las espumas de los ejemplos 51-56) a 60 kilogramos por hora. El agente de expansión es

## ES 2 336 951 T3

el especificado en la tabla 8 (una combinación de dióxido de carbono, isobutano y, para algunas espumas, agua en lugar de dióxido de carbono, son o sin agua, usado en los ejemplos 51-56).

5 Cuando el gel espumable sale de la boquilla de ranura y entra en la zona de menor presión (presión atmosférica), el gel se expande formando una espuma, que preferiblemente se conforma entre placas paralelas de formación. Si se desea, se pueden obtener resultados similares usando una boquilla provista de un disco que tiene definidas varias ranuras, varias aberturas o ambas cosas, en lugar de una boquilla de ranura.

10 La resina de poliestireno (PS) usada para preparar las espumas es una mezcla de dos resinas de poliestireno de uso general (GPPS) (STYRON® 640 y STYRON® 680, The Dow Chemical Company) que tiene un peso molecular medio ponderal (Mw), determinado por cromatografía de exclusión molecular, de 158.000 gramos por mol (g/mol). Cada ejemplo o ejemplo comparativo incluye 100 partes en peso de la resina de PS. Los ejemplos comparativos AI-AK contienen 2,5 partes por cien de una forma compactada de HBCD (SAYTEX® HP-900G, disponible comercialmente de Albermale Corp.) mientras que los ejemplos 57-64 contienen cantidades variables del Br-SBC del ejemplo 11 o del 15 Br-SBC del ejemplo 12, como se muestra en la tabla 8.

20 Los ejemplos 57-64 y los ejemplos comparativos AI-AJ contienen cantidades variables de dióxido de carbono e isobutano como agentes de expansión, que se indican en la tabla 8. El ejemplo comparativo AK contiene la cantidad de dióxido de carbono y pentano normal (n-pentano) indicada en la tabla 8. Los ejemplos 61-64 y el ejemplo comparativo AI contienen 0,25 partes por cien de agua como agente coadyuvante de expansión.

25 El gel espumable de cada uno de los ejemplos 57-64 y de los ejemplos comparativos AI-AK contiene los siguientes aditivos: estearato bárico en una cantidad de 0,15 partes en peso por cien partes en peso (pph) de resina de GPPS; 0,2 pph de polietileno (DOWLEX® 2107, The Dow Chemical Company); 0,2 pph de concentrado de ftalocianina azul de cobre en poliestireno, como colorante, 0-0,15 pph de organoestaño (THERMOLIE® 400, Arkema Inc.), como estabilizador; y 0,1 pph de pirofosfato tetrasódico. Los ejemplos comparativos AI-AK no contienen organoestaño (estabilizador). Los ejemplos 57-58 y 60-64 contienen 0,12 pph de organoestaño (estabilizador). El ejemplo 59 contiene 0,07 de organoestaño (estabilizador). Además, los ejemplos 59-60 y el ejemplo comparativo AK contienen 0,1 pph de polí(1,4-diisopropilbenceno) (escamas CCPIB, Degussa), como ignífugo sinérgico.

30 En lugar de utilizar el análisis de activación por neutrones, el contenido de bromo en la espuma se determina usando un analizador de fluorescencia de rayos X modelo X1005 de Oxford Laboratories. Se somete la muestra de espuma a radiación de rayos X procedente de cadmio radiactivo. La radiación de rayos X estimula al bromo contenido en la muestra y origina emisiones de rayos X que corresponden al bromo. La medición de la intensidad de las emisiones de rayos X permite cuantificar el contenido de bromo en la muestra. El contenido de bromo indicado en la tabla 8 representa la media de las mediciones realizadas en tres muestras de espuma.

40 La combustibilidad se evalúa mediante los ensayos estándar detallados a continuación. Francia emplea un protocolo de ensayo designado M1, que mide la inflamabilidad de acuerdo con el Ensayo Estándar Nacional Francés NF-P 92-5001/4/5. El ensayo NF-P 92-5001/4/5 incluye un ensayo de persistencia de la llama, indicada por el intervalo medio de tiempo entre la iniciación de la llama y la autoextinción de la llama, siendo mejor un tiempo corto que un tiempo mayor, para 30 a 40 iniciaciones de llama. Para pasar esta parte del ensayo M1, no más del 10 por ciento de las iniciaciones de llama pueden tener un tiempo de autoextinción mayor que 2 segundos. Alemania prefiere un ensayo designado B2 en el que se mide la altura de la llama en centímetros (cm) de acuerdo con Deutsches Institut für Normung (DIN) 4102. Una altura de la llama menor que 15 cm y sin gotitas de combustión en cada una de cinco muestras de espuma merece el paso de acuerdo con el ensayo B2.

50 La altura de las celdas en milímetros (mm) se determina como se ha indicado anteriormente. La resistencia a la compresión vertical de la espuma en kilopascales (kPa) se determina de acuerdo con la norma europea EN-826. La densidad de la espuma en kilogramos por metro cúbico (kg/m³) en agua se determina de acuerdo con la norma ISO 845-95. La conductividad térmica de la espuma, 30 días después de su preparación, en milivatios por metro y grado Kelvin a 10°C (mW/m.°K) se determina de acuerdo con EN 8301-91.

55 La tabla 8 resume las formulaciones, propiedades de la espuma y resultados de los ensayos de combustibilidad. Se puede ver que la inflamabilidad de espumas que contienen Br-SBC (ejemplos 54-61) son comparables y, en algunos casos, mejores que la de espumas que contienen HBCD (muestras AI-AK).

## ES 2 336 951 T3

TABLA 8

Ej. o ej. comp./Composición o propiedad	57	58	59	60	61	62	63	64	AI	AJ	AK
HBCD (pph)	0	0	0	0	0	0	0	0	2,5	2,5	2,5
Br-SBC Ej. 11 (pph)	3,0	0	0	0	0	0	0	3,0	0	0	0
Br-SBC Ej. 12 (pph)	0	3,0	1,8	3,0	3,0	3,0	3,0	0	0	0	0
CO <sub>2</sub> (pph)	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	3,7	3,2	4	4	4,0	4,2
Isobutano (pph)	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	1,4	2	0,8	0,8	0,8	0
n-pentano (pph)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,5
Sección transversal de la muestra (cm <sup>2</sup> )	3,9	4,0	3,8	3,7	3,1	3,6	3,1	4,2	4,5	4,6	NM*
Altura de las celdas (mm)	0,09	0,13	0,19	0,19	0,18	0,19	0,21	0,24	0,43	0,4	NM
Resistencia a la compresión vertical (kPa)	632	613	568	491	468 [242,2]	634	624	NM	432	150	NM
Densidad de la muestra (kg/m <sup>3</sup> )	41,4	41,9	41	39,1	39,9	40,3	39,5	38,9	35,8	36	36,4
Contenido de Br en la espuma (% en peso)	1,8	1,7	1,01	1,6	1,8	1,8	1,7	1,8	1,8	1,7	1,6
Altura de la llama B2 (cm)	5,8	6	8	6,2	5,4	5,8	11	NM	6,2	6,4	6,9
Tiempo de extinción M1 (s)	0,26	0,31	1,05	0,33	0,34	0,45	0,52	0,51	1,17	0,6	0,7 5
Tiempos de extinción M1 mayores que 2 s (%)	0	0	13	0	0	0	7	0	25	24	9
Conductividad térmica	NM	32,2	32,7	32,5	31,9	32	12,34	32,8	32,6	32	NM

\* NM significa "no medido"

Los ejemplos 62 y 63 se someten al ensayo de combustibilidad ISO 11925-2 clase E, para determinar la altura de la llama en centímetros (cm). Las alturas de la llama, de 6,3 y 5,8 cm respectivamente, fueron menores que 15 cm y merecen la calificación de "pasar" en este ensayo, aunque tengan un contenido de agente inflamable de expansión (isobutano) mayor que 1 pph.

Los datos presentados en la tabla 8 apoyan varias observaciones. Primero, los Br-SBC representativos de la presente invención dan espumas aceptables comparadas con las producidas usando HBCD. Segundo, los Br-SBC de la presente invención actúan como aditivos ignífugos eficaces en espumas extrudidas de poliestireno. Tercero, una comparación de los ejemplos 57 y 58 y del ejemplo comparativo AJ muestra que, para contenidos similares de bromo (1,8% en peso en el ejemplo 57, 1,7% en peso en el ejemplo 58 y 1,7% en peso en el ejemplo comparativo AJ) los Br-SBC proporcionan un tiempo de extinción M1 mucho menor que el HBCD para una altura de llama B2 similar.

## ES 2 336 951 T3

Ejemplos 65-66 y ejemplo comparativo AL

### *Inflamabilidad de espumas hechas de perlas expandibles de mezclas de fuentes de bromo con poliestireno*

- 5 En el ejemplo 65, se preparan mediante polimerización de estireno perlas expandibles de poliestireno que contienen una cantidad ignífuga del Br-SBC del ejemplo 8. En un reactor agitado de polimerización funcionando a la temperatura ambiente (nominalmente 25°) durante la carga, se añaden 721 g de agua, 3,1 g de fosfato tricálcico, 0,0775 de carbonato cálcico, 0,0078 g de hidrogenosulfito sódico y una solución de estireno monómero que contiene 775 g de estireno monómero, 2,48 g de peróxido de dibenzofilo, 1,162 g de carbonato de terc-amilperoxi-2-ethylhexilo, 1,63 g de peróxido de dicumilo, 0,217 g de divinilbenceno, 0,852 g de una cera de polietileno, y 5,81 g del Br-SBC del ejemplo 8. Se inicia la polimerización del estireno calentando el contenido del reactor hasta una temperatura de referencia de 90°C. La polimerización del estireno se inicia calentando el contenido del reactor hasta una temperatura de referencia de 90°C. Se tapa el reactor y, después de 5 minutos, se añaden al reactor 55,0 g de n-pentano. Se calienta el contenido del reactor hasta una temperatura de referencia de 115°C y se deja que el n-pentano impregne las perlas de poliestireno durante un período de 3 horas. Se enfría el contenido del reactor hasta la temperatura ambiente y, mediante filtración y centrifugación, se separan del reactor las perlas de poliestireno impregnadas. Las perlas separadas se secan al aire dando perlas expandibles de poliestireno que contienen un aditivo ignífugo (Br-SBC del ejemplo 8) y tienen una distribución estrecha del tamaño de partículas, con un tamaño medio de partículas de 0,79 mm, y un contenido de agua de 0,32% en peso, basado en el peso de las perlas.
- 10 20 Para preparar las perlas expandibles del ejemplo 66 se repite el procedimiento del ejemplo 65 con dos cambios. Un cambio implica disminuir la cantidad de fosfato tricálcico de 3,1 a 2,48 g. El otro cambio incrementa la cantidad de Br-SBC de 5,81 a 7,05 g. Las perlas expandibles resultantes de poliestireno tienen un tamaño medio de partículas de 0,83 cm y un contenido de agua de 0,3% en peso, basado en el peso de las perlas.
- 15 25 Para preparar las perlas expandibles del ejemplo comparativo AL se repite el procedimiento del ejemplo 65 con un cambio. El cambio se centra en sustituir la cantidad especificada de Br-SBC por 4,7 g de HBCD. Las perlas expandibles resultantes tienen un tamaño medio de partículas de 0,90 mm y un contenido de agua de 0,45% en peso, basado en el peso de las perlas.
- 30 35 40 Se evalúa el comportamiento ignífugo de las perlas de los ejemplos 65 y 66 y del ejemplo comparativo AL de acuerdo con el método de ensayo DIN 4102. Se tamizan las perlas y se recubren con 0,24% en peso, basado en el peso de las perlas, de una mezcla de mono-, di- y triglicéridos de ácidos grasos superiores de 8 a 22 átomos de carbono (C<sub>8</sub> a C<sub>22</sub>). Las perlas se preforman por adición de vapor de agua a presión atmosférica y se secan durante 24 horas a una temperatura de 70°C. Las perlas preformadas y secadas se convierten en una espuma moldeada de perlas usando un molde de bloques perforados (de 50 x 25 x 25 cm) y, para la espumación final, vapor de agua de baja presión. El artículo se retira del molde, se corta en muestras de ensayo y se almacena a una temperatura de 70°C durante un período de 24 horas antes de someter las muestras al ensayo de inflamabilidad B2. La altura media de la llama B2 en centímetros (cm) de las muestras de los ejemplos 65 y 66 y del ejemplo comparativo AL son, respectivamente, 7,8, 7,2 y 5,8 cm. Estos datos muestran que los Br-SBC de la presente invención, como el del ejemplo 8, proporcionan resultados deseables cuando se usan como aditivo ignífugo de espumas de perlas expandibles. Se esperan resultados similares con otros Br-SBC representativos de la presente invención.

45

50

55

60

65

**REIVINDICACIONES**

- 5        1. Un copolímero bromado estable térmicamente, teniendo polimerizado el copolímero un resto de butadieno y un resto de monómero vinílico aromático, teniendo el copolímero antes de la bromación un contenido de monómero vinílico aromático de 5 a 90 por ciento en peso, basado en el peso del copolímero, un contenido de isómero 1,2 de butadieno mayor que 0 por ciento en peso, basado en el peso de restos de butadieno, y un peso molecular medio ponderal de por lo menos 1.000, teniendo el copolímero bromado un contenido de dobles enlaces no aromáticos, no bromados, igual o menor que 15 por ciento, basado en el contenido de dobles enlaces no aromáticos del copolímero antes de la bromación, determinado por espectroscopia de  $^1\text{H-NMR}$ , y una temperatura de pérdida de peso del cinco por ciento, determinada por análisis termogravimétrico (TGA), de por lo menos 200 grados centígrados.
- 10        2. El copolímero bromado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el copolímero se selecciona del grupo que consiste en copolímeros de bloques, copolímeros al azar y copolímeros de injertos.
- 15        3. El copolímero bromado de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el peso molecular del copolímero antes de la bromación es menor que 200.000.
- 20        4. El copolímero bromado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el peso molecular del copolímero antes de la bromación es por lo menos 2.000.
- 25        5. El copolímero bromado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el peso molecular del copolímero antes de la bromación está en el intervalo de 2.000 a 100.000.
- 30        6. El copolímero bromado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el peso molecular del copolímero antes de la bromación está en el intervalo de 50.000 a 100.000.
- 35        7. El copolímero bromado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el monómero vinílico aromático se selecciona del grupo que consiste en estireno, estirenos sustituidos, estirenos sustituidos en el anillo y mezclas de los mismos.
- 40        8. El copolímero bromado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el monómero vinílico aromático se selecciona del grupo que consiste en estireno,  $\alpha$ -metilestireno, estirenos halogenados, estirenos alcoxilados, estirenos nitrados, estirenos alquilados y mezclas de los mismos.
- 45        9. El copolímero bromado de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el monómero vinílico aromático es por menos uno seleccionado de estireno,  $\alpha$ -metilestireno, 2-bromoestireno, 4-bromoestireno, 2-metoxiestireno, 4-metoxiestireno, 2-metilestireno, 4-metilestireno, 2,4-dimetilestireno, 2-nitroestireno y 4-nitroestireno.
- 50        10. El copolímero bromado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el copolímero es un copolímero de bloques seleccionado de copolímeros de tribloques y copolímeros de dibloques.
- 55        11. El copolímero bromado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el contenido de isómero 1,2 de butadieno del copolímero antes de la bromación es mayor que 10 por ciento en peso, basado en el peso de restos de butadieno.
- 60        12. El copolímero bromado de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el contenido de isómero 1,2 de butadieno del copolímero antes de la bromación es mayor que 15 por ciento en peso, basado en el peso de restos de butadieno.
- 65        13. El copolímero bromado de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el contenido de isómero 1,2 de butadieno del copolímero antes de la bromación es mayor que 20 por ciento en peso, basado en el peso de restos de butadieno.
- 70        14. El copolímero bromado de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el contenido de isómero 1,2 de butadieno del copolímero antes de la bromación es mayor que 25 por ciento en peso, basado en el peso de restos de butadieno.
- 75        15. El copolímero bromado de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el contenido de isómero 1,2 de butadieno del copolímero antes de la bromación es mayor que 50 por ciento en peso, basado en el peso de restos de butadieno.
- 80        16. El copolímero bromado de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el contenido de isómero 1,2 de butadieno del copolímero antes de la bromación es mayor que 55 por ciento en peso, basado en el peso de restos de butadieno.
- 85        17. El copolímero bromado de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el contenido de isómero 1,2 de butadieno del copolímero antes de la bromación es mayor que 60 por ciento en peso, basado en el peso de restos de butadieno.
- 90        18. El copolímero bromado de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el contenido de isómero 1,2 de butadieno del copolímero antes de la bromación es mayor que 70 por ciento en peso, basado en el peso de restos de butadieno.

19. El copolímero bromado de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el contenido de isómero 1,2 de butadieno del copolímero antes de la bromación es mayor que 85 por ciento en peso, basado en el peso de restos de butadieno.
- 5 20. El copolímero bromado de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el contenido de isómero 1,2 de butadieno del copolímero antes de la bromación es mayor que 90 por ciento en peso, basado en el peso de restos de butadieno.
- 10 21. El copolímero bromado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, en el que el contenido de dobles enlaces no aromáticos, no bromados, es menor que 15 por ciento, basado en el contenido de dobles enlaces no aromáticos del copolímero antes de la bromación.
- 15 22. El copolímero bromado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, en el que la temperatura de pérdida de peso del 5% es por lo menos 205 grados centígrados.
- 20 23. El copolímero bromado de acuerdo con la reivindicación 22, en el que la temperatura de pérdida de peso del 5% es por lo menos 210 grados centígrados.
- 25 24. El copolímero bromado de acuerdo con la reivindicación 22, en el que la temperatura de pérdida de peso del 5% es por lo menos 215 grados centígrados.
- 30 25. El copolímero bromado de acuerdo con la reivindicación 22, en el que la temperatura de pérdida de peso del 5% es por lo menos 220 grados centígrados.
- 26 26. El copolímero bromado de acuerdo con la reivindicación 22, en el que la temperatura de pérdida de peso del 5% es por lo menos 225 grados centígrados.
- 35 27. Una mezcla de polímeros, comprendiendo la mezcla un polímero vinílico aromático y una cantidad ignífuga del copolímero bromado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 26.
- 30 28. La mezcla de polímeros de acuerdo con la reivindicación 27, en la que el polímero vinílico aromático es por lo menos un polímero seleccionado del grupo que consiste en poliestireno, interpolímeros de etileno/estireno, interpolímeros de etileno/propileno/estireno, poli( $\alpha$ -metilestireno), copolímeros de estireno/acrilonitrilo, copolímeros de estireno/ácido y ésteres acrílicos, copolímeros de estireno/ácido y ésteres metacrílicos, y polímeros que tienen polimerizado por lo menos un resto seleccionado de estireno, 2-bromoestireno, 4-bromoestireno, 2-metoxiestireno, 4-metoxiestireno, 2-nitroestireno, 4-nitroestireno, 2-metilestireno, 4-metilestireno y 2,4-dimetilestireno.
- 40 29. La mezcla de polímeros de acuerdo con la reivindicación 27 o la reivindicación 28, en la que cantidad ignífuga es la cantidad suficiente para proporcionar la mezcla con un contenido de bromo en el intervalo de 0,1 por ciento en peso a 25 por ciento en peso, basado en el peso de la mezcla.
- 35 30. La mezcla de polímeros de acuerdo con la reivindicación 27 o la reivindicación 28, en la que cantidad ignífuga es la cantidad suficiente para proporcionar la mezcla con un contenido de bromo en el intervalo de 0,1 por ciento en peso a 10 por ciento en peso, basado en el peso de la mezcla.
- 45 31. La mezcla de polímeros de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 27 a 30, que comprende además por lo menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en aditivos ignífugos, adyuvantes ignífugos, estabilizadores térmicos, estabilizadores frente a radiaciones ultravioletas, agentes de nucleación, antioxidantes, agentes espumantes, eliminadores de ácidos y agentes colorantes.
- 50 32. La mezcla de polímeros de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 27 a 31, que es celular.
33. La mezcla celular de polímeros de acuerdo con la reivindicación 32, que es una espuma extrudida de polímeros o una espuma expandida de perlas de polímeros.
- 55 34. Un artículo moldeado, comprendiendo el artículo la mezcla de polímeros de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 27 a 31.
35. Un proceso para preparar el copolímero bromado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 26, comprendiendo el proceso:
- 60 (a) proporcionar una solución homogénea de reacción, compuesta de un copolímero, un agente de bromación y un disolvente, teniendo polimerizado el copolímero un resto de butadieno y un resto de monómero vinílico aromático, teniendo el copolímero un contenido de monómero vinílico aromático de 5 a 90 por ciento en peso, basado en el peso del copolímero, un contenido de isómero 1,2 de butadieno mayor que 0 por ciento en peso, basado en el peso de restos de butadieno, y un peso molecular medio ponderal de por lo menos 1.000, y

# ES 2 336 951 T3

(b) mantener la solución de reacción bajo condiciones de reacción durante un período de tiempo suficiente para bromar por lo menos el 85 por ciento de los dobles enlaces no aromáticos contenidos en el copolímero, basado en el contenido de dobles enlaces no aromáticos del copolímero antes de la bromación, determinado por espectroscopía de  $^1\text{H-NMR}$ .

5

36. El proceso de acuerdo con la reivindicación 35, en el que el agente de bromación comprende tribromuro de piridinio.

10 37. El proceso de acuerdo con la reivindicación 36, en el que el agente de bromación comprende además tetrahidrofurano como disolvente del tribromuro de piridinio.

38. El proceso de acuerdo con la reivindicación 35, en el que el disolvente se selecciona de tetrahidrofurano o una mezcla de tetracloruro de carbono y un alcohol.

15 39. El proceso de acuerdo con la reivindicación 38, en el que el disolvente es una mezcla de tetracloruro de carbono y un alcohol y el agente de bromación es bromo elemental.

40. El proceso de acuerdo con la reivindicación 38 o la reivindicación 39, en el que el alcohol se selecciona del grupo que consiste en alcoholes que tienen uno o más hidroxilos y contienen 1 a 12 átomos de carbono ( $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ ).

20

41. El proceso de acuerdo con la reivindicación 40, en el que el alcohol es un alcohol monohidroxilado que tiene 1 a 8 átomos de carbono ( $\text{C}_1\text{-C}_8$ ).

25 42. El proceso de acuerdo con la reivindicación 40, en el que el alcohol es un alcohol monohidroxilado que tiene 1 a 4 átomos de carbono ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ).

43. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 35 a 42, en el que el disolvente es una mezcla de tetracloruro de carbono y un alcohol, estando presente el tetracloruro de carbono en una cantidad suficiente para solubilizar al copolímero.

30

35

40

45

50

55

60

65