



República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) PI0619699-3 A2



\* B R P I 0 6 1 9 6 9 9 A 2 \*

(22) Data de Depósito: 23/10/2006  
(43) Data da Publicação: 11/10/2011  
(RPI 2127)

(51) Int.Cl.:

C08F 8/18  
C08C 19/12  
C08F 236/06  
C08F 236/10  
C08F 279/02  
C08F 297/04

**(54) Título:** COPOLÍMERO BROMADO TERMICAMENTE ESTÁVEL, MISTURA DE POLÍMEROS, ARTIGO MOLDADO E PROCESSO PARA PREPARAR UM COPOLÍMERO BROMADO

**(30) Prioridade Unionista:** 12/11/2005 US 60/735,361

**(73) Titular(es):** Dow Global Technologies, Inc.

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

**(74) Procurador(es):** Antonio Mauricio Pedras Arnaud

**(86) Pedido Internacional:** PCT US2006041295 de 23/10/2006

**(87) Publicação Internacional:** WO 2007/058736 de 24/05/2007

**(57) Resumo:** COPOLÍMERO BROMADO TERMICAMENTE ESTÁVEL, MISTURA DE POLÍMEROS, ARTIGO MOLDADO E PROCESSO PARA PREPARAR UM COPOLÍMERO BROMADO. A presente invenção refere-se a um copolímero de butadieno bromado termicamente estável, tal como um copolímero de estireno/butadieno bromado, um copolímero de estireno/butadieno aleatório bromado ou um copolímero de estireno/butadieno enxertado bromado, à preparação dos copolímeros de butadieno bromados, o uso dos copolímeros de butadieno bromados como aditivo retardante de chamas, e a composições poliméricas, tanto espumadas quanto não espumadas, que incorporam uma quantidade retardante de chamas do copolímero de butadieno bromado.

"COPOLÍMERO BROMADO TERMICAMENTE ESTÁVEL, MISTURA DE POLÍMEROS, ARTIGO MOLDADO E PROCESSO PARA PREPARAR UM COPOLÍMERO BROMADO".

A presente invenção refere-se geralmente a um copolímero de butadieno bromado termicamente estável, tal como um copolímero em bloco de estireno/butadieno (Br-SBC), copolímero de estireno/butadieno aleatório bromado (Br-r-SB) ou copolímero de bloco de estireno/butadieno enxertado (Br-g-SB), a um processo para preparar copolímeros de butadieno bromados, ao uso de copolímeros de butadieno bromados como um aditivo retardante de chamas e composições poliméricas, tanto espumadas quanto não espumadas, que incorporam uma quantidade retardante de chamas de copolímero de butadieno bromado.

Hexabromociclododecano (HBCD), um aditivo retardante de chamas (FR) comumente usado, tem sido objeto de diversos estudos acadêmicos e processos de avaliação de riscos legais. Muitos dos estudos e avaliações se focam em uma possibilidade de que o HBCD possa ser um ou mais entre bioacumulativo, tóxico a organismos aquáticos, e/ou ambiente persistente, conduzindo a uma possível necessidade de programas e legislações para reduzir os riscos de efeitos ambientais. A possibilidade de tais programas e/ou legislações provê um incentivo para encontrar um substituto para o HBCD.

Aditivos FR potencialmente práticos deverão possuir suficiente estabilidade térmica para sofrer pouca, preferivelmente nenhuma, degradação térmica quando submetidos a processos de misturação sob fusão, moldagem por injeção e espumação em extrusão (e outros processos envolvendo fundidos de polímeros) onde as temperaturas poderão exceder os 200 graus centígrados (°C), às vezes atingindo até 230°C. Adicionalmente à estabilidade térmica, aditivos FR deverão possuir outras características chave incluindo compatibilidade com polímeros sendo espumados e agentes espumantes usados na espumação, e carecer de efeitos adversos sobre a formação

de células de espumas e sobre o tamanho das células das espumas. Aditivos FR desejáveis têm a capacidade de aumentar os valores de Índice de Oxigênio Limitativo (LOI) dos artigos fabricados sob fusão, tais como 5 espumas, fibras, películas, folhas e canos, possibilitando assim que tais artigos passem por ensaios de queima padrões. Por exemplo, incorporando HBCD a uma formulação que produza espuma de poliestireno extrudado (XPS) aumenta o LOI de 19 na ausência de HBCD para mais 10 que (>) 25. Um LOI >25 possibilita que artigos de espuma de XPS passem por ensaios de queima padrões, tais como os das Underwriters Laboratory (UL) 723 e Ensaio de Queima da Norma Européia (RN) # ISO 11925-2 Classe E.

Um número de artigos da literatura aberta menciona 15 sínteses de homopolímeros de butadieno bromados (Br-PBD). Os artigos divulgam o uso de bromo elementar como um agente de bromação para preparar Br-PBD, mas não discutem a estabilidade térmica do Br-PBD resultante. O Br-PBD preparado usando bromo elementar aparenta carecer de 20 suficiente estabilidade térmica sob condições típicas de processamento de fundido para torná-lo útil como um substituto para o HBCD. A falta de suficiente estabilidade térmica poderá advir, pelo menos em parte, da formação de brometos terciários por um mecanismo ou 25 processo via radical livre. Quando colocados em solução em clorofórmio, tais BR-PBDs aparentar perder ou liberar bromo, ácido brômico (HBr) ou ambos conforme evidenciado por uma mudança na cor da solução de incolor para vermelha.

30 A patente francesa FR 1506872 descreve a síntese de um homopolímero bromado de polibutadieno no qual o polibutadieno tem um grau de polimerização (Dp) preferido de 5 a 200 com o Dp mais preferido de 10 a 50 em com mais que (>) 50 por cento (%) de grupos 1,2-. A bromação é 35 realizada usando bromo elementar com tetracloreto de carbono e álcool butílico como mistura solvente. A patente alemã DE 137308 descreve a bromação de

homopolímero de polibutadieno de "baixa viscosidade" (3000 a 4000 centipoises (Cp)) usando bromo elementar com tetracloreto de carbono e metanol ou etanol como mistura reagente. A patente da Grã-Bretanha GB 1166290 não ensina 5 nenhuma metodologia de bromação, mas reivindica uma composição termoplástica com pelo menos 0,1 por cento em peso (% p/p) de bromo, um polímero de estireno e um polímero de dieno bromado (butadieno e/ou isopreno) que tem pelo menos 50% p/p de suas unidades base como 10 ligações 1,2- e um D<sub>p</sub> de 10 a 2000, preferivelmente de 20 a 1100. Entretanto, a estabilidade térmica é determinada por placas de moldagem contendo 4% p/p de bromo (base poliestireno) e aquecendo durante oito horas a 100°C. As amostras são então avaliadas qualitativamente por 15 descoramento.

A patente U.S. nº 3.975.327 divulga polímeros de estireno expansíveis, particulados compreendendo, em parte, retardantes de chamas tais como oligômeros bromados de butadieno ou isopreno.

20 A patente U.S. nº 3.640.941 divulga composições adesivas compreendendo, em parte, um polímero enxertado sintetizado combinando polibutadieno (PBD) sólido ou PBD halogenado com ciclopentadieno substituído segundo uma razão molar específica. '941 ensina que o PBD poderá ser 25 halogenado borbulhando halogênio, tal como bromo, gasoso, através de uma solução aquecida contendo PBD ou reagindo PBD com um material contendo halogênio, tal como uma N-halosuccimida.

A patente japonesa (JP) 55131002A divulga 1,2- 30 polibutadieno isotático parcialmente bromado, um material elastomérico que pode ser processado como um material termoplástico. O material tem um teor de isômero maior que 75%, com base no teor de isômero de butadieno total e um teor de bromo estimado de 5 a 40 por cento em peso (% 35 p/p), com base no peso de pelo menos bromado e um máximo estimado de metade das duplas ligações estando bromadas.

JP 571113372 divulga uma com de resina de poliestireno

espumável contendo um retardante de chamas preparado bromando borracha de copolímero de estireno-butadieno (SBR) aleatório. Os materiais de SBR são referidos como SBR líquido, sugerindo que os materiais de SBR têm um baixo peso molecular relativamente a materiais de SBR sólidos. JP '372 não revela nenhuma informação relativa ao teor de isômero 1,2- do SBR, mas ensina um teor de bromo de 50 a 80% p/p, com base no peso de SBR bromado.

Eur. Pol. J., 33 (10-12) páginas 1713-1716 (1997) descreve a bromação de SBRs usando bromo elementar.

Um primeiro aspecto da presente invenção é um copolímero bromado termicamente estável, o copolímero tendo polimerizada no mesmo uma parcela butadieno e uma parcela monômero aromático de vinila, o copolímero tendo, antes da bromação, um teor de monômero aromático de vinila de 5 a 90 por cento em peso, com base no peso do polímero, um teor de isômero 1,2-butadieno de mais que 0 por cento em peso, com base no peso de parcela butadieno, e um peso molecular médio ponderal de pelo menos 1000. O copolímero bromado tem um teor de duplas ligações não aromáticas, não bromadas de menos que ou igual a 15 por cento, com base no teor de duplas ligações não aromáticas do copolímero antes da bromação conforme determinado por espectroscopia de NMR de H<sup>1</sup> (isto é, mais que 50% das unidades repetitivas de butadieno são bromadas) e uma temperatura de perda de peso de cinco por cento (WLT 5%), conforme determinada por análise termogravimétrica (TGA) de pelo menos 200 graus centígrados (°C). O teor de duplas ligações não aromáticas, não bromadas é preferivelmente menor que ou igual a 15 por cento, ainda mais preferivelmente menor que 10 por cento, em cada ocorrência com base no teor de duplas ligações não aromáticas do copolímero antes da bromação, isto é, a proporção de unidades repetitivas de butadieno que são bromadas é preferivelmente de pelo menos 85% e mais preferivelmente de pelo menos 90%. O copolímero bromado poderá ser usado em qualquer aplicação onde HBCD for

correntemente usado.

Um segundo aspecto da presente invenção é uma mistura de polímeros, um artigo moldado, carregado ou não carregado com um material de carga convencional, (por exemplo, extrudado (por exemplo, fibra, película, folha, cano, perfis), moldado, moldado por injeção, moldado por sopro, moldado por injeção-sopro (por exemplo, parison expandido) ou, quando combinado com um agente de espumação (agentes de sopro físicos e/ou químicos convencionalmente usados para fazer espumas estendidas ou artigos de manufatura de espumas de filetes expandidos), um artigo espumado ou um artigo moldado contendo vazios. O artigo espumado poderá ser ou um artigo de espuma extrudado ou um artigo de filete de espuma expandido.

Um terceiro aspecto da presente invenção é um processo para preparar o copolímero bromado do primeiro aspecto, o processo compreendendo:

- a. prover uma solução de reação homogênea de um copolímero, um agente de bromação e um solvente, o copolímero tendo polimerizado dentro do mesmo uma parcela butadieno e uma parcela monômero aromático de vinila, o copolímero tendo um teor de monômero aromático de vinila de 5 a 90 por cento em peso, com base no peso do copolímero, um teor de isômero 1,2-butadieno de mais que 0 por cento em peso, com base no peso da parcela butadieno, e um peso molecular médio ponderal de pelo menos 1000;
- b. manter a solução de reação sob condições de reação durante um período de tempo suficiente para bromar pelo menos 85 por cento de duplas ligações não aromáticas contidas no copolímero, com base no teor de duplas ligações não aromáticas do copolímero antes da bromação conforme determinado por espectroscopia de NMR de H<sup>1</sup>. A recuperação do copolímero bromado ocorre por técnicas convencionais, tais como aquelas detalhadas abaixo nos exemplos.

Após atingir um nível desejável de bromação,

particularmente quando usando um tribrometo, tal como um tribrometo de tetraalquil amônio ou tribrometo de piridínio (PTB) como agente de bromação, procedimentos de recuperação preferidos incluem remover o sub-produto 5 monobrometo de tetra-alquil amônio ou hidrobrometo de piridínio (PHB) da solução de reação por lavagem, decantação ou filtração. A remoção adicional de subprodutos de sais de brometo poderá ser realizada passando o filtrado através de sílica gel ou um leito de resina de 10 troca iônica. Como etapa de recuperação preferida, o filtrado que sai da resina de troca iônica poderá ser lavado com uma quantidade de solução aquosa de sulfato de hidrogênio sódico suficiente para neutralizar ou resfriar bruscamente o agente de bromação não reagido (por 15 exemplo, PTB) que poderá estar presente no filtrado. Assim remove-se ou elimina-se eficazmente qualquer cor alaranjada (possivelmente devido à presença de PTB não reagido) que poderá estar presente no filtrado antes que da lavagem com solução de sulfato de hidrogênio sódico. O 20 polímero bromado é recuperado por precipitação em um meio, tal como metanol, no qual o polímero bromado é substancialmente insolúvel e, preferivelmente, completamente insolúvel.

O agente de bromação preferivelmente compreende um 25 tribrometo selecionado dentre tribrometo de piridínio, tribrometo de feniltrimetilamônio, e tribrometo de tetra-alquilamônio, tal como tribrometo de tetrabutilamônio, mais preferivelmente tribrometo de piridínio e o mais preferivelmente tribrometo de tetraalquilamônio. O agente de bromação opcionalmente compreende um solvente para o tribrometo. Por exemplo, solventes clorados, por exemplo, cloreto de metíleno, servem como solventes para tribrometos de tetra-alquilamônio e tetrahidrofurano (THF) funciona como um solvente adequado para PTB.

30 Um agente de bromação alternativo compreende uma combinação de bromo elementar e um solvente ou mistura de solventes e poderá opcionalmente incluir uma espécie

monobromada, por exemplo, um monobrometo de tetra-alquilamônio. Um agente de bromação especialmente preferido é uma combinação de bromo elementar e uma mistura de um hidrocarboneto clorado, preferivelmente 5 tetracloreto de carbono, e um álcool. O álcool é preferivelmente selecionado do grupo consistindo de álcoois tendo uma ou mais parcelas hidroxila e contendo de 1 a 12 átomos de carbono ( $C_{1-12}$ ), mais preferivelmente mono-hidróxi álcoois tendo de 1 a 8 átomos de carbono 10 ( $C_{1-8}$ ) e ainda mais preferivelmente mono-hidróxi álcoois tendo 1 a 4 átomos de carbono ( $C_{1-4}$ ). Conforme usada aqui, a nomenclatura listando um número de átomos de carbono inclui cada membro da faixa.

Conforme usado aqui, o peso molecular médio ponderal ou o 15 peso molecular médio numérico significa apenas um peso molecular aparente, conforme medido por Cromatografia de Permeação de Gel (GPC), relativamente a um padrão de polibutadieno.

A preparação de copolímeros de butadieno bromados 20 estáveis da presente invenção preferivelmente ocorre via bromação seletiva, mais preferivelmente via bromação que seja seletiva e branda ao invés de agressiva. A bromação preferivelmente ocorre ionicamente, mais preferivelmente cationicamente, ao invés de via um mecanismo de radical 25 livre. Ainda mais preferivelmente, a bromação de copolímeros de butadieno ocorre substancialmente sem, preferivelmente de maneira completamente sem, reações de substituição de radical livre. A bromação iônica é preferida à bromação via radical livre, uma vez que se 30 acredita que a última forme produtos de bromo terciários que são, por sua vez, um provável fator de contribuição primário à estabilidade térmica pobre. Ademais, acredita-se que a bromação via radical livre dentro de parcelas aromáticas de vinila além de bromar a insaturação 35 presente dentro das parcelas butadieno de um copolímero aromático de vinila/butadieno. Os produtos de bromação iônica aparentam ter valores de estabilidade térmica que

se aproximam daqueles do HBCD.

Copolímeros bromados da presente invenção desejavelmente têm um teor de bromo terciário que é suficientemente baixo para evitar efeitos adversos à estabilidade térmica dos copolímeros bromados. Conquanto não se qualifique como uma medida direta do teor de bromo terciário, WLT 5% de pelo menos (maior que ou igual a) 200°C sugere que o teor de bromo terciário está suficientemente baixo. A WLT 5% é preferivelmente de pelo menos 205°C, mais 10 preferivelmente de pelo menos 210°C, ainda mais preferivelmente de pelo menos 215°C, ainda mais preferivelmente de pelo menos 220°C e ainda mais preferivelmente pelo menos 225°C. Isto é especialmente verdade quando os copolímeros bromados têm um teor de duplas ligações não bromadas não aromáticas residuais de menos que ou igual a 15 por cento, com base no teor de duplas ligações não aromáticas antes da bromação. Acredita-se que um teor de duplas ligações residual de mais que 15 por cento, mas menos que 100 por cento, 20 melhore a WLT 5%, mitigando assim até um certo grau os efeitos de um teor de bromo terciário excessivo.

"Brandas", conforme usado aqui com referência a reações de bromação, refere-se a reações que usem um reagente de bromação seletivo, preferivelmente um tribrometo, tal 25 como um tribrometo de tetra-alquilamônio, ou tribrometo de piridínio, e minimizem, preferivelmente éliminem, a formação de parcelas de bromo terciário, tais como brometos terciários.

"Agressiva" conforme usado aqui com referência a reações 30 de bromação, significa condições que resultem na formação de brometos terciários. O uso de bromo elementar como agente de bromação provê uma rota para a formação de brometos terciários.

"Termicamente estável" ou "estabilidade térmica", 35 conforme usados aqui com referência a um copolímero de butadieno/monômero aromático de vinila bromado significa que uma amostra de 10 miligramas (mg) do polímero, quando

submetida a análise termogravimétrica (TGA) sob um fluxo de nitrogênio gasoso de 60 mililitros por minuto (mL/min) com uma taxa de aquecimento de 10°C/minuto (10°C/min), experimenta uma perda em peso de 5% relativamente ao peso de copolímero bromado de partida a uma temperatura em excesso de 200°C, preferivelmente de pelo menos 220°C, mais preferivelmente tanto quanto 230°C ou superior. Uma tal temperatura de perda de peso de 5% (WLT) aparenta fazer o copolímero bromado adequado para compostamento sob fusão com, por exemplo, um polímero aromático de alquenila, tal como poliestireno, com ou sem um agente de espumação.

Conforme usado aqui, "aromático de alquenila" e "aromático de vinila", para modificar tanto o "monômero" quanto o "polímero", têm o mesmo significado e o uso genérico de qualquer um dos termos inclui tanto espécies substituídas (por exemplo, poli(alfa-metilestireno), substituídas no anel (por exemplo, estirenos halogenados, tais como 2- ou 4-bromoestireno), estirenos alcoxilados, tais como 2- ou 4-metoxiestireno, estirenos nitrados (por exemplo, 2-nitroestireno ou 4-nitroestireno), e estirenos alquilados, tais como 2- ou 4-metilestireno, e espécies não substituídas (por exemplo, homopolímero de poliestireno), bem como copolímeros (por exemplo, copolímeros de estireno/acrilonitrila) ou interpolímeros (por exemplo, interpolímeros de etileno/estireno ou interpolímeros de etileno/propileno/estireno).

Uma variedade de referências ensina a halogenação de dienos em geral e a bromação seletiva de dienos, especificamente, especialmente PBDs, em particular. G. Dall'Asata et al., em Die Makromolekulare Chemie, 154-270 (1992), ensinam que se poderá evitar a halogenação por substituição via mecanismos de radical livre usando cloreto de metileno como solvente, em oposição a tetracloreto de carbono ou benzeno, ambos os quais conduzem a substituições via radical livre. H. Kawaguchi et al., em Polymer, 26, 1257-1264 (1985), discutem a

bromação de alto cis-1,4-polibutadieno sob condições diluídas (0,5% de concentração) de 1,2-dibromoetano em misturas de solventes de cloreto de metíleno e tetrahidrofurano (THF), a 0°C e na ausência de oxigênio.

5 Ceausescu et al., em J. Macromolecular Science-Chemistry, A22 (5-7), 803-818 (1985), observam que polibutadieno bromado preparado com bromo elementar apresenta estabilidade térmica pobre, e aparenta liberar bromo e tornar-se róseo ou marrom, mesmo à temperatura ambiente.

10 As observações de Ceausescu referem-se a Br-PBD tendo tanto baixo (5%) quanto alto (60%) teor de isômero 1,2-. Tribrometos de amônio, tais como tribrometo de piridínio, são conhecidos como sendo agentes de bromação brandos e seletivos. Vide, por exemplo, Advanced Organic Chemistry, 15 (Março, 2<sup>a</sup> Edição, 1977), pág. 741. Eles tendem a ser materiais sólidos e são mais fáceis de manipular que o bromo elementar. Outros tribrometos de amônio incluem brometo de tetrametil amônio (Journal of Organic Chemistry, 28, 3256 (1963), brometo de feniltrimetil amônio (Chem. Letters, página 627 (1987); Tetrahedron, 50, página 6433 (1994), tribrometo de cetil trimetilamônio e tribrometo de tetrabutil amônio (Journal of the American Chemical Society (JACS), 73, página 4525 (1951)), e tribrometo de 1,8-diazabiciclo[5.4.0]-25 tetrabutilamônio (Journal of Organic Chemistry, 57, página 2740 (1992)). Tribrometos de tetra-alquilamônio pré-formados poderão ser usados ou o tribrometo poderá ser formado *in situ* pela adição de bromo elementar a uma solução de monobrometo de tetra-alquilamônio em um solvente adequado. Outra alternativa seria adicionar bromo a uma solução aquosa de monobrometo de tetra-alquilamônio, seguido da dissolução do produto em um solvente adequado. A solução resultante poderá ser usada como agente de bromação.

30 35 Tet Letters, 35, 7429-7432 (1994) reporta uma bromação branda e seletiva em um sistema bi-fásico envolvendo uma fase aquosa e um substrato orgânico. A fase aquosa contém

peróxido de hidrogênio, quantidades catalíticas composto doador de elétron(s) metavanadato de amônio ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ), e brometo de potássio. O substrato orgânico ou composto contendo dupla ligação é dissolvido em clorofórmio. A 5 bromação reportadamente proporciona rendimentos superiores a 98% para dibrometos de olefinas terminais que sejam semelhantes a uma dupla ligação de microestrutura de vinila de polibutadieno.

A estereoquímica de polidienos é geral, e acredita-se 10 que, a estereoquímica do butadieno em particular, desempenhe um papel chave em determinar a estabilidade térmica de copolímeros de butadieno/monômero aromático de vinila. Os copolímeros de butadieno bromados da presente invenção têm um teor de vinila ou isômero de butadieno 15 mensurável (por exemplo, maior que zero por cento em peso (% p/p), desejavelmente maior que 10% p/p, preferivelmente maior que 15% p/p, mais preferivelmente maior que 20% p/p e ainda mais preferivelmente maior que 25% p/p, em cada caso baseado no peso total da parcela 20 butadieno). Os copolímeros de butadieno bromados preferivelmente têm um alto teor de isômero 1,2-butadieno. "Alto" conforme usado aqui, significa um teor de vinila ou isômero 1,2-butadieno e excesso de 50%, preferivelmente então excesso de 55%, preferivelmente em 25 excesso de 60% e ainda mais preferivelmente em excesso de 70%, com teores de vinila ou isômero 1,2-butadieno em excesso de 85% ou até 90% sendo especialmente preferidos, cada percentagem sendo baseada no teor de butadieno total do copolímero.

30 Os copolímeros bromados da presente invenção iniciam como um copolímero de butadieno e um monômero aromático de vinila não bromados. O copolímero não bromado poderá ser um copolímero em bloco, um copolímero aleatório ou um copolímero enxertado. Copolímeros não bromados estão 35 comercialmente disponíveis prontamente no mercado. Copolímeros aleatórios e enxertados poderão ser preparados pelos métodos descritos abaixo. Entretanto, a

preparação dos copolímeros não bromados não é parte da presente invenção. Copolímeros não bromados comercialmente disponíveis exemplificativos incluem copolímeros em bloco de estireno/butadieno comercialmente disponíveis da Dexco Polymers sob a designação comercial VECTOR<sup>MR</sup>. Copolímeros aleatórios de estireno/butadieno, livres de gel, solúveis, poderão ser preparados de acordo com os ensinamentos de A. F. Halasa em Polymer, Volume 46, página 4166 (2005). Copolímeros enxertados de estireno/butadieno, que não estão comercialmente disponíveis, poderão ser preparados de acordo com os ensinamentos de A. F. Halasa e Journal of Polymer Science (Polymer Chemistry Edition), Volume 14, página 497 (1976). Copolímeros aleatórios e enxertados de estireno/butadieno também poderão ser preparados de acordo com os ensinamentos de Hsieh e Quirk apresentado no parágrafo a seguir.

Henry L. Hsieh e Roderic P. Quirk discutem a estereoquímica da polimerização no capítulo 9 de Anionic Polymerization Principles and Practical Applications, Marcel Dekker, Inc. Nova York, 1996. Eles notam, na página 197, que a polimerização de "dienos 1,3- para produzir homopolímeros ou copolímeros (aleatórios ou em bloco) com diversas proporções de microestruturas cis-1,4-, trans-1,4-, e vinila... depende do contra-íon, do solvente, da concentração de terminações de cadeia, da concentração de monômero, da temperatura, e da presença de aditivos básicos de Lewis". Conforme mostrado na tabela 9.5 na página 211, solventes polares contribuem para altos teores de polibutadienos com altos teores de vinila ou 1,2-, com o teor mais baixo de 1,2- sendo de 41% para o dioxano como solvente polar e césio como contra-íon e o mais alto sendo 92% para tetrahidrofurano (THF) como o solvente polar e lítio como o contra-íon. A seção E (páginas 217-222) e a tabela 9.9 (página 217) desvendam efeitos da temperatura e da base de Lewis no teor de vinila com temperaturas mais baixas (por exemplo,

5°C) sendo mais favoráveis para um alto teor de vinila que altas temperaturas (por exemplo, 70°C) e certas bases, tais como bispiperidinoetano (DIPIP), provendo teores de vinila tão altos quanto 99,99% a 5°C. Com a orientação 5 provida por Hsieh e Quirk, os ensinamentos dos quais são aqui incorporados por referência até o nível máximo permitido por lei, aquele entendido no assunto poderá preparar copolímeros de butadieno/monômero aromático de alquenila com um desejado teor de vinil ou 1,2-butadieno 10 sem indevida experimentação.

J. F. Henderson e M. Szwarc divulgaram, em Journal of Polymer Science (D, Macromolecular Review), Volume 3, página 317 (1968), os ensinamentos dos quais são aqui incorporados até o nível máximo permitido por lei, que a 15 química de polimerização aniónica poderá ser usada para fazer polibutadieno com microestrutura e peso molecular controlados. Eles notam que com a escolha correta de modificadores polares, o teor de isômero 1,2- no polibutadieno poderá ser variado desde 10% até quase 20 100%. A polimerização aniónica também oferece um potencial de ligar um bloco de poliestireno para fazer um copolímero de estireno-butadieno (SBC).

Conquanto a polimerização aniónica possa ser preferida sobre outros meios para obter uma alta percentagem de 25 microestrutura de vinila, aqueles entendidos no assunto entenderão que tais outros meios também poderão ser usados. Vide, por exemplo, Y. Tanaka, Y. Takeuchi, M. Kobayashi, H. Tadakoro, J. Polym. Sci., A-2, 9, 43-57 (1971), J. Zymona, E. Sante, H. Harwood, Macromolecules, 30 6, 129-133 (1973), e H. Ashitaka, et al., J. Polym. Sci., Polym. Chem., 21, 1853-1860 (1983) para ensinamentos de preparação de polibutadieno com alto teor de vinila por polimerização coordenativa.

Copolímeros de butadieno/monômero aromático de vinila 35 preferidos são plenamente bromados, ou quase. "Plenamente bromados", conforme usado aqui, com referência a tais polímeros, significa que duplas ligações ou insaturações

presentes na parcela butadieno antes da bromação estão completamente bromados. Conquanto um copolímero de butadieno parcialmente bromado possa ser termicamente mais estável que uma versão plenamente bromada do mesmo copolímero de butadieno, tal estabilidade térmica aumentada vem a um custo.

Com o aumento no número de duplas ligações não reagidas no copolímero de butadieno, parece que algumas das duplas ligações produzem parcelas reticuladas, especialmente quando o copolímero de butadieno bromado é misturado com um polímero aromático de vinila, tal como poliestireno. As parcelas reticuladas são indesejáveis uma vez que elas poderão resultar em deteriorar o equipamento de processo de extrusão e aparecem como géis insolúveis nos produtos resultantes. Os géis poderão conduzir a uma ou mais propriedades físicas prejudicadas, superfícies ou propriedades óticas manchadas, ou formações de colorações aumentadas. Quando tais misturas são convertidas em estruturas espumadas, as parcelas reticuladas tendem a afetar adversamente a formação das espumas, conduzindo a estruturas de espuma não uniformes.

Na medida em que o peso molecular do copolímero de butadieno aumenta, misturas de copolímero de butadieno bromado e polímero aromático de vinila ou aromático de alquenila (quer não substituído, quer substituído) ou copolímero, tal como, respectivamente, poliestireno, poli(alfa-metil)estireno ou copolímero de estireno/acrilonitrila, exibem pouco, ou nenhum aumento no tamanho de domínio do copolímero de butadieno bromado. Para fins de contraste, o tamanho de domínio do homopolímero de butadieno bromado aumenta na medida em que o peso molecular aumenta em misturas onde o homopolímero é substituído por uma quantidade igual de copolímero bromado e as misturas são submetidas as mesmas condições de misturação. Um tamanho de domínio além de 10 micrometros ( $\mu\text{m}$ ) poderá interferir com certas aplicações de uso final para tais misturas, tal como a conversão das

misturas em espumas poliméricas. Ao mesmo tempo, acredita-se que o tamanho de domínio do copolímero de butadieno bromado reduza a área superficial do copolímero de butadieno bromado e reduza sua eficácia como aditivo retardante de chamas. Como tal, um tamanho de domínio de menos que (<) 10  $\mu\text{m}$  é preferido, com um tamanho de domínio de menos que ou igual a (<) 5  $\mu\text{m}$  sendo especialmente preferido.

Misturas de copolímero de butadieno bromado e polímeros aromáticos de vinila ou aromáticos de alquenila (incluindo homopolímeros aromáticos de alquenila, copolímeros aromáticos de alquenila, ou misturas de um ou mais homopolímeros aromáticos de alquenila e/ou copolímeros aromáticos de alquenila), são preferivelmente usados em uma quantidade retardante de chamas de copolímero de butadieno bromado. A quantidade retardante de chamas é uma quantidade suficiente para prover um artigo moldado ou um artigo espumado, qualquer que seja apropriado, com um teor de bromo dentro da faixa de 0,1 por cento em peso a 25 por cento em peso, com base no peso da mistura. Um teor de bromo abaixo de 0,1 por cento não provê um desempenho retardante de chamas aceitável. Conquanto teores de bromo acima de 25 por cento possam ser preparados, o custo de copolímero bromado suficiente para prover um tal teor de bromo tende a tornar o produto não atraente e poderá também ter um efeito adverso nas propriedades físicas do produto final.

Misturas de copolímero de butadieno bromado e polímero aromático de vinila ou aromático de alquenila preferivelmente incluem outros aditivos selecionados do grupo consistindo de aditivos retardantes de chamas, adjuvantes retardantes de chamas, estabilizantes térmicos, estabilizantes de luz ultravioleta, agentes nucleantes, antioxidantes, agentes espumantes, expurgadores ácidos, e agentes corantes.

O copolímero de butadieno/monômero aromático de vinila é preferivelmente um Br-SBC. O SBC, antes da bromação,

poderá ser qualquer copolímero em dibloco (por exemplo, estireno-butadieno), copolímero de tribloco (por exemplo, estireno/butadieno/estireno ou SBS), copolímero de tetrabloco (por exemplo, estireno/butadieno/estireno/butadieno ou SBSB) ou copolímero em multibloco (por exemplo, estireno-butadieno-estireno-butadieno-estireno ou SBSBS). SBCs poderão ser preparados por qualquer processo conhecido na técnica incluindo polimerização aleatória com preparação via polimerização aniónica seqüencial ou por reações de acoplamento sendo preferido. Do acima, copolímeros em tribloco, tais como copolímeros em bloco de SBS são especialmente preferidos.

Conquanto Br-SBCs sejam preferidos, o copolímero de butadieno/monômero aromático de vinila bromado também poderá ser preparado por polimerização via radical livre convencional, ou por modificações de polimerização aniónica (tais como o uso de modificadores polares) ou um copolímero enxertado preparado enxertando, por exemplo, uma cadeia monomérica de estireno polimerizada a uma cadeia principal de PBD. Henry L. Hsieh e Roderic P. Quirk discutem a randomização da copolimerização no capítulo 15 (págs. 407-408) de Anionic Polymerization Principles and Practical Applications, Marcel Dekker, Inc., Nova York, 1996. No capítulo 14 (página 372) da mesma referência, Hsieh e Quirk discutem a enxertia via reações de metalação.

Quando Br-SBCs ou outros copolímeros de butadieno bromados são misturados com um polímero ou copolímero aromático de alquenila tal como poliestireno, a dispersibilidade do Br-SBC no polímero ou copolímero aromático de alquenila varia com o teor de blocos de estireno do copolímero de butadieno bromado (por exemplo, Br-SBC) antes da bromação. Como uma regra geral, com o SBC como exemplo, um teor de blocos de estireno de pelo menos ( $>$ ) 10 a 15 por cento em peso (% p/p), preferivelmente pelo menos 30% p/p, com base no peso de SBC não bromado, são necessários para melhorar a

dispersibilidade do Br-SBC em um (co)polímero aromático de alquenila. Com o aumento no teor de blocos de estireno, misturas de, por exemplo, Br-SBC e poliestireno, tornam-se mais compatíveis e, com um teor 5 de blocos de estireno de  $\geq 80\%$  p/p no copolímero em bloco antes da bromação, tendem a ser vistas como miscíveis. Copolímeros adequados para uso na preparação de copolímeros bromados da presente invenção têm polimerizados nos mesmos uma parcela butadieno e uma 10 parcela monômero aromático de vinila. A parcela aromática de vinila preferivelmente constitui 5 a 90 por cento em peso, com base no peso de copolímero, do copolímero. A parcela aromática de vinila é preferivelmente selecionada do grupo consistindo de estireno, alfa-metil estireno, 15 para-metil-estireno, e misturas destes.

Copolímeros bromados (Br-SBCs, bem como Br-r-substancialmente e Br-g-SBs), antes da bromação, têm as seguintes propriedades chave: um peso molecular médio ponderal ( $M_w$ ) dentro da faixa de 1.000 a 200.000, 20 preferivelmente de 2.000 a 100.000, mais preferivelmente de 5.000 a 100.000 e ainda mais preferivelmente, pelo menos de um ponto de vista de disponibilidade comercial, de 50.000 a 100.000; e um teor de monômero aromático de vinila polimerizado de pelo menos 5% p/p, preferivelmente 25 na faixa de 5% p/p a 90% p/p, com base no peso de copolímero em bloco; e um teor de isômero 1,2- mensurável conforme especificado acima.

#### Procedimentos Analíticos

A análise termogravimétrica (TGA) de uma amostra tendo um 30 peso de amostra nominal de 10 miligramas (mg) é realizada usando um Hi-Res TGA 2950 da TA Instruments com um fluxo de nitrogênio gasoso de 60 mililitros por min (mL/min) e uma taxa de aquecimento de 10°C/min ao longo de uma faixa de temperatura ambiente (nominalmente 25°C) a 600°C. Este 35 método provê uma temperatura na qual uma amostra é submetida a uma perda de peso cumulativa de 5% p/p, com base no peso de amostra inicial ou de partida.

O peso molecular é determinado por Cromatografia de Permeação de Gel (GPC) usando um cromatógarfo líquido série Agilent 1100 equipado com duas colunas PLgel 5 micrometer Mixed-C da Polymer Laboratories conectado em 5 série com um detector de índice de refração Agilent G1362A. Tetrahidrofurano (THF) fluindo a uma taxa de 1 mL/min e aquecido a uma temperatura de 35°C é usado como eluente. Os pesos moleculares são reportados com relação aos padrões de polibutadieno.

10 Uma espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Prótons (p-NMR) é usada para determinar a percentagem de duplas ligações residuais, o teor de monômero de estireno polimerizado, e o teor de isômero 1,2- comparando áreas integradas de sinais devido a prótons apropriados (os prótons de duplas ligações residuais estão entre 4,8 e 6 ppm) (relativamente a tetrametilsilano (TMS)), prótons aromáticos de estireno estão entre 6,2 e 7,6 ppm, e os prótons para polibutadieno bromado estão entre 3,0 e 4,8 ppm). Um espectrômetro Varian INOVA<sup>MR</sup> 300 NMR poderá ser 15 usado como o dispositivo de NMR, sendo operado com um tempo de retardo de 30 segundos para maximizar o relaxamento dos prótons para integrações quantitativas. Deutero-clorofórmio (clorofórmio-d) é usado como solvente para Br-SBCs e d5-piridina é usada como solvente para Br-PBDs.

20

25

Misturas de polímeros são preparadas usando um mistura Haake com 50 mL de capacidade com um ajuste de temperatura de 180°C, uma velocidade de misturação de 40 rotações por minuto (rpm) e um tempo de misturação de 8 30 min.

#### Procedimento para Preparação de Amostras

Misturas de uma resina aromática de vinila, quer um poliestireno de multiuso (GPPS, STYRON<sup>MR</sup> 168, The Dow Chemical Company), quer uma resina de estireno-acrilonitrila (SAN) conforme descrita abaixo, ou Br-PBD 35 ou Br-SBC são preparadas usando um aparelho Haake RHEOCORD<sup>MR</sup> 90 que tenha um controlador Haake 24124 e uma

bacia de misturação Rheomix 800 contendo misturadores de lâminas roletadas. Cada batelada ou mistura contém um total de 50 gramas (g) de resina e aditivos. A bacia é aquecida até 180°C e as resinas são adicionadas à bacia sob baixa velocidade (menos que 40 rotações por minuto (rpm)). Após uma porção da resina aromática de vinila fundir para facilitar a pré-mistura, a velocidade de misturação é aumentada para 40 rpm e a misturação é continuada durante 8 minutos (min). Caso um aditivo, tal como um estabilizante de carboxilato de organoestanho deva ser incluído na mistura, este é misturado com a resina bromada antes de misturar a última com a resina aromática de vinila.

#### Moldagem de Placas de Amostras

Misturas fundidas solidificadas preparadas conforme descrito acima são moídas usando um moinho Wiley Lab e um tamanho de peneira de 3 milímetros (mm) antes da moldagem, alíquotas de 25 a 27 g do material moído são moldadas por compressão a placas medindo 100 mm x 100 mm x 1,5 mm usando uma Pasadena Hydraulic Platen Press (Modelo # BL-444-C-6M2-DX2357) operando a um ponto de ajuste de temperatura de 180°C com um tempo de aplicação de pressão de 5 min de uma pressão de 172 megapascals (MPa) (25.000 libras por polegada quadrada (psi)). Uma pequena serra de fita é usada para cortar as placas moldadas em tiras para ensaios de Índice de Oxigênio Limitativo (LOI) e ignitabilidade.

#### Preparação de Espumas

Como uma etapa precursora para fazer espumas de polímeros, é preparado um concentrado a 10% p/p, com base no peso de concentrado, de pelo menos bromado (Br-PBD ou Br-SBC). Como uma etapa inicial um estabilizante de carboxilato de organoestanho pulverizado (por exemplo, THERMCHEK<sup>MR</sup> 822, comercialmente disponível da Ferro Corporation) ou um estabilizante de carboxilato de organoestanho líquido (por exemplo, THERMCHEK<sup>MR</sup> 835, comercialmente disponível da Ferro Corporation) é

misturado a um carregamento de 2% p/p, com base no peso da mistura, com o polímero bromado. A mistura é adicionada a um alimentador de pós. A mistura é compostada com a resina aromática de vinila usando uma extrusora de rosca dupla Haake RHEOCORD<sup>MR</sup> 90 equipada com uma matriz filamentadora. A extrusora tem três zonas de temperatura operando a temperaturas de ajuste de 135°C, 170°C, e 180°C, e uma temperatura ponto de ajuste de matriz de 180°C. Filamentos extrudados são resfriados em um banho d'água e cortados em pelotas com aproximadamente 5 mm de comprimento usando um pelotizador marca YELLOW JACKET<sup>MR</sup> de escala laboratório.

As pelotas são convertidas em uma espuma usando, em seqüência, uma extrusora de rosca única com três zonas de aquecimento, uma seção de misturação de agente de espumação e uma matriz de ranhura ajustável de 1,5 mm. As três zonas de aquecimento operam a pontos de ajuste de temperatura de 115°C, 150°C e 180°C e a zona de misturação opera a um ponto de ajuste de temperatura de 200°C. Agente espumante (4,5 partes em peso (pbw)) de dióxido de carbono com ou sem 0,5 pbw de água, ambas as pbw sendo baseadas em 100 pbw de peso combinado de resina bromada e resina aromática de vinila) é alimentado à seção de misturação de agente de espumação usando duas diferentes bombas de seringa RUSKA<sup>MR</sup> (Chandler Engineering Co.). Pelotas de concentrado e pelotas de resina de polímero aromático de vinila (por exemplo, GPPS) são misturadas a seco entre si com 0,05% p/p, com base no peso da mistura seca, de estearato de bário como lubrificante de rosca. As quantidades de pelotas de concentrado são variadas relativamente às quantidades de pelotas de resina de polímero aromático de vinila para alcançar um desejado nível de polímero bromado na mistura seca. A mistura seca é adicionada à moega de alimentação da extrusora e alimentada à extrusora a uma taxa de 2,3 quilogramas por horas (kg/h). A pressão na seção de misturação é mantida acima de 10,4 MPa (1500 psi) para prover um gel de

polímero tendo misturação uniforme de polímero aromático de vinila e agente de espumação e promover a formação de uma espuma com seção transversal uniforme. Os resfriadores a temperatura do gel espumável até 120°C a 5 130°C, preferivelmente 128°C a 129°C. A abertura da matriz é ajustada de maneira a manter uma retropressão de pelo menos 6,9 MPa (1000 psi). O gel espumável se expande para formar espuma à medida que ele sai da matriz. A espuma é recuperada usando procedimentos convencionais.

10 Enquanto o procedimento de preparação da espuma usa dióxido de carbono, opcionalmente em combinação com água, como agente de espumação, a seleção do agente de espumação não é crítica e qualquer agente de espumação convencional conhecido daquele entendido no assunto

15 poderá ser usado para fazer uma espuma do polímero. Adicionalmente, enquanto o dito procedimento ilustra um processo de espuma extrudada, aqueles entendidos no assunto poderão modificar o procedimento acima para fazer um filete de polímero expandido usando uma tecnologia

20 convencional, tal como uma matriz filamentadora, ao invés de uma matriz de espumação tal como uma matriz de ranhura, de maneira a formar filamentos de polímero espumável extrudados, pelotizar os filamentos de polímero espumável extrudados, pelotizar os filamentos, colocar

25 pelotas em um molde e aquecer as pelotas para ativar o agente de sopro ou de expansão e tornar pelo menos porções de superfície dos filetes suficientemente pegajosas para que a expansão das pelotas ou filetes formem um artigo unitário.

30 LOI

Os ensaios de LOI são feitos de acordo com uma versão modificada da American Society for Testing Materials (ASTM) Ensaio D 2863. Para amostras sólidas, a modificação envolve usar amostras cortadas de placas moldadas medindo 100 mm x 6,5 mm x 1,5 mm. Para amostras de espumas, a modificação envolve usar uma matriz de fio de espuma para produzir uma haste de espuma de 5 mm e

cortar a haste em comprimentos de 150 mm.

FP-7

Alvin R. Ingram descreve este ensaio de "resistência à ignição" em pequena escala, designado como "FP-7" para fins deste pedido, em Journal of Applied Polymer Science, Vol. 8 (1964), págs. 2485-93 e mostra a aparelhagem na página 2486. O aparelho opera de maneira a deslocar automaticamente um micro-queimador como fonte de ignição sob os primeiros 6 mm de uma amostra de espuma ou amostra em placa, qualquer que seja apropriada, aplicar a chama da fonte para a amostra durante um período de 3 segundos, remover a fonte de ignição e automaticamente iniciar o temporizador. Um operador desliga o temporizador quando ocorre a extinção da chama. Um valor de FP-7 para uma amostra é uma média de seis diferentes amostras de ensaio de uma única placa ou haste de espuma, qualquer destas que seja adequada.

A densidade da amostra de espuma é determinada de acordo com ASTM D3575-93, Sufixo W, Método A (volume da espuma determinado por medição linear de uma amostra (uma seção transversal de 10 centímetros (cm) que é cortada da espuma), a amostra é pesada e a densidade aparente (peso por unidade de volume)) e o tamanho de célula de espuma é calculado de acordo com ASTM D3576.

Os seguintes exemplos ilustram, mas não limitam, a presente invenção. Todas as partes e percentagens são baseadas em peso, salvo afirmação em contrário. Todas as temperaturas são em graus centígrados (°C). Os exemplos (Ex) da presente invenção são designados por numerais arábicos e os exemplos comparativos (Ex. Comp.) são designados por letras alfabéticas maiúsculas.

Preparação de PBD

PBD é preparado por polimerização aniónica, usando um reator de polimerização de vidro com um volume interno de 1200 mililitros (mL). Todas as operações foram realizadas sob uma atmosfera de nitrogênio de 207 quiloPascals (kPa) (30 libras por polegada quadrada (psi)). O peso molecular

do polímero é controlado via uma razão de moles de monômero de butadieno para moles de iniciador de sec-butil lítio (Sec-Bu-Li) e o teor de isômero 1,2- por seleção e adição de aditivos polares.

5 Em seqüência, o solvente seco (por exemplo, ciclohexano) é primeiro adicionado ao reator, uma solução de iniciador é então injetada e, quando usada, um solvente polar é adicionado com seringa. Monômero de butadieno é então transferido ao reator usando um tanque de injeção de aço 10 inoxidável.

À polimerização é conduzida contínua na ausência de um aditivo polar durante 2 horas a um ponto de ajuste de temperatura de 40°C e o rendimento de teor de isômero 1,2 de 10%. O mesmo tempo de polimerização é usado, mas o 15 ponto de ajuste de temperatura é reduzido para a temperatura ambiente (nominalmente de 25°C) para polimerização na presença de um aditivo polar. Aditivos polares e suas temperaturas típicas relativas a moles de iniciador de sec-BuLi são dipiperidinoetano (DIPIP), 20 faixa de razão molar de iniciador de DIPIP/Li de 2:1 a 4:1), N,N,N',N'-tetrametilenodiamina (TMEDA, faixa de 1:1 a 6:1), tetrahidrofurano (THF, faixa de 16:1 a 100:1, dependendo do nível de 1,2 desejado), e ditetrahidrofurilpropano (DTHFP, 8:1). A tabela 1 25 summariza dados relativos a aditivo polar (quando usado), % de isômero 1,2-, % p/p de parcela estireno polimerizada (quando apropriado), tipo de polímero (quando o polímero é outro que não PBD),  $M_n$  do polímero, e  $M_w$  do polímero.

A polimerização é terminada adicionando um veneno de 30 iniciador tal como 2-propanol desoxigenado; os PBDs resultantes sendo isolados por precipitação em 2-propanol; os PBDs são separados do 2-propanol por filtração; e os filtrados são secados da noite para o dia em uma estufa a vácuo operando a um ponto de ajuste de 35 temperatura de 50°C.

Em um procedimento ilustrativo, a preparação de um PBD designado como PBD-4 é iniciado adicionando os seguintes

componentes ao reator: 700 mL de ciclohexano seco; dipiperidinoetano (DIPIP, 5,70 g, 0,029 mmol) como composto polar e uma solução de iniciador de Sec-BuLi (solução 1,6 M (molar) em ciclohexano, 4,5 mL 0,0072 mol); e monômero de butadieno (43,5 g, 0,81 mol). Após permitir à polimerização prosseguir durante 2 horas à temperatura ambiente, a polimerização é terminada adicionando 2 mL de propanol desoxigenado ao conteúdo do reator. O conteúdo do reator é concentrado até um volume de 150 mL usando um evaporador rotativo. O PBD é isolado do conteúdo concentrado em 500 mL de 2-propanol. O precipitado é recuperado e secado conforme detalhado acima.

A preparação do PBD-4- é replicada, mas a proporção de monômero de butadieno é variada com relação ao Sec-BuLi para preparar PBD-5 e PBD-6. Semelhantemente, quantidades variáveis de TMEDA são substituídas por DIPIP para fazer PBD-2 e PBD-3. Semelhantemente, quantidades variáveis de tetrahidrofurano (THF) são substituídas por DIPIP para fazer PBD-7 e PBD-8. Finalmente, PBD-4 é replicado, omitindo o composto polar para fazer PBD-1. PBD-9 está comercialmente disponível da Sigma-Aldrich como produto número 466867. Como este está comercialmente disponível como um produto, nenhuma informação está disponível quanto ao solvente e modificador polar usados para a preparação do produto. Conseqüentemente, a tabela 1 abaixo mostra o modificador polar como "desconhecido". Dados de polímeros estão sumarizados na tabela 1 abaixo.

#### Preparação de SBCs

O procedimento usado para preparar PBDs é modificado para polimerizar monômero de estireno antes de iniciar a polimerização de butadieno. Após adicionar ciclohexano ao reator, uma cânula é usada para transferir monômero de estireno seco para dentro do reator. Iniciador conforme descrito acima é adicionado e a polimerização é deixada prosseguir durante 1 hora à temperatura ambiente (nominalmente 25°C) antes de modificador polar e monômero

de butadieno serem adicionados sequencialmente. Após adicionar o monômero de butadieno, a polimerização é permitida prosseguir durante 2 horas adicionais. Para uma estrutura de copolímero em dibloco, a polimerização é 5 terminada adicionando 2-propanol conforme descrito acima. Para uma estrutura de copolímero em tribloco, uma quantidade adicional de monômero de estireno é adicionada e a polimerização é continuada durante uma hora adicional antes de ser terminada com 2-propanol. Pesos e proporções 10 relativos de monômeros de estireno e butadieno são ajustados para preparar uma composição desejada. SB-1 a SB-15 e SBC-17 a BSC-21, mostrados na tabela 1 abaixo, representam SBCs em dibloco ou tribloco tendo percentagens variadas de isômero 1,2, % p/p de estireno, 15  $M_w$  e  $M_n$  que são preparados com ou sem um modificador polar, também mostrado na tabela 1 abaixo.

Preparação de SB Aleatório (r-SB, SBC-16)

O procedimento usado para preparar SBC é modificado adicionando monômeros de ciclohexano, estireno e 20 butadieno ao reator antes de adicionar a solução de iniciador de sec-butil lítio e TMEDA (aditivo polar) em ciclohexano.

"SIS" designa um copolímero em tribloco de isopreno e estireno, comercialmente disponível da Sigma-Aldrich como 25 produto número 43241-5. O poliisopreno poderá conter qualquer um dentre ou todos os isômeros 1,4-, 1,2 e 3,4. Um espectro de NMR de SIS sugere que contenha principalmente o isômero 1,4.

Abreviações usadas na tabela 1 incluem "NM" = não medido; 30 "R" = aleatório; "TB" = tribloco; e "DB" = dibloco.

Tabela 1

Amostra	% Isômero 1, 2	Modifica-dor Polar	% p/p Estireno/Tipo de Polímero	M <sub>n</sub> Polímero	M <sub>w</sub> Polímero
PBD-1	9	Nenhum	N/D	6500	7200
PBD-2	75	TMEDA	N/D	4500	4600
PBD-3	80	TMEDA	N/D	41.300	42.600
PBD-4	94	DIPIP	N/D	5400	5500
PBD-5	94	DIPIP	N/D	49.000	51.000
PBD-6	93	DIPIP	N/D	4100	4200
PBD-7	43	THF	N/D	106.000	111.000
PBD-8	61	THF	N/D	73.300	77.200
PBD-9	85	Desconhec.	N/D	1400	2500
SISTEMA	NM	Nenhum	32/DB	94.700	110.400
SBC-1	78	TMEDA	31/DB	5300	5500
SBC-2	75	TMEDA	31/DB	33.200	34.500
SBC-3	93	DIPIP	34/DB	5300	5500
SBC-4	92	DIPIP	34/DB	21.500	22.500
SBC-5	72	TMEDA	37/DB	47.700	50.200
SBC-6	9	Nenhum	36/DB	63.800	65.400
SBC-7	10	Nenhum	29/TB	56.700	60.000
SBC-8	10	Nenhum	43/TB	41.000	43.700
SBC-9	74	TMEDA	37/DB	54.800	57.800
SBC-10	76	TMEDA	36/DB	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 o monômero estirênico é 4-metil estireno

Ex. Comp. A-B (Bromoação à Temperatura Ambiente usando Bromo Elementar)

- 5 Uma solução de 5,0 gramas (g) de um PBD (vide tabela 2 abaixo para escolha do PBD) (0,0926 mol de unidades repetitivas de polibutadieno em 100 mL de clorofórmio) é adicionada a um frasco de 2 gargalos de 500 mL. Um funil de adição equalizador de pressão de 50 mL é inserido em 10 um gargalo e um condensador, juntamente com um tubo de

secagem recheado com DRIERITE (sulfato de cálcio anidro) para proteger a reação de umidade, é inserido no outro gargalo do frasco. O frasco é embrulhado em laminado de alumínio para excluir a luz. Ao funil de adição, a 5 solução de bromo é adicionada ao longo de um período de 30 minutos. A agitação lenta é continuada durante um tempo de reação adicional de 30 minutos. A agitação lenta é então interrompida e o conteúdo do frasco é transferido para um funil de separação e sacudido com uma solução de 10 5 g de hidrogeno sulfito de sódio em 100 g de água destilada. 40 mL de THF são adicionados ao conteúdo sacudido para facilitar a separação de fases em uma camada orgânica e uma camada aquosa. A camada orgânica é adicionalmente lavada com 100 mL de água destilada. Br- 15 PBD é isolado por precipitação em um excesso de 5 vezes (com base no volume de solução) de metanol. O precipitado de Br-PBD é separado por filtração e secado da noite para o dia em uma estufa a vácuo a um ponto de ajuste de temperatura de 70°C. Ao longo da preparação nos Exs. 20 Comps. A e B, ar é usado ao invés de um gás inerte. Dados de WLT,  $M_n$  e  $M_w$  estão summarizados na tabela 2 abaixo.

Tabela 2

Ex. Compa- rativo	PBD	% Isômero 1,2	WLT 5% Br- PBD (°C)	$M_n$ BrPBD	$M_w$ BrPBD
A	PBD-1	9	154	6500	7200
B	PBD-2	75	160	4600	4800

Os dados apresentados na tabela 2 demonstram que 25 condições de bromação usando resultados de bromo elementar em estabilidade térmica pobre, conforme indicado por WLT 5% abaixo de 200°C, sem consideração ao teor de isômero 1,2.

Ex. Comp. C

30 Os Exs. Comps. A e B são replicados, substituindo cloreto de metileno ( $Me-Cl_2$ ) por clorofórmio, e usando um SBC (SBC-5, 72% de isômero 1,2) no lugar de PBD-1 ou PBD-2. A bromação é realizada a 0°C ao invés de a 25°C e argônio é substituído por ar usado nos Exs. Comps. A-B. O Br-SBC

resultante tem uma WLT 5% de 145°C, um  $M_n$  de 140.000 e um  $M_w$  de 239.000.

Uma comparação entre o Comp. B e o Comp. C mostra que uma combinação de a) o uso de um SBC em lugar de um PBD, b) 5 uma redução de 25% na temperatura de bromação, e c) um aumento tanto em  $M_n$  e  $M_w$  falham em melhorar a estabilidade térmica conforme evidenciado por uma queda de 15°C na WLT 5%. Como a combinação falha, um único componente da combinação deverá produzir resultados 10 semelhantes.

Ex. Comp. D

Usando a mesma aparelhagem que no Ex. Comp. A, uma solução de 16,1 g de tribrometo de piridínio (PTB) (0,050 mol) em 20 mL de THF são adicionados a uma solução de 2,6 15 g (0,048 mol) de PBD-1 (teor de 9% de isômero 1,2) em 50 mL de THF ao longo de um período de 30 minutos. Após tempo de reação de 48 horas, o sub-produto hidrobrometo de piridínio (PHB) é removido por filtração. A solução de polímero resultante é passada através de um leito de 20 resina de troca iônica catiônica para remover PHB residual da solução. O Br-PBD é recuperado como no Ex. Comp. A. O Br-PBD tem uma WLT 5% de 191°C, um  $M_n$  de 8100 e um  $M_w$  de 8600. Uma WLT 5% abaixo de 220°C, 25 especialmente abaixo de 200°C, mostra que mesmo um agente de bromação brando não consegue produzir um Br-PBD com baixo teor de isômero 1,2 com a desejada estabilidade térmica.

Resultados semelhantes, se não idênticos, são esperados do uso de um processo modificado onde se coloca ambos o 30 tribrometo de piridínio e o PBD no aparelho e então se adiciona THF para prover uma solução de reação.

Ex. Comp. E

O Ex. Comp. D é replicado, substituindo SIS por PB-1, para dar um Br-SBC com uma WLT 5% de 154°C,  $M_n$  de 124.000 35 e  $M_w$  de 155.000. A WLT 5% relativamente baixa sugere que copolímeros em bloco contendo isopreno bromados têm estabilidade térmica pobre, mesmo com o uso de um agente

de bromação brando tal como tribrometo de piridínio. Uma explicação potencial para a estabilidade térmica pobre reside na tendência a gerar brometos terciários durante a bromação de polímeros contendo isopreno.

5    Ex. Comp. F

O Ex. Comp. A é replicado, usando SBC-12 ao invés de PBD-1 e substituindo THF por clorofórmio como solvente. O Br-SBC resultante tem uma WLT 5% de 220°C, um melhoramento dramático sobre a WLT 5% do Ex. Comp. A. Entretanto, o 10 Br-SBC torna-se de coloração marrom após secagem em forno a vácuo e apresenta evidência de acoplamento de radicais quando submetido a análise de cromatografia de permeação em gel (GPC). Ademais, a análise de NMR mostra que o THF está presente em mais que 50 moles por cento de unidades 15 repetitivas de polímero dentro do Br-SBC. Conquanto a WLT 5% possa ser aceitável, a presença do THF e o fato de que o polímero se torna de cor marrom torna o Br-SBC inadequado para uso como aditivo retardante de chamas contendo bromo.

20    Exs. Comps. G-M (Bromação de PBD com Tribrometo de Piridínio)

O Ex. Comp. D é replicado, porém usando um PBD tendo um teor de isômero 1,2 mais alto que PBD-1. A seleção de PBD, teor de isômero 1,2,  $M_n$  do Br-PBD,  $M_w$  do Br-PBD e 25 WLT 5% estão summarizados na tabela 3 abaixo. O teor de duplas ligações não-aromáticas residual é de menos que 5 por cento, com base no teor de duplas ligações não-aromáticas antes da bromação.

Tabela 3

No. Ex. Composição	PBD	% Isômero 1,2	$M_n$ Br-PBD	$M_w$ Br-PBD	WLT 5% (°C)
G	PBD-2	75	4800	4900	215
H	PBD-3	80	43.100	44.500	215
I	PBD-4	94	5300	5400	220
J	PBD-5	94	45.700	48.600	224
K	PBD-6	93	3900	4100	217
L	PBD-7	43	141.000	160.000	215
M	PBD-8	61	93.500	99.700	218

30    Uma comparação das temperaturas de perda de 5% de peso na

tabela 3 mostra que a bromação seletiva sob condições de bromação brandas conforme nos Exs. Comps. G-M provê um produto de polibutadieno bromado significativamente mais estável que a bromação agressiva com bromo elementar conforme nos Exs. Comps. A-C. Conforme mostrado abaixo, entretanto, copolímeros de butadieno bromados têm inesperadamente melhor estabilidade térmica que homopolímeros de butadieno bromados.

5 Exs. 1-18 (Bromação de um copolímero em bloco de estireno-butadieno com tribrometo de piridínio)

O procedimento dos Exs. Comps. G-M é replicado, porém usando um SBC ao invés de um PBD (mantendo a mesma razão molar de PTB para bloco de polibutadieno) e procedimentos usados para recuperar polímeros bromados são modificados 10 porque os Br-SBCs têm uma solubilidade mais alta em outros solventes tais como tolueno. Após a filtração para remover o sub-produto hidrobrometo de piridínio (PHB), um volume de tolueno igual ao volume de THF já presente na solução de polímero é adicionado à solução de polímero 15 para prover uma solução de polímero modificada. A solução de polímero modificada é lavada com uma solução de hidrogênio sulfito de sódio suficiente para neutralizar ou resfriar bruscamente o PTB não reagido que possa estar presente na solução de polímero modificada, 20 simultaneamente removendo ou eliminando assim a cor alaranjada presente na solução de polímero modificada por precipitação em metanol (uma razão volumétrica de 5/1 de metanol/solução de polímero). O Br-SBC precipitado é recuperado conforme nos Exs. Comps. G-M. A tabela 4 25 abaixo mostra a fonte de SBC, % de isômero 1,2, % de blocos de estireno, e tipo de bloco (dibloco, tribloco, ou aleatório),  $M_n$  do Br-SBC,  $M_w$  do Br-SBC, e WLT 5%. O teor residual de duplas ligações não-aromáticas é menor 30 que 5 por cento, com base no teor de duplas ligações não-aromáticas antes da bromação.

Tabela 4

Ex. Nº	Fonte de SBC	% Isômero 1,2	% Bloco de Estireno/Tipo	M <sub>n</sub> Br-SBC	M <sub>w</sub> Br-SBC	WLT 5% (°C)
1	SBC-1	78	32/DB	5600	5800	224
2	SBC-2	75	31/DB	36.000	37.300	228
3	SBC-3	93	34/DB	5200	5400	225
4	SBC-4	92	34/DB	20.600	21.600	233
5	SBC-5	9	36/DB	103.900	106.200	226
6	SBC-6	10	29/TB	92.400	97.800	241
7	SBC-7	10	22/TB	68.300	71.500	239
8	SBC-8	72	43/TB	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-16	37	60/DB	20.100	21.800	218
17	SBC-17	65	22/R	143.000	183.000	229
18	SBC-18	88	42/DB	31.500	33.000	241
19	SBC-19	43	43/DB	76.000	80.200	239
20	SBC-20	54	42/TB	81.600	85.100	242
21	SBC-21	80	35*/TB	46.200	48.700	228

\* significa que o monômero estirênico é para-metil estireno

Os dados na tabela 4 demonstram que o Br-SBC tem boa estabilidade térmica conforme evidenciado por um WLT 5% em excesso de 200°C, com todos os Br-SBCs na tabela 4 tendo uma WLT 5% em excesso de 215°C (notado acima como sendo ainda mais preferível que 200°C). Em contraste com os Br-PBDs, que carecem da desejada estabilidade térmica com baixos (por exemplo, 9% conforme no Ex. Comp. D) teores de isômero 1,2, Br-SBCs têm estabilidade térmica aceitável com o mesmo teor de isômero 1,2. Ademais, Br-SBCs em tribloco tendem a ter uma estabilidade térmica melhor que Br-SBCs com teores de isômero 1,2 semelhantes conforme mostrado pelo Ex. 6 e Ex. 7 com relação ao Ex. 5.

A ativação de neutrons é usada para analisar o Ex. Comp. J e o Ex. 4 para teor de bromo. O Ex. Comp. J tem um teor

de bromo máximo teórico de 75% e um teor de bromo efetivo, medido conforme descrito acima, de 71%. O Ex. 4 tem um teor de bromo máximo teórico de 66% e um teor de bromo efetivo de 63%. Em cada caso, a bromação efetiva é de aproximadamente 95% do máximo teórico. Esta análise, descrita por Grafton D. Chase & Joseph L. Rabinowitz em "Activation Analysis", Principles of Radioisotope Methodology, Capítulo 12, Seção 12.5, páginas 427-432, Burgess Publishing Company (1967), simplesmente confirma a incorporação de bromo próxima dos níveis teóricos.

A análise de ativação de neutrons envolve colocar uma amostra em um reator nuclear onde ela é exposta a neutrons produzidos por fissão de U-235. Durante a irradiação, uma porção dos átomos de bromo contidos na amostra absorvem um neutron e tornam-se radioativos. À medida que os isótopos de bromo radioativo decaem, raios gama são emitidos e podem ser detectados usando detectores de germânio de alta pureza. Pode-se quantificar o teor de bromo comparando a intensidade das emissões gama a uma energia característica com um padrão conhecido.

Ex. 22

O Ex. 9 é replicado, mas o procedimento é modificado reduzindo o tempo de reação pela metade para 24 horas. Resulta assim um aumento no % das duplas ligações não reagidas de 2% para 9% e um aumento concomitante na WLT 5% de 230°C para 232°C. Em outras palavras, aparenta que níveis mais altos de duplas ligações não reagidas conduz a um ligeiro melhoramento na estabilidade térmica.

Ex. 23

Um procedimento e um aparelho alternativos são usados para preparar um Br-SBC via bromação homogênea com uma mistura de solventes de tetracloreto de carbono/butanol. Ao invés do aparelho e procedimento acima, 6 gramas (g) de SBC-12 (0,067 mol de unidade repetitiva de polibutadieno) e 60 mL de tetracloreto de carbono ( $CCl_4$ ) são adicionados a um frasco de 3 gargalos de 250 mL

equipado com um agitador mecânico e um termopar para preparar uma solução agitada. Após a solução agitada se apresentar visualmente homogênea, 22 mililitros (mL) de n-butanol são adicionados com agitação lenta contínua (a 5 uma velocidade de 250 rotações por minuto (rpm)) para preparar uma solução agitada modificada que retenha a sua aparência visual homogênea. 10,3 g (0,065 mol) de bromo é adicionado à solução agitada (250 rpm) ao longo de 20 minutos para prover uma mistura reagente agitada. A 10 mistura reagente agitada, inicialmente à temperatura ambiente (nominalmente 25°C) evidencia uma exotermia durante a adição de bromo, alcançando uma temperatura máxima de 41°C. A mistura reagente é agitada lentamente durante 15 horas adicionais antes que 50 mL de uma 15 solução aquosa (aq.) de bissulfito de sódio a 20% (% p/p sendo baseado no peso de solução de bissulfito de sódio) são adicionados. A agitação é continuada durante 10 minutos e então 50 mL de cloreto de metíleno ( $\text{MeCl}_2$ ) são adicionados à mistura reagente. A agitação lenta é 20 interrompida e a mistura reagente é transferida para um funil separador onde é separada em uma fase orgânica e uma fase aquosa.

A fase orgânica é lavada com 50 mL de água destilada e então com 50 mL de cloreto de sódio saturado (aq.). O Br-SBC é precipitado da fase orgânica lavada adicionando a fase orgânica lavada em um excesso de 5 vezes (com base no volume de solução) de metanol. O Br-SBC é isolado por filtração e secado da noite para o dia *in vacuo* a 80°C para produzir 13,7 g (84% de rendimento isolado) de Br-SBC. Um NMR de  $\text{H}^1$  do Br-SBC mostra 2,4% de duplas ligações não reagidas e uma análise de TGA mostra uma WLT 30 5% de 239°C.

Ex. Comp. N

Usando a mesma aparelhagem do Ex. 23 e uma modificação do 35 processo do Ex. 23, um Br-SBC é preparado por um processo de bromação heterogênea. Ao invés de 60 mL de  $\text{CCl}_4$ , apenas 11,3 mL de  $\text{CCl}_4$  foram adicionados. A solução

aparenta estar visualmente não homogênea antes e após a adição de n-butanol. A quantidade de bromo é reduzida para 9 g (0,056 mol) e é adicionada ao longo de um período de 60 minutos ao invés dos 20 minutos no Ex. 23.

5 A temperatura máxima durante a adição do bromo é a mesma do Ex. 23. A recuperação do Br-SBC conforme no Ex. 23 produz 8,5 gramas (575 de rendimento isolado) de Br-SBC. Um NMR de  $H^1$  mostra 54% de duplas ligações não reagidas e uma análise de TGA mostra uma WLT 5% de 247°C.

10 Adicionalmente, o Br-SBC mostra evidências de reticulação durante a recuperação do polímero.

Ex. Comp. O

O Ex. 23 é replicado usando 5 g de PB-9 ao invés de 6 g de SBC-12 e modificando o procedimento conforme descrito abaixo. Uma solução de polímero homogênea é preparada usando 15,7 mL de  $CCl_4$  ao invés de 60 mL de  $CCl_4$  conforme no Ex. 23. A adição de n-butanol é aumentada para 31 mL, enquanto que retendo uma solução visualmente homogênea. A adição de bromo é aumentada para 12,5 g (0,078 mol) e o tempo de adição do bromo é aumentado para 90 minutos, um procedimento que resulta em uma temperatura máxima de 31°C ao invés de 41°C conforme no Ex. 23. O tempo de agitação de agitação lenta é aumentada para 16 horas e as quantidades de solução de bissulfito de sódio e de  $MeCl_2$  são aumentadas para 60 mL.

O processo de recuperação é modificado lavando a fase orgânica duas vezes com 100 mL de água destilada e então duas vezes com 100 mL de cloreto de sódio saturado (aq.). O polímero bromado é precipitado duas vezes em um excesso de cinco vezes de metanol ao invés de uma vez conforme no Ex. 23 antes de secar o polímero bromado durante 4 horas a 80°C ao invés de da noite para o dia conforme no Ex. 23 para produzir 10,7 g (61% de rendimento isolado) de Br-PBD. Um NMR de  $H^1$  mostra 41,5% de duplas ligações não reagidas e uma análise de TGA mostra uma WLT 5% de 225°C. O Ex. 23 demonstra que entendendo e otimizando as condições de reação para prover um meio reagente

homogêneo, poder-se-á, por bromação direta usando bromo elementar, fazer um Br-SBC que tenha estabilidade térmica ou WLT 5% comparáveis com um Br-SBC preparado usando PTB (por exemplo, Ex.12, Ex. 14 ou Ex. 19) ou outro agente de bromação brando. O Ex. Comp. N e o Ex. Comp. O mostram que a bromação com bromo elementar em um meio reagente homogêneo conduz a um produto com bromação incompleta (isto é, com altos níveis de duplas ligações residuais).

Ex. 24-27 e Ex. Comp. P-R - Estabilidade Térmica de

10 Misturas de Fontes de Bromo com Poliestireno

Misturas de diferentes Br-SBCs com resina de poliestireno de uso geral (GPPS) (SYNTRON<sup>MR</sup> 168, The Dow Chemical Company) são preparadas e submetidas, cada uma das quais tendo um teor de bromo de 2% p/p, com base no peso da mistura, segundo análise termogravimétrica (TGA) a 200°C. A tabela 5 abaixo sumariza Br-SBC, % de isômero 1,2, % de estireno, tipo de SBC (dibloco ou tribloco), tempo até o surgimento de degradação e o tempo até a taxa máxima de perda de peso para amostras submetidas a TGA a 200°C. Da plotagem de TGA, o tempo no qual começa a perda rápida de peso é designado como "tempo até o surgimento de degradação". Usando um derivativo da mesma plotagem, o "tempo até a taxa máxima de perda de peso" é designado como o tempo correspondente a onde a curva representando o derivativo atinge seu valor máximo.

Tabela 5

Ex./ Ex. Comp.	Br-SBC	% 1,2	% Estireno em Bloco/Tipo	Tempo até Surgimento de Degradação (min)	Tempo até Perda Máxima de Peso (min)
P	Ex.5	9	36/DB	0	1,3
Que	Ex.6	10	29/TB	0	0,7
R	Ex.16	37	60/DB	7,4	9,0
24	Ex. 4	92	34/DB	42,5	52,6
25	Ex.18	88	42/DB	43,1	52,9
26	Ex.8	72	37/DB	20,5	25,7
27	Ex.9	74	37/DB	19,7	26,7

Os dados da tabela 5 mostram que um teor de mais que 50% de 1,2 é preferido para a estabilidade térmica de

copolímeros bromados com poliestireno.

Exs. 28-50 e Exs. Comps. S-AC - Ensaio de Inflamabilidade de Misturas Moldadas

Misturas de diferentes quantidades de certos Br-SBCs com o mesmo GPPS do Ex. 24 acima ou com uma resina SAN-1 (30% p/p de copolímero SAN de acrilonitrila comercialmente disponível da Dow sob a designação comercial TYRIL<sup>MR</sup> 125) ou resina SAN-2 (uma resina de SAN experimental tendo um teor de acrilonitrila de 15,8% p/p, com base no peso total de copolímero de SAN, um peso molecular de 118.000 e uma polidispersidade de 2,2) são preparadas e submetidas a ensaios de LOI e FP-7. Os Exs. 36-50 diferem dos Exs. 28-35 por conterem 0,5% p/p, com base no peso da mistura, de THERMACHEK<sup>MR</sup> 832, comercialmente disponível da Ferro Corporation, como um estabilizante. Os resultados, juntamente com a fonte de bromo, % p/p de fonte de bromo, % p/p de bromo na mistura (com base no peso da mistura) estão summarizados na tabela 6 abaixo.

Tabela 6

Ex./ Ex. Comp.	Fonte Bromo (HBCD ou Ex. n°)	Polím. da Mist.	Teor Fonte de Br (%p/p)	% Br na Mistura	LOI (%)	FP- 7 (s)
S	Nenhum	GPPS	0	0	18,0	N/A
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
Z	I	GPPS	1	0,7	25,7	3,3
AA	I	GPPS	2,5	1,8	27	2,2
AB	J	GPPS	1	0,7	27	2,4
AC	J	GPPS	2,5	1,8	27	0,7
28	1	GPPS	1,5	0,9	22,7	2
29	1	GPPS	4	2,5	25,7	1,1
30	2	GPPS	1,5	0,9	23,3	2,6
31	2	GPPS	4	2,5	23,6	0,8
32	3	GPPS	1,5	0,9	26,2	2,3
33	3	GPPS	4	2,5	26,2	1,1
34	4	GPPS	1,5	0,9	26,2	3,1
35	4	GPPS	4	2,5	26,2	1,6
36	8	GPPS	3,2	2	24,8	0,5

37	8	SAN 1	3,2	2	24,5	0,3
38	8	SAN 2	3,2	2	27,5	0,5
39	9	GPPS	3,2	2	25,3	0,8
40	9	SAN 2	3,2	2	28	1,6
41	10	GPPS	3,2	2	24,5	0,3
42	11	GPPS	3,2	2	24,3	0,2
43	11	SAN 2	3,2	2	25,0	0,4
44	12	GPPS	3,3	2	24,0	0,2
45	12	SAN 2	3,3	2	25,0	0,4
46	13	GPPS	1,4	0,8	22,5	2,0
47	13	GPPS	3,2	1,9	24,3	0,3
48	15	GPPS	5,7	1,9	24,0	1,7
49	17	GPPS	3,0	2,0	23,7	0,2
50	17	SAN 2	3,0	2,0	26,0	0,4

Os dados apresentados na tabela 6 demonstram que misturas de um polímero aromático de vinila, quer um GPPS, quer um SAN e Br-PBD ou Br-SBC têm indicadores de desempenho de inflamabilidade (LOI e FP-7) comparáveis àqueles de misturas de GPPS com HBCD (Ex. Comp. T e Ex. Comp. U). Os dados mostram que copolímeros bromados e homopolímeros bromados têm utilidade com retardantes de chamas para polímeros estirênicos. Os dados também mostram que a presença de um estabilizante não afeta adversamente o desempenho das misturas. Os dados de desempenho de inflamabilidade em particular sugerem que os copolímeros bromados têm dispersão adequada em GPPS ou SAN, ambos os quais sendo usados como polímeros matriz nos exemplos mostrados na tabela 6. Aqueles entendidos no assunto reconhecem que diversas técnicas, tais como microscopia eletrônica de transmissão, poderão ser usadas para validar a dispersão do copolímero bromado no polímero matriz caso tal validação seja desejada.

Exs. 51-56 e Exs. Comps. AD-AH - Propriedades de espumas feitas com Fontes de Bromo

Usando o procedimento para preparação de espumas detalhado acima, uma série de espumas de polímeros aromáticos de vinila baseados em misturas ou do mesmo GPPS da tabela 6 ou de SAN-2 (também mostrado na tabela 6) com uma fonte de bromo (HBCD, um Ex. Comp. ou um Ex.) são preparadas, conforme mostrado na tabela abaixo.

As espumas são avaliadas para LOI, desempenho de FP-7 e densidade. Resultados da avaliação estão sumarizados na tabela 7 abaixo.

Tabela 7

Ex./ Comp.	Ex. BrPBD	GPPS ou SAN	% Br na Espuma	LO (%)	FP-7 (s)	Densidade da 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	SAN2	1,8	30,0	0,8	34,7
AG	Ex. Comp. K	GPPS	0,8	27,5	4,7	39,2
AH	Ex. Comp. K	GPPS	2,0	29,0	0,6	37,7
51	Ex. 13	GPPS	0,8	27,5	2,7	38,2
52	Ex. 13	GPPS	2,0	31,5	0,2	39,2
53	Ex. 9	GPPS	0,8	28,0	0,8	41,6
54	Ex. 9	GPPS	2,0	30,0	0,0	43,2
55	Ex. 9	SAN2	0,95	28,8	2,6	35,3
56	Ex. 9	SAN2	1,9	29,8	0,7	35,5

5 Os dados apresentados na tabela 7 sugerem que em níveis equivalentes de bromo, copolímeros bromados (por exemplo, Ex. 52 e Ex. 54) são pelo menos tão eficazes quanto o HBCD (por exemplo, Ex. Comp. AR), se não mais.

10 Exs. 57-64 e Exs. Comps. AI-AK - Propriedades de Espumas de Poliestireno Extrudadas com Fonte de Bromo

Uma série de materiais de espuma de poliestireno extrudada é preparada usando um aparelho (equipado com uma matriz de ranhura uma extrusora de rosca única de 5,1 centímetros (duas polegadas) equipado com um acionador de 15 25 quilowatts (kW) e tendo uma razão de comprimento para diâmetro (L/D) de 26:1) de escala maior do que aquele usado para os Exs. 51-56 e Exs. Comps. AD-AH. A extrusora opera com os seguintes pontos de ajuste de temperatura: zona de alimentação = 135°C; zona de fusão = 175°C; e 20 zona de misturação = 200°C. O uso de um aparelho de maior escala requer certas modificações do processo usado para fazer a espuma dos Exs. 51-56 e Exs. Comps. AD-AH.

A taxa de alimentação de uma mistura de pelotas de concentrado e GPPS é aumentada para 60 quilogramas por hora da taxa de alimentação de 2,3 quilogramas por hora usada para preparar as espumas dos Exs. 51-56. O agente

de espumação usado conforme especificado na tabela 8 abaixo (uma combinação de dióxido de carbono, isobutano e, para algumas espumas, água ao invés de dióxido de carbono, com ou sem água, conforme nos Exs. 51-56).

5 À medida que gel espumável sai da matriz de ranhura e entra na zona de pressão mais baixa (pressão atmosférica), o gel se expande para uma espuma que é preferivelmente formada ou conformada entre placas de formação paralelas. Caso desejado, resultados semelhantes  
10 poderão ser obtidos usando uma matriz equipada com uma placa de matriz tendo definida na mesma múltiplas ranhuras, múltiplas aberturas ou ambas ao invés da matriz de ranhura.

A resina de poliestireno (PS) usada para preparar as  
15 espumas é uma mistura de duas resinas de poliestireno de multiuso (GPPS) (STYRON<sup>MR</sup> 640 e STYRON<sup>MR</sup> 680, The Dow Chemical Company) tendo um peso molecular médio ponderal ( $M_w$ ), conforme determinado por cromatografia de exclusão de tamanho de 158.000 gramas por mol (g/mol). Cada  
20 exemplo, ou exemplo comparativo, inclui 100 partes em peso da resina de PS. Os Exs. Comps. AJ-AK contém 2,5 pph de uma forma compactada de HBCD (SAYTEX<sup>MR</sup> HP-900G, comercialmente disponível da Albemarle Corp.) enquanto que os Exs. 57-64 contêm quantidades variadas do Br-SBC  
25 do Ex. 11 ou o Br-SBC do Ex. 12 conforme mostrado na tabela 8 abaixo.

Os Exs. 57-64 e os Exs. Comps. AI-AJ contêm quantidades variáveis de dióxido de carbono e isobutano como agentes de espumação conforme mostrado na tabela 8. O Ex. Comp.  
30 AK contém a quantidade de dióxido de carbono e normal pentano (n-pentano) mostradas na tabela 8. Os Exs. 61-64 e Ex. Comp. AJ também contêm 0,25 pph de água como agente de co-espumação.

O gel espumável para cada um dos Exs. 57-64 e Exs. Comps.  
35 AI-AK contêm os seguintes aditivos: estearato de bário em uma quantidade de 0,15 parte em peso, por cem partes em peso (pph) de resina de GPPS; 0,2 pph de polietileno

(DOWLRX<sup>MR</sup> 2107, The Dow Chemical Company; 0,2 pph de concentrado de ftalocianina azul de cobre em poliestireno como corante; 0-0,15 pph de estabilizante de organoestanho (THERMOLITE<sup>MR</sup> 400, Arkema, Inc.); e 0,1 pph de pirofosfato tetrassódico. Os Exs. Comps. AI-AK não contêm nenhum estabilizante de organoestanho. Os Ex. 57, Ex. 58, e Ex. 60-Ex. 64 todos contêm 0,12 pph de estabilizante de organoestanho. O Ex. 59 contém 0,1 pph de poli-1,4-diisopropilbenzeno (escamas de CCPIB, Degussa) como sinérgico de retardante de chamas.

Ao invés de análise de ativação de neutrons conforme na determinação do teor de bromo do Ex. 4, o teor de bromo das espumas é determinado usando um analisador de Fluorescência de raios-X Oxford Lab X1005. Uma amostra de espuma é submetida a radiação de raios-X a partir de uma fonte de cádmio radioativo. A radiação de raios-X estimula o bromo contido na amostra e resulta em emissões de raios-X que correspondem ao bromo. Medir a intensidade das emissões de raios-X permite se quantificar o bromo contido na amostra. O teor de bromo reportado na tabela 8 representa uma média das medições dos três espécimes de espumas.

O desempenho de inflamabilidade é avaliado via ensaios padrões conforme detalhado abaixo. A França emprega um protocolo de ensaio designado como M1, que mede o desempenho de acordo com o French National Standard Test NF-P 92-5001/4/5. NF-P 92-5001/4/5 inclui um ensaio de persistência em chama conforme indicada pelo lapso de tempo médio entre a iniciação da chama e a auto-extinção (SE) da chama, com um tempo mais curto sendo melhor e um tempo mais longo, para 30 a 40 iniciações de chamas. Para passar por esta parte do ensaio M1, não mais que 10 por cento das iniciações de chamas poderão ter um tempo de extinção maior que 2 segundos. A Alemanha prefere um ensaio designado como B2 onde é medida a altura de chama em centímetros (cm) de acordo com o Deutsches Institut für Normung (DIN) 4102. Uma altura de chama menor que 15

cm e nenhuma gotícula queimando para cada um dos cinco corpos de ensaio merece atributo para passar de acordo com o ensaio B2.

O tamanho de célula vertical em milímetros (mm) é determinado conforme mostrado acima, a resistência compressiva vertical da espuma em quilopascals (kPa) é determinada de acordo com a Norma Européia (EN) - 826, a densidade da espuma (quilogramas por metro cúbico (kg/m<sup>3</sup>) em água é determinada de acordo com International Standards Organization (ISO) 845-95 e, 30 dias após a preparação, a condutividade térmica da espuma em miliwatts por metro grau Kelvin a 10°C (mW/m.°K) é determinada de acordo com EN 8301-91.

A tabela 8 sumariza as formulações, propriedades das espumas, e desempenho em ensaios com fogo. Pode-se observar que o desempenho no ensaio com fogo de espumas contendo Br-SBC (exemplos 54-61) é comparável, e em alguns casos melhor, que espumas contendo HBCD (amostras AI-AK).

20

Tabela 8

Ex. ou Comp. Ex/Composição ou Propriedade	57	58	59	60	61	62	63	64	AI	AJ	AK
pph HBCD	0	0	0	0	0	0	0	0	2,5	2,5	2,5
pph Br-SBC Ex.11	3,0	0	0	0	0	0	0	3,0	0	0	0
pph Br-SBC Ex.12	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
Seção Transv. Amostra (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*
Tamanho Vert. de Célula, mm	0,09	0,13	0,19	0,19	0,18	0,19	0,21	0,24	0,43	0,4	NM
Resist. Compres-s. Vert. (kPa)	632	613	568	491	468	634	624	NM	432	382	NM
Densidade da	41,4	41,9	41	39,1	39,9	40,3	39,5	38,9	35,8	36	36,4

Amostra (kg/m <sup>3</sup> )											
Espuma Teor de Br (%p/p)	1,8	1,7	1,01	1,6	1,8	1,8	1,7	1,8	1,8	1,7	1,6
Alt.Chama B2, cm	5,8	6	8	6,2	5,4	5,8	11	NM	6,2	6,4	6,9
Tempo Extinção M1 (seg)	0,26	0,31	1,05	0,33	0,34	0,45	0,52	0,51	1,17	0,65	0,7
Extinção M1 % vezes maior que 2 segundos	0	0	13	0	0	0	7	0	25	24	9
Condutividade Térmica	NM	32,2	32,7	32,5	31,9	32	30,5	32,8	32,6	32	NM

NM\* significa não medido

Os Ex. 62 e Ex. 63 são submetidos ao Ensaio de Ignitabilidade ao Fogo EN/ISSO 11925-2 Classe E para determinar a altura da chama em centímetros (cm). As 5 medições de altura de chama de, respectivamente, 6,3 cm e 5,8 cm, são menores que 15 cm e merecem um atributo "Passa" neste ensaio apesar de que eles têm um teor de agente de espuma inflamável (isobutano) maior que 1 pph.

10 Os dados apresentados na tabela 8 suportam diversas operações. Primeiro, que Br-SBCs representativos da presente invenção produzem espumas aceitáveis relativamente àquelas produzidas usando HBCD. Segundo, os Br-SBCs da presente invenção funcionam como aditivos 15 retardantes de chamas eficazes em espumas de poliestireno extrudadas. Terceiro, uma comparação dos Ex. 57, Ex. 58 e Ex. Comp. AJ mostra que para um teor de Br semelhante (1,8% p/p para o Ex. 57, 1,7% p/p para o Ex. 58 e 1,7% p/p para o Ex. Comp. AJ), o Br-SBC provê um tempo de extinção M1 muito mais curto que o HBCD para uma altura de chama B2 semelhante.

Exs. 65-66 e Ex. Comp. AL - Inflamabilidade de Espumas feitas de Contas Expansíveis de Misturas de Fontes de Bromo com Poliestireno

25 Para o Ex. 65, contas de poliestireno expansíveis são

preparadas contendo uma quantidade retardante de chamas do Br-SBC do Ex. 8 via polimerização em suspensão de estireno. Em um reator de polimerização agitado operando à temperatura ambiente (nominalmente 25°C) durante o carregamento, são carregados 721 g de água (H<sub>2</sub>O), 3,1 g de fosfato tricálcico, 0,0775 g de carbonato de cálcio, 0,0078 g de NaHSO<sub>3</sub>, e uma solução de monômero de estireno contendo 775 g de monômero de estireno, 2,48 g de peróxido de dibenzoíla, 1,162 g de carbonato de teramilperoxi-2-etilhexila, 1,63 g de peróxido de dicumila, 0,217 g de divinil benzeno, 0,852 g de cera de polietileno, e 5,81 g de Br-SBC do exemplo 8. A polimerização do estireno é iniciada aquecendo-se o conteúdo do reator até um ponto de ajuste de temperatura de 90°C. A polimerização é permitida prosseguir a esta temperatura durante um período de 4,5 horas adicionando-se 22,4 g de uma solução a 5% de poli(álcool vinílico) em H<sub>2</sub>O como estabilizante de suspensão, provendo assim uma suspensão agitada de contas de poliestireno. O reator é fechado, e após 5 minutos, 55,0 g de n-pentano são alimentados ao reator. O conteúdo do reator é aquecido até um ponto de ajuste de temperatura de 115°C e n-pentano é permitido impregnar as contas de poliestireno durante um período de 3 horas. O conteúdo do reator é resfriado à temperatura ambiente e, via centrifugação e filtração, as contas de poliestireno impregnadas são separadas do conteúdo do reator. As contas separadas são secadas ao ar, produzindo assim contas de poliestireno expansíveis contendo um aditivo retardante de chamas (Br-SBC do Ex. 8) e têm uma distribuição de tamanho de partícula estreita com um tamanho de partícula médio de 0,79 mm e um teor de água de 0,32% p/p, com base no peso total de contas.

Com duas alterações, o procedimento usado para preparar o Ex. 65 é replicado quando preparando as contas expansíveis do Ex. 66. Uma alteração envolve reduzir a quantidade de fosfato tricálcico de 3,1 g para 2,48 g. A

outra alteração aumenta a quantidade de Br-SBC de 5,81 g para 7,05 g. As contas de poliestireno expansíveis resultantes têm um tamanho de partícula médio de 0,83 mm e um teor de água de 0,3% p/p, com base no peso das 5 contas.

Com uma alteração, o procedimento do Ex. 65 é replicado para preparar contas expansíveis designadas como Ex. Comp. AL. A alteração centra-se em substituir 4,7 g de HBCD pela quantidade declarada de Br-SBC. As contas 10 expansíveis resultantes têm um tamanho de partícula médio de 0,90 mm e um teor de água de 0,45% p/p, com base no peso das contas.

O comportamento retardante de chamas das contas expansíveis de cada um dos Ex. 65, Ex. 66 e Ex. Comp. AL 15 é avaliado de acordo com o método de ensaio DIN 4102. As contas são peneiradas e revestidas com 0,24% p/p, com base no peso das contas, com uma mistura de mono-, di- e tri-glicerídeos de ácidos graxos superiores com um comprimento de cadeia de 8 a 22 átomos de carbono (C<sub>8</sub> a 20 C<sub>22</sub>). As contas são pré-espumadas por adição de vapor d'água à pressão atmosférica e secadas durante 24 horas à temperatura de 70°C. As contas secadas e pré-espumadas 25 são convertidas em um artigo de espuma de contas moldadas usando um molde de blocos perfurados (50 cm por 25 cm por 25 cm) e, espumação final, vapor d'água de baixa pressão. O artigo é removido do molde, cortado em corpos de ensaio e armazenado a uma temperatura de 70°C durante um período de 24 horas antes de submeter os colpos de ensaio a 30 ensaios de inflamabilidade B2. A altura de chama B2 média em centímetros (cm) para os Ex. 65, Ex. 66 e Ex. Comp. AL foi de, respectivamente, 7,8 cm, 7,2 cm e 5,8 cm. Estes dados mostram que os Br-SBCs da presente invenção, tais como aqueles do Ex. 8, provêm resultados desejáveis quando usados como um aditivo retardante de chamas para 35 espumas de contas expansíveis. Resultados semelhantes são esperados com outros Br-SBCs representativos da presente invenção.

REIVINDICAÇÕES (Originais)

1. Copolímero bromado termicamente estável, caracterizado pelo fato de ter polimerizada no mesmo uma parcela butadieno e uma parcela monômero aromático de vinila, o copolímero tendo, antes da bromação, um teor de monômero aromático de vinila de 5 a 90 por cento em peso, com base no peso do polímero, um teor de isômero 1,2-butadieno de mais que 0 por cento em peso, com base no peso de parcela butadieno, e um peso molecular médio ponderal de pelo menos 1000, o copolímero bromado tendo um teor de duplas ligações não aromáticas, não bromadas de menos que 50 por cento, com base no teor de duplas ligações não aromáticas do copolímero antes da bromação conforme determinado por espectroscopia de NMR de H<sup>1</sup> e uma temperatura de perda de peso de cinco por cento, conforme determinada por análise termogravimétrica (TGA) de pelo menos 200 graus centígrados (°C).
2. Copolímero bromado, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de ser selecionado do grupo consistindo de copolímeros em bloco, copolímeros aleatórios e copolímeros enxertados.
3. Copolímero bromado, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de o peso molecular do copolímero antes da bromação ser de menos que 200.000.
4. Copolímero bromado, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de o peso molecular do copolímero antes da bromação ser de pelo menos 2.000.
5. Copolímero bromado, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de o peso molecular do copolímero antes da bromação ser na faixa de 2.000 a 100.000.
6. Copolímero bromado, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de o peso molecular do copolímero antes da bromação ser na faixa de 50.000 a 100.000.

7. Copolímero bromado, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de o monômero aromático de vinila ser selecionado do grupo consistindo de estireno, estirenos substituídos, 5 estirenos substituídos no anel, e misturas destes.
8. Copolímero bromado, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de o monômero aromático de vinila ser selecionado do grupo consistindo de estireno, alfa-metil-estireno, estirenos 10 halogenados, estirenos alcoxilados, estirenos nitrados, estirenos alquilados, e misturas destes.
9. Copolímero bormado, de acordo com a reivindicação 8, 15 caracterizado pelo fato de o monômero aromático de vinila ser pelo menos um dentre estireno, alfa-metilestireno, 2-bromoestireno, 4-bromoestireno, 2-metoxiestireno, 4-metoxiestireno, 2-metilestireno, 4-metilestireno, 2,4-dimetilestireno, 2-nitroestireno, e 4-nitroestireno.
10. Copolímero bromado, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de o 20 copolímero ser um copolímero em bloco selecionado dentre copolímeros em tribloco e copolímeros em dibloco.
11. Copolímero bromado, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de o teor 25 de isômero 1,2-butadieno do copolímero antes da bromação ser maior que 10 por cento em peso, com base no peso da parcela butadieno.
12. Copolímero bromado, de acordo com a reivindicação 11, 30 caracterizado pelo fato de o teor de isômero 1,2-butadieno do copolímero antes da bromação ser maior que 15 por cento em peso, com base no peso da parcela butadieno.
13. Copolímero bromado, de acordo com a reivindicação 11, 35 caracterizado pelo fato de o teor de isômero 1,2-butadieno do copolímero antes da bromação ser maior que 20 por cento em peso, com base no peso da parcela butadieno.
14. Copolímero bromado, de acordo com a reivindicação 11,

- caracterizado pelo fato de o teor de isômero 1,2-butadieno do copolímero antes da bromação ser maior que 25 por cento em peso, com base no peso da parcela butadieno.
- 5 15. Copolímero bromado, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de o teor de isômero 1,2-butadieno do copolímero antes da bromação ser maior que 50 por cento em peso, com base no peso da parcela butadieno.
- 10 16. Copolímero bromado, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de o teor de isômero 1,2-butadieno do copolímero antes da bromação ser maior que 55 por cento em peso, com base no peso da parcela butadieno.
- 15 17. Copolímero bromado, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de o teor de isômero 1,2-butadieno do copolímero antes da bromação ser maior que 60 por cento em peso, com base no peso da parcela butadieno.
- 20 18. Copolímero bromado, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de o teor de isômero 1,2-butadieno do copolímero antes da bromação ser maior que 80 por cento em peso, com base no peso da parcela butadieno.
- 25 19. Copolímero bromado, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de o teor de isômero 1,2-butadieno do copolímero antes da bromação ser maior que 85 por cento em peso, com base no peso da parcela butadieno.
- 30 20. Copolímero bromado, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de o teor de isômero 1,2-butadieno do copolímero antes da bromação ser maior que 90 por cento em peso, com base no peso da parcela butadieno.
- 35 21. Copolímero bromado, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 20, caracterizado pelo fato de o teor de duplas ligações não aromáticas, não bromadas ser de

menos que 15 por cento, com base no teor de duplas ligações não aromáticas do copolímero antes da bromação.

22. Copolímero bromado, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 20, caracterizado pelo fato de a 5 temperatura de perda de 5% de peso ser de pelo menos 205 graus centígrados.

23. Copolímero bromado, de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelo fato de a temperatura de perda de 5% de peso ser de pelo menos 210 graus centígrados.

10 24. Copolímero bromado, de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelo fato de a temperatura de perda de 5% de peso ser de pelo menos 215 graus centígrados.

25. Copolímero bromado, de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelo fato de a temperatura de perda de 5% 15 de peso ser de pelo menos 220 graus centígrados.

26. Copolímero bromado, de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelo fato de a temperatura de perda de 5% de peso ser de pelo menos 225 graus centígrados.

27. Copolímero bromado, de acordo com qualquer uma das 20 reivindicações 1 a 26, caracterizado pelo fato de o teor de duplas ligações não aromáticas não bromadas ser menor que ou igual a 15 por cento, com base no teor de duplas ligações não aromáticas antes da bromação.

28. Mistura de polímeros, caracterizada pelo fato de 25 compreender um polímero aromático de vinila e uma quantidade retardante de chamas do copolímero bromado conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 27.

29. Mistura de polímeros, de acordo com a reivindicação 30 28, caracterizada pelo fato de o polímero aromático de vinila ser pelo menos um polímero selecionado do grupo consistindo de poliestireno, interpolímeros de etileno /estireno, interpolímeros de et/propileno/estireno, poli(alfa metilestireno), copolímeros de 35 estireno/acrilonitrila, copolímeros de estireno/ácido e ésteres acrílico(s), copolímeros de estireno/ácido e ésteres metacrílico(s), e polímeros tendo polimerizado no

mesmo pelo menos uma parcela selecionada do grupo consistindo de estireno, 2-bromoestireno, 4-bromoestireno, 2-metoxiestireno, 4-metoxiestireno, 2-nitroestireno, 4-nitroestireno 2-metilestireno, 4-metilestireno, e 2,4-dimetilestireno.

30. Mistura de polímeros, de acordo com qualquer uma das reivindicações 28 ou 29, caracterizada pelo fato de a quantidade retardante de chamas ser uma quantidade suficiente para prover à mistura com um teor de bromo dentro da faixa de 0,1 por cento em peso a 25 por cento em peso, com base no peso da mistura.

10 31. Mistura de polímeros, de acordo com qualquer uma das reivindicações 28 ou 29, caracterizada pelo fato de a quantidade retardante de chamas ser uma quantidade suficiente para prover à mistura com um teor de bromo dentro da faixa de 0,1 por cento em peso a 10 por cento em peso, com base no peso da mistura.

15 32. Mistura de polímeros, de acordo com qualquer uma das reivindicações 28 a 29, caracterizada pelo fato de compreender ainda pelo menos um aditivo selecionado do grupo consistindo de aditivos retardantes de chamas, adjuvantes retardantes de chamas, estabilizantes térmicos, estabilizantes de luz ultravioleta, agentes nucleantes, antioxidantes, agentes de espumação, 20 expurgadores ácidos e agentes corantes.

25 33. Mistura de polímeros, de acordo com qualquer uma das reivindicações 28 a 30, caracterizada pelo fato de ser celular.

30 34. Mistura de polímeros, de acordo com a reivindicação 33, caracterizada pelo fato de ser uma espuma de polímero extrudada ou uma espuma de contas de polímero expandidas.

35 35. Artigo moldado, caracterizado pelo fato de compreender uma mistura de polímeros conforme definida em qualquer uma das reivindicações 27 a 31.

36. Processo para preparar um copolímero bromado, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 27, caracterizado pelo fato de compreender:

- a. prover uma solução de reação homogênea de um copolímero, um agente de bromação e um solvente, o copolímero tendo polimerizado dentro do mesmo uma parcela butadieno e uma parcela monômero aromático de vinila, o copolímero tendo um teor de monômero aromático de vinila de 5 a 90 por cento em peso, com base no peso do copolímero, um teor de isômero 1,2-butadieno de mais que 0 por cento em peso, com base no peso da parcela butadieno, e um peso molecular médio ponderal de pelo menos 1000;
- b. manter a solução de reação sob condições de reação durante um período de tempo suficiente para bromar mais que 50 por cento de duplas ligações não aromáticas contidas no copolímero, com base no teor de duplas ligações não aromáticas do copolímero antes da bromação conforme determinado por espectroscopia de NMR de H<sup>1</sup>.
37. Processo, de acordo com a reivindicação 36, caracterizado pelo fato de o agente de bromação compreender ainda tetrahidrofurano como solvente para o tribrometo de pirdínio.
38. Processo, de acordo com a reivindicação 37, caracterizado pelo fato de o agente de bromação compreender tribrometo de pirdínio.
39. Processo, de acordo com a reivindicação 36, caracterizado pelo fato de o solvente ser selecionado dentre tetrahidrofurano ou uma mistura de tetracloreto de carbono e um álcool.
40. Processo, de acordo com a reivindicação 39, caracterizado pelo fato de o solvente ser uma mistura de tetracloreto de carbono e um álcool e o agente de bromação ser bromo elementar.
41. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 39 ou 40, caracterizado pelo fato de o álcool ser selecionado do grupo consistindo de álcoois tendo uma ou mais parcelas hidroxila e contendo de que a 12 átomos de carbono (C<sub>1-12</sub>).
42. Processo, de acordo com a reivindicação 39,

caracterizado pelo fato de o álcool ser um mono-hidróxi álcool tendo de 1 a 8 átomos de carbono (C<sub>1-8</sub>) .

43. Processo, de acordo com a reivindicação 39, caracterizado pelo fato de o álcool ser um mono-hidróxi álcool tendo de 1 a 4 átomos de carbono (C<sub>1-4</sub>) .

44. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 36 a 43, caracterizado pelo fato de o solvente ser uma mistura de tetracloreto de carbono e um álcool, o tetracloreto de carbono estando presente em uma 10 quantidade suficiente para solubilizar o copolímero.

RESUMO

"COPOLÍMERO BROMADO TERMICAMENTE ESTÁVEL, MISTURA DE POLÍMEROS, ARTIGO MOLDADO E PROCESSO PARA PREPARAR UM COPOLÍMERO BROMADO".

- 5 A presente invenção refere-se a um copolímero de butadieno bromado termicamente estável, tal como um copolímero de estireno/butadieno bromado, um copolímero de estireno/butadieno aleatório bromado ou um copolímero de estireno/butadieno enxertado bromado, à preparação dos  
10 copolímeros de butadieno bromados, o uso dos copolímeros de butadieno bromados como aditivo retardante de chamas, e a composições poliméricas, tanto espumadas quanto não espumadas, que incorporam uma quantidade retardante de chamas do copolímero de butadieno bromado.