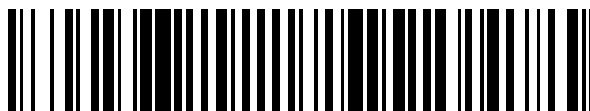


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 402 050**

51 Int. Cl.:

**D01F 1/07** (2006.01)  
**D01F 6/06** (2006.01)  
**D01F 6/60** (2006.01)  
**D01F 6/62** (2006.01)  
**D01F 6/46** (2006.01)  
**D01F 6/90** (2006.01)  
**D01F 6/92** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.10.2004 E 04821608 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.03.2013 EP 1706525**

54 Título: **Fibras y filamentos retardantes de llama y proceso de producción de estos**

30 Prioridad:

**21.01.2004 US 762787**

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

**26.04.2013**

73 Titular/es:

**ALBEMARLE CORPORATION (100.0%)  
451 FLORIDA STREET  
BATON ROUGE, LOUISIANA 70801, US**

72 Inventor/es:

**REED, JON, SHANNON y  
SCHRYVER, DANIEL, A., DE**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 402 050 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Fibras y filamentos retardantes de llama y proceso de producción de estos

Campo técnico

5 Esta invención se refiere a fibras y filamentos termoplásticos, incluyendo aquellos donde el termoplástico es un poliéster, poliamida, poliolefina, o un acrílico, los cuales son retardantes de llama con un polímero estirénico bromado.

Antecedentes

10 Aunque los materiales de fibra sintética poseen una variedad de excelentes propiedades físicas y químicas, un inconveniente común es su rápida tendencia a la combustión, por lo que tales materiales de fibra sintética tradicionalmente se han sometido a tratamiento de acabado de retardo de llama. Ejemplos de métodos de tratamiento de acabado incluyen recubrimiento por inmersión y recubrimiento por pulverización. Una desventaja obvia de los revestimientos es que pueden desaparecer con el tiempo.

15 Desafortunadamente, el uso de aditivos retardantes de llama en materiales de fibra sintética, puede resultar en el desarrollo de un color no deseado o eflorescencia. En otras palabras, tales aditivos pueden afectar perjudicialmente el color de la fibra sintética. En muchas aplicaciones, este problema de desarrollo de color es inaceptable o no es deseable.

20 Adicionalmente, cuando se mezclan con los materiales de fibra sintética, los aditivos retardantes de llama tienden a formar distribuciones no uniformes en la mezcla, y dar lugar así a fibras retardantes de llama no homogéneas, que tienen pobres propiedades mecánicas. Los problemas asociados con no-homogeneidad son más pronunciados para las fibras más finas. Específicamente, si el aditivo retardante de llama no se mezcla completamente con el material de la fibra sintética antes de la extrusión, el aditivo retardante de llama tiende a aglomerarse sobre sí mismo, produciendo grumos en la extrusión por fusión, obstrucción de los orificios o filtros de la hilera, o produciendo manchas débiles en el filamento continuo resultante. Tales grumos aglomerados también producen necesariamente otras áreas en las cuales habrá una falta de aditivo retardante de llama, y por lo tanto reduce la efectividad como retardante de llama.

25 En particular, los poliestirenos bromados a menudo han sido deficientes en sus características de color. Los fabricantes de productos que contienen retardantes de llama generalmente encuentran ventajoso tener disponible un retardante de llama que no contribuirá con color excesivo a los productos o de otro modo interferir con las especificaciones de coincidencia del color aplicables a un producto dado. Así en general, el inferior color del polímero estirénico bromado (*i.e.*, el retardante de llama más blanco), el mejor. Sin embargo, los retardantes de llama de alta fusión que son blancos, a menudo terminan actuando como un pigmento de color blanco en la fibra, haciendo más difícil, la coloración de las fibras, ya que el color blanco del retardante de llama debe ser superado.

30 Además, relativamente pocos retardantes de llama trabajan bien con las poliamidas (nylons), al menos en parte porque las poliamidas son de alto punto de fusión. Después del envejecimiento durante una semana a 180°C, las mezclas de poliamida con un retardante de llama tienden a desarrollar color.

35 Sería una ventaja considerable si se puede encontrar una manera de formar más mezclas uniformes de retardantes de llama y polímeros termoplásticos formadores de fibra, de tal manera que se pueden formar más fibras homogéneas. Adicionalmente sería ventajoso si los retardantes de llama utilizados en tales mezclas muestran un mínimo desarrollo de color, y al mismo tiempo no actúan como un pigmento de color blanco.

40 Resumen de la invención

45 Los polímeros estirénicos aniónicos polibromados son compatibles con, y proveen retardo a la llama a, los polímeros termoplásticos formadores de fibra. Tales retardantes de llama tiene viscosidades menores y estabilidad térmica mayor que los polímeros estirénicos no-aniónicos polibromados, una ventaja en los procesos tales como mezcla en estado fundido e hilado de fibras. Debido a su compatibilidad con los polímeros termoplásticos formadores de fibra, la introducción de polímeros estirénicos aniónicos polibromados en la etapa de formación de fibras y filamentos elimina la necesidad para su posterior procesamiento para retardar la llama de una tela, y el retardo de llama impartido por la mezcla íntima del polímero estirénico aniónico polibromado con un polímero termoplástico formador de fibras se espera que sea relativamente permanente, a diferencia de un recubrimiento.

50 Otros, polímeros estirénicos aniónicos polibromados forman mezclas relativamente uniformes y dan lugar así a más fibras homogéneas. Debido a la mayor homogeneidad, también es posible obtener fibras más finas (más delgadas)

que contienen un retardante de llama e incluso conservan buenas propiedades mecánicas. Otras ventajas de la mayor homogeneidad son que las mezclas son mucho menos propensas a obstruir los orificios de la hilera, y las fibras o los filamentos producidos tendrán pocas áreas en las cuales el retardante de llama está ausente.

5 Además, se ha encontrado que los polímeros estirénicos aniónicos polibromados muestran un mínimo desarrollo del color. En particular, el uso de un polímero estirénico aniónico polibromado con una poliamida permite una reducción de formación del color.

10 Estas propiedades deseables de los polímeros estirénicos aniónicos polibromados están presentes, incluso cuando el contenido de bromo del polímero aniónico estirénico es 67% en peso o más. Además, estos polímeros estirénicos aniónicos polibromados liberan cantidades mínimas de haluro de hidrógeno bajo condiciones de tratamiento térmico, lo que reduce enormemente la oportunidad que ocurra la corrosión del equipo de procesamiento durante las operaciones de procesamiento del polímero.

15 Una modalidad de la invención es una fibra o filamento formado de ingredientes que comprenden (a) al menos un polímero termoplástico formador de fibras, y (b) al menos un polímero estirénico aniónico polibromado, en donde el polímero estirénico aniónico polibromado tiene un contenido de bromo de al menos aproximadamente 50 % en peso, en donde dicho polímero estirénico polibromado tiene al menos una de las siguientes características:

(i) una estabilidad térmica en el Ensayo de Estabilidad Térmica de 200 ppm de HBr o menos;

(ii) un contenido de cloro, si lo hubiere, de menos de aproximadamente 700 ppm de Cl;

(iii) una temperatura TGA, para una pérdida de peso de 1% la cual es 340°C o superior;

20 (iv) un valor de color  $\Delta E$ , medido utilizando 10% en peso de soluciones en clorobenceno, de menos de aproximadamente 10; y/o

(vi) un peso molecular promedio en peso GPC en el rango de aproximadamente 5000 a aproximadamente 30,000.

25 Otra modalidad de la invención es un proceso para producir una fibra o filamento, proceso que comprende el hilado por fusión de (a) al menos un polímero termoplástico formador de fibras, y (b) al menos un polímero estirénico aniónico polibromado, en donde el polímero estirénico aniónico polibromado tiene un contenido de bromo de al menos aproximadamente 50 % en peso, y en donde dicho polímero estirénico polibromado tiene al menos una de las siguientes características:

(i) una estabilidad térmica en el Ensayo de Estabilidad Térmica de 200 ppm de HBr o menos;

(ii) un contenido de cloro, si lo hubiere, de menos de aproximadamente 700 ppm de Cl;

(iii) una temperatura TGA para una pérdida de peso de 1%, la cual es 340°C o superior;

30 (iv) un valor de color  $\Delta E$ , medido utilizando 10 % en peso de soluciones en clorobenceno, de menos de aproximadamente 10; y/o

(vi) un peso molecular promedio en peso GPC, en el rango de aproximadamente 8000 a aproximadamente 20,000.

35 Preferiblemente el polímero aniónico estirénico bromado es en forma de una mezcla de portador. La mezcla se forma de ingredientes que comprenden (i) dicho polímero estirénico aniónico polibromado, y (ii) al menos un sinergista o al menos otro retardante de llama.

Incluso otra modalidad preferida de la invención es un proceso para formar dicha mezcla de portador. Este proceso comprende la mezcla y fusión junto (i) dicho polímero estirénico aniónico polibromado, y (ii) al menos un sinergista o al menos otro retardante de llama.

40 Una modalidad preferida de la invención es un proceso para producir una fibra o filamento, proceso que comprende el hilado por fusión de (a) al menos un polímero termoplástico formador de fibras, y (b) una mezcla de portador de esta invención.

45 Los retardantes de llama, los polímeros estirénicos aniónicos polibromados utilizados en esta invención, son polímeros estirénicos aniónicos bromados, preferiblemente un poliestireno aniónico bromado. Estos polímeros estirénicos aniónicos polibromados tienen un contenido de bromo de al menos aproximadamente 50 % en peso, preferiblemente al menos aproximadamente 60 % en peso, y más preferiblemente al menos aproximadamente 67 %

en peso. Todos los % en peso y niveles de ppm en referencia con los polímeros estirénicos aniónicos polibromados se basan en el peso total del polímero estirénico bromado, a menos que se indique lo contrario.

Estas y otras modalidades y características de esta invención serán aún más evidentes de la siguiente descripción y las reivindicaciones anexas.

5 Otra descripción detallada de la invención

10 Sin desear estar limitado por la teoría, se cree que el bajo peso molecular del polímero estirénico aniónico polibromado conduce a una mejor compatibilidad con el polímero formador de fibra, y por lo tanto una mejor mezcla, así como una distribución más homogénea del retardante de llama, dando una mezcla más uniforme, lo que resulta en fibras y filamentos que son más uniformes. También sin estar limitado por la teoría, se cree que la naturaleza maleable de la fusión del poliestireno aniónico bromado de bajo peso molecular minimiza la interferencia en la coincidencia del color. Esto es ventajoso, en que se necesita que menos se adicione a las fibras para lograr el color deseado.

A. Fibras y filamentos de la invención

15 En las fibras y los filamentos de la invención, el polímero estirénico aniónico polibromado por lo general tiene al menos aproximadamente 2 % en peso de la fibra o el filamento. Por lo general, el polímero estirénico aniónico polibromado está dentro del rango de aproximadamente 5 a aproximadamente 20 % en peso, el % en peso que se basa en el peso total de la fibra o el filamento. Otros ingredientes también pueden estar presentes en la fibra o el filamento. En particular, por lo general se utilizan sinergistas retardantes de llama. La cantidad de retardante de llama sinergista, cuando se utiliza, generalmente estará en el rango de hasta aproximadamente 12 % en peso basándose en el peso total de la fibra o el filamento terminado. Las desviaciones de los rangos precedentes de proporciones son permisibles siempre que se considere necesario o deseable bajo las circunstancias particulares a mano, y tales desviaciones están dentro del alcance y contemplación de esta invención. Será apreciado que la cantidad óptima de polímero estirénico aniónico polibromado varía con el polímero formador de fibra particular, el peso de la tela a ser producida, cualquier otro ingrediente presente, y el ensayo de inflamabilidad a pasar.

20 Una fibra o filamento de la invención preferido tiene aproximadamente 93-97 % en peso del polímero formador de fibra, aproximadamente 2-5 % en peso del polímero estirénico aniónico polibromado, y aproximadamente 1-2 % en peso de otro ingrediente, particularmente un sinergista. Otra fibra o filamento preferido tiene aproximadamente 96-98 % en peso del polímero formador de fibra y aproximadamente 2-4 % en peso del poliestireno aniónico polibromado.

30 De conformidad con esta invención, la fibra de nylon que contiene poliestireno aniónico bromado se formó, e ilustra las cualidades benéficas impartidas a una fibra o filamento de la invención. Esta fibra de nylon de la invención ha disminuido la absorción del agua en comparación con la fibra de nylon neta (bien conocido en la técnica por su alta absorción del agua). Un resultado de la disminución de la absorción del agua fue un aumento en la rigidez de la fibra. Además, el tamaño del dominio de poliestireno aniónico bromado en algunos nylons es muy pequeño, según se mide por microscopía por barrido electrónico (SEM).

35 *1. Polímero termoplástico formador de fibra*

Los polímeros formadores de fibra en las composiciones de la invención son termoplásticos, e incluyen poliésteres, poliamidas (nylons), poliolefinas, acrilatos, y mezclas de tales termoplásticos. Los poliésteres y poliamidas son tipos preferidos de polímeros termoplásticos formadores de fibra.

40 Los poliésteres termoplásticos, denominados a menudo como tereftalatos de polialquileno, son productos de reacción de un ácido dicarboxílico junto con un diol y/o un ácido hidroxí carboxílico; la autocondensación de un ácido hidroxí carboxílico; o mezclas de tales productos de reacción. También se pueden utilizar, los derivados reactivos de ácidos dicarboxílicos, tales como metil ésteres o anhídridos. Los copoliésteres relacionados y las mezclas, incluyendo las mezclas de uno o más poliésteres termoplásticos con uno o más otros polímeros termoplásticos tales como policarbonatos, se incluyen como polímeros termoplásticos formadores de fibra que pueden ser utilizados en las composiciones de la invención.

45 Los ácidos dicarboxílicos que pueden ser utilizados en la formación de poliésteres incluyen ácido dicarboxílico alifático que tiene de 2-20 átomos de carbono tales como ácido azelaico, ácido adípico, ácido sebáico, y ácido dodecano dicarboxílico; ácidos dicarboxílicos alicíclicos tales como ácido ciclopentano dicarboxílico y ácido ciclohexano dicarboxílico; y ácidos dicarboxílicos aromáticos tales como ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ortoftálico, ácido hidroxibenzoico, ácido hidroxinaftoico, ácido difenileno hidroxicarboxílico, naftaleno-ácido dicarboxílico, y similares. También se pueden utilizar, los derivados alquilo y/o alcoxi sustituidos de estos ácidos. Estos ácidos dicarboxílicos pueden ser cada uno utilizado en la forma de sus derivados formadores de éster, tales

como dimetil ésteres. Se pueden utilizar las mezclas de dos o más de los ácidos dicarboxílicos precedentes (y/o sus derivados formadores de éster).

Los dioles que se pueden utilizar para formar poliésteres incluyen, pero no se limitan a, etileno glicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentil glicol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, 1,3-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-bishidroximetilciclohexano, hidroquinona, resorcinol, catecol, naftalenodiol, dihidroxidifenil éter, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano y bisfenol A dietoxilado. Los derivados alquilo y/o alcoxi sustituidos de estos dioles también se pueden utilizar. Las mezclas de dos o más de los dioles precedentes también pueden ser apropiados para su uso.

El poliéster que se utiliza en la presente invención también puede ser un poliéster que tiene una estructura ramificada o reticulada la cual se prepara por el uso de una menor cantidad de un monómero trifuncional en adición a los componentes anteriores. Los monómeros trifuncionales preferidos incluyen ácidos trimelítico, trimésico y piromelítico, pentaeritrol y trimetilolpropano. Las mezclas de dos o más poliésteres se pueden utilizar. Los poliésteres preferidos en esta invención son tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, o tereftalato de politrimetileno. Los más preferidos son tereftalato de polietileno y tereftalato de polibutileno.

Los tereftalatos de polialquileno se pueden producir por métodos conocidos. Ver, por ejemplo, Enciclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 11, pages 62-128, John Wiley & Sons, Inc., copyright 1969; y Kirk-Othmer, Enciclopedia of Chemical Technology, 4th Ed., Vol. 19, pages 609-653, John Wiley & Sons, Inc., copyright 1996.

El polímero termoplástico formador de fibra de poliamida puede ser cualquier poliamida termoplástica amorfa o parcialmente cristalina, predominantemente alifática/cicloalifática o parcialmente aromática. Por lo general, tales materiales se producen por procesos de policondensación y/o polimerización de diaminas las cuales son predominante o totalmente alifáticas o cicloalifáticas, o las cuales son parcial o totalmente aromáticas, y los ácidos dicarboxílicos o lactamas las cuales son predominante o totalmente alifáticos o cicloalifáticos, o los cuales son parcial o totalmente aromáticos. Las aminas típicas utilizadas en la formación de poliamidas incluyen tales diaminas como hexametilendiamina, tetrametilendiamina, 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexa-metilenodiamina, diaminobutano, diaminodiclohexilmetano, diaminodiclohexilpropano, e isoforonodiamina, y xililendiamina. Las lactamas con al menos seis átomos de carbono en el anillo se pueden utilizar; tales lactamas incluyen caprolactama, 4-terbutilcaprolactama, 2-azaciclooctanona (enantolactama), 2-azaciclononanona, y laurilactama (dodecanolactama). También se utiliza como materiales fuente los ácidos aminocarboxílicos tales como ácido  $\epsilon$ -aminocaproico, o ácidos  $\omega$ -aminocarboxílicos, tales como ácido  $\omega$ -aminolaurico y ácido  $\omega$ -aminoundecanoico. Por lo general, el ácido carboxílico utilizado son ácidos dicarboxílicos alifáticos o mezclas alifáticos-aromáticos que tienen menos de 50% en peso de constituyentes aromáticos tales como ácido adípico, ácido 2,2,4- y 2,4,4-trimetil adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido decano dicarboxílico, ácido dodecano dicarboxílico, ácido ciclohexano dicarboxílico, ácido hexahidro tereftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico. También se pueden utilizar las copoliamidas a partir de la mayoría de los monómeros conocidos.

Las poliamidas ilustrativas que se pueden utilizar en la práctica de esta invención son tales poliamidas como el nylon-6 (policaprolactama), el nylon-6,6 (a partir de la hexametilendiamina y ácido adípico), el nylon-6,9, el nylon-6,10 (a partir de la hexametilendiamina y el ácido sebácico), el nylon-6,12, el nylon-11 (poliundecanolactama), el nylon-12 (polilaurilactama), el nylon-12,12, el nylon-6/66 (poli(hexametileno adipamida-co-caprolactama)), y los nylons de alta temperatura, particularmente las poliamidas aromáticas y poliamidas parcialmente aromáticas. Ejemplos de nylons de alta temperatura incluyen el nylon-4,6 (a partir de diaminobutano y ácido adípico), y los nylons parcialmente aromáticos (*por ejemplo*, Ixef poliarilamida PA MXD6 de Solvay, Zytel HTN de DuPont, y Amodel poliarilamida de BP-Amoco o Grivory HT o HT1 o HT2 de Ems-Chemie o Arlen poliarilamida de Mitsui o Genestar 9T de Kuraray). Otras poliamidas que se pueden utilizar incluyen Stanyl poliamida 46 de DSM, copolímeros Vydne poliamida 6/66 de Dow/Solutia, poliamida 612 (Vestamid D de Creanova), y poliamidas similares.

Esta invención también es aplicable a mezclas termoplásticas o aleaciones de una o más poliamidas con uno o más polímeros termoplásticos, tales como, por ejemplo, las mezclas o aleaciones de poliamida-poliiolefina. También se pueden utilizar Las mezclas de dos o más poliamidas.

Los métodos para producir polímeros de poliamida se conocen y describen en la literatura. Ver, por ejemplo, Enciclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 10, pages 460-482, John Wiley & Sons, Inc., copyright 1969; y Kirk-Othmer, Enciclopedia of Chemical Technology, 4th Ed., Vol. 19, pages 559-584, John Wiley & Sons, Inc., copyright 1996.

Las poliolefinas formadoras de fibras termoplásticas incluyen homopolímeros y copolímeros de olefinas tales como etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, y similares. Tales poliolefinas incluyen, pero no se limitan a, polietileno, incluyendo polietileno de bajo peso molecular, polipropileno, incluyendo polipropileno de

bajo peso molecular, copolímeros etileno-polipropileno, copolímero etileno-1-buteno, copolímeros etileno-1-hexeno, y copolímeros etileno-1-octeno.

5 Varias poliolefinas en las cuales al menos 50 por ciento en peso se forman de propileno también se consideran apropiadas para su uso en esta invención. Los copolímeros de propileno que se pueden utilizar incluyen copolímeros con una o más alfa-olefina tales como etileno, 1-buteno, 1-penteno, 3-metil-1-buteno, y alfa-olefinas análogas. Los copolímeros de poliolefina apropiados incluyen copolímero etileno-vinil acetato, copolímero etileno-metilmacrilato, copolímero etileno-etil acrilato, copolímero etileno-ácido acrílico, copolímero etileno-vinil alcohol, y copolímeros de etileno similares, y similares.

10 También se pueden utilizar las mezclas de dos o más de los anteriores polímeros de olefina y/o copolímeros. Las mezclas de poliolefinas con una o más poliamidas y/o uno o más poliésteres también se pueden utilizar en las composiciones de la invención.

15 El polímero termoplástico formador de fibras en esta invención incluye acrílicos, los cuales son homopolímeros y copolímeros de ácidos carboxílicos insaturados y sus alquil ésteres tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, metilacrilato, metilmacrilato, etil acrilato, butil acrilato, etileno glicol diacrilato, etileno glicol dimetacrilato, dietileno glicol diacrilato, dietileno glicol dimetacrilato, trietileno glicol diacrilato, trietileno glicol dimetacrilato, 1,3-butileno glicol diacrilato, 1,3-butileno glicol dimetacrilato, 1,4-butileno glicol dimetacrilato, 1,6-hexano glicol diacrilato, 1,6-hexano glicol dimetacrilato, neopentil glicol diacrilato, neopentil glicol dimetacrilato, trimetilol propano triacrilato, trimetilol propano trimetacrilato, trimetilol etano triacrilato, trimetilol etano trimetacrilato, tetrametilol metano triacrilato, tetrametilol metano tetraacrilato, glicidil acrilato, glicidil metacrilato, 2-hidroxietyl acrilato y 2-hidroxietyl metacrilato, y similares, y vinil ésteres de ácidos carboxílicos saturados tales como vinil acetato, vinil butirato, y similares. Se pueden utilizar las mezclas de dos o más copolímeros y homopolímeros acrílicos fabricados a partir de los monómeros anteriores.

Las mezclas o aleaciones de uno o más acrílicos con uno o más de los otros tipos de polímeros termoplásticos formadores de fibra, incluyendo un poliéster, una poliamida y/o una poliolefina, también se pueden utilizar.

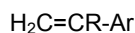
## 25 2. Polímero aniónico estirénico polibromado

Un polímero estirénico aniónico polibromado es un polímero aniónico estirénico que ha sido bromado de tal manera que el contenido de bromo del polímero es al menos aproximadamente 50 % en peso del polímero, preferiblemente al menos aproximadamente 60 % en peso, y más preferiblemente al menos aproximadamente 67 % en peso del polímero. El polímero estirénico aniónico polibromado funciona como un retardante de llama en las composiciones de fibra y filamento de la invención. Además, los polímeros estirénicos bromados (preferiblemente poliestirenos aniónicos bromados) utilizados en esta invención poseen ciertas propiedades o características importantes adicionales. Esta propiedades o características se refieren a tales factores como estabilidad térmica, muy bajos valores de color  $\Delta E$  medidos utilizando 10 % en peso de soluciones en clorobenceno, índices de flujo de fusión deseables, deseables pesos moleculares promedio en número GPC, y contenido de cloro total (si lo hubiere).

35 El anterior polímero estirénico aniónico polibromado utilizado en esta invención es preferiblemente un poliestireno aniónico bromado. Un poliestireno aniónico polibromado particularmente preferido es un poliestireno aniónico polibromado que tiene un contenido típico de bromo de aproximadamente 68 % en peso formado de poliestireno aniónico. Este producto está disponible de Albemarle Corporation bajo la marca comercial SAYTEX® HP-3010. Los poliestirenos aniónicos polibromados y su preparación se describen por ejemplo en U.S. 6,521,714, emitida 18 de Febrero de 2003, WO 02/072645, publicada 19 de Septiembre 2002, y U.S. Application No. 10/211,648, emitida 1 de Agosto 2002.

## 3. Reactivos de polímero estirénico

Los polímeros estirénicos, los cuales son bromados para formar los polímeros estirénicos aniónicos polibromados de esta invención son homopolímeros y copolímeros de monómeros vinil aromáticos. Los monómeros vinil aromáticos preferidos tienen la fórmula:



en donde R, es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y Ar es un grupo aromático (incluyendo grupos aromáticos sustituidos en el anillo alquilo) de 6 a 10 átomos de carbono. Ejemplos de tales monómeros son el estireno, *alfa*-metilestireno, *orto*-metilestireno, *meta*-metilestireno, *para*-metilestireno, *para*-etilestireno, isopropeniltolueno, vinilnaftaleno, isopropeniinaftaleno, vinilbifenil, vinilantraceno, los dimetilestirenos, *etil-alfa*-metilestireno, propilestireno, ter-butilestireno, los diferentes bromoestirenos (tales como las variantes monobromo-, dibromo-, y tribromo). Los constituyentes aromáticos del monómero pueden ser alquil sustituido, pero en la mayoría de los casos, no serán así sustituidos. Los polímeros estirénicos incluyen, por ejemplo, poliestireno,

poli-a-metilestireno, poliviniltolueno, copolímeros estireno-a-metilestireno y similares. El poliestireno es el polímero aniónico estirénico preferido. Cuando el polímero estirénico aniónico polibromado se fabrica por bromación de un copolímero de dos o más monómeros vinil aromáticos, se prefiere que el estireno sea uno de los monómeros y que el estireno comprenda al menos 50 por ciento en peso de los monómeros vinil aromáticos copolimerizables. Si un bromo polímero estirénico se selecciona para la bromación para hacer un polímero estirénico aniónico polibromado, el bromopolímero estirénico inicial debe tener un contenido inferior de bromo que el contenido de bromo esté presente en el polímero estirénico bromado de esta invención. A este respecto, los términos "polímero estirénico bromado," "poliestireno bromado", y "poliestireno aniónico bromado" como se utiliza en la especificación y en las reivindicaciones en este documento se refieren a un polímero bromado producido mediante la bromación de un polímero estirénico pre-existente tales como poliestireno o un copolímero de estireno y al menos otro monómero vinil aromática, como se distingue de un oligómero o polímero producido mediante la oligomerización o polimerización de uno o más monómeros estirénicos bromados, las propiedades de los últimos oligómeros o polímeros son considerablemente diferentes del poliestireno aniónico bromado en una serie de aspectos.

Los polímeros estirénicos utilizados en la producción de los polímeros estirénicos bromados los cuales se utilizan como retardantes de llama en esta invención se producen por polimerización iniciada por vía aniónica. Ver U.S. Pat. No.s 5,902,865, 5,717,040, 4,883,846, y 4,442,273 para las descripciones de métodos para la polimerización aniónica de monómeros vinil aromáticos. Como se conoce en la técnica, la polimerización aniónica de monómeros estirénicos tiene muy alta conversión del monómero, y también resulta en polímero del producto monodisperso. El poliestireno utilizado para producir los poliestirenos aniónicos bromados de esta invención tendrá por general un Mw dentro del rango de aproximadamente 500 a aproximadamente 500,000 y una polidispersidad dentro del rango de al menos aproximadamente 1 a aproximadamente 4. Es deseable realizar la bromación del polímero estirénico utilizando polímeros estirénicos aniónicos tales como poliestireno aniónico que tiene pesos moleculares promedio en peso GPC en el rango de aproximadamente 500 a aproximadamente 15,000, preferiblemente en el rango de aproximadamente 1000 a aproximadamente 10,000, y más preferiblemente en el rango de aproximadamente 2000 a aproximadamente 8000.

Un proceso particularmente preferido para preparar los polímeros estirénicos aniónicos, descritos más completamente en U.S. Appl. No. 10/211,648, emitida 1 de Agosto 2002, comprende:

A) la alimentación de un diluyente hidrocarburo saturado líquido y un promotor de éter en un reactor; y a continuación

B) ya sea

1) (i) la alimentación de una solución saturada de hidrocarburo de iniciador de organolitio en el reactor, en una cantidad para proporcionar en el rango de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 % molar de iniciador de organolitio basándose en la cantidad total de un monómero estirénico para ser adicionado después por (ii) la adición controlada del monómero estirénico de tal manera que la temperatura de la mezcla de reacción resultante se mantiene a o por debajo de aproximadamente 55°C;

o

2) alimentar al mismo tiempo las alimentaciones separadas de (i) un monómero estirénico y (ii) una solución saturada de hidrocarburo de iniciador de organolitio en el reactor, las cargas que se mantienen a velocidades para proporcionar la adición de una cantidad de iniciador de organolitio en el rango de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 % molar basándose en la cantidad total de monómero estirénico que se adiciona, la temperatura de la mezcla de la reacción resultante que se mantiene a o por debajo de aproximadamente 55°C y siendo la alimentación (ii) de una duración más corta que la alimentación (i).

Un proceso más preferido es un proceso por lotes en el cual el ciclohexano y un promotor de éter se cargan en un reactor, y a continuación aproximadamente 1 por ciento de la cantidad total de monómero de estireno se prealimenta al reactor, y a continuación cargas separadas de (i) el monómero de estireno remanente y (ii) una solución saturada de hidrocarburo de iniciador de organolitio al mismo tiempo se alimentan en el reactor. Este proceso por lotes se lleva cabo con el fin de formar un polímero aniónico estirénico que tiene un índice de polidispersidad de aproximadamente 1.2 o menos. El monómero estirénico en este proceso puede ser cualquier monómero estirénico polimerizable por vía aniónica, como se describe anteriormente. Preferiblemente, el monómero estirénico consiste esencialmente de estireno.

El diluyente hidrocarburo saturado líquido en este proceso particularmente preferido para preparar los polímeros estirénicos aniónicos puede ser cualquier hidrocarburo alifático o cicloalifático, o una mezcla de dos o más de los mismos, la cual es líquida bajo condiciones de reacción. El hidrocarburo saturado preferiblemente contiene en el rango de aproximadamente 4 a aproximadamente 12 átomos de carbono en la molécula, y el hidrocarburo alifático puede ser lineal o ramificado. Ejemplos no-limitantes de hidrocarburos alifáticos apropiados incluyen pentano, isopentano, hexano, 2-metilpentano, octano, 2,2,4-trimetilpentano y similares. Más preferiblemente, el hidrocarburo

saturado líquido es uno o más hidrocarburos cicloalifáticos saturados líquidos. Apropriados ejemplos no-limitantes de tales hidrocarburos cicloalifáticos son ciclopentano, metilciclopentano, ciclohexano, metilciclohexano, cicloheptano, 1,3-dimetilciclohexano, 1,4-dimetilciclohexano y similares, siendo el ciclohexano particularmente preferido como el diluyente hidrocarburo saturado líquido.

5 El promotor de éter en este proceso particularmente preferido para preparar los polímeros estirénicos aniónicos puede ser un monoéter saturado alifático o cicloalifático, un diéter saturado alifático o cicloalifático o un éter aromático. Así, los ejemplos no-limitantes de apropiados promotores de éteres incluyen tetrahidrofurano, metil ter-butil éter, etil ter-butil éter, 1,4 dioxano, dimetoxietano, metoxibenceno, y similares. El promotor de éter es preferiblemente un monoéter cíclico o acíclico saturado que tiene en el rango de 4 a aproximadamente 8 átomos de carbono en la molécula. Más preferiblemente, el monoéter es tetrahidrofurano (algunas veces también denominado en este documento como "THF"), metiltetrahidrofurano o dimiltetrahidrofurano, o una mezcla de cualquiera de dos o más de estos. El tetrahidrofurano se prefiere particularmente. En otra modalidad particularmente preferida de esta invención, el monoéter consiste esencialmente de un alquil ter-butil éter. Apropriados alquil ter-butil éteres incluyen, *por ejemplo*, cadena lineal y ramificada de alquil ter-butil éteres tales como, *por ejemplo*, metil ter-butil éter (algunas veces también denominados en este documento como "MTBE") y etil ter-butil éter, siendo el metil ter-butil éter particularmente preferido. Es deseable utilizar un éter que es un líquido bajo las condiciones de reacción que se utilizan.

El iniciador de organolitio puede ser uno de muchos hidrocarburos que contienen litio. Apropriados ejemplos no-limitantes incluyen metillitio, etillitio, -o sec-butillitio, isopropillitio, ciclohexillitio o fenillitio, incluyendo mezclas de los precedentes. Se prefieren n-rutillitio y sec-butillitio, siendo particularmente preferido el n-butillitio. El iniciador de organolitio se utiliza en solución con un hidrocarburo saturado que puede ser igual o diferente del diluyente hidrocarburo saturado líquido, pero preferiblemente es el mismo.

La prealimentación de una porción del monómero estirénico no es necesaria para todas las variaciones de este proceso particularmente preferido para preparar los polímeros estirénicos aniónicos, pero se prefiere debido a que parece que reduce la probabilidad de reacción entre el promotor de éter y el iniciador de organolitio. La porción del monómero estirénico la cual es pre-alimentada puede variar, pero por lo general será aproximadamente 1 por ciento en peso de la cantidad total del monómero estirénico que se utiliza en llevar a cabo la reacción. Las cargas se mantienen para proporcionar el iniciador de organolitio preferiblemente en el rango de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 % molar, más preferiblemente aproximadamente 2 a aproximadamente 5 % molar, y más preferiblemente en el rango de aproximadamente 2.5 a aproximadamente 3.5 % molar, basándose en la cantidad total del monómero estirénico.

Cuando se unieron los reactivos en este proceso particularmente preferido para preparar los polímeros estirénicos aniónicos, se debería utilizar los tiempos de carga mínimos mientras que al mismo tiempo se mantiene la temperatura de la mezcla de reacción no por encima de aproximadamente 55°C. Por ejemplo, a una escala de aproximadamente 1814 kg (4,000 lbs) de carga de estireno, la velocidad de alimentación de la alimentación de organolitio es preferiblemente aproximadamente 2 a aproximadamente 10 minutos, más preferiblemente aproximadamente 5 minutos, y la co-alimentación del estireno debe realizarse en no más de aproximadamente 2 horas, y más preferiblemente dentro de aproximadamente 90 minutos o menos, medida desde el inicio de la co-alimentación. Sin embargo, cuando el monoéter es metil ter-butil éter, en la escala anterior, la co-alimentación del monómero de estireno preferiblemente continúa durante un periodo de tiempo no superior a aproximadamente 5 horas medida desde el inicio de las alimentaciones simultáneas.

El reactor utilizado en este proceso particularmente preferido para preparar los polímeros estirénicos aniónicos, por lo general se equipa con un intercambiador de calor por encima. El proceso se puede realizar a una presión subatmosférica, atmosférica o super-atmosférica. Sin embargo, se prefiere llevar a cabo la reacción a una presión reducida, por ejemplo, en el rango de aproximadamente  $10.13 \times 10^3$  Pa a aproximadamente  $70.93 \times 10^3$  Pa (aproximadamente 0.1 a aproximadamente 0.7 atmósferas) con el fin de que el solvente se somete a reflujo proporcionando de ese modo el posterior enfriamiento por evaporación de la reacción altamente exotérmica. El proceso preferiblemente se realiza en la ausencia de oxígeno. Así, el proceso debe llevarse a cabo bajo una atmósfera inerte tal como, por ejemplo, nitrógeno o argón. El sistema de reacción debe ser esencialmente anhidro. Por esto se entiende que pequeñas cantidades de agua insuficientes para destruir el catalizador organolitio se puede tolerar, pero desde un punto de vista práctico, el equipo de reacción y la mezcla de reacción debe mantenerse lo más seca posible.

La temperatura de la mezcla de reacción resultante en este proceso particularmente preferido para preparar los polímeros estirénicos aniónicos se mantiene a o por debajo de la temperatura especificada de aproximadamente 55°C mediante cualquier método conocido. Por ejemplo, el reactor en el cual la reacción se realiza, se puede equipar con un intercambiador de calor externo, indirecto con un bucle alrededor de la bomba. El intercambiador de calor por sí mismo puede estar provisto con un refrigerante apropiado, por ejemplo, un refrigerante de glicol. Preferiblemente, la mezcla de reacción se mantiene a una temperatura en el rango de aproximadamente 25°C a aproximadamente 50°C. Después las alimentaciones se terminan, la mezcla de reacción por lo general se mantiene



a la temperatura de reacción durante aproximadamente 5-10 minutos, por ejemplo, cuando se emplea una escala de 1300 - 2722 kg (3000-6000 lbs) de monómero estirénico, y a continuación el contacto de la mezcla de reacción con una cantidad de agua, la cual es en el rango de aproximadamente 1.25 a aproximadamente 10 moles de agua, y preferiblemente aproximadamente 1.25 a aproximadamente 5 moles de agua por mol de organolitio cargado originalmente, para apagar la reacción y terminar la actividad catalítica. Mediante el uso de este proceso particularmente preferido para preparar los polímeros estirénicos aniónicos y la terminación utilizando agua, sustancialmente todo el polímero resultante se caracteriza por tener uno de sus grupos terminales terminados por un protón (*i.e.*, un átomo de hidrógeno). La sal de hidrato de hidróxido de litio resultante se separa a partir de la solución de polímero lavando la mezcla de reacción con agua, preferiblemente en una relación en peso orgánica:acuosa 7:1 (que representa el agua adicionada previamente). La fase acuosa que resulta se separa y la fase orgánica que contiene el polímero se desvolatiliza del promotor de éter e hidrocarburo saturado. La desvolatilización se puede llevar a cabo en una variedad de maneras, incluyendo por ejemplo el pre-calentamiento de la mezcla en un intercambiador de calor y alimentándola en una columna caliente (200°C) bajo condiciones de tal manera que el solvente residual y promotor son menos de 0.5% en peso del polímero aislado que existe en el fondo de la columna. El polímero remanente puede a continuación ser disuelto en un solvente apropiado, *por ejemplo*, bromoclorometano, para el almacenamiento. Otra manera de terminar la reacción es emplear un haluro de alquilo inferior, por lo general un cloruro de alquilo o un bromuro de alquilo, que tiene en el rango de 1 a aproximadamente 8 átomos de carbono. Uso de un haluro de alquilo resulta en la formación de un polímero estirénico sustancialmente todos de los cuales tienen uno de sus grupos terminales terminados por un grupo alquilo en lugar de un protón. Cuando se utiliza un haluro de alquilo para terminar la reacción, se debe emplear, una cantidad estequiométrica, en relación con el organolitio. Una característica de este método de terminación es que el producto de reacción puede permanecer sustancialmente anhidro ya que no se adiciona agua durante la producción.

La cantidad de diluyente de hidrocarburo saturado y promotor de éter empleada en este proceso particularmente preferido para preparar los polímeros estirénicos aniónicos puede variar, pero preferiblemente es suficiente en el agregado para causar que la mezcla de reacción resultante contenga aproximadamente 5 a aproximadamente 70 % en peso, y más preferiblemente aproximadamente 40 a aproximadamente 60 % en peso, de polímero estirénico sobre la terminación de la alimentación de estireno.

El peso molecular promedio en número del producto del polímero aniónico estirénico hecho de acuerdo con este proceso particularmente preferido para preparar los polímeros estirénicos aniónicos puede variar, pero preferiblemente estará en el rango de Mn 1000 a aproximadamente Mn 10,000. El producto del polímero aniónico estirénico producido de acuerdo con este proceso particularmente preferido por lo general tendrá una polidispersidad la cual es aproximadamente 1.5 o menos, y preferiblemente es aproximadamente 1.2 o menos.

#### 4. Bromación de un polímero aniónico estirénico

En general, un proceso apropiado para la bromación de un monómero estirénico comprende la alimentación de una mezcla de bromo y una solución de bromoclorometano y poliestireno (2.5 a 5 moles de bromo por mol de estireno polimerizado en el poliestireno) con un reactor que contiene otra cantidad de bromoclorometano y una cantidad catalítica de AlCl<sub>3</sub>. La mezcla de poliestireno, bromoclorometano y bromo es sustancialmente libre de un catalizador de bromación. La frase, "sustancialmente libre de un catalizador de bromación", se debe tomar como que significa menos de una cantidad efectiva catalíticamente del catalizador. Con tales cantidades bajas del catalizador, poca o ninguna bromación catalizada o reticulación debe ocurrir. En general, tales cantidades serán menos de 500 ppm basándose en el peso de poliestireno reactivo presente. La temperatura de reacción estará dentro del rango de aproximadamente -10°C a aproximadamente 15°C. Preferiblemente, la reacción se realiza a una o más temperaturas en el rango de aproximadamente -10°C a aproximadamente 10°C, ya que esto proporciona un producto de la más alta calidad y, sorprendentemente, la reacción por sí misma procede a una velocidad rápida adecuadamente a estas bajas temperaturas de tal manera que el proceso cumple con los requisitos de producción comercial. Después la masa de reacción se forma, por lo general se mantiene a temperatura de reacción durante un periodo en el rango de aproximadamente 5 minutos a 2 horas, y preferiblemente en el rango de aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 60 minutos. Después de este periodo, el producto de reacción se trata mediante la adición de agua y a continuación la sedimentación para eliminar la fase ácida. Múltiples lavados con agua se pueden realizar según se desee. A continuación, la masa de reacción se trata con una base tal como hidróxido de sodio, sulfito de sodio, y/o borohidruro de sodio, por lo general como una solución acuosa, para ajustar el pH de la reacción a un nivel apropiado de basicidad y eliminar cualquier agente de bromación remanente. Después de estos tratamientos, la masa de reacción se sedimenta para obtener una masa de reacción de dos fases que contiene una fase orgánica, que contiene, como soluto, el producto de polímero estirénico bromado y una fase acuosa. La fase acuosa se decanta y la fase orgánica remanente se separa de su componente solvente. Es más conveniente para lograr esta separación por el bombeo de la fase orgánica en agua hirviendo. A medida que el solvente se vaporiza instantáneamente, el producto del polímero estirénico bromado forma un precipitado. El precipitado se puede recuperar por cualquier técnica de separación líquido-sólido, *por ejemplo*, filtración, centrifugación, *etc.* El precipitado recuperado a continuación se seca. Si se desea, especialmente en el caso de poliestirenos libres de radicales, una cantidad de estabilizante térmico de la base se puede incorporar en la composición acabada de poliestireno aniónico bromado.

El catalizador utilizado en el proceso preferido puede ser cualquiera de los catalizadores a base de aluminio, *por ejemplo*,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$  y  $\text{Al}$ . También se pueden utilizar las mezclas de catalizadores de aluminio. Una vez que el catalizador se ha adicionado al sistema de reacción, puede experimentar alguna reacción sin pérdida significativa de actividad catalítica, *por ejemplo*,  $\text{AlCl}_3$  se puede convertir en cierta medida a  $\text{AlBr}_3$ . Debido a su disponibilidad y precio,  $\text{AlCl}_3$ , es el catalizador de elección, y el más preferido es el  $\text{AlCl}_3$  en calidad polvo debido a su facilidad de dispersabilidad.

El catalizador se utiliza en una cantidad la cual es suficiente para obtener el efecto catalítico buscado. Estas cantidades catalíticas dependerán de la actividad del catalizador, pero en general estarán dentro del rango de aproximadamente 0.2 a aproximadamente 10 por ciento en peso y preferiblemente dentro del rango de aproximadamente 0.5 a aproximadamente 5 por ciento en peso, basándose en el peso del polímero estirénico que será bromado. Los catalizadores más activos serán utilizados en cantidades más bajas, mientras que los catalizadores menos activos serán utilizados en las cantidades más altas. Cuando  $\text{AlCl}_3$  es el catalizador, se prefieren cantidades dentro del rango de aproximadamente 0.5 a aproximadamente 3 por ciento en peso.

El agente de bromación preferiblemente es bromo. El bromo se puede obtener comercialmente en la forma diatómica o se puede generar por la oxidación de  $\text{HBr}$ .  $\text{Br}_2$  se puede suministrar ya sea como un líquido o un gas. La cantidad de agente de bromación utilizada en el proceso debe proporcionar una relación molar global del agente de bromación total con el polímero estirénico total alimentado que proporcione de aproximadamente 1 a aproximadamente 3 sustituciones de bromo por unidad de monómero estirénico en el polímero. Se prefiere que el poliestireno aniónico bromado contenga al menos aproximadamente 60 % en peso de bromo, más preferiblemente al menos aproximadamente 67 % en peso de bromo, y más preferiblemente al menos aproximadamente 68 % en peso de bromo. Para cualquier polímero estirénico particular, la cantidad de agente de bromación utilizada en el proceso será determinada por el contenido de bromo deseado considerando el contenido de bromo más alto que se obtiene con los parámetros del proceso elegido. Se señala que como la perbromación se aborda, se hace más difícil sustituir los últimos bromos. La adición de cantidades más grandes de un agente de bromación no siempre atenúa esta dificultad. La estequiometría se determina fácilmente, ya que requiere un mol de  $\text{Br}_2$  por sustitución buscado. En la práctica, el facultativo determinará el contenido de bromo buscado en una base en peso y a continuación se calculará, en una base idealizada, el número de moles del agente de bromación necesario para obtener lo mismo. Por ejemplo, si el polímero estirénico es el poliestireno y el contenido de bromo buscado es 68 % en peso, al menos serán necesarias 2.7 moles de bromo por unidad de monómero estirénico, sin incluir cualquier exceso estequiométrico deseado.

Aunque lo anterior describe la relación cuantitativa general entre el agente de bromación y el polímero estirénico, la relación cuantitativa entre estos dos reactivos en la mezcla de alimentación no se ha discutido completamente. En general, la mezcla que ha de ser alimentada se forma de aproximadamente 1 a aproximadamente 8 moles de agente de bromación por mol de unidades de monómero estirénico en cualquier momento durante el periodo de alimentación. Durante la alimentación, la relación cuantitativa puede ser constante o puede variar dentro del rango mencionado anteriormente. (Es posible permitir algunas excursiones fuera del rango con tal que no haga un daño significativo a la eficiencia del proceso o a la calidad del producto). Un rango preferido es de aproximadamente 2.5 a aproximadamente 5 moles del agente de bromación por mol de unidades del monómero estirénico para formar la mezcla de alimentación. Como se puede apreciar, el uso de una cantidad del agente de bromación en la mezcla de alimentación que proporciona una relación molar del agente de bromación con las unidades del monómero estirénico la cual es menor de o mayor de la relación molar general seleccionada del agente de bromación con las unidades del monómero estirénico dará lugar al agotamiento de ya sea el agente de bromación o el polímero estirénico como una mezcla constituyente antes del agotamiento del otro constituyente. En general, se prefiere tener la relación molar general y la relación de la mezcla de alimentación al menos algo similar. En todos los casos, sin embargo, la alimentación inicial debe contener preferiblemente al menos una relación molar de bromo con las unidades del monómero estirénico de 1:1.

Se prefiere que el bromo utilizado en el proceso sea esencialmente anhidro, *i.e.*, contiene menos de 100 ppm (base en peso) de agua y contiene no más de 10 ppm de impurezas orgánicas, *por ejemplo*, aceite, grasa, hidrocarburos que contienen carbonilo, hierro, y similares.

El solvente orgánico preferido para la bromación, a saber, bromoclorometano, es preferiblemente esencialmente anhidro, que contiene menos de 100 ppm (base en peso) de agua. Se prefiere más que el solvente contenga tan poca agua como sea prácticamente obtenible, es decir entre 0 a 30 ppm (base en peso).

Es posible realizar la reacción de bromación a una temperatura dentro del rango de aproximadamente  $-20^\circ\text{C}$  a aproximadamente  $60^\circ\text{C}$ . Deseablemente, la temperatura de bromación se mantiene dentro del rango de aproximadamente  $-10^\circ\text{C}$  a aproximadamente  $15^\circ\text{C}$ . Las temperaturas más preferidas están en el rango de aproximadamente  $-10^\circ\text{C}$  a aproximadamente  $0^\circ\text{C}$ . Este rango de temperatura mencionado anteriormente provee un producto de la calidad más alta y, sorprendentemente, la reacción por sí misma transcurre a una velocidad rápida adecuadamente a estas bajas temperaturas, de tal manera que el proceso cumple con los requisitos de producción comercial. La presión puede ser atmosférica, subatmosférica o superatmosférica.

La bromación de polímero estirénico producirá HBr como un sub-producto principal. El HBr formado en el proceso primero satura el solvente y a partir de esto el HBr se escapa en el espacio de cabeza por encima de los contenidos del reactor. Se prefiere que el HBr se retire y pase a un lavador de agua o se almacene como HBr seco. Un gas inerte, seco, *por ejemplo*, nitrógeno, se puede utilizar como una almohadilla sobre los contenidos del reactor para minimizar la presencia de agua en este.

El polímero estirénico aniónico polibromado es un polímero estirénico bromado que tiene (i) un contenido de bromo de al menos aproximadamente 50 % en peso (preferiblemente al menos aproximadamente 60 % en peso, y más preferiblemente al menos aproximadamente 67 % en peso), y (ii) estabilidad térmica en el Ensayo de Estabilidad Térmica descrito anteriormente en este documento de 200 ppm de HBr o menos, preferiblemente 150 ppm de HBr o menos, y más preferiblemente 100 ppm de HBr o menos. Tal polímero estirénico aniónico polibromado es especialmente apropiado para su uso como un retardante de llama cuando se mezcla en al menos una cantidad de retardante de llama con un polímero termoplástico. En esta modalidad se prefiere particularmente un polímero estirénico bromado el cual además se caracteriza en que tiene, antes de la mezcla, un contenido de cloro, si lo hubiere, de menos de aproximadamente 700 ppm de Cl, más preferiblemente, menos de aproximadamente 500 ppm de Cl, y aún más preferiblemente menos de aproximadamente 100 ppm de Cl.

En otras modalidades, el polímero estirénico aniónico polibromado es un polímero estirénico bromado que tiene (i) un contenido de bromo de al menos aproximadamente 50 % en peso (preferiblemente al menos aproximadamente 60 % en peso, y más preferiblemente al menos aproximadamente 67 % en peso), (ii) una temperatura TGA para una pérdida de peso de 1% la cual es 340°C o superior, preferiblemente dentro del rango de aproximadamente 340°C a aproximadamente 380°C, y más preferiblemente dentro del rango de aproximadamente 345°C a aproximadamente 380°C, y (iii) estabilidad térmica en el Ensayo de Estabilidad Térmica descrito anteriormente en este documento de 200 ppm de HBr o menos, preferiblemente 150 ppm de HBr o menos, y más preferiblemente 100 ppm de HBr o menos. Tal polímero estirénico aniónico polibromado es especialmente apropiado para utilizar como un retardante de llama cuando se mezcla en al menos una cantidad de retardante de llama con un polímero termoplástico. En esta modalidad se prefiere particularmente un polímero estirénico bromado el cual además se caracteriza en que tiene un contenido de cloro, si lo hubiere, de menos de aproximadamente 700 ppm de Cl, más preferiblemente, menos de aproximadamente 500, y aún más preferiblemente menos de aproximadamente 100 ppm de Cl.

En virtud de una modalidad preferida de esta invención, el retardante de llama es un polímero aniónico estirénico bromado, preferiblemente un poliestireno aniónico bromado, que tiene (i) un contenido de bromo de al menos aproximadamente 50 % en peso, preferiblemente al menos aproximadamente 60 % en peso, más preferiblemente al menos aproximadamente 67 % en peso, y aún más preferiblemente al menos aproximadamente 68 % en peso; (ii) una estabilidad térmica en el Ensayo de Estabilidad Térmica de 200 ppm de HBr o menos, preferiblemente 150 ppm de HBr o menos, y más preferiblemente 100 ppm de HBr o menos; y (iii) un valor de color  $\Delta E$ , medido utilizando 10 % en peso de soluciones en clorobenceno, de menos de aproximadamente 10, preferiblemente menos de aproximadamente 7, y más preferiblemente menos de aproximadamente 5. Los polímeros estirénicos aniónicos bromados más preferidos de esta modalidad tal como poliestirenos aniónicos bromados tienen pesos moleculares promedio en peso GPC en el rango de aproximadamente 5000 a aproximadamente 30,000, preferiblemente en el rango de aproximadamente 7000 a aproximadamente 25,000, y más preferiblemente en el rango de aproximadamente 8000 a aproximadamente 20,000.

En otra modalidad preferida de esta invención, el polímero estirénico aniónico polibromado es un polímero aniónico estirénico bromado, preferiblemente un poliestireno aniónico bromado, que tiene (i) un contenido de bromo de al menos aproximadamente 50 % en peso, preferiblemente al menos aproximadamente 60 % en peso, más preferiblemente al menos aproximadamente 67 % en peso, y aún más preferiblemente al menos aproximadamente 68 % en peso; (ii) una estabilidad térmica en el Ensayo de Estabilidad Térmica de 200 ppm de HBr o menos, preferiblemente 150 ppm de HBr o menos, y más preferiblemente 100 ppm de HBr o menos; y (iii) un índice del flujo de fusión de al menos aproximadamente 20 g/10min, preferiblemente al menos aproximadamente 25 g/10min, y más preferiblemente al menos aproximadamente 30 g/10min en el Ensayo de Índice de Flujo de Fusión como se describe anteriormente en este documento. Los polímeros estirénicos aniónicos bromados más preferidos de esta modalidad tales como poliestirenos aniónicos bromados tienen un peso molecular promedio en peso GPC en el rango de aproximadamente 5000 a aproximadamente 30,000, preferiblemente en el rango de aproximadamente 7000 a aproximadamente 25,000, y más preferiblemente en el rango de aproximadamente 8000 a aproximadamente 20,000.

En incluso otra modalidad preferida de esta invención, el polímero estirénico aniónico polibromado es un polímero aniónico estirénico bromado, preferiblemente un poliestireno aniónico bromado, que tiene (i) un contenido de bromo de al menos aproximadamente 50 % en peso, preferiblemente al menos aproximadamente 60 % en peso, más preferiblemente al menos aproximadamente 67 % en peso, y aún más preferiblemente al menos aproximadamente 68 % en peso; y (ii) un índice del flujo de fusión de al menos aproximadamente 20 g/10min, preferiblemente al menos aproximadamente 25 g/10min, y más preferiblemente al menos aproximadamente 30 g/10min en el Ensayo de Índice de Flujo de Fusión como se describe anteriormente en este documento. En modalidades más preferidas, estos polímeros estirénicos bromados tales como poliestireno aniónico bromado también tienen (i) un valor de color

5  $\Delta E$ , medido utilizando 10 % en peso de soluciones en clorobenceno, de menos de aproximadamente 10, preferiblemente menos de aproximadamente 7, y más preferiblemente menos de aproximadamente 5; o (II) una temperatura TGA para una pérdida de peso de 1%, bajo nitrógeno de al menos aproximadamente 340°C, y preferiblemente al menos aproximadamente 350°C; o (III) un peso molecular promedio en peso GPC en el rango de aproximadamente 5000 a aproximadamente 30,000, preferiblemente en el rango de aproximadamente 7000 a aproximadamente 25,000, y más preferiblemente en el rango de aproximadamente 8000 a aproximadamente 20,000. Incluso las composiciones más preferidas de esta modalidad poseen al menos cualquiera de dos de (I), (II), y (III), por ejemplo, (I) y (II); (I) y (III); o (II) y (III). Incluso más preferidas son las composiciones de esta modalidad que poseen los tres de (I), (II), y (III).

10 Otra modalidad preferida de esta invención tiene como el retardante de llama un polímero aniónico estirénico bromado, preferiblemente un poliestireno aniónico bromado, que tiene (i) un contenido de bromo de al menos aproximadamente 50 % en peso, preferiblemente al menos aproximadamente 60 % en peso, más preferiblemente al menos aproximadamente 67 % en peso, y aún más preferiblemente al menos aproximadamente 68 % en peso; (ii)  
15 un valor de color  $\Delta E$ , medido utilizando 10 % en peso de soluciones en clorobenceno, de menos de aproximadamente 10, preferiblemente menos de aproximadamente 7, y más preferiblemente menos de aproximadamente 5; y (iii) un peso molecular promedio en peso GPC en el rango de aproximadamente 5000 a aproximadamente 30,000, preferiblemente en el rango de aproximadamente 7000 a aproximadamente 25,000, y más preferiblemente en el rango de aproximadamente 8000 a aproximadamente 20,000. En modalidades más preferidas, estos polímeros estirénicos bromados tales como poliestireno aniónico bromado también tienen una  
20 temperatura TGA para una pérdida de peso de 1% bajo nitrógeno de al menos aproximadamente 340°C, y preferiblemente al menos aproximadamente 350°C.

El polímero estirénico aniónico polibromado en incluso otra modalidad preferida de esta invención es un polímero aniónico estirénico bromado, preferiblemente un poliestireno aniónico bromado, que tiene (i) un contenido de bromo de al menos aproximadamente 50 % en peso, preferiblemente al menos aproximadamente 60 % en peso, más preferiblemente al menos aproximadamente 67 % en peso, y aún más preferiblemente al menos aproximadamente 68 % en peso; (ii) una estabilidad térmica en el Ensayo de Estabilidad Térmica de 200 ppm de HBr o menos, preferiblemente 150 ppm de HBr o menos, y más preferiblemente 100 ppm de HBr o menos; (iii) un índice del flujo de fusión de al menos aproximadamente 20 g/10min preferiblemente al menos aproximadamente 25 g/10min, y más preferiblemente al menos aproximadamente 30g/10min en el Ensayo de Índice de Flujo de Fusión como se describe  
25 anteriormente en este documento; y (iv) un valor de color  $\Delta E$ , medido utilizando 10 % en peso de soluciones en clorobenceno, de menos de aproximadamente 10, preferiblemente menos de aproximadamente 7, y más preferiblemente menos de aproximadamente 5. En modalidades más preferidas, los polímeros estirénicos bromados tales como poliestireno aniónico bromado descrito en este párrafo además se caracterizan en que tienen un peso molecular promedio en peso GPC en el rango de aproximadamente 5000 a aproximadamente 30,000, preferiblemente en el rango de aproximadamente 7000 a aproximadamente 25,000, y más preferiblemente en el  
30 rango de aproximadamente 8000 a aproximadamente 20,000; y/o una temperatura TGA para una pérdida de peso de 1% bajo nitrógeno, de al menos aproximadamente 340°C, y preferiblemente al menos aproximadamente 350°C.

Otra modalidad preferida de esta invención tiene como el polímero estirénico aniónico polibromado un polímero aniónico estirénico bromado, preferiblemente un poliestireno aniónico bromado, que tiene (i) un contenido de bromo de al menos aproximadamente 50 % en peso, preferiblemente al menos aproximadamente 60 % en peso, más preferiblemente al menos aproximadamente 67 % en peso, y aún más preferiblemente al menos aproximadamente 68 % en peso; (ii) una estabilidad térmica en el Ensayo de Estabilidad Térmica de 200 ppm de HBr o menos, preferiblemente 150 ppm de HBr o menos, y más preferiblemente 100 ppm de HBr o menos; y (I) que es esencialmente libre de impurezas seleccionadas del grupo que consiste de (a) cloruro de metileno, (b) dicloruro de etileno, y especialmente (c) bromodichloroetano, (d) dibromocloroetano, (e) dibromodichloroetano, (f) tribromocloroetano, y (g) cualquier mezcla de dos o más de los anteriores, especialmente una naturaleza que contiene al menos uno de (c) a (f); (II) que tiene un contenido iónico de bromo de 2000 ppm o menos, preferiblemente 1500 ppm o menos, más preferiblemente 1000 ppm o menos, y aún más preferiblemente 500 ppm o menos; o (III) que contiene, si los hubiere, menos de aproximadamente 700 ppm de Cl, preferiblemente menos de 500 ppm de Cl, y más preferiblemente menos de 100 ppm de Cl. Las composiciones más preferidas de esta modalidad poseen al menos cualquiera de dos de (I), (II), y (III), por ejemplo, (I) y (II); (I) y (III); o (II) y (III). Aún más preferidos son los polímeros estirénicos aniónicos polibromados que poseen los tres de (I), (II), y (III).

Los polímeros estirénicos aniónicos polibromados particularmente preferidos son aquellos polímeros estirénicos aniónicos que se preparan de acuerdo con el proceso particularmente preferido para preparar los polímeros estirénicos aniónicos, como se describe anteriormente, y a continuación se someten a bromación, más preferiblemente como se describe en este párrafo. Tal polímero aniónico estirénico se puede someter a bromación colocándolo en mezcla con un agente de bromación, dicha mezcla que es sustancialmente libre de un catalizador de bromación, y se alimenta a una cantidad catalítica de un agente de bromación. Para la enseñanza más detallada de dicho proceso de bromación del polímero estirénico, se hace referencia, por ejemplo, a U.S. Patent No. 5,677,390.  
55 Otro método de bromación es colocar el polímero aniónico estirénico en solución y en mezcla con un agente de bromación, dicha mezcla que es sustancialmente libre de un catalizador de bromación, y se alimenta a un reactor  
60

que contiene un catalizador de bromación y líquido asociado, en donde el solvente utilizado en la formación de la solución de poliestireno y el líquido asociado con el catalizador contiene menos de 200 ppm de agua entre los dos de ellos y el agente de bromación contiene menos de aproximadamente 100 ppm de agua. Para la enseñanza detallada de dicho proceso de bromación del poliestireno, se hace referencia, por ejemplo, a U.S. Patent No. 5,852,132. Incluso otro método de bromación es poner en contacto el polímero aniónico estirénico con un agente de bromación en la presencia del catalizador ácido de Lewis y cantidades de solvente de bromoclorometano. Para la enseñanza más detallada de dicho proceso de bromación del polímero estirénico, se hace referencia, por ejemplo, a U.S. Patent No. 5,767,203. Incluso otra forma de bromar el polímero aniónico requiere el solvente bromoclorometano y un catalizador ácido de Lewis que se colocan en el recipiente de reacción, y a continuación un agente de bromación se adiciona al recipiente. Alternativamente, el poliestireno no se coloca en el recipiente de reacción inicialmente; en su lugar se alimenta en mezcla con el agente de bromación al recipiente de reacción que se cargó previamente con el solvente bromoclorometano y un catalizador ácido de Lewis. Para la enseñanza más detallada de dicho proceso de bromación del poliestireno, se hace referencia, por ejemplo, a U.S. Patent No. 5,916,978. Incluso otro proceso de bromación involucra una primera corriente que comprende un agente de bromación, una segunda corriente que comprende un polímero aniónico estirénico formado como se enseña en este documento, y una tercera corriente que comprende el catalizador de bromación, los cuales se alimentan a un mezclador para mezclar íntimamente tales corrientes. Para la enseñanza más detallada de dicho proceso de bromación del polímero estirénico, se hace referencia, por ejemplo, a U.S. Patent No. 5,686,538. En otro método de bromación, un catalizador de bromación y líquido asociado se suministran a un reactor y una porción del catalizador de bromación y líquido asociado se alimenta a un mezclador externo del reactor; un agente de bromación y una solución de poliestireno aniónico formado de acuerdo con el proceso enseñado en este documento se alimentan como corrientes separadas al mezclador externo, en el cual las corrientes separadas, antes de ser alimentadas al mezclador externo, son sustancialmente libres de un catalizador de bromación, el solvente utilizado en la formación de la solución de poliestireno y el líquido asociado con el catalizador contiene menos de 200 ppm de agua entre los dos de ellos, y el agente de bromación contiene menos de aproximadamente 100 ppm de agua. Para la enseñanza más detallada de dicho proceso de bromación del poliestireno, se hace referencia, por ejemplo, a U.S. Patent No. 5,852,131. La bromación también se puede lograr mezclando el polímero aniónico estirénico con un agente de bromación y se alimenta a un recipiente de reacción al cual se le adicionó previamente el solvente bromoclorometano y un catalizador ácido de Lewis, siendo la relación molar del agente de bromación con el poliestireno en la mezcla de alimentación de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 8:1. Para la enseñanza más detallada de dicho proceso de bromación del poliestireno, se hace referencia, por ejemplo, a U.S. Patent No. 6,207,765 B1.

#### B. Métodos analíticos para el polímero estirénico aniónico polibromado

Contenido de Bromo. Puesto que los polímeros estirénicos bromados tienen una buena, o al menos satisfactoria, solubilidad en solventes tales como tetrahidrofurano (THF), la determinación del contenido de bromo de los polímeros estirénicos bromados se logra fácilmente utilizando técnicas convencionales de Fluorescencia de rayos X (XRF). La muestra analizada es una muestra diluida, digamos  $0.1 \pm 0.05$  g de poliestireno aniónico bromado en 60 mL de THF. El espectrómetro XRF puede ser un Espectrómetro Phillips PW1480. Una solución estandarizada de bromobenceno en THF se utiliza como el estándar de calibración. Todos los valores de bromo descritos en este documento se basan en el método analítico XRF.

Valor del Color  $\Delta E$ . Para determinar los atributos del color de los polímeros estirénicos bromados utilizados en esta invención, de nuevo se hace uso de la capacidad de disolver los polímeros estirénicos bromados en solventes fáciles de obtener, tales como clorobenceno. Pesar  $5 \text{ g} \pm 0.1 \text{ g}$  del poliestireno aniónico bromado en un tubo de centrifuga de 50 mL. Al tubo también se le adicionan  $45 \text{ g} \pm 0.1 \text{ g}$  de clorobenceno. Cerrar el tubo y agitar, durante 1 hora en un agitador de acción de muñeca. Después del periodo de agitación de 1 hora, examinar la solución para sólidos no disueltos. Si se presenta una neblina, centrifugar la solución durante 10 minutos a 4000 rpm. Si la solución aún no está clara, centrifugar otros 10 minutos. En caso de que la solución permanezca borrosa, a continuación se debe descartar ya que no se puede medir con precisión. Si, sin embargo, se obtiene una solución clara, se somete a una prueba en un Espectrocolorímetro HunterLab ColorQuest Sphere. Se utiliza una celda de transmisión que tiene una longitud de transmisión de 20-mm. El colorímetro se ajusta a "Delta E-lab" para reportar el color como  $\Delta E$  y para proporcionar los valores de color para "L", "a" y "b". El color del producto se determina como la diferencia de color total ( $\Delta E$ ) utilizando las escalas Hunter L, a, y b para concentraciones del 10% en peso del producto en clorobenceno frente al clorobenceno de acuerdo con la fórmula:

$$\Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2}$$

Ensayo de Estabilidad Térmica. Para determinar la estabilidad térmica y estimar el potencial corrosivo de una muestra, se utiliza el Ensayo de Estabilidad Térmica. El procedimiento de ensayo, descrito en U.S. Pat. No. 5,637,650, se utiliza de la siguiente manera. Cada muestra se realizó por duplicado. Una muestra de  $2.00 \pm 0.01 \text{ g}$  se coloca en un tubo de ensayo nuevo y limpio de  $20 \times 150 \text{ mm}$ . Con un tapón de neopreno y tubería de fluoroelastómero Viton®, el tubo de ensayo se conecta a una línea de purga de nitrógeno con gas de salida del tubo

de ensayo que se pasa sucesivamente a través de fritas de dispersión de gas del subsuelo en tres matraces de filtro de brazo lateral de 250 mL, cada uno que contiene 200 mL de NaOH 0.1 N y 5 gotas de fenolftaleína. Con una purga de nitrógeno constante a 0.5 SCFH, el tubo de ensayo se calienta a 300°C en un baño de sal fundida (51.3% de KNO<sub>3</sub>/48.7% de NaNO<sub>3</sub>) durante 15 minutos seguido por 5 minutos a temperatura ambiente. El tubo de ensayo que  
 5 contiene la muestra luego se reemplaza con un tubo de ensayo seco limpio, y el equipo se purga con nitrógeno por otros 10 minutos con el tubo de ensayo vacío en el baño de sal de 300°C. El tubo de ensayo, la tubería y los tubos de dispersión de gas se enjuagaron todos con agua desionizada, y el enjuague se combina cuantitativamente con las soluciones en los tres matraces de colección. La solución combinada se acidifica con HNO<sub>3</sub> 1:1 y se titula con AgNO<sub>3</sub> 0.01 N utilizando un titulador potenciométrico automático (Metrohm 670, 716, 736, o equivalente). Los  
 10 resultados se calculan como equivalentes de ppm de HBr, ppm de HCl, y ppm de HBr de la siguiente manera:

$$\text{ppm de HBr} = (\text{EP1}) (\text{N}) (80912)/(\text{peso de la muestra})$$

$$\text{ppm de HCl} = (\text{EP2} - \text{EP1}) (\text{N}) (36461)/(\text{peso de la muestra})$$

$$\text{Equivalentes de ppm de HBr} = (\text{EP2}) (\text{N}) (80912)/(\text{peso de la muestra})$$

15 donde EP(x) = mL de AgNO<sub>3</sub> utilizados para alcanzar el punto final x; y N = normalidad de AgNO<sub>3</sub>. La tubería se seca a fondo con nitrógeno antes del siguiente análisis. Cada día antes de la primera muestra, tres tubos de ensayo vacíos limpios se corren como blancos para asegurar que no existe haluro residual de hidrógeno en el sistema.

20 Los Pesos Moleculares Promedio en peso GPC. Los valores de M<sub>w</sub> se obtuvieron por GPC utilizando una bomba de HPLC Waters modelo 510 y, como detectores, un Detector de Índice de Refracción, Modelo 410 y un Detector de Precisión, Detector de Dispersión de Luz, Modelo PD2000. Las columnas fueron Waters, mStyragel, 50 mm (500 Å), 1000 mm (10,000Å) y 10000 mm (100,000 Å). El automuestreador fue un Shimadzu, Modelo Sil 9A. Un estándar de poliestireno (M<sub>w</sub> =185,000) se utilizó rutinariamente para verificar la exactitud de los datos de dispersión de luz. El solvente utilizado fue tetrahidrofurano, grado HPLC. El procedimiento de ensayo utilizado implicaba disolver 0.015-0.020 g de muestra en 10 mL de THF. Una alícuota de esta solución se filtra y se inyectan 50 mL en las columnas. La separación se analizó utilizando el software proporcionado mediante los Detectores de Precisión por el Detector de Dispersión de Luz PD 2000.  
 25

Los valores M<sub>w</sub> teóricos calculados fueron obtenidos de acuerdo con la ecuación:

$$M_{w\text{Teórico de BrPS}} = \frac{M_{w\text{PS}}}{1 - (\text{wt\% Br})(0.01)}$$

### C. Otros ingredientes

30 Las composiciones de fibra preferidas de esta invención contienen al menos un retardante de llama sinergista. Tales sinergistas por lo general se utilizan en cantidades de tal manera que la relación en peso de retardante(s) de llama con sinergista está en el rango de aproximadamente 1 a aproximadamente 5, y preferiblemente en el rango de aproximadamente 2 a aproximadamente 4. Ejemplos de retardantes de llama sinergistas incluyen, pero no se limitan a, trióxido de antimonio, pentóxido de antimonio, antimonato de sodio, antimonato de potasio, óxido de hierro, y borato de zinc.

35 Otros, aditivos convencionales a menudo se adicionan a la composición de la fibra retardante de llama para impartir las propiedades deseadas al producto final. Uno o más de tales aditivos pueden hacer parte de la composición de la fibra retardante de llama de la invención. El o los aditivos se deben elegir con el fin de que el retardo de llama y otras propiedades deseables de la composición no se afectan adversamente. Ejemplos de tales aditivos incluyen agentes de coloración tales como colorantes y pigmentos, estabilizantes, incluyendo estabilizantes de calor y estabilizantes de luz, absorbentes ultravioleta, agentes fluorescentes, agentes antiniebla, agentes impermeabilizantes, agentes antiestáticos, cargas, lubricantes, antioxidantes, dispersantes, agentes de soplado, un agente de liberación, auxiliares de tratamiento, agentes de nucleación, agentes de refuerzo, plastificantes, y materiales poliméricos adicionales tales como elastómeros o cauchos.  
 40

45 Cabe señalar que no todos los otros ingredientes opcionales enumerados son compatibles con todos los posibles polímeros termoplásticos formadores de fibra o mezclas de estos. Por ejemplo, trióxido de antimonio, un sinergista, por lo general no es compatible con el tereftalato de polietileno.

Las composiciones de esta invención también pueden opcionalmente contener una resina de politetrafluoroetileno. La resina de politetrafluoroetileno (PTFE) que se puede utilizar se puede preparar por cualquier técnica de proceso conocido, tal como polimerización por emulsión o suspensión, y están disponibles fácilmente de un número de fuentes comerciales. La resina de politetrafluoroetileno se puede seleccionar de entre las resinas que tienen varios grados de polimerización (viscosidad), dependiendo de las características de dispersabilidad deseadas de la resina PTFE, su procesabilidad así como otras propiedades físicas que pueden ser necesarias.

#### D. Mezclas del portador de la invención

La mezcla de portador se forma de ingredientes que comprenden (i) al menos un polímero estirénico aniónico polibromado, en donde el polímero estirénico aniónico polibromado tiene un contenido de bromo de al menos aproximadamente 50 % en peso, y (ii) al menos un sinergista o al menos otro retardante de llama. El componente (ii) puede incluir tanto otro retardante de llama como un sinergista. Como se describe para las composiciones, las mezclas del portador opcionalmente también pueden contener aditivos convencionales, incluyendo, pero no limitando a, agentes de coloración, estabilizantes, absorbentes ultravioleta, antioxidantes, y materiales poliméricos adicionales tales como elastómeros o cauchos. Como anteriormente, dicho(s) aditivo(s) se debe(n) elegir con el fin de que el retardo de llama y las otras propiedades deseadas de la composición no se afecten adversamente. La ventaja de tales mezclas del portador es que los componentes de alta fusión pueden formar parte de la composición de fibra retardante de llama, mientras que minimiza los efectos negativos que por lo general tienen los componentes de alta fusión sobre las propiedades de la fibra.

El polímero estirénico aniónico polibromado es como se describe anteriormente para las composiciones de la invención; los polímeros estirénicos aniónicos polibromados preferidos también son como se describen anteriormente. Cuando el sinergista y/o retardante de llama tiene un punto de fusión o reblandecimiento por encima de la temperatura de composición de la mezcla (*i.e.*, es alta fusión o no-fusión), el polímero estirénico aniónico polibromado generalmente comprende al menos aproximadamente 40 % en peso de la mezcla de portador. Más preferiblemente, el polímero estirénico aniónico polibromado comprende al menos aproximadamente 50 % en peso de la mezcla de portador. Los sinergistas son como se describen anteriormente para las composiciones de la invención. Cualquier sinergista o retardante de llama que es de alta fusión se puede mezclar con el polímero estirénico aniónico polibromado para formar una mezcla de portador. Cuando el sinergista y/o retardante de llama tiene un punto de fusión o reblandecimiento por debajo de la temperatura de composición de la mezcla, el polímero estirénico aniónico polibromado puede comprender menos de 40 % en peso de la mezcla de portador.

Las mezclas del portador preferidas incluyen aquellas compuestas de poliestireno aniónico bromado y trióxido de antimonio; poliestireno aniónico bromado y pentóxido de antimonio; poliestireno aniónico bromado y antimonato de sodio; y poliestireno aniónico bromado y etilenobis(tetrabromoftalimida); estas mezclas son más preferidas cuando el poliestireno aniónico bromado tiene un contenido típico de bromo de aproximadamente 60 % en peso formado de poliestireno aniónico. Las mezclas del portador especialmente preferidas son aquellas en las cual el poliestireno aniónico bromado tiene un contenido típico de bromo de aproximadamente 68 % en peso formado de poliestireno aniónico.

Las mezclas del portador se pueden formar por mezcla y fusión junto el polímero estirénico aniónico polibromado y el sinergista y/o otro retardante de llama, y otros ingredientes opcionales, si los hubiere. El polímero estirénico aniónico polibromado, el sinergista(s) y/u otro(s) retardante(s) de llama, y otros ingredientes, si los hubiere, se pueden adicionar al dispositivo o zona en la que han de ser fundidos, donde se mezclan y fusionan de forma simultánea (preferida), o se funden juntos y a continuación se mezclan. Otro método para la mezcla del polímero estirénico aniónico polibromado y sinergista y/o otro retardante de llama es fundir uno de ellos, normalmente el polímero estirénico aniónico polibromado, y a continuación adicionar el otro de ellos, por lo general mientras la mezcla y la fusión.

Alternativamente, el polímero estirénico aniónico polibromado, el sinergista y/o otro retardante de llama, y otros ingredientes opcionales se pueden (pre)mezclar y a continuación fundir juntos. La premezcla de los ingredientes seco por lo general no es necesario, y no se prefiere. Si el polímero estirénico aniónico polibromado, el sinergista y/o otro retardante de llama, y, si se desea, otros ingredientes se premezclan antes de la fusión, dicha premezcla se puede hacer en una máquina mezcladora, tal como, por ejemplo, un mezclador de Henschel, un mezclador de tambor, y similares. Una parte o la totalidad de cualquiera o todos los componentes se pueden pulverizar con el fin de facilitar su dispersión en la mezcla, aunque esto por lo general no es necesario.

La composición de la mezcla del polímero estirénico aniónico polibromado y el sinergista y/o otro retardante de llama, y otros ingredientes opcionales, si los hubiere, se puede hacer en el equipo de composición tal como *por ejemplo*, una extrusora de doble tornillo o una amasadora Buss.

Cuando el polímero estirénico aniónico polibromado, sinergista y/o otro retardante de llama, y otros ingredientes opcionales se funden y mezclan juntos sin premezclar, por lo general se calientan hasta que el polímero estirénico aniónico polibromado se ablanda o funde, y a continuación todos los componentes se mezclan bien, después de que

la mezcla es extraída. La fusión y la mezcla se pueden realizar utilizando un equipo como una extrusora de tornillo único o múltiple, *por ejemplo*, una extrusora de tornillo doble, una amasadora Buss, y similares.

5 Como el compuesto extraído sale de la máquina de composición, las hebras extruidas que salen de la boquilla de la extrusora son peletizadas troquel-cara, mientras que la mezcla se enfría. Se puede emplear enfriamiento con agua o enfriamiento con aire. Cuando el enfriamiento con agua, la temperatura del agua preferiblemente es al menos aproximadamente 60°C; más preferiblemente, la temperatura del agua es en el rango de aproximadamente 60-70°C. Más preferiblemente, se utiliza una atomización de agua. Se prefiere especialmente el enfriamiento con aire (por soplado de una corriente de aire sobre la extrusión de la mezcla de portador), particularmente cuando el sinergista y/o otro retardante de llama son de alta fusión. Cuando la proporción de ingrediente(s) de alta fusión se hace lo suficiente alto, por ejemplo, cuando el poliestireno aniónico bromado es aproximadamente 50% o menos de la mezcla de portador, se ha observado que los gránulos formados tienden a romperse cuando se refrigeran con agua. La relación precisa a la cual esto puede ocurrir se espera que varíe (sin querer que este unido a la teoría) con el particular polímero estirénico aniónico polibromado utilizado en la mezcla de portador.

#### E. Procesos para la producción de composiciones retardantes de llama

15 Como se indicó previamente, se cree que una viscosidad inferior y una estabilidad térmica mayor del polímero estirénico aniónico polibromado aumenta la facilidad de formación de fibras y filamentos retardantes de llama. Un método para formar tales fibras o filamentos es un proceso que comprende hilado por fusión de (a) al menos un polímero termoplástico formador de fibras, y (b) al menos un polímero estirénico aniónico polibromado. El polímero estirénico aniónico polibromado tiene un contenido de bromo de al menos aproximadamente 50 % en peso.

20 El polímero estirénico aniónico polibromado, el polímero termoplástico formador de fibras, y otros ingredientes, si los hubiere, se pueden adicionar al dispositivo o zona en el cual ellos se deben fundir y girar, donde se mezclan y fusionan de forma simultánea (preferida), o se funden juntos, a continuación se mezclan, y luego se someten a extrusión. El retardante de llama y el polímero formador de fibra se puede mezclar mediante la fusión de un componente, normalmente el polímero formador de fibra, y a continuación la adición del otro componente, por lo general durante la mezcla y fusión. Alternativamente, el polímero estirénico aniónico polibromado, el polímero termoplástico formador de fibras, y otros ingredientes opcionales se pueden (pre)mezclar, después se funden juntos, y luego se someten a extrusión. La premezcla de los ingredientes secos por lo general no es necesaria, y no se prefiere.

30 Si el polímero estirénico aniónico polibromado, el polímero termoplástico formador de fibras, y, si se desea, otros ingredientes se premezclan antes de la fusión, tales pre-mezclas se pueden hacer en una máquina mezcladora, tales como, por ejemplo, un mezclador Henschel, un mezclador de tambor, y similares. Una parte o la totalidad de cualquiera o todos los componentes se pueden pulverizar con el fin de facilitar su dispersión en la mezcla, aunque esto por lo general no es necesario.

35 Cuando el polímero estirénico aniónico polibromado, el polímero termoplástico formador de fibras, y otros ingredientes opcionales se someten a hilado por fusión sin premezclar, por lo general se calientan hasta que el polímero estirénico aniónico polibromado y el polímero termoplástico formador de fibras se ablandan o funden, y a continuación todos los componentes se mezclan bien, después de que la mezcla es extraída. La fusión y la mezcla se puede realizar utilizando tal equipo como un mezclador Banbury, un rodillo abierto, una amasadora, una extrusora de tornillo único o múltiple, y similares.

40 Otro enfoque para la formación de las composiciones que comprende un polímero estirénico aniónico polibromado y un polímero termoplástico formador de fibra, es formar una mezcla maestra, normalmente una mezcla que tiene una alta concentración del retardante de llama (el polímero estirénico aniónico polibromado). Las proporciones típicas en una mezcla maestra son polímero estirénico aniónico polibromado:polímero termoplástico formador de fibra 90:10; otras relaciones típicas son polímero estirénico aniónico polibromado:polímero termoplástico formador de fibra 80:20 y 70:30 (todas las relaciones son en peso). Sin embargo, la relación del polímero estirénico aniónico polibromado con el polímero termoplástico formador de fibra puede estar en cualquier lugar de 99:1 a 1:99. Cuando un sinergista se incluye en la mezcla maestra, las proporciones pueden ser, *por ejemplo*, polímero estirénico aniónico polibromado:polímero termoplástico formador de fibra:sinergista 30:60:10 (todas las relaciones son en peso); esta relación se puede variar muy ampliamente, y no está limitada por la presencia del sinergista. La mezcla maestra más tarde se vuelve a fundir con más del polímero termoplástico formador de fibra para formar un producto terminal con las relaciones deseadas de retardante de llama y polímero termoplástico formador de fibra. Este enfoque se puede utilizar en la presente invención con cualquiera de los métodos de mezcla descritos anteriormente. Otros ingredientes deseados, si los hubiere, se pueden adicionar a la mezcla concentrada o adicionar cuando la mezcla concentrada se mezcla con más del polímero termoplástico formador de fibra. A medida que el material extruido sale de la máquina del compuesto, las hebras extruidas que salen de la boquilla de la extrusora se peletizan troquel-cara mientras que la mezcla se enfría. Se puede utilizar refrigeración con agua caliente o fría o refrigeración con aire.



5 Cuando se forman las fibras o filamentos a partir de mezclas del portador, el polímero termoplástico formador de fibras se somete a hilado por fusión con una mezcla de portador de esta invención. Los ingredientes opcionales se pueden adicionar en este momento, si se desea, en lugar de como parte de la mezcla de portador. Los métodos de formación de fibras y filamentos a partir de las mezclas del portador son similares a aquellas ya descritas para el proceso de hilado por fusión de un polímero estirénico aniónico polibromado y un polímero termoplástico formador de fibra.

10 Como se conoce en la técnica, fibras y filamentos se pueden producir en una variedad de densidades lineales. Por lo general, las fibras y filamentos con una densidad lineal de aproximadamente 2 a aproximadamente 25 denier (aproximadamente 0.22 a aproximadamente 2.77 tex) se utilizan para telas no tejidas, tejidas y de punto. Las fibras y filamentos con tales densidades lineales se pueden lograr mediante esta invención. Además, se cree que la homogeneidad de las mezclas de polímeros estirénicos aniónicos polibromados con polímero termoplástico formador de fibras que permite que se produzcan fibras y filamentos de tamaño de microfibras (de aproximadamente 1 denier o menos). Por supuesto, también se pueden producir las fibras y filamentos con densidades lineales de aproximadamente 25 denier o más, si la aplicación requiere de dicho valor.

15 Las fibras y filamentos preferidos de esta invención tienen una densidad lineal en el rango de aproximadamente 2 a aproximadamente 25 denier; más preferidas son las fibras y filamentos que tienen una densidad lineal en el rango de aproximadamente 2 a aproximadamente 25 denier, en los cuales el polímero estirénico aniónico polibromado es un poliestireno aniónico bromado. Las fibras y filamentos altamente preferidos son aquellos en los cuales la densidad lineal en el rango de aproximadamente 2 a aproximadamente 25 denier, y el polímero estirénico aniónico polibromado es un poliestireno aniónico bromado que tiene un contenido de bromo de al menos aproximadamente 60 % en peso; incluso más altamente preferido en dicho filamento o fibra en el cual el contenido de bromo es al menos aproximadamente 68 % en peso.

25 También se conoce en la técnica que el hilado por fusión es un proceso de extensión uniaxial, y el comportamiento de viscosidad elongacional, la cual es la relación tensión-deformación en extensión uniaxial, es más importante que el comportamiento de viscosidad de cizallamiento. En hilado por fusión, las distribuciones de peso molecular más anchas tienden a ser menos delgadas, y la viscosidad de elongación aumenta a tasas de extensión más altas. Esto conduce a una mayor orientación de fusión, que a su vez se refleja en fibra hilada u orientación del filamento superior, tenacidad superior, y extensibilidad inferior. En contraste, amplias distribuciones de peso molecular tienden a ser más delgadas y por lo tanto más propensas a angostamiento y fractura a altas velocidades de hilado. Así, la estrecha distribución del peso molecular del polímero estirénico aniónico polibromado imparte ventajas significantes al tratamiento de fibras y filamentos retardantes de llama de la invención cuando se someten a hilado por fusión.

35 Las fibras y los filamentos de esta invención, una vez formada, se pueden formar en hilos o hiladas para producir telas que son tejidas o de punto en procesos textiles convencionales. Las fibras y filamentos formados por el proceso de extrusión también se pueden utilizar para formar telas no tejidas. Alternativamente, las fibras o los filamentos se pueden utilizar como componentes de las mezclas con otras fibras, tales como mezclas de poliéster/algodón, que a su vez están formados en telas no tejidas, tejidas o de punto. Las telas o textiles hechos de las fibras y filamentos de esta invención se pueden utilizar en alfombras (especialmente en alfombras de pelo alto), cortinas, cortinas, persianas, tapizados (*por ejemplo*, muebles, asientos de avión), manteles, ropa de cama, revestimientos de paredes, y similares.

40 Los siguientes ejemplos se presentan con propósitos de ilustración, y no tienen la intención de imponer limitaciones en el alcance de esta invención.

#### EJEMPLO 1

45 En un equipo de hilado por fusión, tereftalato de polietileno seco se mezcla con la cantidad deseada de polímero estirénico aniónico polibromado a 280°-300°C, y la fusión se somete a extrusión en un baño de agua como hebras. Las fibras obtenidas son hilos para formar una tela. Para evaluar el retardo de llama, la tela se somete a la prueba a pequeña escala NFPA-701 (1989), una prueba estándar establecida por the National Fire Protection Association. En la prueba NFPA-701, una pieza de tela de 5.08 cm (2 pulgadas) por 25.4 cm (10 pulgadas) se tensa sobre un marco, y se cuelga verticalmente. Esta pieza de tela se coloca tres-cuartos de pulgadas en una llama de 1.5 pulgadas durante 12 segundos. Se determinan la longitud de char, agotamiento de goteo, y pérdida de peso de la tela. Para pasar la prueba NFPA-701, un material debe tener un tiempo de agotamiento de goteo de cero segundos.

#### EJEMPLO 2

55 En un equipo de hilado por fusión t, la cantidad deseada de polímero estirénico aniónico polibromado se adiciona a un nylon fundido (poliamida), y la fusión se somete a extrusión para proporcionar las fibras o filamentos. Las fibras o filamentos se tejen para formar una tela. El retardo de llama se evalúa sometiendo la tela a la prueba NFPA-701 como se describe en el Ejemplo 1.

**EJEMPLO 3**

En un equipo de hilado por fusión, la cantidad deseada de polímero estirénico aniónico polibromado se adiciona a un polipropileno fundido, y la fusión se somete a extrusión para proporcionar las fibras o filamentos. Las fibras o filamentos son hilos para formar una tela. Para evaluar el retardo de llama, la tela se somete a la prueba NFPA-701 como se describe en el Ejemplo 1.

**EJEMPLO 4**

Para las siguientes pruebas de la muestra, se utilizó una extrusora de tornillo doble. Los tornillos fueron co-rotados. Se utilizó, la pelletización troquel-cara. El enfriamiento fue con agua, atomización de agua, o una corriente de aire (enfriamiento con aire). La extrusora tenía once zonas separadas, cada una de las cuales se calentó. Para algunas muestras, un alimentador lateral se utilizó en conjunto con la extrusora de doble tornillo. A menos que se indique de otra manera, cada muestra se enfrió con agua. Varios parámetros de las pruebas de la muestra se resumen en la Tabla 1. El poliestireno aniónico bromado utilizado en todas las pruebas fue SAYTEX HP-3010, un producto de Albemarle Corporation. Las muestras incluyeron dos pruebas de 100% de poliestireno aniónico bromado (Pruebas 1 y 2), las cuales son pruebas comparativas para los propósitos de esta invención. La prueba 2 se realizó a una temperatura ligeramente superior a la de la Prueba 1. Las mezclas portadoras de poliestireno aniónico bromado con trióxido de antimonio (White Star N, Campine N. V., Beerse, Belgium) se hicieron en una relación en peso de 77.5% de poliestireno aniónico bromado con 22.5% de trióxido de antimonio. Dos pruebas de esta mezcla se llevaron a cabo. Una prueba, la prueba 3, se enfrió con agua, mientras que la otra prueba, la Prueba 4, se enfrió con aire. Las otras condiciones, enumeradas en la Tabla 1, fueron iguales para ambas pruebas.

Se hicieron varias mezclas de portadores de poliestireno aniónico bromado con etileno bis(tetrabromoftalimida) (SAYTEX BT-93W, Albemarle Corporation). Se hizo una mezcla que tiene 50% de poliestireno aniónico bromado y 50% etilenobis (tetrabromoftalimida) (la Prueba 5) y se enfrió con agua. La muestra 45% de poliestireno aniónico bromado/55% de etilenobis (tetrabromoftalimida) (la Prueba 6) también se enfrió con agua. Se utilizaron dos conjuntos de condiciones para 40% de poliestireno aniónico bromado/60% de etilenobis(tetrabromoftalimida), como se muestra en la Tabla 1 (Pruebas 7-10). La Prueba 8 se enfrió con agua; la Prueba 9 se enfrió con una atomización de agua; la Prueba 10 se enfrió con aire. Para las mezclas de 40%/60% de poliestireno aniónico bromado/etilenobis(tetrabromoftalimida), los gránulos fueron menos brillantes que aquellos que tienen proporciones relativas superiores de poliestireno aniónico bromado, lo que indica que el material en las mezclas de 40%/60% fue menos bien compuesto. En las Pruebas 3-4 y 8-10, se observó que aunque los gránulos enfriados con agua se destrozaron, se obtuvieron gránulos brillantes con el enfriamiento con aire en su lugar. Presumiblemente, los gránulos de las Pruebas 3, 8, y 9 no se romperán si se enfrían con aire.

En la columna "Proporciones" de la Tabla 1, el primer número es la cantidad relativa de poliestireno aniónico bromado en la mezcla de portador; el segundo número es la cantidad relativa del otro componente presente en la mezcla de portador.

TABLA 1

Prueba	1 <sup>1</sup>	2 <sup>1</sup>	3-4	5	6	7	8-10
Proporciones	100%	100% Más caliente	77.5%/22.5%	50%/50%	45%/55%	40%/60%, solo agua fría	40%/60%
Velocidad del tornillo	200 rpm	200 rpm	200 rpm	220 rpm	220 rpm	220 rpm	220 rpm
Corriente	-	-	12 amps	17 amps	19 amps	21 amps	17 amps
Rendimiento	15 kg/hr	15 kg/hr	10 kg/hr	15 kg/hr	12 kg/hr	12 kg/hr	12 kg/hr
Presión	-	16 bar	29 bar	38 bar	54 bar	68 bar	71 bar
Temp. de fusión <sup>2</sup>	-	220°C	223°C	241°C	247°C	251°C	258°C
Granulador	-	-	-	900 rpm	1250 rpm	1250 rpm	12 rpm

## ES 2 402 050 T3

(continuación)

Prueba	11	21	3-4	5	6	7	8-10
Alimentador lateral	-	-	-	145 rpm	145 rpm	145 rpm	145 rpm
Zonas de extrusión:							
Zona <sup>1</sup>	220°C	220°C	220°C	220°C	220°C	220°C	230°C
1 bar = 10 <sup>5</sup> Pa							
Zona 2	220°C	220°C	220°C	220°C	220°C	220°C	230°C
Zona 3	210°C	210°C	210°C	210°C	210°C	210°C	220°C
Zona 4	200°C	200°C	200°C	200°C	200°C	200°C	220°C
Zona 5	190°C	190°C	195°C	195°C	195°C	195°C	210°C
Zona 6	190°C	190°C	195°C	195°C	195°C	195°C	210°C
Zona 7	185°C	190°C	195°C	195°C	195°C	195°C	210°C
Zona 8	180°C	190°C	195°C	195°C	195°C	195°C	210°C
Zona 9	180°C	190°C	195°C	195°C	195°C	195°C	210°C
Zona 10	200°C	200°C	205°C	205°C	205°C	205°C	210°C
Zona 11	200°C	215°C	215°C	210°C	210°C	210°C	210°C
<sup>1</sup> Corridas comparativas							
<sup>2</sup> Esta es la temperatura de fusión de la mezcla combinada.							

### EJEMPLO 5

5 Para las siguientes pruebas de la muestra, se utilizó una extrusora de doble tornillo. Los tornillos se co-rotaron. Se utilizó, la peletización troquel-cara. El enfriamiento fue con una atomización de agua fría. La extrusora tenía once zonas separadas, cada una de las cuales se calentó. Para algunas muestras, un alimentador lateral se utilizó en conjunto con la extrusora de doble tornillo. A menos que se indique de otra manera, cada muestra se enfrió con agua. Varios parámetros de las pruebas de la muestra se resumen en la Tabla 2. El poliestireno aniónico bromado utilizado en todas las pruebas fue SAYTEX HP-3010, un producto de Albemarle Corporation. En las Pruebas 1-3, el tereftalato de polibutileno fue Crastin (un producto de DuPont), mientras que en la Prueba 4, el tereftalato de polibutileno fue Amite (un producto de DSM).

10 Se hicieron varias mezclas maestras de poliestireno aniónico bromado con tereftalato de polibutileno. En la columna "Proporciones" de la Tabla 2, el primer número es la cantidad relativa de poliestireno aniónico bromado en la mezcla maestra; el segundo número es la cantidad relativa de tereftalato de polibutileno.

15

TABLA 2

Prueba	1	2	3	4
Proporciones	70%/30%	80%/20%	90%/10%	70%/30%
Velocidad del tornillo	210 rpm	210 rpm	210 rpm	210 rpm
Corriente	16 amps	15 amps	16 amps	16 amps
Rendimiento	25 kg/hr	25 kg/hr	25 kg/hr	25 kg/hr
Presión	28 bar	24 bar	35 bar	28 bar
Temp. de fusión <sup>1</sup>	234°C	233°C	230°C	235°C
Granulador	2550 rpm	2560 rpm	2630 rpm	2610 rpm
Alimentador lateral	133 rpm	134 rpm	115 rpm	135 rpm
Zonas de extrusión:				
Zona 1	240°C	240°C	240°C	240°C
Zona 2	230°C	230°C	230°C	230°C
Zona 3	230°C	230°C	230°C	230°C
Zona 4	200°C	200°C	200°C	200°C
Zona 5	190°C	190°C	190°C	190°C
Zona 6	190°C	190°C	180°C	190°C
Zona 7	190°C	190°C	180°C	190°C
Zona 8	190°C	190°C	190°C	190°C
Zona 9	190°C	190°C	190°C	190°C
Zona 10	210°C	210°C	210°C	210°C
Zonas de extrusión:				
Zona 11	220°C	220°C	210°C	220°C
<sup>1</sup> Esta es la temperatura de fusión de la mezcla combinada. 1 bar = 10 <sup>5</sup> Mpa				

**EJEMPLO 6**

5 Para las siguientes pruebas de la muestra, se utilizó una extrusora de doble tornillo. Los tornillos se co-rotaron. Se utilizó granulación de la hebra. El enfriamiento fue con agua, en un baño de agua fría. La extrusora tenía nueve zonas separadas, cada una de las cuales se calentó. Para algunas muestras, un alimentador lateral se utilizó en conjunto con la extrusora de doble tornillo. A menos que se indique de otra manera, cada muestra se enfrió con agua. Varios parámetros de las pruebas de la muestra se resumen en la Tabla 3. El poliestireno aniónico bromado utilizado en todas las pruebas fue SAYTEX HP-3010, un producto de Albemarle Corporation.

Se hicieron varias mezclas maestras de poliestireno aniónico bromado con tereftalato de polibutileno. Algunas de estas mezclas maestras también contenían un sinergista. En la columna "Proporciones" de la Tabla 3, el primer número es la cantidad relativa de poliestireno aniónico bromado en la mezcla maestra; el segundo número es la cantidad relativa de tereftalato de polibutileno; si hay un tercer número, este es la cantidad del sinergista presente en la mezcla maestra.

5

TABLA 3

Prueba	1	2	3	4
Proporciones	30%/70%	30%/60%/10%	30%/60%/10%	30%/60%/10%
Sinergista	ninguno	NaSbO <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Velocidad del tornillo	250 rpm	250 rpm	250 rpm	250 rpm
Rendimiento	20 kg/hr	20 kg/hr	20 kg/hr	20 kg/hr
Temp. de fusión <sup>1</sup>	253°C	253°C	251°C	253°C
Zonas de extrusión:				
Zona 1	205°C	205°C	205°C	205°C
Zona 2	235°C	235°C	235°C	235°C
Zona 3	240°C	240°C	240°C	240°C
Zona 4	250°C	250°C	250°C	250°C
Zona 5	250°C	250°C	250°C	250°C
Zona 6	245°C	245°C	245°C	245°C
Zona 7	245°C	245°C	245°C	245°C
Zona 8	245°C	245°C	245°C	245°C
Zona 9	245°C	245°C	245°C	245°C
<sup>1</sup> Esta es la temperatura de fusión de la mezcla combinada.				

También se revela, aunque no necesariamente parte de la invención, son (aa) a (cg) de la siguiente manera:

10 aa) Una fibra o filamento que comprende (a) al menos un polímero termoplástico formador de fibras, y (b) al menos un polímero estirénico aniónico polibromado, en donde el polímero estirénico aniónico polibromado tiene un contenido de bromo de al menos aproximadamente 67 % en peso.

15 ab) Una fibra o filamento de acuerdo con aa), en donde dicho polímero estirénico aniónico polibromado es un poliestireno aniónico bromado, en donde dicho polímero termoplástico formador de fibras es un poliéster, y en donde dicho poliéster es el tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, o tereftalato de politrimetileno.

ac) Una fibra o filamento de acuerdo con aa), en donde dicho polímero estirénico aniónico polibromado es un poliestireno aniónico bromado, en donde dicho polímero termoplástico formador de fibras es una poliamida, y en donde dicha poliamida es el nylon-6 (policaprolactama), el nylon-6,6, el nylon-6,12, el nylon-12 (polilaurillactama), o un nylon de alta temperatura.

## ES 2 402 050 T3

- ad) Una fibra o filamento de acuerdo con aa), en donde dicho polímero estirénico aniónico polibromado es un poliestireno aniónico bromado, en donde dicho polímero termoplástico formador de fibras es una poliolefina, y en donde dicha poliolefina es el polipropileno.
- 5 ae) Una fibra o filamento de acuerdo con aa), en donde dicho polímero termoplástico formador de fibras es un acrílico.
- af) Una fibra o filamento de acuerdo con cualquiera de aa)-ae), en donde la densidad lineal de dicha fibra o filamento está en el rango de aproximadamente 2 a aproximadamente 25 denier.
- ag) Un hilo o hilaza formado de una fibra o filamento de cualquiera de aa)-af).
- 10 ah) Una mezcla de fibras o filamentos en donde una fibra o filamento de cualquiera de aa)-af), es un componente de dicha mezcla.
- ai) Un proceso que comprende el hilado por fusión de (a) al menos un polímero termoplástico formador de fibras, y (b) al menos un polímero estirénico aniónico polibromado, en donde el polímero estirénico aniónico polibromado tiene un contenido de bromo de al menos aproximadamente 60 % en peso.
- 15 aj) Un proceso de acuerdo con ai), en donde dicho polímero estirénico aniónico polibromado es un poliestireno aniónico bromado.
- ak) Un proceso de acuerdo con ai) o aj), en donde dicho polímero termoplástico formador de fibras es un poliéster, y en donde dicho poliéster es el tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, o tereftalato de politrimetileno.
- 20 al) Un proceso de acuerdo con ai) o aj), en donde dicho polímero termoplástico formador de fibras es una poliamida, y en donde dicha poliamida es el nylon-6 (policaprolactama), el nylon-6,6, el nylon-6,12, el nylon-12 (polilaurilactama), o un nylon de alta temperatura.
- am) Un proceso de acuerdo con ai) o aj), en donde dicho polímero termoplástico formador de fibras es una poliolefina, y en donde dicha poliolefina es el polipropileno.
- an) Un proceso de acuerdo con ai) o aj), en donde dicho polímero termoplástico formador de fibras es un acrílico.
- 25 ao) Un proceso como en cualquiera de ai)-an), en donde dicho polímero termoplástico formador de fibra y dicho polímero estirénico aniónico polibromado se mezclan y fusionan de forma simultánea.
- ap) Un proceso como en cualquiera de ai)-ao), la densidad lineal de la fibra o filamento producida está en el rango de aproximadamente 2 a aproximadamente 25 denier.
- 30 aq) Un proceso para formar una fibra o filamento, proceso que comprende el hilado por fusión de una mezcla de portador junto con al menos un polímero termoplástico formador de fibras, en donde dicha mezcla de portador se formó por un proceso que comprende el proceso de mezcla y fusión juntos (i) de al menos un polímero estirénico aniónico polibromado, en donde el polímero estirénico aniónico polibromado tiene un contenido de bromo de al menos aproximadamente 50 % en peso, y (ii) al menos un sinergista o al menos otro retardante de llama.
- 35 ar) Un proceso de acuerdo con aq), en donde dicho polímero termoplástico formador de fibras es un poliéster, y en donde dicho poliéster es el tereftalato de polietileno, el tereftalato de polibutileno, el tereftalato de polietileno, el tereftalato de polibutileno, o el tereftalato de politrimetileno.
- as) Un proceso de acuerdo con aq), en donde dicho polímero termoplástico formador de fibras es una poliamida, y en donde dicha poliamida es el nylon-6 (policaprolactama), el nylon-6,6, el nylon-6,12, el nylon-12 (polilaurilactama), o un nylon de alta temperatura.
- 40 at) Un proceso de acuerdo con aq), en donde dicho polímero termoplástico formador de fibras es una poliolefina, y en donde dicha poliolefina es el polipropileno.
- au) Un proceso de acuerdo con aq), en donde dicho polímero termoplástico formador de fibras es un acrílico.
- 45 av) Un proceso de acuerdo con cualquiera de aq)-au), en donde dicho contenido de bromo de dicho polímero estirénico aniónico polibromado es al menos aproximadamente 60 % en peso, y en donde dicho polímero estirénico aniónico polibromado es un poliestireno aniónico bromado.

## ES 2 402 050 T3

- aw) Un proceso de acuerdo con cualquiera de aq)-au), en donde dicho contenido de bromo de dicho polímero estirénico aniónico polibromado es al menos aproximadamente 67 % en peso.
- ax) Un proceso de acuerdo con aw), en donde dicho polímero estirénico aniónico polibromado es un poliestireno aniónico bromado.
- 5 ay) Una fibra o filamento que comprende (a) al menos un polímero termoplástico formador de fibras, y (b) al menos un polímero estirénico aniónico polibromado, en donde el polímero estirénico aniónico polibromado tiene un contenido de bromo de al menos aproximadamente 50 % en peso, en donde dicho polímero estirénico aniónico polibromado es al menos aproximadamente 2 % en peso de la fibra o el filamento
- 10 az) Una fibra o filamento de acuerdo con ay), en donde dicho polímero estirénico aniónico polibromado está en el rango de aproximadamente 5 a aproximadamente 20 % en peso de la fibra o el filamento
- ba) Una fibra o filamento de acuerdo con ay), en donde un retardante de llama sinergista tiene hasta aproximadamente 12 % en peso de la fibra o el filamento.
- bb) Una fibra o filamento de acuerdo con cualquiera de ay)-ba), en donde el polímero estirénico aniónico polibromado tiene un contenido de bromo de al menos aproximadamente 60 % en peso.
- 15 bc) Una fibra o filamento de acuerdo con cualquiera de ay)-ba), en donde dicho polímero estirénico aniónico polibromado tiene un contenido de bromo de al menos aproximadamente 67 % en peso.
- bd) Una fibra o filamento de acuerdo con cualquiera de ay)-bc), en donde dicho polímero estirénico aniónico polibromado es un poliestireno aniónico bromado.
- 20 be) Una composición la cual es una mezcla de portador, mezcla que se forma de ingredientes que comprenden (i) al menos un polímero estirénico aniónico polibromado, en donde el polímero estirénico aniónico polibromado tiene un contenido de bromo de al menos aproximadamente 50 % en peso, y (ii) al menos un sinergista o al menos otro retardante de llama, en donde (ii) es de alta-fusión, y en donde dicho polímero estirénico aniónico polibromado comprende al menos aproximadamente 40 % en peso de dicha mezcla de portador.
- 25 bf) Una composición de acuerdo con be), en donde dicho polímero estirénico aniónico polibromado comprende al menos aproximadamente 50 % en peso de la mezcla de portador
- bg) Una mezcla maestra que comprende (a) al menos un polímero termoplástico formador de fibras, y (b) al menos un polímero estirénico aniónico polibromado, en donde el polímero estirénico aniónico polibromado tiene un contenido de bromo de al menos aproximadamente 50 % en peso, en donde dicho polímero estirénico aniónico polibromado tiene al menos aproximadamente 80 % en peso de dicha mezcla maestra.
- 30 bh) Una mezcla maestra de acuerdo con bg), en donde dicho polímero estirénico aniónico polibromado tiene al menos aproximadamente 80 % en peso de dicha mezcla maestra.
- bi) Una mezcla maestra de acuerdo con bg), en donde dicho polímero estirénico aniónico polibromado tiene al menos aproximadamente 90 % en peso de dicha mezcla maestra.
- 35 bj) Una mezcla maestra de acuerdo con bg), en donde dicho polímero estirénico aniónico polibromado tiene al menos aproximadamente 70 % en peso de dicha mezcla maestra, en donde un sinergista está presente, y en donde dicho sinergista tiene al menos aproximadamente 2 % en peso de dicha mezcla maestra.
- bk) Una mezcla maestra de acuerdo con bj), en donde dicho polímero estirénico aniónico polibromado tiene al menos aproximadamente 80 % en peso de dicha mezcla maestra.
- 40 bl) Una mezcla maestra de acuerdo con cualquiera de bg)-bk), en donde el polímero estirénico aniónico polibromado tiene un contenido de bromo de al menos aproximadamente 60 % en peso.
- bm) Una mezcla maestra de acuerdo con cualquiera de bg)-bk), en donde dicho polímero estirénico aniónico polibromado tiene un contenido de bromo de al menos aproximadamente 67 % en peso.
- bn) Una mezcla maestra de acuerdo con cualquiera de bg)-bm), en donde dicho polímero estirénico aniónico polibromado es un poliestireno aniónico bromado.

## ES 2 402 050 T3

- bo) Una fibra o filamento de acuerdo con cualquiera de aa)-ah), en donde la relación en peso del polímero estirénico aniónico polibromado con el sinergista está en el rango de aproximadamente 1 a aproximadamente 5.
- bp) Una fibra o filamento de acuerdo con cualquiera de aa)-ah), en donde la relación en peso del polímero estirénico aniónico polibromado con el sinergista está en el rango de aproximadamente 2 a aproximadamente 4.
- 5 bq) Una fibra o filamento de acuerdo con cualquiera de aa)-af), en donde dicho polímero estirénico aniónico polibromado tiene al menos una de las siguientes características:
- (i) estabilidad térmica en el Ensayo de Estabilidad Térmica de 200 ppm de HBr o menos;
  - (ii) un contenido de cloro, si lo hubiere, de menos de aproximadamente 700 ppm de Cl;
  - (iii) una temperatura TGA para una pérdida de peso de 1%, la cual es 340°C o superior;
- 10 (iv) un valor de color  $\Delta E$ , medido utilizando 10% en peso de soluciones en clorobenceno, de menos de aproximadamente 10;
- (v) un índice de flujo de fusión en el Ensayo de Índice de Flujo de Fusión de al menos aproximadamente 20g/10min; y/o
- (vi) un peso molecular promedio en peso GPC en el rango de aproximadamente 8000 a aproximadamente 20,000.
- 15 br) Una fibra o filamento de acuerdo con cualquiera de aa)-af), en donde dicho polímero estirénico aniónico polibromado tiene al menos una de las siguientes características:
- (i) estabilidad térmica en el Ensayo de Estabilidad Térmica de 150 ppm de HBr o menos;
  - (ii) tiene un contenido de cloro, si lo hubiere, de menos de aproximadamente 700 ppm de Cl;
  - (iii) una temperatura TGA para una pérdida de peso de 1%, la cual es 340°C o superior;
- 20 (iv) un valor de color  $\Delta E$ , medido utilizando 10 % en peso de soluciones en clorobenceno, de menos de aproximadamente 7;
- (v) un índice de flujo de fusión en el Ensayo de Índice de Flujo de Fusión de al menos aproximadamente 25g/10min; y/o
- (vi) un peso molecular promedio en peso GPC, en el rango de aproximadamente 8000 a aproximadamente 20,000.
- 25 bs) Una fibra o filamento de acuerdo con cualquiera de aa)-af), en donde dicho polímero estirénico aniónico polibromado tiene al menos una de las siguientes características:
- (i) estabilidad térmica en el Ensayo de Estabilidad Térmica de 100 ppm de HBr o menos;
  - (ii) un contenido de cloro, si lo hubiere, de menos de aproximadamente 700 ppm de Cl;
  - (iii) una temperatura TGA para una pérdida de peso de 1%, la cual es 340°C o superior;
- 30 (iv) un valor de color  $\Delta E$ , medido utilizando 10 % en peso de soluciones en clorobenceno, de menos de aproximadamente 5;
- (v) un índice de flujo de fusión en el Ensayo de Índice de Flujo de Fusión de al menos aproximadamente 30 g/10min; y/o
- (vi) un peso molecular promedio en peso GPC, en el rango de aproximadamente 8000 a aproximadamente 20,000.
- 35 bt) Una fibra o filamento de acuerdo con cualquiera de bq)-bs), en donde dicho polímero estirénico aniónico polibromado es un poliestireno aniónico bromado.
- bu) Una fibra o filamento de acuerdo con aa), en donde dicho polímero estirénico aniónico polibromado se produce mediante bromación de un polímero aniónico estirénico, polímero aniónico estirénico que se produce mediante un



- proceso por lotes, proceso que comprende la alimentación de un diluyente hidrocarburo saturado líquido y un promotor de éter en un reactor; y a continuación (i) la alimentación de una solución saturada de hidrocarburo de iniciador de organolitio en el reactor, en una cantidad para proporcionar en el rango de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 % molar de iniciador de organolitio basándose en la cantidad total de un monómero estirénico que será adicionada después mediante (ii) la adición controlada del monómero estirénico, de tal manera que la temperatura de la mezcla de reacción resultante se mantiene a o por debajo de aproximadamente 55°C.
- 5
- bv) Una fibra o filamento de acuerdo con aa), en donde dicho polímero estirénico aniónico polibromado se produce mediante la bromación de un polímero aniónico estirénico, polímero aniónico estirénico que se produce mediante un proceso por lotes, proceso que comprende la alimentación de un diluyente hidrocarburo saturado líquido y un promotor de éter en un reactor; y a continuación alimenta al mismo tiempo cargas separadas de (i) un monómero estirénico y (ii) una solución saturada de hidrocarburo de iniciador de organolitio en el reactor, las cargas que se mantienen a velocidades para proporcionar la adición de una cantidad de iniciador de organolitio en el rango de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 % molar basándose en la cantidad total de monómero estirénico que se adiciona, la temperatura de la mezcla de reacción resultante que se mantiene a o por debajo de aproximadamente 55°C y siendo la alimentación (ii) de una duración más corta que la alimentación (i).
- 10
- 15
- bw) Una fibra o filamento de acuerdo con cualquiera de bu)-bv), en donde dicho polímero estirénico aniónico polibromado es un poliestireno aniónico bromado.
- bx) Una fibra o filamento de acuerdo con cualquiera de bu)-bv), en donde dicho polímero estirénico aniónico polibromado tiene una estabilidad térmica en el Ensayo de Estabilidad Térmica de 200 ppm de HBr o menos y una temperatura TGA, para una pérdida de peso de 1%, la cual es 340°C o superior.
- 20
- by) Una fibra o filamento de acuerdo con cualquiera de bu)-bv), en donde dicho polímero estirénico aniónico polibromado tiene una estabilidad térmica en el Ensayo de Estabilidad Térmica de 200 ppm de HBr o menos, un valor de color  $\Delta E$ , medido utilizando 10 % en peso de soluciones en clorobenceno, de menos de aproximadamente 10, y un índice de flujo de fusión en el Ensayo de Índice de Flujo de Fusión de al menos aproximadamente 20 g/10min.
- 25
- 30
- bz) Una fibra o filamento que comprende (a) al menos un polímero termoplástico formador de fibras, y (b) al menos un polímero estirénico aniónico polibromado, en donde el polímero estirénico aniónico polibromado tiene un contenido de bromo de al menos aproximadamente 50 % en peso, en donde dicho polímero estirénico aniónico polibromado tiene una estabilidad térmica en el Ensayo de Estabilidad Térmica de 200 ppm de HBr o menos y una temperatura TGA para una pérdida de peso al 1 %, la cual es 340°C o superior.
- 35
- ca) Una fibra o filamento que comprende (a) al menos un polímero termoplástico formador de fibras, y (b) al menos un polímero estirénico aniónico polibromado, en donde el polímero estirénico aniónico polibromado tiene un contenido de bromo de al menos aproximadamente 50 % en peso, en donde dicho polímero estirénico aniónico polibromado tiene una estabilidad térmica en el Ensayo de Estabilidad Térmica de 200 ppm de HBr o menos, un valor de color  $\Delta E$ , medido utilizando 10 % en peso de soluciones en clorobenceno, de menos de aproximadamente 10, y un índice de flujo de fusión en el Ensayo de Índice de Flujo de Fusión de al menos aproximadamente 20 g/10min.
- 40
- cb) Una fibra o filamento de acuerdo con ca), en donde dicho contenido de bromo de dicho polímero estirénico aniónico polibromado tiene al menos aproximadamente 60 % en peso, y en donde dicho polímero estirénico aniónico polibromado es un poliestireno aniónico bromado.
- 45
- cc) Un hilo o hilaza formada de una fibra o filamento de cualquiera de bq)-cb).
- cd) Una mezcla de fibras o filamentos en donde una fibra o filamento de cualquiera de bq)-cb) es un componente de dicha mezcla.
- 50
- ce) Un proceso para producir una fibra o filamento, proceso que comprende el hilado por fusión de (a) al menos un polímero termoplástico formador de fibras, y (b) al menos un polímero estirénico aniónico polibromado, en donde el polímero estirénico aniónico polibromado tiene un contenido de bromo de al menos aproximadamente 50 % en peso, en donde dicho polímero estirénico aniónico polibromado tiene una estabilidad térmica en el Ensayo de Estabilidad Térmica de 200 ppm de HBr o menos y una temperatura TGA para una pérdida de peso de 1%, la cual es 340°C o superior.
- cf) Un proceso para producir una fibra o filamento, proceso que comprende el hilado por fusión de (a) al menos un polímero termoplástico formador de fibras, y (b) al menos un polímero estirénico aniónico polibromado, en donde el polímero estirénico aniónico polibromado tiene un contenido de bromo de al menos aproximadamente 50 % en peso, en donde dicho polímero estirénico aniónico polibromado tiene una estabilidad térmica en el Ensayo de Estabilidad

Térmica de 200 ppm de HBr o menos, un valor de color  $\Delta E$ , medido utilizando 10 % en peso de soluciones en clorobenceno, de menos de aproximadamente 10, y un índice de flujo de fusión en el Ensayo de Índice de Flujo de Fusión de al menos aproximadamente 20g/10min

- 5 cg) Un proceso de acuerdo con cualquiera de ce)-cf), en donde dicho contenido de bromo de dicho polímero estirénico aniónico polibromado tiene al menos aproximadamente 60 % en peso, y en donde dicho polímero estirénico aniónico polibromado es un poliestireno aniónico bromado.

10 Se debe entender que los reactivos y componentes denominados por la fórmula o nombre químico en cualquier parte de este documento, ya sea denominado en el singular o plural, se identifican como existen antes de entrar en contacto con otra sustancia denominada por nombre químico o tipo de químico (*por ejemplo*, otro reactivo, un solvente, o *etc.*). No importa que cambios químicos preliminares, transformaciones y/o reacciones, si los hubiere, tengan lugar en la solución o mezcla resultante o medio de reacción ya que tales cambios, transformaciones y/o reacciones son el resultado natural de poner los componentes y/o reactivos específicos juntos bajo las condiciones requeridas de acuerdo con esta divulgación. Así los reactivos y componentes se identifican como ingredientes para ser reunidos en conexión con la realización de una operación o reacción química deseada o en la formación de una mezcla que se utiliza en la realización de una operación o reacción deseada. También, aunque una modalidad se puede referir a sustancias, componentes y/o ingredientes en el tiempo presente ("se comprende de", "comprende", "es", *etc.*), la referencia es a la sustancia, componente o ingrediente que existía en el tiempo justo antes de que se pusiera primero en contacto, su mezcla o la mezcla con una o más sustancias, componentes y/o ingredientes de acuerdo con la presente divulgación.

20 También, aunque las reivindicaciones se pueden referir a sustancias en el tiempo presente (*por ejemplo*, "comprende", "es", *etc.*), la referencia es a la sustancia como existe en el tiempo justo antes de su primer contacto, su mezcla o la mezcla con una o más sustancias de acuerdo con la presente divulgación.

25 Salvo que se indique expresamente lo contrario, el artículo "un" o "uno" si y como se utiliza en este documento no tiene la intención de limitar, y no se debe construir como limitante, la descripción o una reivindicación a un elemento único al cual el artículo se refiere. Más bien, el artículo "un" o "uno" si y como se utiliza en este documento tiene la intención de cubrir uno o más de dichos elementos, a menos que el texto lo indique de otro modo expresamente.

**REIVINDICACIONES**

- 5 **1.** Una fibra o filamento formado de ingredientes que comprenden (a) al menos un polímero termoplástico formador de fibras, y (b) al menos un polímero estirénico aniónico polibromado, en donde el polímero estirénico se ha formado mediante polimerización iniciada de manera aniónica, y en donde el polímero estirénico polibromado tiene un contenido de bromo de al menos aproximadamente 50 % en peso, en donde dicho polímero estirénico polibromado tiene al menos una de las siguientes características:
- (i) una estabilidad térmica en el Ensayo de Estabilidad Térmica de 200 ppm de HBr o menos;
- (ii) un contenido de cloro, si lo hubiere, de menos de aproximadamente 700 ppm de Cl;
- (iii) una temperatura TGA para una pérdida de peso de 1%, la cual es 340°C o superior;
- 10 (iv) un valor de color  $\Delta E$ , medido utilizando 10% en peso de soluciones en clorobenceno, de menos de aproximadamente 10; y/o
- (vi) un peso molecular promedio en peso GPC, en el rango de aproximadamente 5000 a aproximadamente 30,000.
- 2.** Una fibra o filamento de acuerdo con la Reivindicación 1, en donde dicho polímero termoplástico formador de fibras es un poliéster.
- 15 **3.** Una fibra o filamento de acuerdo con la Reivindicación 1, en donde dicho polímero termoplástico formador de fibras es una poliamida.
- 4.** Una fibra o filamento de acuerdo con la Reivindicación 1, en donde dicho polímero termoplástico formador de fibras es una poliolefina.
- 20 **5.** Una fibra o filamento de acuerdo con la Reivindicación 2, en donde dicho contenido de bromo de dicho polímero estirénico aniónico polibromado es al menos aproximadamente 67 % en peso, en donde dicho polímero estirénico aniónico polibromado es un poliestireno aniónico bromado, y en donde dicho poliéster es tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, o tereftalato de polítrimetileno.
- 25 **6.** Una fibra o filamento de acuerdo con la Reivindicación 3, en donde dicho contenido de bromo de dicho polímero estirénico aniónico polibromado es al menos aproximadamente 67 % en peso, en donde dicho polímero estirénico aniónico polibromado es un poliestireno aniónico bromado, y en donde dicha poliamida es el nylon-6 (policaprolactama), el nylon-6,6, el nylon-6,12, el nylon-12 (polilaurilactama), el nylon-4,6, una poliamida parcialmente aromática, o una poliamida aromática.
- 30 **7.** Una fibra o filamento de acuerdo con la Reivindicación 4, en donde dicho contenido de bromo de dicho polímero estirénico aniónico polibromado es al menos aproximadamente 67 % en peso, en donde dicho polímero aniónico estirénico polibromado es un poliestireno aniónico bromado, y en donde dicha poliolefina es el polipropileno.
- 8.** Una mezcla de fibras o filamentos en donde una fibra o filamento de la Reivindicación 1, es un componente de dicha mezcla.
- 9.** Una fibra o filamento de acuerdo con la Reivindicación 1, en donde dicho polímero estirénico aniónico polibromado tiene las siguientes características:
- 35 (i) una estabilidad térmica en el Ensayo de Estabilidad Térmica de 200 ppm de HBr o menos;
- (ii) un contenido de cloro, si lo hubiere, de menos de aproximadamente 700 ppm de Cl;
- (iii) una temperatura TGA para una pérdida de peso de 1%, la cual es 340°C o superior;
- (iv) un valor de color  $\Delta E$ , medido utilizando 10% en peso de soluciones en clorobenceno, de menos de aproximadamente 10; y
- 40 (vi) un peso molecular promedio en peso GPC, en el rango de aproximadamente 8000 a aproximadamente 20,000.
- 10.** Una fibra o filamento de acuerdo con la Reivindicación 1, en donde dicho polímero estirénico aniónico polibromado se produce mediante bromación de un polímero aniónico estirénico, cuyo polímero aniónico estirénico

se produce mediante un proceso por lotes, proceso que comprende la alimentación de un diluyente de hidrocarburo saturado líquido y un promotor de éter en un reactor; y a continuación

5 A) (i) la alimentación de una solución saturada de hidrocarburo de iniciador de organolitio en el reactor, en una cantidad para proporcionar en el rango de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 % molar de iniciador de organolitio basándose en la cantidad total de un monómero estirénico que será adicionada después mediante (ii) la adición controlada del monómero estirénico de tal manera que la temperatura de la mezcla de reacción resultante se mantiene a o por debajo de aproximadamente 55°C,

o

10 B) alimentar al mismo tiempo cargas separadas de (i) un monómero estirénico y (ii) una solución saturada de hidrocarburo de iniciador de organolitio en el reactor, las cargas que se mantienen a velocidades para proporcionar la adición de una cantidad de iniciador de organolitio en el rango de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 % molar basándose en la cantidad total de monómero estirénico que se adiciona, la temperatura de la mezcla de reacción resultante que se mantiene a o por debajo de aproximadamente 55°C y siendo la alimentación (ii) de una duración más corta que la alimentación (i).

15 **11.** Una fibra o filamento de acuerdo con la Reivindicación 1 o 10, en donde dicho polímero estirénico aniónico polibromado es un poliestireno aniónico bromado.

**12.** Una fibra o filamento de acuerdo con la Reivindicación 1 o 10, en donde dicho polímero termoplástico formador de fibras es un poliéster, y en donde dicho poliéster es el tereftalato de polietileno, el tereftalato de polibutileno, o el tereftalato de politrimetileno.

20 **13.** Una fibra o filamento de acuerdo con la Reivindicación 1 o 10, en donde dicho polímero termoplástico formador de fibras es una poliamida, y en donde dicha poliamida es el nylon-6 (policaprolactama), el nylon-6,6, el nylon-6,12, el nylon-12 (polilaurilactama), el nylon-4,6, una poliamida parcialmente aromática, o una poliamida aromática.

25 **14.** Una fibra o filamento de acuerdo con la Reivindicación 1 o 10, en donde dicho polímero termoplástico formador de fibras es una poliolefina, y en donde dicha poliolefina es el polipropileno o un copolímero de propileno y una o más alfa-olefinas, en la cual al menos 50 % en peso se forma de propileno.

**15.** Una fibra o filamento de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1, 12, 13, o 14 en donde dicho contenido de bromo de dicho polímero estirénico aniónico polibromado es al menos aproximadamente 60 % en peso, y en donde dicho polímero estirénico aniónico polibromado es un poliestireno bromado.

30 **16.** Un proceso para producir una fibra o filamento, proceso que comprende el hilado por fusión (a) de al menos un polímero termoplástico formador de fibras, y (b) al menos un polímero estirénico aniónico polibromado, en donde el polímero estirénico se ha formado mediante polimerización iniciada por vía aniónica, y en donde el polímero estirénico polibromado tiene un contenido de bromo de al menos aproximadamente 50 % en peso, y en donde dicho polímero estirénico polibromado tiene al menos una de las siguientes características:

(i) una estabilidad térmica en el Ensayo de Estabilidad Térmica de 200 ppm de HBr o menos;

35 (ii) un contenido de cloro, si lo hubiere, de menos de aproximadamente 700 ppm de Cl;

(iii) una temperatura TGA para una pérdida de peso de 1%, la cual es 340°C o superior;

(iv) un valor de color  $\Delta E$ , medido utilizando 10 % en peso de soluciones en clorobenceno, de menos de aproximadamente 10; y/o

(vi) un peso molecular promedio en peso GPC, en el rango de aproximadamente 8000 a aproximadamente 20,000.

40 **17.** Un proceso de acuerdo con la Reivindicación 16, en donde dicho polímero termoplástico formador de fibra y dicho polímero estirénico aniónico polibromado se mezclan y fusionan de forma simultánea.

**18.** Un proceso de acuerdo con la Reivindicación 16, en donde dicho polímero estirénico aniónico polibromado es un componente de una mezcla maestra.

45 **19.** Un proceso de acuerdo con la Reivindicación 16, en donde dicho polímero estirénico aniónico polibromado se produce mediante bromación de un polímero estirénico, cuyo polímero estirénico se produce mediante un proceso

por lotes, proceso que comprende la alimentación de un diluyente hidrocarburo saturado líquido y un promotor de éter en un reactor; y a continuación

5 A) (i) la alimentación de una Solución saturada de hidrocarburo de iniciador de organolitio en el reactor, en una cantidad para proporcionar en el rango de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 % molar de iniciador de organolitio basándose en la cantidad total de un monómero estirénico que será adicionada después por (ii) la adición controlada del monómero estirénico, de tal manera que la temperatura de la mezcla de reacción resultante se mantiene a o por debajo de aproximadamente 55°C,

o

10 B) alimentar al mismo tiempo alimentaciones separadas de (i) un monómero estirénico y (ii) una solución saturada de hidrocarburo de iniciador de organolitio en el reactor, las cargas que se mantienen a velocidades para proporcionar la adición de una cantidad de iniciador de organolitio en el rango de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 % molar, basándose en la cantidad total de monómero estirénico que se adiciona, la temperatura de la mezcla de reacción resultante que se mantiene a o por debajo de aproximadamente 55°C y la alimentación (ii) que es de una duración más corta que la alimentación (i).

15 **20.** Un proceso de acuerdo con la Reivindicación 16 o 19, en donde dicho polímero estirénico aniónico polibromado es un poliestireno aniónico bromado.

**21.** Un proceso de acuerdo con la Reivindicación 16 o 19, en donde dicho polímero termoplástico formador de fibras es un poliéster, y en donde dicho poliéster es el tereftalato de polietileno, el tereftalato de polibutileno, o el tereftalato de politrimetileno.

20 **22.** Un proceso de acuerdo con la Reivindicación 16 o 19, en donde dicho polímero termoplástico formador de fibras es una poliamida, y en donde dicha poliamida es el nylon-6 (policaprolactama), el nylon-6,6, el nylon-6,12, el nylon-12 (polilaurilactama), el nylon-4,6, una poliamida parcialmente aromática, o una poliamida aromática.

25 **23.** Un proceso de acuerdo con la Reivindicación 16 o 19, en donde dicho polímero termoplástico formador de fibras es una poliolefina, y en donde dicha poliolefina es el polipropileno o una copolímero de propileno y una o más alfa-olefinas en la cual al menos 50 % en peso, se forma por propileno.

**24.** Un proceso como en la reivindicación 16, en donde dicho polímero aniónico estirénico bromado está en la forma de una mezcla de portador que comprende (i) dicho polímero estirénico aniónico polibromado y (ii) al menos un sinergista o al menos otro retardante de llama.

30 **25.** Un proceso de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 16, 21, 22, 23 o 24, en donde dicho contenido de bromo de dicho polímero estirénico aniónico polibromado es al menos aproximadamente 60 % en peso, y en donde dicho polímero estirénico aniónico polibromado es un poliestireno bromado.