

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 534 767**

51 Int. Cl.:

**C08F 6/00** (2006.01)

**C08F 6/02** (2006.01)

**C08F 8/20** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.07.2007 E 07813069 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.01.2015 EP 2044133**

54 Título: **Tecnología del proceso de recuperación de polímeros estirénicos bromados a partir de mezclas de reacción en las cuales se forman y/o convierten estas mezclas en pellets o en gránulos o pastillas**

30 Prioridad:

**20.07.2006 US 832184 P**

**28.11.2006 US 867548 P**

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

**28.04.2015**

73 Titular/es:

**ALBEMARLE CORPORATION (100.0%)  
451 FLORIDA STREET  
BATON ROUGE, LA 70801-1765, US**

72 Inventor/es:

**KOLICH, CHARLES H.;  
BALHOFF, JOHN F.;  
LUTHER, DOUGLAS W.;  
HERNDON, JR., ROBERT C.;  
LIN, RONNY W.;  
PETERS, BRUCE C.;  
MACK, ARTHUR G. y  
LEE, DAVID A.**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 534 767 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

Tecnología del proceso de recuperación de polímeros estirénicos bromados a partir de mezclas de reacción en las cuales se forman y/o convierten estas mezclas en pellets o en gránulos o pastillas.

Antecedentes

5 Las patentes de EE.UU. Nos. 5,677,390, 5,686,538, 5,767,203, 5,852,131, 5,852,132, 5,916,978, 6,113,381, 6,207,765, 6,232,393, 6,232,408, 6,235,831, 6,235,844, 6,326,439, y 6,521,714 describen la tecnología de proceso muy deseable para la producción de polímeros estirénicos bromados, tales como poliestireno bromado que tiene las propiedades más conocidas de cualquier polímero estirénico bromado conocido anteriormente. En este sentido, los términos "polímero estirénico bromado" y "poliestireno bromado" como se utiliza en la especificación y en las reivindicaciones del presente documento se refieren a un polímero bromado producido por bromación de un polímero estirénico preexistente tal como poliestireno o un copolímero de estireno y al menos otro monómero aromático de vinilo, a diferencia de un oligómero o polímero producido por oligomerización o polimerización de uno o más monómeros estirénicos bromados, las propiedades de los últimos oligómeros o polímeros por lo general son considerablemente diferentes de poliestireno bromado en un número de aspectos. También como se usa en este documento, incluyendo las reivindicaciones, el término "polímero estirénico aniónico" o "poliestireno aniónico", términos comúnmente utilizados por los expertos en la técnica, indica que hace referencia al polímero que ha sido producido mediante el uso de un iniciador de polimerización aniónico, tal como un alquilo de litio. Los términos "polímero estirénico bromado" y "poliestireno bromado" incluyen y son genéricos a los términos "polímero estirénico aniónico bromado" o "de poliestireno aniónico bromado". Estos términos genéricos también incluyen, por ejemplo, polímeros estirénicos bromados producidos por bromación de los polímeros estirénicos o poliestireno hechos por polimerización de radicales libres.

Como se indica en las patentes anteriores, el método común para recuperar el polímero estirénico bromado de la fase líquida de la mezcla de reacción de bromación, involucra la desactivación del catalizador con un medio acuoso de inactivación, la separación de la fase orgánica que contiene el polímero bromado de la fase acuosa, el agotamiento de la fase orgánica de su solvente por lo general por la alimentación de la fase orgánica en agua hirviente, mediante lo cual se precipita el polímero bromado, recuperando el polímero bromado precipitado por una técnica de separación de líquidos-sólidos, tal como filtración o centrifugación, y el secado del resultante polímero estirénico bromado finamente dividido. Sería altamente ventajoso si se puede encontrar una forma para recuperar el polímero estirénico bromado de una manera más eficiente y menos costosa.

30 Cuando se mezcla un polímero estirénico bromado con un sustrato polímero termoplástico que es retardante de llama, es deseable que el polímero estirénico bromado este en la forma de pellets, gránulos o pastillas. Desafortunadamente, una característica de los polímeros estirénicos aniónicos bromados tal como el poliestireno aniónico bromado, y en menor medida, el polímero estirénico bromado hecho por polimerización por radicales libres también, es una propensión a formar cantidades sustanciales de pequeñas partículas y polvos cuando se hacen intentos para peletizar el producto. Parece que los pellets, a menos unidos por un agente de enlace extraño o similares, tienden durante la formación, manipulación, y/o en el empaque a romperse y volverse en pequeñas partículas y polvo finamente dividido, típicamente denominados "finos". Debido a esta característica, varios procedimientos convencionales de peletización o de compactación son inapropiados para la producción de polímeros estirénicos aniónicos bromados esencialmente libres de finos y que durante el transporte y la manipulación permanecen esencialmente libre de finos. Como se puede apreciar fácilmente, la existencia o la formación de finos en un producto de este tipo no sólo es perjudicial para la apariencia del producto peletizado sino además no es deseado por el consumidor.

45 Con el fin de utilizar eficazmente los polímeros estirénicos bromados, especialmente polímeros estirénicos aniónicos bromados, como retardantes de llama en ciertos polímeros termoplásticos, el uso de agentes de enlace u otros materiales extraños para mantener la integridad del retardante de llama en forma granulada, se considerará también indeseable por algunos consumidores. Por lo tanto, es deseable que sea capaz de producir polímeros estirénicos bromados peletizados no adulterados, especialmente polímeros estirénicos aniónicos bromados, que no forman cantidades indeseables de finos durante su preparación, envasado, envío y manipulación.

50 En la producción de polímeros estirénicos bromados peletizados, en especial polímeros estirénicos aniónicos bromados, es importante mejorar la eficiencia de la operación y reducir al mínimo los costos de operación. La recuperación y reciclaje de finos evita el desperdicio del producto y minimiza las consideraciones de eliminación de residuos. Sin embargo, cuanto mayor la cantidad de finos producidos, recuperados y reciclados, menor es la tasa de producción de pellets por cantidad de polímero que se somete a peletización. Sería muy ventajoso, por lo tanto, si se puede encontrar una forma de preparación de los polímeros estirénicos bromados, especialmente polímeros estirénicos aniónicos bromados no adulterados, en forma peletizada de una manera altamente rentable, evitando la formación de cantidades excesivas de finos, de modo que la tasa de producción de pellets de alta calidad no se deteriora materialmente. En el caso de polímeros estirénicos aniónicos bromados, sería especialmente deseable si

una forma se pudo encontrar de producir gránulos o pastillas de los polímeros. Esto permitiría el logro de una serie de ventajas importantes en el proceso, incluyendo el proceso en general, la manipulación y el almacenamiento del producto, y en el transporte del producto, y el uso del producto por el usuario final.

#### Resumen de la invención

5 De conformidad con un grupo de realizaciones de esta invención los polímeros estirénicos bromados, y especialmente, los polímeros estirénicos aniónicos bromados se pueden recuperar mucho más fácilmente y de manera eficiente, y a un costo menor, de la solución en un solvente, y especialmente de solución en el solvente en el cual se forman, en comparación con el método común para la recuperación mencionada anteriormente.

10 De conformidad con otro grupo de realizaciones de esta invención los polímeros estirénicos bromados, especialmente los polímeros estirénicos aniónicos bromados, ahora se pueden producir y envasar en forma peletizada no adulterada esencialmente libre de finos. Como se utiliza en este documento, incluyendo las reivindicaciones, los términos "pellets", "peletizado", "peletización" se refieren a una cantidad de partículas que, si se tamizan utilizando prácticas de tamizado convencionales, se encuentran en el rango de tamaño de los que puede pasar a través de un tamiz de aproximadamente tamaño de malla estándar de Estados Unidos 4 y que se retienen en un tamiz de aproximadamente de tamaño malla estándar de Estados Unidos 40. Las partículas en tal rango de tamaño pueden ser de cualquier forma y por lo tanto también pueden ser denominados como gránulos, y por lo tanto, como se usa en el presente documento incluyendo las reivindicaciones los términos "pellets", "peletizado", "peletización", incluyen respectivamente "gránulos", "granular", "granulación". Debido a las cargas electrostáticas, tamizado incompleto, o similares, alguna pequeña cantidad (por ejemplo, menos de aproximadamente 5% en peso basado en el peso total de los pellets, de tal rango de tamaño) de las partículas de tamaño más finos puede permanecer en el producto. Por el término "no adulterado" como se usa en el presente documento incluyendo las reivindicaciones se entiende que no hay ingredientes extraños tales como aglutinantes (por ejemplo, ceras u otras sustancias poliméricas u oligoméricas), sales inorgánicas, o similares se adicionan al polímero estirénico bromado antes o durante la preparación de los pellets. En cambio, el polímero estirénico bromado contiene solamente impurezas residuales que permanecen en el polímero bromado después de su preparación.

Además, las realizaciones preferidas de esta invención hacen posible de una manera económica los beneficios de evitar la formación de cantidades indeseables de finos, ya que sólo cantidades relativamente pequeñas de finos se producen en la operación y los pellets no adulterados formados tienen buena dureza y resistencia a la compresión. De hecho, en los procesos preferidos de esta invención pequeñas cantidades de finos secos que pueden existir en el producto que se está formando, pueden ser recuperados y reciclados en la operación sin mucho gasto o dificultad.

Otras realizaciones particularmente preferidas de esta invención permiten la producción de polímeros estirénicos aniónicos bromados en forma de gránulos o pastillas que tienen superficies relativamente lisas y que por lo tanto se manejan, almacenan, transportan más fácilmente, y se utilizan sin formación de cantidades indeseables de finos.

35 En cada una de las realizaciones de esta invención, una "fusión del polímero", "flujo del polímero", "fusión", o "flujo" está formado de un polímero estirénico bromado, preferiblemente un polímero estirénico aniónico bromado, en una extrusora de desvolatilización, como se utiliza en este documento incluyendo las reivindicaciones, los términos "fusión del polímero", "flujo del polímero", "fusión" o "flujo" se refiere al hecho de que el polímero estirénico bromado dentro de la extrusora de desvolatilización se convierte en una masa fundida y/o una masa suficientemente suave que a partir de ahora pasará (i.e., flujo) a través del resto de la extrusora de desvolatilización (incluyendo cualquier extensión que se puede añadir al mismo) y una boquilla dispuesto en el extremo de descarga de la máquina bajo el empuje proporcionado dentro de la máquina por el husillo(s) de la misma. No importa si, estrictamente hablando, una fusión verdadera del polímero estirénico bromado se ha formado o si el polímero estirénico bromado simplemente se ha suavizado en una medida tal que fluirá tal como acaba de indicarse.

45 Por consiguiente, entre un grupo de realizaciones de esta invención se proporcionan procesos para la recuperación de un polímero estirénico bromado, que tiene por lo general un contenido de bromo de al menos aproximadamente 50% en peso, de la solución en un solvente vaporizable, preferiblemente un solvente halogenado vaporizable. Estos procesos comprenden la conversión en una extrusora de desvolatilización una mezcla de viscosidad extruible compuesta de polímero estirénico bromado y un solvente orgánico vaporizable en una fusión o flujo del polímero estirénico bromado y una fase de vapor separada compuesta predominantemente de solvente vaporizable, la recuperación de dicha fusión o flujo del polímero estirénico bromado mientras que está en la forma de una fusión o flujo desde la extrusora de desvolatilización, y permitir o provocar que dicha fusión o flujo se solidifique. En realizaciones preferidas de este grupo, el proceso preferiblemente comprende además la subdivisión de la fusión solidificada en un polvo, gránulos o en forma peletizada. Alternativamente o además, el proceso comprende además la recuperación y permite o provoca que la fase de vapor se licue como solvente vaporizable. Preferiblemente, dicho solvente licuado se recicla como solvente vaporizable utilizado en la formación de la solución adicional del polímero estirénico bromado. En realizaciones particularmente preferidas de este grupo de realizaciones una mezcla del polímero estirénico bromado y solvente orgánico vaporizable de menos que la viscosidad extruible se convierte en una mezcla de viscosidad extruible que se procesa posteriormente en una extrusora de desvolatilización como se ha

descrito anteriormente en este párrafo. Esta conversión de viscosidad menor que extruible a la viscosidad extruible se realiza por lo general mediante la eliminación de, por ejemplo, por destilación o destilación instantánea, una cantidad suficiente de solvente orgánico vaporizable, preferiblemente un solvente orgánico halogenado vaporizable, a partir de la mezcla de viscosidad menor que extruible para formar una mezcla de viscosidad extruible. En realizaciones especialmente preferidas de este grupo de realizaciones, la mezcla de viscosidad menor que extruible está formada por bromación de polímero estirénico en un solvente orgánico vaporizable, preferiblemente un solvente orgánico halogenado, y la obtención a partir del proceso de bromación de una mezcla de viscosidad menor que extruible compuesta de polímero estirénico bromado, que tiene por lo general un contenido de bromo de al menos aproximadamente 50% en peso, y el solvente vaporizable, preferiblemente un solvente orgánico halogenado. A menudo tales mezclas de viscosidad menor que extruible son soluciones de polímero estirénico bromado que tienen un contenido de bromo de al menos 50% en peso, preferiblemente al menos aproximadamente 60% en peso, y más preferiblemente al menos aproximadamente 67% en peso, en un solvente orgánico vaporizable, preferiblemente un solvente orgánico halogenado vaporizable. En algunas realizaciones de este grupo de realizaciones, las formas particulares de la realización de la reacción de bromación y/o subsiguientes operaciones de trabajo conducen a la formación de una mezcla de viscosidad menor que extruible se utilizan como operaciones preliminares. En algunas de las realizaciones de este grupo de realizaciones, antes de procesar una mezcla del polímero estirénico bromado y solvente orgánico vaporizable de la viscosidad extruible en una extrusora de desvolatilización como se ha descrito anteriormente en este párrafo, esta mezcla se somete a una filtración coalescente para eliminar el agua ocluida y las sales disueltas que pueden estar presentes en tal mezcla. Otra operación preferida que se puede realizar en las diversas realizaciones de este grupo de realizaciones es el precalentamiento de la mezcla de la viscosidad extruible si está en la forma de sólidos a una temperatura por debajo de aproximadamente 175 °C antes de estar a la viscosidad extruible para el procedimiento dentro de la extrusora de desvolatilización como se describe anteriormente en este párrafo. Este precalentamiento puede llevarse a cabo ya sea en una sección de precalentador ya asociado con la extrusora de desvolatilización tal como se fabrica o mediante el uso de un precalentador separado que descarga su contenido convenientemente precalentado en la parte de entrada de la extrusora de desvolatilización. El precalentamiento debe elevar la temperatura de la mezcla de modo que pueda ser alimentado en al menos un estado móvil suavizado, un estado parcialmente licuado, un estado licuado, o en una viscosidad extruible en la extrusora de desvolatilización. Además, el control de temperatura dentro de la extrusora se puede efectuar mediante el diseño del husillo, la velocidad del husillo, y/o regulación de la temperatura del barril. Además, la extrusora de desvolatilización puede estar provista de prestaciones de refrigeración para evitar el sobrecalentamiento localizado.

Entre otro grupo de realizaciones de esta invención, se proporcionan procesos para la preparación del polímero estirénico bromado peletizado, que tiene por lo general un contenido de bromo de al menos aproximadamente 50% en peso, desde el material extruido a partir de una extrusora de desvolatilización que funciona como se describe en el párrafo inmediatamente anterior. Las diversas realizaciones de este grupo de realizaciones utilizan cualquiera de las realizaciones descritas en el párrafo inmediatamente anterior que implican el tratamiento de una mezcla de viscosidad extruible en una extrusora de desvolatilización, incluyendo cada una de las diversas realizaciones descritas en el párrafo inmediatamente anterior que implican una o más operaciones realizadas antes de su tratamiento en la extrusora de desvolatilización. Así, en lugar de recuperar una fusión o el flujo del polímero estirénico bromado, mientras que está en la forma de una fusión o flujo desde la extrusora de desvolatilización, y permitir o provocar que dicha fusión o flujo se solidifique, en este grupo de realizaciones, la fusión o flujo desde la extrusora de desvolatilización se pasa a través de una boquilla para producir una o más de una, hebra emergente de la fusión o flujo del polímero estirénico bromado, se permite o provoca que la(s) hebra(s) solidifique(n), y la(s) hebra(s) es/son subdivida(s) en pellets solidificados del polímero estirénico bromado. Las rutas preferidas del procesamiento de dicha(s) hebra(s) constituyen realizaciones adicionales de este grupo de realizaciones de esta invención.

Además otro grupo de realizaciones de esta invención implica un proceso para producir gránulos o pastillas de polímero estirénico aniónico bromado no adulterado, proceso que comprende:

> convertir en una extrusora de desvolatilización, una mezcla del polímero estirénico bromado y un solvente orgánico vaporizable en una fusión o flujo del polímero estirénico aniónico bromado y una fase de vapor separada de dicho solvente; y

> formar a partir de dicha fusión o flujo, un flujo de tapón orientado hacia abajo a partir de al menos un orificio en un colector o la boquilla que está en la proximidad de un elemento plano de desplazamiento enfriado, siendo dicho elemento plano impermeable al líquido refrigerante y que tiene una superficie superior e inferior, por lo que existe una brecha entre la parte inferior del orificio y dicha superficie superior, de modo que al menos una parte de un tapón de polímero estirénico aniónico bromado no adulterado fundido o bien (i) cruza dicha brecha y forma un gránulo o pastilla individual separada en la superficie superior de dicho elemento plano, o (ii) cae libremente desde la parte inferior del orificio y cae sobre la superficie superior de dicho elemento plano y forma un gránulo o pastilla individual en la superficie superior de dicho elemento plano, estando dicho elemento de desplazamiento enfriado por una niebla o pulverización del líquido de refrigeración, en contacto con la superficie inferior de dicho elemento plano.

Las anteriores y otras realizaciones, características y/o ventajas de esta invención se harán aún más evidentes a partir de la siguiente descripción, los dibujos adjuntos, y las reivindicaciones adjuntas.

A excepción de las realizaciones que implican la preparación de gránulos o pastillas de polímero estirénico aniónico bromado tales como el poliestireno aniónico bromado, en todas las otras realizaciones de esta invención, tales como los mencionados anteriormente y los descritos en lo sucesivo, los polímeros estirénicos bromados preferidos son aquellos formado por bromación de polímeros estirénicos formados por polimerización de radicales libres ("polímeros estirénicos por radicales libres"). Se prefieren especialmente los polímeros estirénicos bromados formados por bromación de los polímeros estirénicos preparados por polimerización aniónica ("polímeros estirénicos aniónicos"). De los polímeros estirénicos de radicales libres, el poliestireno libre de caucho formado por polimerización por radicales libres se prefiere ("poliestireno por radical libre"). De los polímeros estirénicos aniónicos, el poliestireno libre de caucho formado por polimerización aniónica se prefiere ("poliestireno aniónico"). Si bien se pueden utilizar otros tipos de polímeros estirénicos bromados tales como polímero estirénico bromado formado por bromación del polímero estirénico formado mediante polimerización catiónica, no se prefieren.

Como se usa en este documento, incluyendo las reivindicaciones, el término "viscosidad extruible" significa que la mezcla tiene una viscosidad en el intervalo de aproximadamente 5000 a aproximadamente 5,000,000 centipoises a 100 segundos recíprocos mientras que a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 175 °C a aproximadamente 300 °C. Se puede provocar que tales mezclas fluyan (*por ejemplo*, por medio de una bomba apropiada) en y a través de una extrusora de desvolatilización y ser trabajadas dentro de la extrusora para liberar el solvente orgánico vaporizable en el estado de vapor cuando la mezcla es al menos a una o más temperaturas en y/o por encima del rango anterior. Por el término "mezcla" se entiende una mezcla de los componentes específicos, mezcla que puede ser en forma de sólidos, o preferiblemente en la forma de al menos una fase líquida y que, ya sea en forma de una fase líquida o en más de una fase líquida, puede tener una o más fases sólidas suspendidas en el mismo. Cabe señalar que el término "viscosidad extruible" se refiere a una viscosidad que la mezcla alcanzará cuando está siendo procesado dentro de la extrusora de desvolatilización. Antes de este procesamiento de la mezcla de viscosidad extruible no necesita ser, y generalmente no está, a la viscosidad de extruible.

En todas las realizaciones del proceso de esta invención la mezcla de viscosidad extruible preferiblemente no es exclusivamente en la forma de sólidos, sino que más bien está en la forma de una masa fluida viscosa que tiene una fase líquida que puede tener sólidos en suspensión o dispersado en la misma.

Todas las referencias en esta memoria descriptiva o en las reivindicaciones consiguientes para "presión" en relación con una extrusora de desvolatilización o su uso se relaciona con las presiones reducidas (vacío) impuestas a la fusión o el flujo, y no se refieren a la fuerza ejercida sobre la fusión o el flujo por el(los) husillo(s) de la extrusora de desvolatilización. Para determinar en cualquier realización de esta invención, la cantidad de solvente orgánico en el polímero, es deseable utilizar el análisis de RMN. El resultado debe mostrar que la fusión o el flujo del polímero estirénico bromado que ha salido de la parte de salida de la extrusora de desvolatilización contiene un promedio de menos de aproximadamente 10,000 ppm (peso/peso), y preferiblemente menos de aproximadamente 5000 ppm (peso/peso), y aún más preferiblemente menos de aproximadamente 1000 ppm (peso/peso) del solvente orgánico en funcionamiento en estado de equilibrio.

#### Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un diagrama de bloques que ilustra un proceso general para la preparación y aislamiento de los polímeros estirénicos bromados peletizados no adulterados de esta invención.

La Fig. 2 es una vista superior esquemática de un sistema mecánico apropiado para producir de conformidad con los procesos de esta invención, los polímeros estirénicos bromados peletizados no adulterados y preferiblemente, los polímeros estirénicos aniónicos bromados peletizados no adulterados, de esta invención.

La Fig. 3 es una vista lateral esquemática del sistema de la Fig. 2.

La Fig. 4 es un diagrama de bloques que ilustra un proceso general de esta invención para la preparación de gránulos o pastillas de polímeros estirénicos bromados no adulterados.

#### Descripción detallada de la invención

Algunas realizaciones que implican la recuperación de un polímero estirénico bromado

A) Un proceso para la recuperación de un polímero estirénico bromado a partir de la mezcla en un solvente orgánico vaporizable, proceso que comprende el procesamiento de una mezcla de viscosidad al menos extruible, compuesta de polímero estirénico bromado que tiene por lo general 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 un solvente orgánico vaporizable, en una extrusora de desvolatilización para formar una fusión o el flujo de dicho polímero estirénico bromado y una fase de vapor compuesta de solvente orgánico vaporizable, recuperando de la extrusora de desvolatilización tal fusión o flujo del polímero estirénico

bromado, mientras que está en la forma de una fusión o de flujo, y permitir o provocar que dicha fusión o flujo se solidifique. Preferiblemente, la fusión o el flujo de dicho polímero estirénico bromado que ha salido de la parte de salida de la extrusora de desvolatilización contiene un promedio de menos de aproximadamente 10,000 ppm (peso/peso), más preferiblemente menos de aproximadamente 5000 ppm (peso/peso), y aún más preferiblemente menos de aproximadamente 1000 ppm (peso/peso) del solvente orgánico en el funcionamiento en estado de equilibrio de la extrusora de desvolatilización. Preferiblemente, la fase de vapor también se recupera.

B) Un proceso para la recuperación de un polímero estirénico bromado a partir de una mezcla en un solvente orgánico vaporizable, cuyo proceso comprende

> introducir continuamente en la parte de entrada de una extrusora de desvolatilización en operación, una mezcla de viscosidad extruible, dicha mezcla que comprende polímero estirénico bromado que tiene por lo general 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 un solvente orgánico vaporizable, dicha extrusora que tiene una parte de entrada y una parte de salida de flujo del polímero o fusión de polímero y al menos dos secciones que se pueden operar (a) a temperaturas que difieren entre sí, y (b) bajo presiones que difieren entre sí, una de las al menos dos secciones que está dispuesta aguas arriba de la otra de las al menos dos secciones, la extrusora de desvolatilización que tiene un aparato recolector de vapor, adaptado para recoger los volátiles formados en estas al menos dos secciones; y

> operar dicha sección dispuesta aguas abajo a condiciones de mayor temperatura y de presión más baja que las condiciones de temperatura y presión de dicha sección dispuesta aguas arriba, de modo que (a) un flujo o fusión de dicho polímero se forma dentro de la extrusora de desvolatilización y se libera de la salida de fusión de polímero o flujo del polímero, y (b) volátiles compuestos predominantemente del solvente liberado del polímero en dichas al menos dos secciones pueden ser recogidos por dicho aparato recolector de vapor, la fusión o el flujo de dicho polímero estirénico bromado que ha salido de la parte de salida de la extrusora de desvolatilización que contiene un promedio de menos de aproximadamente 10,000 ppm (peso/peso), preferiblemente menos de aproximadamente 5000 ppm (peso/peso), y aún más preferiblemente menos de aproximadamente 1000 ppm (peso/peso) del solvente orgánico en funcionamiento en estado de equilibrio de la extrusora de desvolatilización.

C) Un proceso para la recuperación de un polímero estirénico bromado a partir de una mezcla con un solvente vaporizable, preferiblemente un solvente halogenado vaporizable, mezcla que es una mezcla de viscosidad menor que extruible, tal como una solución que contiene en el intervalo de aproximadamente 15 a aproximadamente 40% en peso de polímero estirénico aniónico bromado (poliestireno aniónico bromado preferentemente) formado por bromación con un contenido de bromo de aproximadamente 50% en peso, preferiblemente al menos aproximadamente 60% en peso, y más preferiblemente al menos aproximadamente 67% en peso, y el polímero estirénico aniónico, preferiblemente poliestireno aniónico, que tiene un peso molecular promedio en peso GPC en el intervalo de aproximadamente 2000 a aproximadamente 200,000, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 2000 a aproximadamente 10,000, y más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 3000 a aproximadamente 7000, dicho proceso que comprende:

> concentrar o convertir tal mezcla en una mezcla de viscosidad extruible por destilación, preferiblemente por destilación instantánea; y

> utilizar dicha mezcla de viscosidad extruible como la alimentación en el proceso como se describe anteriormente en la realización A) o la realización B).

En realizaciones de esta invención que implican la concentración o la conversión de una mezcla de precursor, por ejemplo, una solución o suspensión, de viscosidad menor extruible mediante el uso de destilación o destilación instantánea para lograr la concentración o la conversión a una mezcla de viscosidad extruible, se consiguen varias ventajas. Además de la introducción en una extrusora de desvolatilización, de una mezcla más concentrada o solución para su conversión en una fusión o flujo del polímero y reduciendo así la cantidad de solvente que se recupera por la operación de la extrusora de desvolatilización, la solución inicial del polímero estirénico bromado se calienta para realizar la destilación o la destilación instantánea. Por lo tanto, mediante la alimentación con prontitud de la mezcla destilada o de destilación instantánea de viscosidad extruible en la extrusora de desvolatilización, tal mezcla se precalienta en efecto, reduciendo así la energía total de calor requerida por la extrusora de desvolatilización para convertir la mezcla en una fusión o flujo del polímero. La concentración también elimina el agua con el solvente destilado, de modo que cualquier solvente orgánico eliminado en la extrusora de desvolatilización es anhidro y apropiado para su reproceso directo a bromación sin una etapa de secado separada. Además, la alimentación anhidra a la extrusora de desvolatilización es menos corrosiva debido a la ausencia de agua en tal alimentación. En realizaciones en las que la concentración de la mezcla del polímero estirénico bromado no se requiere, las mismas ventajas (excepto para la eliminación de agua) se pueden lograr mediante el precalentamiento de la mezcla de viscosidad extruible antes de la alimentación a la extrusora de desvolatilización.

Además, a diferencia del proceso de recuperación de Patente de EE.UU. No. 5,043,421, que requiere el uso en una extrusora de al menos un no-solvente tal como un alcohol o cetona (específicamente metanol, 2-propanol, o acetona), las realizaciones de recuperación de esta invención no requieren el uso de cualquiera de tales no-solvente. En otras palabras, los procesos de recuperación de esta invención preferiblemente no se alimentan a la extrusora de desvolatilización cualquiera de dicho no-solvente, y preferiblemente el material extruido recuperado carece de cantidades detectables de tales no-solventes alcohólicos o cetónicos.

Algunas realizaciones que implican la formación del polímero estirénico bromado peletizado

1) Un proceso para la producción de polímero estirénico bromado peletizado a partir de una mezcla en un solvente orgánico vaporizable, proceso que comprende el procesamiento de una mezcla de viscosidad al menos extruible compuesto de polímero estirénico bromado que tiene por lo general un contenido de bromo de al menos aproximadamente 50% en peso, preferiblemente al menos aproximadamente el 60% en peso, y más preferiblemente al menos aproximadamente 67% en peso, y un solvente orgánico vaporizable, en una extrusora de desvolatilización para formar una fusión o el flujo de dicho polímero estirénico bromado y una fase de vapor compuesta de solvente orgánico vaporizable, recuperando de la extrusora de desvolatilización tal fusión o flujo del polímero estirénico bromado, mientras que está en la forma de una fusión o de flujo, y la conversión de tal fusión o flujo en pellets sólidos de polímero estirénico bromado.

2) Un proceso para la producción de polímero estirénico bromado peletizado a partir de la solución en un solvente vaporizable, proceso que comprende convertir en una extrusora de desvolatilización una mezcla del polímero estirénico bromado que tiene por lo general 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 un solvente orgánico vaporizable en una fusión o flujo del polímero estirénico bromado y una fase de vapor separada compuesta predominantemente de solvente orgánico vaporizable, permitir o provocar que dicha fusión o flujo del polímero estirénico bromado, mientras que está en la forma de una fusión o flujo pasa desde la extrusora de desvolatilización a través de una boquilla, produciendo de este modo hebras emergentes de fusión o flujo del polímero estirénico bromado, permitiendo o provocando que dichas hebras se solidifiquen, y la subdivisión de las hebras en pellets solidificados del polímero estirénico bromado.

3) Un proceso para la producción de polímeros estirénicos bromados peletizados a partir de una solución en un solvente vaporizable, proceso que comprende:

> convertir en una extrusora de desvolatilización, una mezcla del polímero estirénico bromado, preferiblemente una mezcla del polímero estirénico aniónico bromado, y un solvente orgánico vaporizable en una fusión o el flujo del polímero estirénico bromado, preferiblemente una fusión o flujo del polímero estirénico aniónico bromado, y una fase de vapor separada de dicho solvente;

> extrusión de la fusión de o flujo del polímero a partir de la extrusora de desvolatilización a través de una boquilla para producir hebra(s) corrediza(s) de fusión de polímero o del flujo del polímero extruido;

> permitir y/o provocar que dicha(s) hebra(s) que se desplazan solidifiquen y sean fraccionadas, subdivididas, o de otra manera se conviertan en pellets del polímero estirénico bromado; y

> someter los pellets a la clasificación del tamaño para la eliminación y la recuperación a partir de dicho producto de (a) partículas de gran tamaño, si las hay, y (b) finos, si los hay, que pueden estar presentes en dicho producto.

La primera etapa mencionada de esta realización, la de la conversión de una solución de polímero estirénico bromado en una fusión de polímero o flujo del polímero estirénico bromado en una extrusora de desvolatilización, puede ser, y preferiblemente es, realizada como en las realizaciones de recuperación del producto, descritas anteriormente. También por el precalentamiento de la solución o la concentración de la solución mediante el uso de destilación instantánea antes de la alimentación de la solución más concentrada a la extrusora de desvolatilización, las ventajas descritas anteriormente de reducir la cantidad de solvente para ser eliminados por, y la reducción de los requerimientos de energía de calor de la extrusora de desvolatilización para producir el flujo del polímero o fusión de polímero, se puede lograr.

Aparte de las ventajas que ofrece la pre-concentración y/o el precalentamiento de la solución de polímero estirénico bromado, una ventaja de la realización de granulación anterior de esta invención, es el hecho de que es posible utilizar polímeros estirénicos bromados no adulterados, tales como polímeros estirénicos aniónicos bromados no adulterados, y con ello formar pellets de polímeros estirénicos bromados no adulterados, tales como polímeros estirénicos aniónicos bromados no adulterados que tienen propiedades deseables tales como la mejora de la dureza y reducen las tendencias de producción de finos durante la fabricación, manipulación, almacenamiento y uso.

4) Un proceso para la preparación de un polímero estirénico bromado en forma peletizada, proceso que comprende:

> bromación de un polímero estirénico bajo presión superior a la atmosférica en un solvente orgánico vaporizable y en presencia de un catalizador de bromación de ácido Lewis y en un sistema de reacción cerrado en el cual sustancialmente todo el coproducto de haluro de hidrógeno se retiene en la mezcla de reacción;

5 > inactivar el catalizador para formar de ese modo (i) una fase orgánica que contiene el polímero estirénico bromado disuelto y (ii) una fase acuosa que contiene haluro de hidrógeno;

> separar las fases (i) y (ii) entre sí, y si la fase (i) tiene una viscosidad menor que la viscosidad extruible, concentrar la fase orgánica de (i) para formar una mezcla de viscosidad extruible;

10 > introducir continuamente la fase orgánica de (i) o la mezcla de viscosidad extruible en la parte de entrada de líquidos de una extrusora de desvolatilización en operación, que tiene una parte de entrada de líquidos y una parte de salida de flujo del polímero o fusión de polímero y al menos dos secciones que se pueden operar a (a) temperaturas que difieren entre sí, y (b) bajo presiones que difieren entre sí, una de las al menos dos secciones que está dispuesta aguas arriba de la otra de las al menos dos secciones, la extrusora de desvolatilización que tiene un aparato recolector de vapor, adaptado para recoger los volátiles formados en estas al menos dos secciones; y

15 > operar dicha sección dispuesta aguas abajo a condiciones de mayor temperatura y de presión más baja que las condiciones de temperatura y presión de dicha sección dispuesta aguas arriba, de modo que (a) una fusión de polímero capaz de fluir o flujo del polímero de dicho polímero, se forma dentro de la extrusora de desvolatilización y puede salir de la salida de al menos una fusión de polímero o flujo del polímero, y (b) los volátiles compuestos predominantemente del solvente liberado del polímero en dichas al menos dos secciones son recogidos por dicho aparato recolector de vapor;

20 > hacer que dicha fusión de polímero o el flujo del polímero que sale de la extrusora de desvolatilización pase a través de una boquilla para producir una o más hebras continuas que se desplazan, de la fusión de polímero o el flujo del polímero extruido;

> permitir y/o provocar que tal(es) hebra(s) continua(s) que se desplazan solidifiquen y sean fraccionadas, subdivididas, o de otra manera se conviertan en pellets del polímero estirénico bromado.

25 Algunas realizaciones adicionales de esta invención para producir productos de peletizado

Incluso otras realizaciones de esta invención se refieren a:

> nuevos polímeros estirénicos bromados peletizados no adulterados y preferiblemente, nuevos polímeros estirénicos aniónicos bromados peletizados no adulterados, que tienen propiedades superiores de dureza y/o de resistencia a la compresión;

30 > nuevos procesos continuos para la producción de masas fundidas de alta pureza o flujos de polímero estirénico aniónico bromado (especialmente poliestireno aniónico bromado) utilizando como materias primas (1) polímero estirénico aniónico (especialmente poliestireno aniónico), (2) agente de bromación (especialmente bromo), (3) catalizador ácido de Lewis (especialmente catalizador de haluro de aluminio en donde los átomos de halógeno son bromo y/o cloro, y (4) solvente orgánico vaporizable (especialmente solvente halogenado vaporizable);

35 > nuevos procesos continuos para la producción de pellets altamente puros de polímero estirénico aniónico bromado (especialmente poliestireno aniónico bromado), utilizando como materia prima (1) polímero estirénico aniónico (especialmente poliestireno aniónico), (2) agente de bromación (especialmente bromo), (3) catalizador ácido de Lewis (especialmente catalizador de haluro de aluminio en el cual los átomos de halógeno son bromo y/o cloro, y (4) solvente orgánico vaporizable (especialmente solvente halogenado vaporizable);

40 > nuevos polímeros estirénicos aniónicos bromados peletizados (especialmente, nuevos polímeros estirénicos aniónicos bromados peletizados no adulterados), que tienen niveles reducidos de contenido de bromo iónico (i.e., bromuro), así como propiedades superiores de dureza y/o resistencia a la compresión.

45 En las diversas realizaciones de esta invención, el material extruido a partir de la extrusora de desvolatilización tiene por lo general un promedio de menos de aproximadamente 10,000 ppm (peso/peso), y preferiblemente menos de aproximadamente 5000 ppm (peso/peso), y aún más preferiblemente menos a aproximadamente 1000 ppm (peso/peso) ppm del solvente orgánico en el funcionamiento en estado de equilibrio y por lo tanto tiene propiedades deseables de dureza y resistencia con tendencias concomitantes reducidas de formación de finos.

Algunas realizaciones que implican la formación de gránulos o pastillas de polímero estirénico bromado



Estas realizaciones comprenden un proceso de producción de gránulos o pastillas de polímero estirénico aniónico bromado no adulterado, proceso que comprende:

> convertir en una extrusora de desvolatilización, una mezcla del polímero estirénico bromado y un solvente orgánico vaporizable en una fusión o flujo del polímero estirénico aniónico bromado y una fase de vapor separada de dicho solvente; y

> formar a partir de dicha fusión o flujo un flujo de tapón orientado hacia abajo desde al menos un orificio en un colector o boquilla que está en la proximidad de un elemento plano de desplazamiento enfriado, siendo dicho elemento plano impermeable al líquido refrigerante y que tiene una superficie superior e inferior, por lo que existe una brecha entre la parte inferior del orificio y dicha superficie superior, de modo que al menos una parte de un tapón de polímero estirénico aniónico bromado no adulterado fundido o bien (i) cruza dicha brecha y forma un gránulo o pastilla individual separado en la parte superior superficie de dicho elemento plano, o (ii) cae libremente desde la parte inferior del orificio y cae sobre la superficie superior de dicho elemento plano y forma un gránulo o de pastilla individual sobre la superficie superior de dicho elemento plano, estando dicho elemento de desplazamiento enfriado por una niebla o pulverización del líquido de refrigeración, en contacto con la superficie inferior de dicho elemento plano.

En este proceso, el elemento plano de desplazamiento es preferiblemente una cinta sin fin impermeable a líquido de refrigeración tal como una cinta de acero sin fin. En la operación al menos una parte del tapón de polímero estirénico aniónico bromado no adulterado fundido, cruza dicha brecha y forma un gránulo o pastilla individual separado en la superficie superior de dicho elemento plano, o al menos una parte de dicho tapón del polímero estirénico aniónico bromado no adulterado fundido, cae libremente desde la parte inferior del orificio y cae sobre la superficie superior del elemento plano y forma un gránulo o pastilla individual en la superficie superior del elemento plano. También es posible operar de tal manera que (a) al menos una parte de dicho tapón de polímero estirénico aniónico bromado no adulterado fundido, cruza dicha brecha y forma un gránulo o pastilla individual separado en la superficie superior de dicho elemento plano; o en donde (b) al menos una parte de dicho tapón de polímero estirénico aniónico bromado no adulterado fundido cae libremente desde la parte inferior del orificio y cae sobre la superficie superior de dicho elemento plano y forma un gránulo o pastilla individual en la superficie superior de dicho elemento plano; (a) y (b) que se producen de manera aleatoria o alterna.

Aunque se pueden emplear otros líquidos de refrigeración, dicha niebla o pulverización del líquido de refrigeración es preferiblemente una niebla o pulverización de agua de refrigeración. La niebla o la pulverización se aplican preferiblemente a la superficie inferior de dicho elemento plano por debajo de la región en la que se forma el gránulo o pastilla individual separada en la superficie superior de dicho elemento plano.

Otra realización de esta invención es un proceso general para la producción de polímero estirénico aniónico bromado en forma de gránulos o pastillas de polímero estirénico aniónico bromado no adulterado. Tal procedimiento comprende:

> bromación de un polímero estirénico aniónico bajo presión superior a la atmosférica en un solvente vaporizable y en presencia de un catalizador de bromación de ácido Lewis y en un sistema de reacción cerrado en el cual sustancialmente todo el coproducto de haluro de hidrógeno se retiene en la mezcla de reacción;

> inactivar el catalizador para formar de ese modo (i) una fase orgánica que contiene el polímero estirénico bromado disuelto y (ii) una fase acuosa que contiene haluro de hidrógeno;

> separar las fases (i) y (ii) entre sí, y si la fase (i) tiene una viscosidad menor que la viscosidad extruible, la concentración de la fase orgánica de (i) para formar una mezcla de viscosidad extruible;

> introducir continuamente la fase orgánica de (i) o la mezcla de viscosidad extruible en la parte de entrada de líquidos de una extrusora de desvolatilización en operación que tiene una parte de entrada de líquidos y una parte de salida de flujo del polímero o fusión de polímero y al menos dos secciones que se pueden operar (a) a temperaturas que difieren entre sí, y (b) bajo presiones que difieren entre sí, una de las al menos dos secciones que está dispuesta aguas arriba de la otra de las al menos dos secciones, la extrusora de desvolatilización que tiene un aparato recolector de vapor, adaptado para recoger los volátiles formados en estas al menos dos secciones;

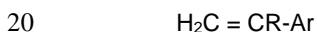
> operar dicha sección dispuesta aguas abajo a condiciones de mayor temperatura y de presión más baja que las condiciones de presión y temperatura de dicha sección dispuesta aguas arriba, de modo que (a) una fusión de polímero capaz de fluir o flujo del polímero de dicho polímero se forma dentro de la extrusora de desvolatilización y se libera de la al menos salida de una fusión de polímero o flujo del polímero, y (b) los volátiles compuestos predominantemente del solvente liberado del polímero en dichas al menos dos secciones son recogidos por dicho aparato recolector de vapor;

5 > formar a partir de dicha fusión de polímero capaz de fluir o flujo del polímero de dicho polímero un flujo de tapón orientado hacia abajo desde al menos un orificio en un colector o boquilla que está en la proximidad de un elemento plano de desplazamiento enfriado, siendo dicho elemento plano impermeable al líquido refrigerante y que tiene una superficie superior e inferior, por lo que existe una brecha entre la parte inferior del orificio y dicha superficie superior, de modo que al menos una parte de un tapón de polímero estirénico aniónico bromado no adulterado fundido o bien (i) cruza dicha brecha y forma un gránulo o pastilla individual separado en la superficie superior de dicho elemento plano, o (ii) cae libremente desde la parte inferior del orificio y cae sobre la superficie superior de dicho elemento plano y forma un gránulo o pastilla individual en la superficie superior de dicho elemento plano, estando dicho elemento de desplazamiento enfriado por una niebla o pulverización del líquido de refrigeración, en contacto con la superficie inferior de dicho elemento plano.

10 En esta realización, el elemento plano de desplazamiento es preferiblemente una cinta sin fin impermeable al líquido refrigerante, y más preferiblemente es una cinta de acero sin fin. Además, la niebla o pulverización del líquido de refrigeración es preferiblemente una niebla o pulverización de agua de refrigeración. La niebla o la pulverización se aplican preferiblemente a la superficie inferior de dicho elemento plano por debajo de la región en la que se forma el gránulo o pastilla individual separados en la superficie superior de dicho elemento plano.

#### Polímero estirénico bromado

Los polímeros estirénicos que son bromados para formar los polímeros estirénicos bromados recuperados y/o peletizados de conformidad con esta invención son uno o más homopolímeros y/o copolímeros de uno o más monómeros aromáticos de vinilo. Los monómeros aromáticos de vinilo preferidos tienen la fórmula:



25 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 estireno, *alfa*-metilestireno, *orto*-metilestireno, *meta*-metilestireno, *para*-metilestireno, *para*-etilestireno, isopropeniltolueno, vinilnaftaleno, isopropenilnaftaleno, vinilbifenilo, vinilantraceno, los dimetilestirenos, y tert-butilestireno. El poliestireno es el reactante preferido. Cuando el polímero estirénico bromado se hace por bromación de un copolímero de dos o más monómeros aromáticos de vinilo, se prefiere que el estireno sea uno de los monómeros y que el estireno comprenda al menos 50 por ciento en peso y preferiblemente al menos aproximadamente 80 por ciento en peso de los monómeros aromáticos de vinilo copolimerizables. Los términos "vinilaromático" y "estireno" en relación con monómero(s) o polímero(s) se usan indistintamente en el presente documento.

30 Los constituyentes colgantes aromáticos del polímero estirénico que será bromado pueden ser sustituidos por un alquilo o sustituidos por átomos de bromo o cloro, pero preferiblemente no será a tal grado sustituido. Por lo general, los polímeros estirénicos aniónicos utilizados para producir los polímeros estirénicos aniónicos bromados utilizados en la práctica de esta invención tendrán un peso molecular promedio en peso GPC ( $M_w$ ) en el intervalo de aproximadamente 2000 a aproximadamente 200,000, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 3000 a aproximadamente 10000, y más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 3000 a aproximadamente 7000. La polidispersidad de tales polímeros estirénicos aniónicos estará por lo general en el intervalo entre 1 y aproximadamente 4, y más preferiblemente en el intervalo entre 1 y aproximadamente 2. Por lo general, polímeros estirénicos producidos por polimerización de radicales libres que se utilizan para producir los polímeros estirénicos bromados utilizando un proceso de esta invención tendrán un peso molecular promedio en peso GPC ( $M_w$ ) en el intervalo de aproximadamente 30,000 a aproximadamente 500,000, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 50.000 a alrededor de 300.000, y más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 150,000 a aproximadamente 250,000. La polidispersidad de tales polímeros estirénicos producidos por polimerización de radicales libres estará por lo general en el intervalo entre 1 y aproximadamente 10. Todos los valores precedentes de polidispersidad y  $M_w$  se basan en técnicas de cromatografía de permeación en gel (GPC) que se describen a continuación.

35 Los polímeros que se convierten en forma peletizada no adulterada conforme a esta invención son un polímero estirénico bromado único o una mezcla de dos o más polímeros estirénicos bromados, preferiblemente un polímero estirénico aniónico bromado único o una mezcla de dos o más polímeros estirénicos aniónicos bromados. Las mezclas anteriores pueden ser de homopolímeros bromados solamente, copolímeros bromados solamente, o al menos un homopolímero bromado y al menos un copolímero bromado de monómero(s) estirénico(s). De forma deseable, el contenido de bromo de todos estos polímeros es al menos aproximadamente 50 por ciento en peso, aunque los polímeros estirénicos con contenidos de bromo más bajos pueden ser fácilmente producidos por esta invención. Preferiblemente los polímeros de estos tipos tienen un contenido de bromo de al menos aproximadamente 60% en peso, más preferiblemente de al menos aproximadamente 64% en peso, aún más preferiblemente al menos aproximadamente 67% en peso, y aún más preferiblemente al menos aproximadamente 68% en peso. Por lo general, el contenido de bromo máximo es aproximadamente 71% en peso, siendo más preferidos los polímeros que tienen un máximo de aproximadamente 70% en peso de bromo. Como entre los

homopolímeros y copolímeros, se prefieren los polímeros de poliestireno bromados hechos por polimerización de radicales libres y son más preferidos los polímeros aniónicos de poliestireno bromados.

5 Los métodos para la producción de polímeros estirénicos mediante los procesos de polimerización de radicales libres son bien conocidos en la técnica y se describen en la literatura. Véase, por ejemplo Encyclopædia of Polymer Science and Engineering, volume 16, John Wiley and Sons, 1989, páginas 46-62. Por conveniencia, el término "polímero estirénico producido por radicales libres" o "poliestireno producido por radicales libres", ya sea en singular o en plural, se utiliza en las reivindicaciones para indicar que el polímero estirénico o poliestireno que se hace referencia fue producido previamente antes de la bromación por el uso de, o mediante el uso de otra persona de un proceso de polimerización de radicales libres. Los métodos para la preparación de polímeros estirénicos aniónicos tales como el poliestireno aniónico son también conocidos en la técnica y se describen en la literatura. Véase, por ejemplo, la Patente de EE.UU. Nos. 3,812,088; 4,200,713; 4,442,273; 4,883,846; 5,391,655; 5,717,040; y 5,902,865. Un método especialmente preferido se describe en la propiedad común de Patente de EE.UU. No. 6,657,028, publicada el 2 de diciembre, 2003.

15 Los procesos de bromación que pueden ser utilizados para producir un polímero estirénico aniónico bromado se describen en la Patente de EE.UU. Nos. 5,677,390; 5,686,538; 5,767,203; 5,852,131; 5,852,132; 5,916,978; 6,133,381; 6,207,765; 6,232,393; 6,232,408; 6,235,831; 6,235,844; 6,326,439; y 6,521,714.

En todas las realizaciones de esta invención, los polímeros estirénicos bromados preferidos formados y/o utilizados son polímeros estirénicos aniónicos bromados, y de los polímeros estirénicos aniónicos bromados, se prefiere especialmente el poliestireno aniónico bromado.

20 Las propiedades típicas de un poliestireno bromado deseable disponible comercialmente, para su uso en la preparación de los pellets de esta invención, cuando el poliestireno utilizado fue producido por polimerización de radicales libres, incluyen los siguientes:

Apariencia/forma - polvo o gránulos de color blanco crema formados por la compactación del polvo

Contenido de bromo – 68.5% en peso

25 Tg (°C) - 182

Gravedad específica (@ 23 °C) - 2.15

TGA (TA Instruments modelo 2950, 10 °C/min en atmósfera de N<sub>2</sub>):

1% de pérdida de peso, °C - 346

5% de pérdida de peso, °C - 375

30 10% de pérdida de peso, °C - 383

50% de pérdida de peso, °C - 399

90% de pérdida de peso, °C - 435

35 Tal poliestireno bromado está actualmente disponible de Albemarle Corporation bajo la designación retardante de llama SAYTEX® HP-7010P®. Una forma granular en polvo compactado de tal poliestireno bromado está actualmente disponible de Albemarle Corporation bajo la designación retardante de llama Saytex® HP-7010G.

Las propiedades típicas de un poliestireno aniónico bromado preferido para uso en la preparación de los pellets de esta invención incluyen los siguientes:

Apariencia/forma - polvo blanco o pellet formado por extrusión por fusión del polvo

Contenido de bromo - 67 a 71% en peso

40 El índice de fusión de flujo (220 °C 2,16 kg.) - 4 para 35 g / 10 min

Tg (°C) – 170

Peso específico (@ 23C) - 2.2

TGA (TA Instruments modelo 2950, 10 °C/min en atmósfera de N<sub>2</sub>):

1% de pérdida de peso, °C - 361

5% de pérdida de peso, °C - 386

5 10% de pérdida de peso, °C - 394

50% de pérdida de peso, °C - 417

90% de pérdida de peso, °C - 435

10 Los métodos para preparar poliestireno bromado que tiene las propiedades anteriores se describen en la Patente de EE.UU. No. 6,521,714. El poliestireno aniónico bromado está actualmente disponible en forma de gránulos de Albemarle Corporation bajo la designación retardante de llama SAYTEX® HP 3010G. Tales gránulos se forman por extrusión en estado fundido de polvo y no se preparan por el procedimiento de esta invención. El retardante de llama SAYTEX® HP 3010P es la forma en polvo de poliestireno aniónico bromado producido por Albemarle Corporation.

#### Solventes

15 Los solventes presentes en las soluciones de los polímeros estirénicos bromados utilizados en las diversas realizaciones de esta invención puede ser cualquier solvente líquido que es capaz de ser vaporizado a una temperatura inferior a la que el polímero estirénico bromado disuelto en la misma comenzaría a someterse a la degradación térmica, y que no reacciona adversamente con el polímero estirénico bromado disuelto en el mismo. Por lo general, el solvente se compone de uno o más solventes halogenados que tienen temperaturas de ebullición por debajo de aproximadamente 150 °C a presiones atmosféricas. Los solventes halogenados típicos son aquellos en los cuales cada átomo de halógeno es un átomo de bromo o un átomo de cloro o en los cuales el solvente contiene al menos un átomo de bromo y al menos un átomo de cloro. Los solventes menos preferidos son los que contienen uno o más átomos de halógeno distintos de los átomos de bromo y/o átomos de cloro. Una característica de esta invención es que el solvente puede ser el solvente en el cual el polímero estirénico bromado se formó por bromación de un polímero estirénico en presencia de un catalizador ácido de Lewis. Los ejemplos ilustrativos de tales procesos se exponen en las patentes citadas al comienzo de esta especificación. Sin embargo, si se desea, un procedimiento de intercambio de solvente puede ser usado para reemplazar el solvente inicial con un solvente vaporizable diferente en cualquier etapa apropiada antes de alimentar a una extrusora de desvolatilización. El término "vaporizable" significa simplemente que el solvente debe hervir a una temperatura inferior a la que el polímero estirénico bromado particular, disuelto en el mismo comenzaría a someterse a una cantidad inaceptable de degradación térmica. Esta temperatura por supuesto variará de caso en caso dependiendo de factores tales como el tipo de polímero estirénico bromado presente en el solvente, la longitud de tiempo que la solución está a una temperatura de descomposición de umbral, y las especificaciones de control de calidad impuestas al producto de polímero estirénico bromado final. Los ejemplos no limitantes de solventes orgánicos apropiados incluyen diclorometano, dibromometano, bromoclorometano, bromotriclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, 1,2-dibromoetano, 1,1-dibromoetano, 1-bromo-2-cloroetano, 1,2-dicloroetano, 1,2-dibromopropano, 1-bromo-3-cloropropano, 1-bromobutano, 2-bromobutano, 2-bromo-2-metilpropano, 1-bromopentano, 1-bromo-2-metilbutano, 1-bromohexano, 1-bromoheptano, bromociclohexano, e isómeros líquidos, homólogos o análogos de los mismos. Mezclas líquidas de dos o más de tales compuestos pueden ser utilizados. El bromoclorometano es un solvente particularmente preferido. Si se utiliza un procedimiento de intercambio de solvente, tal solvente halogenado puede ser reemplazado por ejemplo por un solvente de hidrocarburo aromático líquido vaporizable.

#### Secado y concentración de solución de solvente inicial

45 En las realizaciones de esta invención que implica procesos de recuperación de los polímeros estirénicos bromados como una fusión o flujo para su uso posterior y en las realizaciones de esta invención que implica procesos de peletización de polímeros estirénicos bromados, cuando la solución contiene un poco de agua, es deseable "secar" la solución liberándolo de la mayoría, si no esencialmente todo, del agua. Por ejemplo, cuando una mezcla de reacción se forma a partir de bromación catalizada por ácido de Lewis de un polímero estirénico en un solvente orgánico apropiado tal como hidrocarburo halogenado o solvente de hidrocarburo halogenado, el catalizador normalmente está desactivado por inactivación rápida de la mezcla de reacción con una solución acuosa de inactivación tal como agua por sí mismo. Después de un corte de fase para separar la fase orgánica de polímero estirénico bromado en el solvente orgánico de la fase acuosa, un poco de agua por lo general permanece en tal fase orgánica. Para eliminar dicha agua "humedad", la fase orgánica (i.e., la fase orgánica que contiene junto con el polímero estirénico bromado, una cierta cantidad residual de agua, por ejemplo, ca. 1500 ppm de agua), se pasa preferiblemente a través de un filtro de coalescencia para realizar la separación de al menos una gran parte del agua

libre, *por ejemplo*, a un nivel de ca. 300 ppm o menos de agua). Si la solución resultante "seca" del polímero estirénico bromado en el solvente orgánico contiene menos de aproximadamente 40% en peso del polímero estirénico bromado, tal solución se somete preferiblemente a destilación, más preferiblemente a una destilación instantánea, para eliminar el solvente orgánico como una fase de vapor coleccionable junto con cualquier agua retenida por la solución de polímero. De esta manera se forma una solución orgánica anhidra esencialmente más concentrada que contiene al menos aproximadamente 50% en peso de polímero estirénico bromado. Dicha solución más altamente concentrada es ideal para su uso como la alimentación a la extrusora de desvolatilización.

La tecnología para la filtración de coalescencia, incluyendo la filtración de coalescencia para separar el agua de los sistemas líquidos orgánicos, es bien conocida y reportada en la literatura, y los sistemas para separar el agua de los sistemas líquidos orgánicos están disponibles de varios proveedores comerciales. Los medios de filtración apropiados para realizar tales separaciones incluyen la fibra de vidrio, cerámica y arena. El uso de un lecho de arena es un medio preferido para uso en las realizaciones de la presente invención en las cuales se va a emplear la filtración de coalescencia.

#### Recuperación de polímeros estirénicos bromados a partir del solvente

En los diversos procesos de esta invención para la recuperación de los polímeros estirénicos bromados a partir de una solución en un solvente orgánico, algunos de los procesos que se han descrito anteriormente, el producto como se recupera inicialmente a partir de la extrusora de desvolatilización está en la forma de una fusión o está en al menos una forma fluida suave. La fusión puede ser enfriada o se deja enfriar y luego se puede convertir (por ejemplo, por moldeo) en varias formas o configuraciones para su almacenamiento y transporte o puede ser pulverizada en forma de partículas o en forma de polvo fino. Con el fin de convertir la fusión de polímero o flujo del polímero directamente en forma peletizada, se prefiere especialmente, el uso de la realización del proceso de esta invención dedicada a la preparación de polímeros estirénicos bromados peletizados. Sin embargo, si se desea, el proceso de peletización se describe en solicitud de patente publicada en propiedad común PCT WO 2005/118245 se puede utilizar a partir de polímero estirénico bromado de polvo seco como pellets hechos por este proceso son de buena calidad. Sin embargo, con base en los resultados de pruebas disponibles, los pellets hechos de conformidad con esta invención son incluso mejores que los producidos de acuerdo con el documento WO 2005/118245, sobre todo en la dureza y/o la alta resistencia a la compresión.

La recuperación de los polímeros estirénicos bromados a partir de la solución por una realización de esta invención implica la selección y operación de una extrusora de desvolatilización en una manera apropiada, tal como se describe en este documento, de tal manera que el solvente se vaporiza y puede ser, y preferiblemente, se recoge de la extrusora. Preferiblemente, el solvente recuperado se reutiliza por el reciclado a un proceso en el cual el polímero estirénico se broma usando un catalizador de ácido de Lewis. En una realización especialmente preferida de esta invención se provee un proceso que comprende llevar a cabo la bromación de un polímero estirénico en una mezcla de reacción en fase líquida bajo presión superior a la atmosférica en un sistema de reacción cerrado de manera que el coproducto, haluro de hidrógeno gaseoso (HX, donde X es un átomo de bromo o cloro) no se libera de dicho sistema de reacción cerrado por separado y aparte de dicha mezcla de reacción hasta que la reacción ha sido terminada mediante la inactivación rápida de la mezcla de reacción en un medio acuoso de inactivación que destruye el catalizador y se disuelve el ácido bromhídrico que forma HX o si se utiliza BrCl como el agente de bromación, el ácido clorhídrico. La fase orgánica que contiene el polímero estirénico bromado y la fase acuosa que contiene el HX se separan uno de otro por un procedimiento de separación de fase tal como sedimentación y drenaje de la fase inferior o el desvío de la fase superior. Preferiblemente, se llevan a cabo lavados acuosos adicionales para eliminar más completamente el HX residual y cualquiera de las sales inorgánicas que pueden estar presentes. Si se desea, la fase orgánica se puede someter a la filtración de coalescencia para conseguir la separación esencialmente completa de la fase acuosa de la fase orgánica. Después de concentrar la fase orgánica que contiene el polímero estirénico bromado, la fase orgánica más concentrada se introduce entonces en una extrusora de desvolatilización, en donde el solvente se vaporiza y se recupera, y una fusión o de flujo del polímero estirénico bromado esencialmente libre de solvente se libera de la extrusora. En los casos donde HX en la fase acuosa es HBr, se prefiere recuperar posteriormente los valores de bromo a partir de la fase acuosa por (i) agotamiento del vapor de la fase acuosa para eliminar el solvente orgánico residual de la fase acuosa y proporcionar así un producto de ácido bromhídrico apropiado para su uso o venta; (ii) convertir el HBr en la fase acuosa a bromo elemental; o (iii) hacer reaccionar el HBr con una base metálica acuosa para producir una solución de una sal de bromuro de metal apropiada para uso o venta.

Por lo tanto de acuerdo con otra realización de esta invención, se provee un proceso para la preparación de un polímero estirénico bromado, que tiene por lo general un contenido de bromo de al menos aproximadamente 50% en peso, y preferiblemente al menos aproximadamente 60% en peso, y todavía más preferiblemente al menos aproximadamente 67% en peso en la forma de una fusión o flujo del polímero, cuyo proceso comprende:

> bromación de un polímero estirénico bajo presión superior a la atmosférica en un solvente vaporizable y en presencia de un catalizador de bromación de ácido Lewis y en un sistema de reacción cerrado en el cual sustancialmente todo el coproducto de haluro de hidrógeno se retiene en la mezcla de reacción;

> inactivar el catalizador para formar de ese modo (i) una fase orgánica que contiene polímero estirénico bromado disuelto, y (ii) una fase acuosa que contiene haluro de hidrógeno;

5 > separar las fases (i) y (ii) entre sí, utilizando filtración de coalescencia, si se desea, para lograr la separación esencialmente completa de las fases, y si la fase (i) tiene una viscosidad menor que la viscosidad extruible, la concentración de la fase orgánica de (i) para formar y la mezcla de viscosidad extruible, tal concentración preferiblemente se logra mediante el uso de la destilación o la destilación instantánea;

10 > introducir continuamente la fase orgánica de (i) o la mezcla de viscosidad extruible en la parte de entrada de líquidos de una extrusora de desvolatilización en operación que tiene una parte de entrada de líquidos y una parte de salida de flujo del polímero o fusión de polímero y al menos dos secciones que se pueden operar (a) a temperaturas que difieren entre sí, y (b) bajo presiones que difieren entre sí, una de las al menos dos secciones que está dispuesta aguas arriba de la otra de las al menos dos secciones, la extrusora de desvolatilización que tiene un aparato recolector de vapor adaptado para recoger los volátiles formados en estas al menos dos secciones; y

15 > operar dicha sección dispuesta aguas abajo a condiciones de mayor temperatura y de presión más baja que las condiciones de presión y temperatura de dicha sección dispuesta aguas arriba, de modo que (a) una fusión de polímero capaz de fluir o flujo del polímero de dicho polímero se forma dentro de la extrusora de desvolatilización y se libera de la al menos una salida de fusión de polímero o de flujo del polímero, y (b) los volátiles compuestos predominantemente del solvente liberado del polímero en dichas al menos dos secciones pueden ser, y son preferiblemente, recogidos por dicho aparato recolector de vapor, la fusión de polímero o flujo del polímero de tal polímero estirénico bromado que sale de la parte de salida de la extrusora de desvolatilización que contiene un promedio de menos de aproximadamente 10,000 ppm (peso/peso), y preferiblemente menos de aproximadamente 5000 ppm (peso/peso), y aún más preferiblemente menos de aproximadamente 1000 ppm (peso/peso) del solvente orgánico durante el funcionamiento en estado de equilibrio.

25 La inactivación en la realización anterior puede llevarse a cabo en el reactor en donde un lote de polímero estirénico bromado sólo ha sido preparado o más preferiblemente en un recipiente separado. Cuando la bromación se lleva a cabo sobre una base continua, el producto de reacción de bromación se transmite continuamente, mientras que bajo presión en un recipiente o zona separada y en contacto de dicho recipiente o zona con un medio acuoso de inactivación, preferiblemente agua. Durante la inactivación de los residuos del catalizador tienden a acumularse en la fase acuosa y esencialmente todo el haluro de hidrógeno se recoge en el agua. Después de llevar a cabo la separación de fases entre (i) y (ii) en la realización anterior y antes de efectuar la introducción en la parte de entrada de líquidos de la extrusora de desvolatilización, es preferible someter la fase orgánica de (i) a la filtración de coalescencia con el fin de eliminar el agua ocluida que contiene sal(es) disuelta(s) de la fase orgánica que contiene el polímero estirénico bromado.

#### Producción de pellets

35 Entre las diversas realizaciones de esta invención es un procedimiento para producir polímeros estirénicos bromados peletizados a partir de una mezcla del polímero estirénico bromado y un solvente vaporizable, proceso que comprende:

40 > formar opcionalmente una mezcla de viscosidad extruible que comprende un polímero estirénico bromado y un solvente orgánico vaporizable, preferiblemente un solvente orgánico halogenado vaporizable, a partir de una mezcla menos concentrada del mismo que tiene un contenido de polímero estirénico bromado de 40% en peso o menos, siendo el solvente orgánico vaporizable preferiblemente un solvente halogenado en el cual el polímero estirénico bromado se formó por bromación de un polímero estirénico en presencia de un catalizador de ácido de Lewis;

45 > introducir continuamente una mezcla de viscosidad extruible que comprende polímero estirénico bromado y un solvente orgánico vaporizable, en la parte de entrada de líquidos de una extrusora de desvolatilización en operación que tiene una parte de entrada de líquidos y una parte de salida de flujo del polímero o fusión de polímero y al menos dos secciones que se pueden operar (a) a temperaturas que difieren entre sí, y (b) bajo presiones que difieren entre sí, una de las al menos dos secciones que está dispuesta aguas arriba de la otra de las al menos dos secciones, la extrusora de desvolatilización que tiene aparato recolector de vapor adaptado para recoger los volátiles formados en estas al menos dos secciones;

50 > operar dicha sección que está dispuesta aguas abajo en las condiciones de mayor temperatura y presión más baja que las condiciones de temperatura y presión de dicha sección que está dispuesta aguas arriba, de modo que (a) una fusión capaz de fluir o flujo de dicho polímero se forma dentro de la extrusora de desvolatilización y se libera a la fuerza de la salida de fusión de polímero o flujo del polímero, y (b) los volátiles compuestos predominantemente del solvente liberado del polímero en dichas al menos dos secciones pueden ser, y son preferiblemente, recolectados por dicho aparato recolector de vapor, la fusión de polímero o flujo del polímero de tal polímero estirénico bromado que sale de la parte de salida de la extrusora de desvolatilización que contiene un promedio de menos de

55

aproximadamente 10,000 ppm (peso/peso), y preferiblemente menos de aproximadamente 5000 ppm (peso/peso), y aún más preferiblemente menos de aproximadamente 1000 ppm (peso/peso) del solvente orgánico en el funcionamiento en estado de equilibrio;

5 > hacer que la fusión de polímero o flujo del polímero desde la extrusora de desvolatilización pase a través de una boquilla para producir hebra(s) de desplazamiento de la fusión de polímero extruido o el flujo del polímero;

10 > permitir y/o provocar que tal(es) hebra(s) que se desplazan solidifiquen (por ejemplo, permitiendo y/o causando una reducción suficiente de la temperatura de la(s) hebra(s) que se desplazan) y sean fraccionadas, subdivididas, o de otra manera convertidas en pellets del polímero estirénico bromado (*por ejemplo*, proporcionando un sistema de vacío debajo de la cinta o banda transportadora para extraer el aire hacia abajo sobre y alrededor de las hebras en la banda, y mediante la aplicación de chorros de agua hacia abajo sobre las hebras que se desplazan sobre la cinta o banda transportadora de la fuerza suficiente para causar al menos algo de rotura de las hebras, la porosidad de la cinta o banda permitiendo que el agua pase hacia abajo a través de la banda, pero de porosidad suficiente fina para retener las hebras de polímero fraccionadas, subdivididas, o peletizadas en la cinta o en la banda y permitiendo y/o provocando que las hebras de polímeros fraccionadas, subdivididas, o peletizadas caigan de la cinta o la banda en un clasificador de tamaño por lo que el impacto de la caída puede causar que se produzca alguna rotura adicional de pedazos de hebras);

15 > someter los pellets a clasificación por tamaño (por ejemplo, mediante el uso de técnicas de tamizado apropiadas) para eliminar y recuperar a partir de dicho producto (a) partículas de gran tamaño, si contiene alguna, y (b) finos, si contiene alguno, que pueden estar presentes en dicho producto.

20 En el proceso anterior se prefiere recoger las partículas de gran tamaño y finos que pueden derivarse de la clasificación por tamaño y reciclarlos, por ejemplo, en la parte de entrada de líquidos de la extrusora de desvolatilización, a cualquier otra entrada apropiada en una parte aguas arriba de dicha extrusora, o a la fusión de polímero o el flujo del polímero que pasa en la boquilla de manera que las partículas y finos se convierten en parte de la fusión de polímero o el flujo del polímero. Cuando se utiliza la primera etapa opcional anteriormente, es preferible someter la solución menos concentrada a destilación instantánea para formar de este modo la solución más concentrada deseada, y también para reciclar solvente halogenado recogido por el aparato recolector de vapor de la extrusora de desvolatilización como al menos parte del solvente utilizado en la subsiguiente bromación del polímero estirénico.

25 Se describe en este documento un proceso para producir polímeros estirénicos bromados peletizados, proceso que comprende:

30 > alimentar una solución que contiene al menos aproximadamente 50% en peso de polímero estirénico bromado disuelto en un solvente vaporizable en una extrusora de desvolatilización que se adapta y opera para separar el solvente vaporizable de dicho polímero y forma como material extruido una fusión de polímero o flujo del polímero de dicho polímero;

35 > hacer que el material extruido pase a través de una boquilla para formar de este modo una o más hebras de desplazamiento de polímero estirénico bromado no adulterado fundido, preferiblemente el polímero estirénico aniónico no adulterado; y

40 > peletizar tales hebras permitiendo y/o provocando que tal(es) hebra(s) de desplazamiento se solidifiquen (por ejemplo, permitiendo y/o provocando una reducción suficiente de la temperatura de la(s) hebra(s) de desplazamiento) y sean fraccionadas, subdivididas, o de otra manera convertidas en pellets del polímero estirénico bromado (por ejemplo, proporcionando un sistema de vacío debajo de la cinta o banda transportadora para extraer el aire hacia abajo sobre y alrededor de las hebras en la banda, y mediante la aplicación de chorros de agua hacia abajo sobre las hebras que se desplazan sobre la cinta o banda transportadora, de fuerza suficiente para hacer que al menos alguna rotura de las hebras, la porosidad de la cinta o banda lo que permite que el agua pase hacia abajo a través de la banda, pero de porosidad suficientemente fina para retener las hebras de polímero rotas, subdivididas, o peletizadas en la cinta o banda y permitiendo y/o provocando que las hebras de polímero fraccionadas, divididas, o peletizadas caigan de la cinta o banda en un clasificador de tamaño, por lo que el impacto de la caída puede causar que se produzca alguna rotura adicional de pedazos de hebras); y

45 > someter los pellets a clasificación por tamaño (*por ejemplo*, mediante el uso de técnicas de tamizado apropiadas) para eliminar y recuperar a partir de dicho producto (a) partículas de gran tamaño, si contiene alguna, y (b) finos, si contiene alguno, que pueden estar presentes en dicho producto.

50 Se describe en este documento un proceso para la preparación de un polímero estirénico bromado peletizado que tiene por lo general un contenido de bromo de al menos aproximadamente 50% en peso, y preferiblemente al menos

aproximadamente 60% en peso, y aún más preferiblemente al menos aproximadamente 67% en peso en la forma de una fusión de polímero o flujo del polímero, proceso que comprende:

- 5 > bromación de un polímero estirénico bajo presión superior a la atmosférica en un solvente vaporizable y en presencia de un catalizador de bromación de ácido Lewis y en un sistema de reacción cerrado en el cual sustancialmente todo el coproducto de haluro de hidrógeno se retiene en la mezcla de reacción;
- > inactivar el catalizador para formar de ese modo (i) una fase orgánica que contiene polímero estirénico bromado disuelto que tiene un contenido de bromo citado anteriormente y (ii) una fase acuosa que contiene haluro de hidrógeno;
- 10 > Separar dichas fases entre sí, y preferiblemente someter la fase orgánica que contiene el polímero estirénico bromado disuelto a una filtración de coalescencia;
- > concentrar la fase orgánica que contiene el polímero estirénico bromado disuelto a una viscosidad apropiada para su uso en una extrusora de desvolatilización;
- 15 > introducir continuamente la fase orgánica que contiene el polímero estirénico bromado disuelto en la parte de entrada de líquidos de una extrusora de desvolatilización en operación que tiene una parte de entrada de líquidos y una parte de salida de flujo del polímero o fusión de polímero y al menos dos secciones que se pueden operar (a) a temperaturas que difieren entre sí, y (b) bajo presiones que difieren entre sí, una de las al menos dos secciones que está dispuesta aguas arriba de la otra de las al menos dos secciones, la extrusora de desvolatilización que tiene un aparato recolector de vapor adaptado para recoger los volátiles formados en estas al menos dos secciones;
- 20 > operar dicha sección dispuesta aguas abajo a condiciones de mayor temperatura y de presión más baja que las condiciones de presión y temperatura de dicha sección dispuesta aguas arriba, de modo que (a) una fusión de polímero capaz de fluir o flujo del polímero de dicho polímero se forma dentro de la extrusora de desvolatilización y se libera de la salida de fusión de polímero o flujo del polímero, y (b) los volátiles compuestos predominantemente del solvente liberado del polímero en dichas al menos dos secciones pueden ser, y son preferiblemente, recolectados por dicho aparato recolector de vapor, la fusión de polímero o flujo del polímero de tal polímero
- 25 estirénico bromado que ha salido de la parte de salida de la extrusora de desvolatilización que contiene un promedio de menos de aproximadamente 10,000 ppm (peso/peso), y preferiblemente menos de aproximadamente 5000 ppm (peso/peso), y aún más preferiblemente menos de aproximadamente 1000 ppm (peso/peso) del solvente orgánico en el funcionamiento en estado de equilibrio;
- 30 > hacer que la fusión de polímero o flujo del polímero desde la extrusora de desvolatilización pase a través de una boquilla para producir hebra(s) de desplazamiento de la fusión o el flujo del polímero extruido;
- > permitir y/o provocar que la(s) hebra(s) que se desplazan se solidifiquen (*por ejemplo*, permitiendo y/o provocando una reducción suficiente de la temperatura de la(s) hebra(s) de desplazamiento) y se fraccionen, subdividan, o de otra manera se conviertan en pellets del polímero estirénico bromado (*por ejemplo*, proporcionando un sistema de vacío debajo de la cinta o banda transportadora para extraer el aire hacia abajo sobre y alrededor de las hebras en
- 35 la banda, y mediante la aplicación de chorros de agua hacia abajo sobre las hebras que se desplazan sobre la cinta o banda transportadora de fuerza suficiente para causar al menos algo de rotura de las hebras, la porosidad de la cinta o banda que permite que el agua pase hacia abajo a través de la banda, pero de porosidad suficientemente fina para retener las hebras de polímero quebradas, subdivididas, o peletizadas en la cinta o en la banda y permitir y/o provocar que las hebras del polímero quebradas, subdivididas, o peletizadas caigan de la cinta o la banda en un
- 40 clasificador de tamaño por lo que el impacto de la caída puede causar que se produzca alguna rotura adicional de pedazos de hebras); y
- > someter los pellets a clasificación por tamaño (*por ejemplo*, mediante el uso de técnicas de tamizado apropiadas) para eliminar y recuperar a parte de dicho producto (a) partículas de gran tamaño, si contiene alguna, y (b) finos, si contiene alguno, que pueden estar presentes en dicho producto.

#### 45 Extrusora de desvolatilización

En la realización de los diversos procesos de esta invención, extrusoras de desvolatilización disponibles comercialmente se pueden adaptar con éxito para uso en la práctica de dichos procesos. La extrusora puede ser de configuración de un solo husillo, la configuración de doble husillo co-giratorio, o la configuración de doble husillo contra-rotación. Se prefieren las extrusoras de desvolatilización de contra-rotación de doble husillo no engranado. La máquina debe ser equipada con una parte de entrada de líquidos en la parte de alimentación de la extrusora y una parte de salida de fusión o flujo del polímero en la parte de descarga de la extrusora. También debe tener a lo largo de la longitud del husillo(s) al menos dos secciones de la carcasa, y preferiblemente cuatro o más secciones de la carcasa, que pueden ser operadas de forma independiente (a) a temperaturas (preferiblemente temperaturas



ajustables) que difieren unas de las otras y (b) presiones (preferiblemente presiones ajustables) que difieren las unas de las otras. Al menos algunas de las secciones de la mitad o aguas abajo deben ser capaces, y preferiblemente todas las secciones deben ser capaces de, proporcionar la temperaturas internas lo suficientemente altas como para formar una fusión de polímero o flujo del polímero del polímero(s) estirénico(s) bromado(s), que se utilizará(n) en la máquina. Por lo general, será suficiente una variación de la temperatura de hasta aproximadamente 350 °C. El calor generado por la fricción dentro de la máquina debe, por supuesto, ser tenido en cuenta en el ajuste de las temperaturas de los segmentos o zonas en los que la fusión del polímero o el flujo del polímero están siendo procesados por la máquina. También al menos alguna de las secciones de la mitad o aguas abajo, y preferiblemente todas las secciones, se deben adaptar para operar independientemente a presiones reducidas en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 500 mm de Hg. La extrusora de desvolatilización se debe utilizar en conjunto con el aparato recolector de vapor adaptado para recoger todos los volátiles formados en cada una de las secciones. El paso de los elementos de husillo con paletas hacia adelante debe estar adaptado para proporcionar un flujo continuo de los contenidos de la extrusora para maximizar la tasa de producción. Si es necesario, o deseable, debido a las características del polímero estirénico bromado en particular que será procesado, los elementos del husillo también pueden contener elementos de paletas inversas para una mezcla más intensiva y/o elementos cilíndricos para crear un sello. Los fabricantes de tales máquinas pueden adaptar el tipo y/o el paso de los husillos para lograr tasas satisfactorias de flujo y mezcla una vez que se proporcionan con las muestras del polímero estirénico bromado particular para ser procesado, en una extrusora de desvolatilización apropiada. El funcionamiento continuo de la extrusora de desvolatilización es el modo especialmente preferido de operación, aunque es posible practicar al menos alguno de los procesos de esta invención, *por ejemplo*, procesos para la recuperación de los polímeros estirénicos bromados de las soluciones, como las operaciones por lotes.

Se puede hacer uso de las máquinas extrusoras de desvolatilización proporcionadas por los fabricantes comerciales de dichos equipos.

Para alguien no familiarizado con las extrusoras incluyendo extrusoras de desvolatilización, su diseño y su funcionamiento, se puede hacer referencia a Chris Rauwendaal, *Polymer Extrusion*, 4th Edition, Hanser Gardner Publications, Inc., Cincinnati, Ohio para otros detalles conocidos y disponibles para los expertos en la técnica. Véase también la Patente de EE.UU. Nos. 3,082,816 y 4,110,843.

#### Realización ilustrativa del proceso preferido

Un extrusora de desvolatilización se hace funcionar a un perfil apropiado de temperatura y presión para provocar que el polímero estirénico aniónico bromado que va a ser liberado sustancialmente del solvente en la(s) sección(es) inicial(es) media y de aguas arriba y llegar a ser al menos altamente ablandado si no fundido en la(s) sección(es) media y/o de aguas abajo. El perfil de temperatura utilizado por lo tanto variará algo dependiendo de la composición del polímero estirénico aniónico bromado que va a ser procesado.

El material extruido de la máquina pasa a través de una placa de boquilla y las hebras continuas resultantes se dejan caer sobre una cinta transportadora porosa en movimiento.

Los contenidos de la cinta y cualquiera de los contenidos anteriores de la cinta transportadora que pueden estar surgiendo desde el extremo de la cinta transportadora se hace que caiga en un clasificador que separa los pellets y finos entre sí. Tal caída en el clasificador también puede causar que se produzca alguna rotura. El clasificador puede incluir, por ejemplo, una malla esencialmente dispuesta horizontalmente que se hace vibrar de ida y vuelta en sentido longitudinal. Una máquina particularmente apropiada de este tipo es un Clasificador Vibratorio tal como está disponible de The Witte Company, Inc.

En una operación típica, la cinta transportadora utilizada es aproximadamente de 14 pies de largo y se opera a una velocidad en el intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 200 pies/min. El aire forzado y el agua utilizados en la nebulización de las hebras por lo general están a temperatura ambiente, pero si se desea, se pueden calentar con el fin de reducir el choque térmico. La distancia de la gota desde el extremo de la cinta transportadora a la criba del clasificador por lo general está en el intervalo de aproximadamente 18 a aproximadamente 36 pulgadas.

En cualquiera de los procesos de peletización de esta invención, realizados correctamente utilizando como alimentación a la extrusora de desvolatilización una solución al 50% en peso en bromoclorometano de poliestireno aniónico bromado, poliestireno aniónico bromado que tiene un contenido de bromo de al menos 50% en peso (preferiblemente al menos 60% en peso, y más preferiblemente al menos 67% en peso), debería ser posible producir un producto en donde no más de aproximadamente 5% en peso, preferiblemente no más de aproximadamente 3% en peso, y más preferiblemente no más de aproximadamente 1 % en peso son finos o polvos que pasan a través de tamiz estándar de EE.UU. No. 40. Por lo tanto, los procesos de peletización de esta invención son altamente eficiente; sólo se recogen pequeñas cantidades de dichos finos y se reciclan preferiblemente en el funcionamiento de peletización general.

Volviendo ahora a los Dibujos, la Fig. 1 representa en formato de diagrama de bloque de muchas de las etapas incluidas en operaciones de proceso preferidas de esta invención de los cuales todas o algunas de las etapas descritas se pueden utilizar, dependiendo de la realización particular que se utiliza. La secuencia mostrada en la Fig. 1 es típica, pero se pueden hacer cambios o adiciones apropiados en la secuencia tales como la inserción de etapas de separación, pasos de lavado u otras etapas de procesamiento similares, no se muestran en la Fig. 1. Por lo tanto, siempre y cuando desvolatilización como en **IX** se lleva a cabo, una realización de la presente invención puede comenzar en cualquier etapa en o por encima de **IX**, y las etapas anteriores y/o por debajo de **IX** pueden insertarse u omitirse de la secuencia representada siempre y cuando se logre un resultado conforme a esta invención. Como se ve en la Fig. 1, algunas realizaciones de esta invención comienzan con **I**, bromación de polímero estirénico para formar el polímero estirénico bromado. Opcionalmente, el co-producto, haluro de hidrógeno (HBr o HCl) puede ser retirado de la mezcla de reacción. Alternativamente, el co-producto de haluro de hidrógeno se mantiene en la mezcla de reacción para servir como un co-solvente. Cuando se ha alcanzado el grado deseado de bromación, la reacción de bromación aromática se termina como en **II**, mediante la adición de una cantidad apropiada de agua para desactivar el catalizador. Cuando el co-producto, haluro de hidrógeno se ha mantenido con la mezcla de reacción, esta desactivación del catalizador se lleva a cabo en un sistema cerrado que opera bajo presión para retener el co-producto de haluro de hidrógeno con la mezcla de reacción, cuando dicha técnica está siendo utilizada en lugar de la ventilación y recolección de este co-producto anterior en la operación. En cualquier caso, la mezcla de reacción con la totalidad o sólo una parte del co-producto HX se desactiva, con agua u otros componentes que contienen agua tales como sulfito de sodio como en **III**. El haluro de hidrógeno se puede recuperar como ácido bromhídrico o ácido clorhídrico. Se prefiere el uso de la secuencia de **II** y **III**. Sin embargo, es posible eliminar **II** y llevar a cabo la desactivación como en **III** mediante el bombeo de la mezcla de reacción en agua o sulfito de sodio acuoso. Las fases acuosa y orgánica se separan como en **IV**. La fase orgánica que contiene el polímero estirénico bromado puede entonces ser lavado con una base acuosa tal como una solución acuosa de hidróxido de sodio como en **V**, para eliminar el HBr y/o HCl residual.

En algunas realizaciones preferidas, es deseable someter la fase orgánica que por lo general consiste esencialmente en una solución de hasta aproximadamente 40% en peso de polímero estirénico bromado en un solvente orgánico además de un poco de agua residual y las sales, para la filtración de coalescencia como en **VI**, para eliminar el agua ocluida y las sales disueltas de la fase orgánica. En algunas realizaciones de esta invención se continúa el procesamiento de dicha fase orgánica. En otras realizaciones una fase orgánica que por lo general consiste esencialmente en una solución de hasta aproximadamente 40% en peso de polímero estirénico bromado en un solvente orgánico y que puede o no puede haber sido sometido a la filtración de coalescencia, se utiliza como material inicial para la extrusión de desvolatilización. En tal caso, dicha fase orgánica se concentra como en **VII**, para formar una mezcla de viscosidad extruible por lo general por destilación o la destilación instantánea para eliminar una parte apropiada del solvente orgánico de la mezcla de fase orgánica. Preferiblemente, el solvente eliminado de la mezcla se recupera para su reutilización. En realizaciones en las que una mezcla de fase orgánica inicial es de un polímero estirénico bromado de peso molecular suficientemente alto como para producir una mezcla que ya es de viscosidad extruible, tal etapa de concentración de **VII**, se puede eliminar. Antes de procesar la mezcla de la viscosidad extruible para realizar desvolatilización en una extrusora de desvolatilización, es deseable precalentar la mezcla como en **VIII**. Tal precalentamiento puede llevarse a cabo en una extrusora de desvolatilización si está equipado con la sección de precalentamiento, o en un recipiente o zona de precalentamiento separado, si la extrusora de desvolatilización no está equipada con una sección de precalentamiento. Tal precalentamiento normalmente facilita el funcionamiento de la extrusora de desvolatilización, y por lo tanto se utiliza preferiblemente en el proceso.

En algunas realizaciones de esta invención, el procesamiento de dicha mezcla de viscosidad extruible se continúa después de la realización de **V**, **VI**, o **VII**, mientras que en otras realizaciones dicha mezcla se utiliza como un material inicial. En tal caso, una mezcla de viscosidad extruible, preferiblemente después de al menos la formada a través de la concentración como en **VII**, se procesa en una extrusora de desvolatilización como en **IX**, para formar una fusión o flujo del polímero estirénico bromado y una fase de vapor separada de solvente orgánico que preferiblemente se recupera y se condensa para su reutilización como un solvente. A continuación, la fusión o el flujo se somete a la recuperación del producto como en **X-A** o se somete a peletización como en **X-B**, o una parte de la fusión se somete a la recuperación del producto como en **X-A** y otra parte (por lo general todo el resto de la fusión o de flujo) se somete a peletización como en **X-B**. La recuperación de producto como en **X-A** puede ser tan simple como la recolección o la recuperación de fusión o flujo del polímero estirénico bromado a partir de una extrusora de desvolatilización. Las Figs. 2 y 3 ilustran una forma preferida de llevar a cabo la operación de peletización.

Haciendo referencia ahora a un sistema preferido que implica la formación de pellets como se representa esquemáticamente en las Figs. 2 (vista superior) y 3 (vista lateral) en donde los números representan partes similares, una mezcla de viscosidad extruible que comprende el polímero estirénico bromado, preferiblemente polímero estirénico aniónico bromado, que contiene por lo general al menos 50% en peso de bromo y un solvente, preferiblemente un solvente halogenado, se alimenta de la línea **10** en la entrada **12** de la extrusora de desvolatilización **11** equipada con una sección de precalentamiento (no se muestra). Si la extrusora de desvolatilización **11** no está equipada para ello, la mezcla se alimenta preferiblemente a un precalentador separado o zona de precalentamiento (no se muestra). En cualquiera de los casos la mezcla se precalienta preferiblemente a

una temperatura en el intervalo de aproximadamente 165 a aproximadamente 185 °C, y luego se procesa en la extrusora de desvolatilización de manera que la mezcla se desvolatiliza, por ejemplo, sustancialmente liberado del solvente halogenado y otras sustancias volátiles que pueden estar presentes, por la aplicación de calor suficiente y a presión reducida. Dependiendo del diseño de la extrusora de desvolatilización **11**, la mayor parte de los volátiles puede ser descargada a través de un orificio de ventilación situado en la parte posterior de la entrada **12**. En cualquier caso, además aguas abajo en la extrusora de desvolatilización **11**, los contenidos de la extrusora alcanzar un estado semi-sólido capaz de fluir como una fusión de polímero y/o un flujo del polímero del polímero estirénico bromado y la fusión o el flujo es descargado a través de la boquilla **18** por medio de la cual hebras, normalmente hebras continuas, del polímero se extruyen de la boquilla en cinta transportadora en movimiento **20**. En el sistema representado, la cinta **20** es inclinada hacia arriba de tal manera que el extremo remoto de la parte superior de la cinta por lo general está de aproximadamente 18 a aproximadamente 36 pulgadas por encima de clasificador vibratorio **30**. El sistema de aerosol indicado generalmente como **33** forma y dispensa una niebla o vaporización de agua sobre las hebras del polímero caliente en la parte superior de la cinta **20** que se desplaza en la dirección mostrada por la flecha **35**. A continuación, las hebras enfriadas se transportan por la cinta **20** mediante cuchillas de aire **37,37** que cortan o rompen al menos una parte de las hebras en pellets. En la parte inferior de la cinta **20** en la proximidad de la ubicación de cuchillas de aire **37,37** están las entradas de vacío **39,39** de un sistema colector de vacío convencional (no se muestra) que extrae el agua residual y los finos de la parte inferior de la cinta **20**. Los pellets resultantes se descargan en el extremo exterior superior de la cinta **20** y caen por la influencia de la gravedad sobre la superficie superior operativa del clasificador **30**, que puede ser un clasificador vibratorio. El impacto de la caída puede resultar en la formación de pellets de adición a través de la rotura de las piezas más grandes que caen de la cinta **20**. Así, los pellets en el sistema representado en las Figs. 2 y 3 se forman principalmente en la región que se extiende desde las cuchillas de aire **37, 37** e incluyendo el clasificador **30**. Los finos están separadas por y se recogen dentro de clasificador **30** que transfiere continuamente los pellets restantes después de la separación en el dispositivo de transferencia **40** tal como un transportador segmentado o elevador de cangilones dispuesto para recibir y transmitir los gránulos hacia delante y hacia arriba hasta una altura apropiada para la alimentación de los pellets a un recipiente de envasado de alto rendimiento apropiado **50**, tal como un recipiente Supersack o Gaylord. Si, se forman finos en tal etapa de envasado debido a la rotura de los pellets, esto se puede minimizar o eliminar por la reducción de la altura de la caída del dispositivo de transferencia al recipiente de envasado.

La Fig. 4 de los dibujos ilustra una secuencia preferida de las etapas que utilizan un proceso general de esta invención en el cual se producen gránulos o pastillas de polímeros estirénicos bromados no adulterados. La descripción anterior relativa a la Fig. 1 en lo relativo a la formación de pellets se aplica igualmente a la Fig. 4, excepto para la última etapa. En la Fig. 4, la última etapa implica la formación de gránulos o pastillas utilizando procedimientos y aparatos apropiados.

La combinación de desvolatilización seguido de formación de gránulos o pastillas usando un aparato tal como está disponible en el mercado abierto provee un número de importantes ventajas técnicas y económicas. En primer lugar, el uso de esta combinación de operaciones elimina la necesidad de un recipiente de precipitación a escala muy grande (por ejemplo, 16,000 galones), en el cual el polímero estirénico aniónico bromado se precipita a partir de la masa de reacción en agua caliente. También se eliminan otros elementos asociados tales como una centrífuga para recuperar los sólidos de la fase líquida y un secador a gran escala para el secado del producto. La eliminación de tal equipo a gran escala también permite que el proceso general sea operado en un espacio más pequeño. Además, los costes operativos, incluyendo los requisitos de energía de calor se reducen significativamente, partes sustanciales del solvente utilizado en el proceso (i.e., que procede de la extrusora de desvolatilización) pueden ser recicladas sin secado, y el proceso en general tiene la capacidad adicional de purgar las impurezas volátiles o los co-productos de los extremos pesados formados en el proceso. Por ejemplo, durante las operaciones por lotes continuos o repetitivos, una pequeña parte del solvente, preferiblemente bromoclorometano, se convierte en dibromometano y es muy ventajoso purgar este material al menos periódicamente del solvente que se recicla en el proceso.

Ilustrativo de un aparato disponible comercialmente que puede ser adaptado para su uso en la formación de los gránulos o pastillas es el sistema disponible de Kaiser Steel Belt Systems GmbH designado como Pastillation System Rollomat®. Un equipo de este tipo y su funcionamiento no sólo se describe en el material promocional disponible de Kaiser Steel Belt Systems GmbH, sino también en la Patente de EE.UU. Nos. 5,198,233 y 5,278,132.

#### Procedimientos analíticos

Si se considera necesario o conveniente, cualquier procedimiento analítico fiable tal como se informa en la literatura se puede emplear en la determinación de dicho análisis o propiedades. En cualquier caso dudoso o controvertido, se recomiendan los siguientes procedimientos:

1) Contenido de bromo - Ya que los polímeros estirénicos bromados tienen una buena, o al menos satisfactoria, solubilidad en solventes tales como tetrahidrofurano (THF), la determinación del contenido total de bromo para un polímero estirénico bromado se logra fácilmente mediante el uso de técnicas de fluorescencia de rayos X convencionales. La muestra analizada es una muestra diluida, digamos  $0.1 \pm 0.05$  g de poliestireno bromado en 60

ml de THF. El espectrómetro de XRF puede ser un Espectrómetro de Phillips PW1480. Una solución estandarizada de bromobenceno en THF se utiliza como patrón de calibración.

2) Resistencia a la compresión - La prueba de resistencia a la compresión utiliza un aparato de compresión de Sintech® 1/S (MTS Systems Corporation, Edenprairie, Minnesota) equipado con el software Testworks, software que se instala en el aparato de compresión 1/S, como se suministra por MTS Systems Corporation. El aparato de compresión 1/S incluye una celea de carga horizontal en interfaz con un ordenador, un micrómetro digital también en interfaz con el ordenador, y un pistón impulsado por husillo vertical que está dispuesto por encima de la celda de carga y adaptado para aplicar una fuerza hacia abajo perpendicular a la celda de carga. El procedimiento para medir la resistencia a la compresión consiste en medir la longitud del pellet con el micrómetro para proporcionar una entrada digitalizada en el ordenador. A continuación, el pellet se coloca en su extremo en la celda de carga con el pistón en contacto con el borde superior del pellet. A continuación, el aparato se activa con lo cual el pistón comienza a aplicar una fuerza creciente progresivamente hacia abajo al pellet. Al mismo tiempo, la celda de carga mide continuamente la fuerza hacia abajo que se aplica al pellet, y la entrada de tales mediciones se transmite al ordenador. Cuando la fuerza aplicada alcanza el punto donde la cantidad de fuerza disminuye de repente a 10% de la fuerza inmediatamente anterior, el pellet ha alcanzado el punto de ruptura, y la aplicación de la fuerza se termina inmediatamente por el programa de software. De las entradas al ordenador, se proporcionan dos valores, a saber, las libras de fuerza en el punto de ruptura del pellet y las libras de fuerza por pulgada de longitud del pellet en el punto de ruptura. Así, entre mayor es la fuerza aplicada, mayor es la resistencia a la compresión. En la prueba se seleccionan al azar 13 pellets y se usan en la prueba. El único requisito es que los gránulos seleccionados deben tener porciones de extremo planas a fin de descansar de plano, y puesto verticalmente, en la celda de carga y con el extremo superior plano ajustando de plano contra la superficie inferior del pistón.

3) Peso molecular y Polidispersidad – los valores de peso molecular de los polímeros estirénicos se obtienen mediante GPC utilizando una bomba de HPLC Waters modelo 510 y, como detectores, un Detector Waters Refractive Index, Modelo 410 y un Detector Precision Detector Light Scattering, Modelo PD2000, o un equipo equivalente. Las columnas son Waters,  $\mu$ Styragel, 500Å, 10,000Å y 100.000 Å. El inyector automático es un Shimadzu, Modelo Sil 9A. Un patrón de poliestireno ( $M_w = 185,000$ ) se utiliza rutinariamente para verificar la exactitud de los datos de dispersión de luz. El solvente utilizado es tetrahidrofurano, grado HPLC. El procedimiento de ensayo utilizado implica disolver 0.015-0.020 g de la muestra en 10 ml de THF. Una alícuota de esta solución se filtra y se inyectan 50  $\mu$ l en las columnas. La separación se analizó usando el software proporcionado por los detectores de precisión para el Detector PD 2000 Light Scattering. El instrumento proporciona resultados en términos de peso molecular promedio en peso y también en términos de número de peso molecular promedio. Por lo tanto, para obtener un valor de polidispersidad, el valor de peso molecular promedio en peso se divide por el valor para el número de peso molecular promedio.

4) Para determinar la cantidad de solvente orgánico retenido en una muestra de polímero estirénico bromado, se adquieren los espectros de protón RMN, utilizando un instrumento Bruker DPX 40.0 MHz para soluciones de aproximadamente 20% en peso de polímero estirénico bromado en una relación de volumen 5/2 de disulfuro de carbono/diclorometano- $d_2$  (un experimento de pulso de 30 grados, 8 barridos y 15 segundos de retardo del pulso). Las integrales del polímero estirénico bromado se obtienen junto con la(s) integral(es) para el componente de solvente orgánico. Utilizando los valores de peso molecular apropiados con tales integral(es), se calcula la cantidad de solvente orgánico en el polímero.

#### Procesos continuos

Mientras que los procesos de esta invención pueden llevarse a cabo como procesos por lotes, en donde una cantidad dada de material de alimentación se procesa y entonces la operación se cierra, se prefiere llevar a cabo los procesos de esta invención sobre una base continua, donde sólo se cierra periódicamente la operación *por ejemplo*, para la reparación o mantenimiento de los equipos. Los procesos continuos preferidos de esta invención producen ya sea la fusión o el flujo altamente puro del polímero estirénico libre de radicales bromado o pellets altamente puros de polímero estirénico libre de radicales bromado. Los procesos continuos especialmente preferidos de esta invención producen ya sea la fusión o el flujo altamente puro del polímero estirénico aniónico bromado o pellets altamente puros del polímero estirénico aniónico bromado. Común a estos procesos continuos son todas o algunas de las operaciones descritas en forma de diagrama de bloques en la Fig. 1.

#### Pellets de la invención

De acuerdo con esta invención, los polímeros estirénicos bromados peletizados están fabricados teniendo pocas, si las tienen, partículas finas o polvos.

Los pellets novedosos que se describen en este documento se componen de polímero estirénico aniónico bromado no adulterado, preferiblemente poliestireno aniónico bromado no adulterado, con las siguientes características:

A) un contenido de bromo de al menos aproximadamente 50% en peso, preferiblemente al menos aproximadamente 60% en peso, más preferiblemente al menos aproximadamente 64% en peso, y todavía más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 67 a aproximadamente 71% en peso;

5 B) una media de la resistencia a la compresión en la prueba de resistencia a la compresión de al menos aproximadamente 28 libras por pulgada cuadrada, y preferiblemente de al menos aproximadamente 32 libras por pulgada cuadrada;

10 C) un intervalo de tamaño de partícula en el cual al menos aproximadamente 70% en peso, y preferiblemente al menos aproximadamente 75% en peso, de los pellets son retenidos en un tamiz estándar de Estados Unidos No. 40 y no más de aproximadamente 30% en peso y preferiblemente no más de alrededor del 25% en peso, se mantienen en un tamiz estándar de Estados Unidos No. 5.

15 Más preferiblemente al menos aproximadamente 80% en peso, aún más preferiblemente al menos aproximadamente 85% en peso, y aún más preferiblemente al menos aproximadamente 90% en peso, de los pellets son retenidos en un tamiz estándar de Estados Unidos No. 40 y, respectivamente, más preferiblemente no más de aproximadamente 20% en peso, aún más preferiblemente no más de aproximadamente 15% en peso, e incluso más preferiblemente no más de aproximadamente 10% en peso, se retienen en un tamiz estándar de Estados Unidos No. 5.

Gránulos o pastillas que pueden producirse mediante el uso de esta invención

20 Para simular un proceso de esta invención, se produjeron las pastillas y se someten a pruebas para determinar su resistencia a la compresión. Utilizando un sistema Rollomat® pastillation, (Kaiser Steel Belt Systems), el poliestireno aniónico bromado que tiene un contenido de bromo de aproximadamente 68% y un índice de flujo de fusión a 220 °C y 2.16 kilogramos de carga, de 4 a 35 gramos por 10 minutos se sometió a formación de pastillas. Sustancialmente se formaron pastillas uniformes y se solidificaron en la cinta de acero de desplazamiento refrigerada con agua. Una muestra de estas pastillas se recolectó para determinar las propiedades físicas. En particular, se llevaron a cabo pruebas para medir tanto la altura de 13 pastillas seleccionadas al azar, producidas en el proceso que acabamos de describir y la resistencia a la compresión de las pastillas seleccionadas. El aparato utilizado en estos ensayos era un instrumento Sintech 1/S. El procedimiento utilizado implicó lo siguiente:

1) seleccionar al azar 13 pastillas de la muestra sometida a prueba y la medición de la altura de cada pastilla de su base plana al pico de su cúpula;

30 2) colocar una pastilla sobre la placa de acero sin relleno estacionario del instrumento de manera que la superficie plana de la pastilla se apoye en la placa de acero con el pico de la cúpula de la pastilla directamente debajo de la cruceta móvil del instrumento sobre el cual una celda de carga de 50 libras se sujeta. Sujetar a la celda de carga un mango cilíndrico que es plano en su extremo inferior, que entrará en contacto directo con el pico de la cúpula de la pastilla;

3) bajar la cruceta hasta 0.002 pulgadas de la cima de la cúpula;

35 4) bajar la cruceta mediante el accionamiento de husillo motorizado del instrumento a una velocidad de 0.2 pulgadas por minuto hasta que la pastilla se triture, en cuyo punto se registra la carga máxima, y se calcula la resistencia a la compresión en libras por pulgada.

40 El procedimiento anterior se repite individualmente con cada una de las 13 pastillas seleccionadas al azar del común de pastillas sometidas a la prueba. La resistencia a la compresión se determina en cada uno de los respectivos 13 casos dividiendo la carga máxima (en libras) por la altura (en la fracción de una pulgada) de la pastilla respectiva sometida a la prueba.

45 La Tabla 1 resume los resultados de las 13 pruebas individuales, los valores medios obtenidos, las desviaciones estándar de los valores obtenidos y los valores mínimo y máximo obtenidos en la prueba. En la Tabla 1, los gránulos o pastillas se denominan simplemente como pastillas para economía de espacio. Las abreviaturas utilizadas y su significado son los siguientes: in., representa pulgada; lbs., representa libras fuerza; Avg., representa la media; Std. Dev., representa la desviación estándar; Min., representa mínimo; y Max., representa máximo.

TABLA 1

Pastilla No.	Altura de Pastilla, pulgadas	Carga Punta Aplicada, libras	Energía para comprimir, lbs/in.
1	0.207	12.97	62.66
2	0.213	7.56	35.49
3	0.219	14.52	66.30
4	0.208	10.23	49.18
5	0.213	9.26	43.47
6	0.199	8.00	40.20
7	0.224	7.34	32.77
8	0.207	14.67	70.87
9	0.200	10,08	50.40
10	0.214	10.23	47.80
11	0.204	10,00	49.02
12	0.219	7.85	35.84
13	0.220	7.19	32.68
Media	0.211	9.99	47.44
Std. Dev.	0.008	2.60	12.68
Min.	0.199	7.19	32.7
Max.	0.224	14.67	70.9

#### Uso de los pellets o los gránulos o pastillas como retardantes de llama

5 Los pellets y los gránulos/pastillas elaboradas de acuerdo con esta invención se pueden utilizar como retardantes de llama en una amplia variedad de polímeros termoplásticos. Entre tales polímeros están los poliésteres termoplásticos, tales como tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, tereftalato de trimetileno, tereftalato de policiclohexileno; poliamidas termoplásticas, tales como nylon 6, nylon 6,6, nylon 6,12; policarbonatos; óxidos de polifenileno, tales como poli (óxido de 2,6-dimetilfenileno); polisulfonas; poliestireno u otros homopolímeros

10 estirénicos; copolímeros de dos o más monómeros estirénicos tales como copolímeros de estireno, viniltolueno, etilestireno, tert-butilestireno,  $\alpha$ -metilestireno, vinilnaftaleno; homopolímeros vinilaromáticos modificados con caucho o copolímeros (*por ejemplo*, poliestireno de alto impacto); polímeros de acrilato o metacrilato tales como etileno-acrilato de metilo, etileno-acrilato de etilo, etileno-acrilato de butilo, poli (metacrilato de metilo); copolímeros etilenoacrilato; copolímeros y terpolímeros basados en acrilonitrilo tales como acrilonitrilobutadieno-estireno (ABS) y estireno-acrilonitrilo (SAN); poliolefinas, tales como polietileno, polipropileno, poli (1-buteno), y copolímeros

15 de etileno con una o más olefinas superiores de vinilo, tales como propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno; y mezclas, aleaciones, o materiales compuestos de diferentes polímeros tales como por ejemplo una mezcla de poli (óxido de 2,6-dimetilfenileno) y poliestireno, una mezcla de policarbonato y poliestireno, y mezclas similares. Polímeros adicionales que pueden ser retardantes de llama de uso con los mismos aditivos retardantes de llama peletizados de esta invención incluyen copolímeros de bloque de caucho tales como estireno-etileno-etileno-estireno, estireno-etileno-propileno-estireno, estireno-etileno-butileno-estireno; poliuretanos; resinas epoxi; resinas fenólicas; elastómeros como el caucho natural, caucho de butilo, GRS, GRN, EPDM; polisiloxanos.

20 Además, el polímero puede ser, cuando sea apropiado, reticulado por medios químicos o por radiación. Un gran

número de polímeros libres de retardantes de llama apropiados para uso en la práctica de esta invención se pueden obtener a partir de un número de fuentes comerciales.

5 Un grupo preferido de polímeros de sustrato que pueden ser eficazmente retardante de llama, mediante el uso de los pellets de esta invención son poliésteres. Poliésteres termoplásticos, a menudo denominados tereftalatos de polialquileno, son productos de reacción de ácido dicarboxílico aromático o sus derivados reactivos, tales como ésteres metílicos o anhídridos, y alifáticos, cicloalifáticos, o dioles aralifáticos, y mezclas de tales productos de reacción. Ejemplos de tales poliésteres termoplásticos incluyen tereftalato de polietileno, tereftalato de polipropileno, tereftalato de polibutileno, tereftalato de dimetileno policiclohexileno, y copoliésteres relacionados y mezclas, incluyendo mezclas de uno o más poliésteres termoplásticos con uno o más de otros polímeros termoplásticos tales como policarbonatos, y especialmente los policarbonatos aromáticos.

Los poliésteres termoplásticos preferidos contienen al menos 80% en peso y preferiblemente al menos 90% en peso, basándose en el componente de ácido dicarboxílico, de ácido tereftálico y al menos 80% en peso y preferiblemente al menos 90% en peso, basándose en el componente diol, del glicol de etileno y/o unidades de 1,4-butanodiol.

15 Además de unidades de ácido tereftálico, los poliésteres termoplásticos preferidos pueden contener hasta 20% en moles y preferiblemente hasta 10% en moles de unidades de otros ácidos dicarboxílicos C<sub>8-14</sub> cicloalifáticos aromáticos o ácidos dicarboxílicos C<sub>4-12</sub> alifáticos, tales como, por ejemplo, unidades de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido dicarboxílico 2,6-naftaleno, ácido dicarboxílico 4,4-difenil, ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido azelaico, o ácido diacético ciclohexano.

20 Además de las unidades de etilenglicol y 1,4-butanodiol, los poliésteres termoplásticos preferidos pueden contener hasta 20% en moles y preferiblemente hasta 10% en moles de otros dioles alifáticos C<sub>3-12</sub> o dioles cicloalifáticos C<sub>6-12</sub>, tales como, por ejemplo, unidades de 1,3-propanodiol, 2-etilpropano-1,3-diol, neopentilglicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 3-etilpentano-2,4 diol, 2-metilpentano-2,4-diol, 2,2,3-trimetilpentano-1,3-diol, 2-etilhexano-1,3-diol, 2,2-dietilpropano-1,3-diol, 2,5-hexanodiol, 2,2-bis (4-hidroxiciclohexil) propano, 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametilciclobutano, 2,2-bis [4- (2-hidroxietoxi) fenil] propano, o 2,2-bis- [4-hidroxipropoxi) fenil] propano.

Los tereftalatos de polialquileno pueden ser ramificados mediante la incorporación de cantidades relativamente pequeñas de alcoholes trihídricos o tetrahídricos o ácidos carboxílicos tribásicos o tetrabásicos. En este sentido véase, por ejemplo, la Patente de EE.UU. 3,692,744. Ejemplos de agentes de ramificación preferidos son el ácido trimésico, ácido trimelítico, trimetilol etano y propano y pentaeritritol.

30 Los poliésteres termoplásticos particularmente preferidos son los producidos exclusivamente a partir del ácido tereftálico o un derivado reactivo del mismo tal como un éster de dialquilo, y el etilenglicol y/o 1,4-butanodiol, y mezclas de estos tereftalatos de polialquileno. Las mezclas de tereftalato de polialquileno preferidas contienen 1 a 50% en peso de tereftalato de polietileno y 99 a 50% en peso de tereftalato de polibutileno. Las mezclas particularmente preferidas contienen de 1 a 30% en peso de tereftalato de polietileno y el 99 a 70% en peso de tereftalato de polibutileno.

Los tereftalatos de polialquileno utilizados preferentemente, por lo general tienen una viscosidad intrínseca de 0.4 a 1.5 dl/g, preferiblemente de 0.5 a 1.3 dl/g y más preferiblemente de 0.55 a 1.2 dl/g, según se mide en fenol/o-diclorobenceno (1:1 partes en peso) a 25 °C, utilizando un viscosímetro Ubbelohde. Los más preferidos son el tereftalato de polietileno y tereftalato de polibutileno de estos rangos de viscosidad intrínseca, y las mezclas de los mismos. Como es bien conocido, los productores de resina de diseño de tereftalato de polietileno componen sus productos ya sea de PET virgen (por lo general 0.55-0.70 IV) o PET regenerado a partir de chatarra industrial, chatarra de película de poliéster, botellas y, raramente chatarra de fibra de poliéster.

45 Los poliésteres termoplásticos adicionales que se pueden utilizar en la práctica de esta invención incluyen, por ejemplo, polieterésteres, mezclas o aleaciones de poliéster-policarbonato, mezclas o aleaciones de poliéster-ABS, mezclas o aleaciones de poliéster-MBS, y poliésteres termoplásticos modificados al impacto.

Los tereftalatos de polialquileno pueden ser producidos por métodos conocidos. Véase, por ejemplo, Encyclopedic of Polymer Science and Technology, Vol. 11, páginas 62 a 128, John Wiley & Sons, Inc., copyright 1969; and Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Ed., Vol. 19, páginas 609-653, John Wiley & Sons, Inc., copyright 1996.

50 Otro grupo de polímeros termoplásticos preferidos que pueden ser eficazmente retardantes de llama mediante el uso de los pellets de esta invención son las poliamidas, que se denominan a veces como polímeros de nylon. Tal polímero sustrato de poliamida puede ser cualquier poliamida termoplástica amorfa y/o parcialmente cristalina, predominantemente alifática/cicloalifática o parcialmente aromática. Por lo general, tales materiales se producen por policondensación y/o procesos de polimerización de diaminas que son predominante o totalmente alifáticas o

cicloalifáticas en la estructura, o que son parcial o totalmente aromáticas en la estructura, y los ácidos carboxílicos o lactamas que son predominante o totalmente alifáticas o cicloalifáticas en la estructura, o que son parcial o totalmente aromáticas en estructura. Las aminas típicas utilizadas en la formación de poliamidas incluyen diaminas tales como hexametilendiamina, tetrametilendiamina, 2,2,4- y 2,4,4-trimetil-hexametilendiamina, diaminodiecilohexilmetano (isómeros), diaminodiecilohexilpropano (isómeros) e isoforondiamina (isómeros), y xililendiamina. También se utilizan como materiales básicos los ácidos aminocarboxílicos tales como ácido  $\epsilon$ -aminocaproico o ácidos  $\omega$ -aminocarboxílicos como ácido  $\omega$ -aminoláurico y ácido  $\omega$ -aminoundecanoico. Por lo general, los ácidos carboxílicos usados son los ácidos alifáticos o ácidos dicarboxílicos mixtos alifáticos-aromáticos que tienen menos de 50% en peso de constituyentes aromáticos tales como ácido adípico, ácido 2,2,4- y 2,4,4-trimetiladípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido decanodicarboxílico, ácido dodecanodicarboxílico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido hexahidrotereftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico.

También se pueden utilizar, las copoliamidas de la mayoría de los monómeros conocidos.

Las poliamidas ilustrativas que se pueden utilizar en la práctica de esta invención son las poliamidas tales como nylon 6, nylon 6,6, nylon 6,9, nylon 6,10, nylon 6,12, nylon 11, nylon 12, nylon 12,12, copolímero de nylon 6/6,6, y nylons de alta temperatura tales como el nylon 4,6, y nylons parcialmente aromáticos (*por ejemplo*, Ixef poliarilamida PA MXD6 de Solvay, Zytel HTN de DuPont, y Amodel poliarilamida de Solvay). Otras poliamidas que pueden ser usadas incluyen poliamida modificada Arlen 6T de Mitsui Chemicals, Inc., Genestar resina de poliamida PA9T de Kuraray Company, poliamida 46 Stanyl de DSM, copolímeros de poliamida 6/66 Vydyne de Monsanto, poliamida 612 (Vestamid D de Creanova), y poliamidas similares. De los diversos polímeros de nylon, nylon 6 y nylon 6,6 son los polímeros sustrato preferidos.

Esta invención también es aplicable a mezclas o aleaciones termoplásticas de una o más poliamidas tales como, por ejemplo, mezclas o aleaciones de poliamida-polioléfina, mezclas o aleaciones de poliamida-ionómero, mezclas o aleaciones de poliamida-ABS, mezclas o aleaciones de poliamida-EPDM, mezclas o aleaciones de poliamida-óxido de polifenileno, o poliamidas modificadas al impacto.

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

El siguiente ejemplo ilustra la práctica y las ventajas de una realización de esta invención. Este ejemplo no está destinado a poner limitaciones en el alcance genérico de esta invención.

#### EJEMPLO

La extrusora de desvolatilización se utiliza en esta operación fue una extrusora de doble husillo de co-rotación Werner & Pfleiderer ZSK-30 de 30 mm. La máquina tenía una configuración de nueve barriles con una relación L/D de 27/1. Un respiradero se encuentra en el barril 4, y se proporcionó un respiradero para la aplicación de un vacío de 30 pulgadas, en el barril 8. Se proporcionó una trampa de reducción del vacío para condensar los volátiles que salen de la rejilla de ventilación en el barril 4. La máquina se hizo funcionar con el siguiente perfil de temperatura: Abertura de alimentación con agua de enfriamiento ON, Zona 1, a 140 °C, Zona 2 a 180 °C,

Zona 3 a 220 °C, Zona 4 a 240 °C. La boquilla en la salida se mantuvo a 230 °C. El diseño del husillo proporciona una sección de bloque de amasado suave en los barriles 5 y 6. Las condiciones de operación fueron 125 rpm y 30% de fuerza de torsión, con una temperatura de fusión de 243 °C y una velocidad de alimentación de 83% de una solución de poliestireno aniónico bromado (constituido de SAYTEX® @ HP 3010, Albemarle Corporation) en bromoclorometano (BCM) de 8 kg/hr. Dos hebras se extruyeron sobre una cinta transportadora de despegue de 5-pies de largo, y se alimentó por gravedad a un tambor abierto en el extremo de la cinta. Se tomaron muestras de tambor abierto. Debido a una cantidad limitada de material de poliestireno aniónico bromado disponible para esta operación, la máquina se hizo funcionar durante unos 8-10 minutos. El material funcionó eficientemente durante la operación. Aproximadamente 20-30 mL del solvente BCM se condensó en la trampa de reducción de vacío. Se utilizaron hielo seco y alcohol isopropílico para enfriar la trampa de vacío, y esto fue suficiente para condensar el BCM incluso en el vacío 30 pulgadas de Hg utilizado. Los pellets desvolatilizados de poliestireno aniónico bromado no adulterado producidos tenían un aspecto agradable y tenía una dureza suficiente para ser colocados en varios contenedores de almacenamiento, dos de los cuales fueron transportados sin notable rotura de los pellets.

El sistema general utilizado en el Ejemplo se representa esquemáticamente en las Figs. 2 y 3. En tal sistema, se utilizó el siguiente equipo:

a) El sistema de extrusora de desvolatilización **11** equipada y adaptada, totalmente como se describe en el Ejemplo.



b) La boquilla **18** fue una boquilla 2 agujeros con agujeros de 4 mm de diámetro.

c) La cinta transportadora **20** fue una transportadora Scheer-Bay que tiene una longitud de 14 pies (ca. 4.3 metros), un ancho de 15 pulgadas (ca. 38.1 cm) y rodillos de diámetro de 3 pulgadas (ca. 7.6 centímetros). La cinta de la malla fue inclinada hacia arriba en un ángulo de aproximadamente 12 °.

5 d) El clasificador **30** fue un Clasificador Witte modelo No. 200. La distancia vertical entre la caída desde el extremo de la cinta **20** a la parte superior del clasificador **30** fue de aproximadamente 24 pulgadas (ca. 61 cm), y la distancia vertical entre el extremo del dispositivo de transferencia **40** y el fondo del recipiente **50** cuando está vacío fue aproximadamente 60 pulgadas (ca. 152 cm). El transportador se desplazó a una velocidad de 150 a 175 pies/min (ca. 45.7 a ca. 53.3 metros/minuto. La niebla de agua se alimentó a una velocidad de aproximadamente un galón por minuto (ca. 3.79 litros/minuto). Las cuchillas de aire se hicieron funcionar a una presión de 10-25 psig y se dispusieron a aproximadamente 5 pulgadas (ca. 12.7 cm) sobre la superficie de la cinta transportadora. El vacío aplicado por debajo de la cinta transportadora fue aproximadamente unos 2200 pies cúbicos por minuto (ca. 62.3 metros cúbicos por minuto) y el vacío se aplicó directamente a la superficie próxima de la cinta transportadora mediante dos aplicadores de vacío dispuestos transversalmente a la cinta con la boca de cada aplicador que tiene un área de 45 pulgadas cuadradas (ca. 114.3 centímetros cuadrados).

20 Para ilustrar las propiedades de resistencia mejoradas alcanzadas en los pellets de esta invención, se muestran en la Tabla 2, los datos de resistencia a la compresión de pellets producidos mediante la extrusión de desvolatilización de una solución al 60% en peso hecha de polvo de poliestireno aniónico bromado SAYTEX® HP 3010, Albemarle Corporation ) disuelto en solvente bromoclorometano (Pellets de esta invención) y de los pellets no producidos por extrusión de desvolatilización de la solución, pero en su lugar por extrusión del polvo de poliestireno aniónico bromado (SAYTEX® HP 3010, Albemarle Corporation) como se describe en la solicitud de patente PCT publicada de propiedad común WO 2005/118245 (No Pellets de esta invención), pellets que son de buena calidad.

**TABLA 2**

Pellets de esta invención				No Pellets de esta invención			
Muestra	Longitud, pulgadas	Carga Punta, lbs.	Energía para comprimir, lbs/in.	Muestra	Longitud, pulgadas	Carga Punta, lbs.	Energía para comprimir, lbs/in.
1	0.190	4.44	23.37	1	0.143	5.06	35.38
2	0.257	6.40	24.90	2	0.206	5.44	26.41
3	0.182	7.79	42.80	3	0.194	2.63	13.56
4	0.304	8.68	28.55	4	0.185	5.93	32.05
5	0.323	8.28	25.63	5	0.229	14.37	62.75
6	0.323	5.51	17.06	6	0.210	5.84	27.81
7	0.280	9.74	34.79	7	0.178	6.73	37.81
8	0.153	10.02	65.49	8	0.191	4.32	22.62
9	0.258	9.80	37.98	9	0.273	4.91	17.99
10	0.254	8.58	33.78	10	0.295	4.45	15.08
11	0.285	9.54	33.47	11	0.354	4.34	12.26
12	0.386	10.75	27.85	12	0.329	3.47	10.55
13	0.473	12.25	25.90	13	0.415	5.34	12.87
Media	0.282	8.60	32.43	Media	0.246	5.60	25.16
Desviación estándar	0.086	2.16	12.04	Desviación estándar	0.081	2.84	14.60

5 Los componentes a que se refiere por su nombre químico o fórmula en cualquier parte de la especificación o reivindicaciones de la misma, ya se mencionen en singular o en plural, se identifican como que existen antes de entrar en contacto con otra sustancia mencionada por su nombre químico o tipo químico (*por ejemplo*, otro componente, un solvente, o). No importa qué cambios químicos preliminares, transformaciones y/o reacciones, si existe alguno, se llevan a cabo en la mezcla resultante o la solución ya que tales cambios, transformaciones y/o reacciones son el resultado natural de poner los componentes especificados juntos bajo las condiciones requeridas en conformidad con esta descripción. De este modo se identifican los componentes como ingredientes para ser reunidos en relación con la realización de una operación deseada o en la formación de una composición deseada. Además, a pesar de que las reivindicaciones a continuación se pueden referir a sustancias, componentes y/o ingredientes en el tiempo presente ("comprende", "es"), la referencia es a la sustancia, componente o ingrediente, tal como existía en el momento justo antes de que primero se pusiera en contacto, se combinara o se mezclara con una o más de otras sustancias, componentes y/o ingredientes de acuerdo con la presente descripción. El hecho de que una sustancia, componente o ingrediente pueda haber perdido su identidad original a través de una reacción o transformación química durante el transcurso de las operaciones de contacto, combinación o de mezcla, si se efectúan de acuerdo con esta descripción y con experiencia ordinaria de un químico, por lo tanto no es de preocupación práctica.

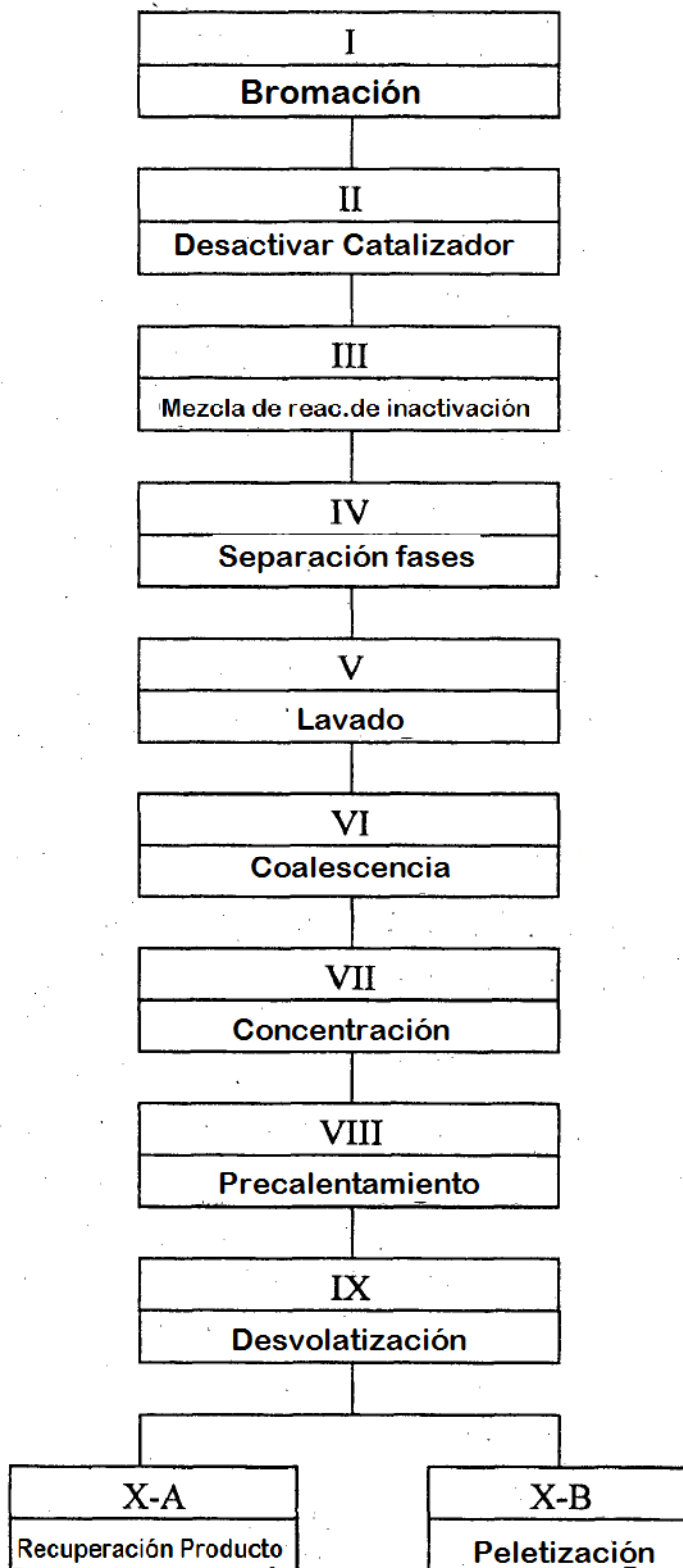
20 Salvo que se indique lo contrario expresamente, el artículo "un" o "una" si y como se utiliza en este documento no pretende limitar, y no debe ser interpretado como limitante, una reivindicación a un solo elemento al que el artículo se refiere. Más bien, el artículo "un" o "una" si y como se utiliza en este documento está destinado a cubrir uno o más de tales elementos, a menos que el texto indique expresamente otra cosa.

Esta invención es susceptible de considerable variación en su práctica. Por lo tanto, la descripción anterior no pretende limitar, y no debe interpretarse como una limitación de la invención a los ejemplos particulares presentados anteriormente.

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la recuperación de un polímero estirénico bromado a partir de una mezcla en un solvente orgánico vaporizable, proceso que comprende convertir en una extrusora de desvolatilización la mezcla del polímero estirénico bromado en una fusión o flujo del polímero estirénico bromado y una fase de vapor separada compuesta predominantemente de solvente vaporizable, recuperar dicha fusión o flujo del polímero estirénico bromado, mientras que está en la forma de una fusión o flujo a partir de la extrusora de desvolatilización, y permitir o provocar que dicha fusión o flujo se solidifique.
2. Un proceso como en la Reivindicación 1, en donde dicho proceso comprende
- > introducir continuamente en la parte de entrada de líquidos de una extrusora de desvolatilización en operación, una mezcla de viscosidad extruible, dicha mezcla que comprende polímero estirénico bromado y un solvente orgánico vaporizable, dicha extrusora que tiene una parte de entrada de líquidos y una parte de salida de fusión del polímero o de flujo del polímero y al menos dos secciones que se pueden operar (a) a temperaturas que difieren entre sí, y (b) bajo presiones que difieren entre sí, estando una de al menos las dos secciones dispuesta aguas arriba de la otra de las al menos dos secciones, la extrusora de desvolatilización que tiene un aparato recolector de vapor adaptado para recoger los volátiles formados en estas al menos dos secciones; y
- > operar dicha sección dispuesta aguas abajo a condiciones de temperatura mayor y presión más baja que las condiciones de temperatura y presión de dicha sección dispuesta aguas arriba, de modo que (a) un flujo o fusión de dicho polímero se forme dentro de la extrusora de desvolatilización y se libere de la salida de fusión del polímero o de flujo del polímero, y (b) los volátiles compuestos predominantemente del solvente liberados del polímero en dichas al menos dos secciones pueden ser, y son preferiblemente, recolectados por dicho aparato recolector de vapor, la fusión o el flujo de dicho polímero estirénico bromado que ha salido de la parte de salida de la extrusora de desvolatilización que contiene un promedio de menos de 10,000 ppm (peso/peso) del solvente orgánico en el funcionamiento en estado de equilibrio.
3. Un proceso como en la reivindicación 1 o 2, en donde dicho flujo o fusión solidificado se convierte en pellets.
4. Un proceso como en la Reivindicación 3, en donde se permite o provoca que dicha fusión o flujo solidifique, pasando dicha fusión o flujo a partir de dicha extrusora de desvolatilización a través de una boquilla, produciendo de este modo hebras emergentes de la fusión o el flujo del polímero estirénico bromado, permitiendo o provocando que dichas hebras solidifiquen, y se subdividan las hebras en pellets solidificados del polímero estirénico bromado.
5. Un proceso como en la Reivindicación 4, en donde dichas hebras a las que se les permite o provoca la solidificación están habilitadas y/o provocadas para ser fraccionadas, subdivididas, o de otra manera convertidas en pellets del polímero estirénico bromado; y en donde los pellets son sometidos a clasificación por tamaño para eliminar y recuperar a partir de dicho producto (a) partículas de gran tamaño, si contiene alguna, y (b) finos, si los hubiere, que puedan estar presentes en dicho producto.
6. Un proceso como en la reivindicación 1 o 2, en donde dicho proceso comprende las etapas previas de:
- > bromación de un polímero estirénico bajo presión superior a la atmosférica en un solvente vaporizable y en presencia de un catalizador de bromación de ácido Lewis y en un sistema de reacción cerrado en el cual sustancialmente todo el co-producto de haluro de hidrógeno se retiene en la mezcla de reacción;
- > inactivar el catalizador para formar de ese modo (i) una fase orgánica que contiene el polímero estirénico disuelto bromado y (ii) una fase acuosa que contiene haluro de hidrógeno;
- > separar las fases (i) y (ii) entre sí, y si la fase (i) tiene una viscosidad menor que la viscosidad extruible, concentrar la fase orgánica de (i) para formar una mezcla de viscosidad extruible.
7. Un proceso como en la reivindicación 6, en donde el polímero estirénico que se va a bromar en el proceso es al menos un polímero estirénico aniónico que tiene un peso molecular promedio en peso GPC ( $M_w$ ) en el intervalo de 2000 a 200,000 y una polidispersidad GPC en el intervalo de 1 a 2, en donde el polímero estirénico aniónico bromado formado en dicho proceso tiene un contenido de bromo de al menos 50% en peso.
8. Un proceso como en la Reivindicación 7, en donde dicho peso molecular promedio en peso GPC ( $M_w$ ) está en el intervalo de 3000 a 10,000 y dicho contenido de bromo es al menos 60% en peso.
9. Un proceso como en la Reivindicación 8, en donde dicho peso molecular promedio en peso GPC ( $M_w$ ) está en el intervalo de 3000 a 7000 y dicho contenido de bromo es al menos 67% en peso.

- 5 10. Un proceso como en la reivindicación 6, en donde el polímero estirénico que se broma en el proceso es al menos un polímero estirénico producido por radicales libres que tiene un peso molecular promedio en peso GPC ( $M_w$ ) en el intervalo de 30,000 a 500,000 y una polidispersidad GPC en el intervalo de 1 a aproximadamente 10, y en donde el polímero estirénico bromado formado en dicho proceso tiene un contenido de bromo de al menos 50% en peso.
11. Un proceso como en la Reivindicación 10, en donde dicho peso molecular promedio en peso GPC ( $M_w$ ) está en el intervalo de 50,000 a 300,000 y dicho contenido de bromo es al menos 60% en peso.
12. Un proceso como en la Reivindicación 11, en donde dicho peso molecular promedio en peso GPC ( $M_w$ ) está en el rango de 150,000 a 250,000 y dicho contenido de bromo es al menos 67% en peso.
- 10 13. Un proceso como en cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde dicho polímero estirénico bromado es un polímero estirénico aniónico bromado.
14. Un proceso como en cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde dicho polímero estirénico bromado es un polímero de poliestireno bromado.
- 15 15. Un proceso como en cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde dicho polímero estirénico bromado es un polímero de poliestireno aniónico bromado.
16. Un proceso como en la reivindicación 6, proceso que comprende adicionalmente:
- > formar a partir de dicha fusión del polímero capaz de fluir o flujo del polímero de dicho polímero un flujo de tapón orientado hacia abajo desde al menos un orificio en un colector o boquilla que está en la proximidad de un elemento plano de desplazamiento enfriado, siendo dicho elemento plano impermeable al líquido refrigerante y que tiene una superficie superior e inferior, por lo que existe una brecha entre la parte inferior del orificio y dicha superficie superior, de modo que al menos una parte de un tapón de polímero estirénico aniónico bromado no adulterado fundido o bien (i) pase dicha brecha y forme un gránulo o pastilla individual separado en la superficie superior de dicho elemento plano, o (ii) caiga libremente desde la parte inferior del orificio y caiga sobre la superficie superior de dicho elemento plano y forme un gránulo o pastilla individual en la superficie superior de dicho elemento plano, estando dicho elemento de desplazamiento enfriado por una niebla o pulverización del líquido de refrigeración en contacto con la superficie inferior de dicho elemento plano.
- 20
- 25



**Fig. 1**

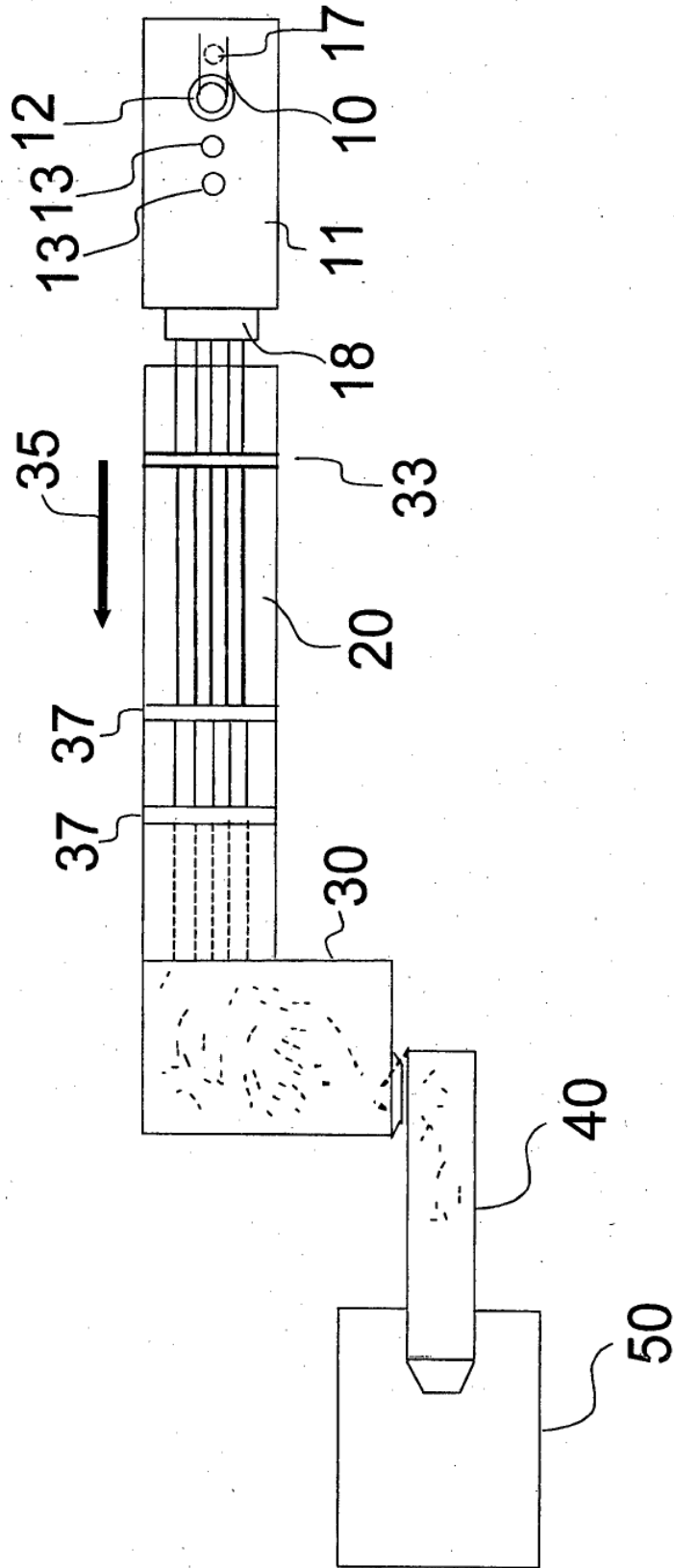


Fig. 2

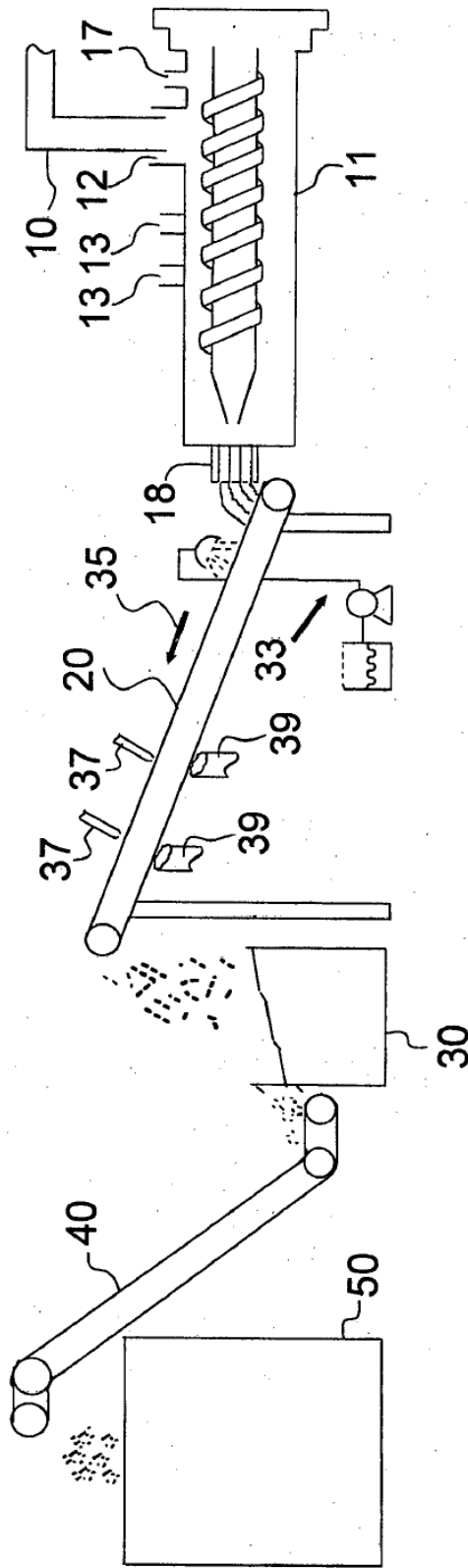
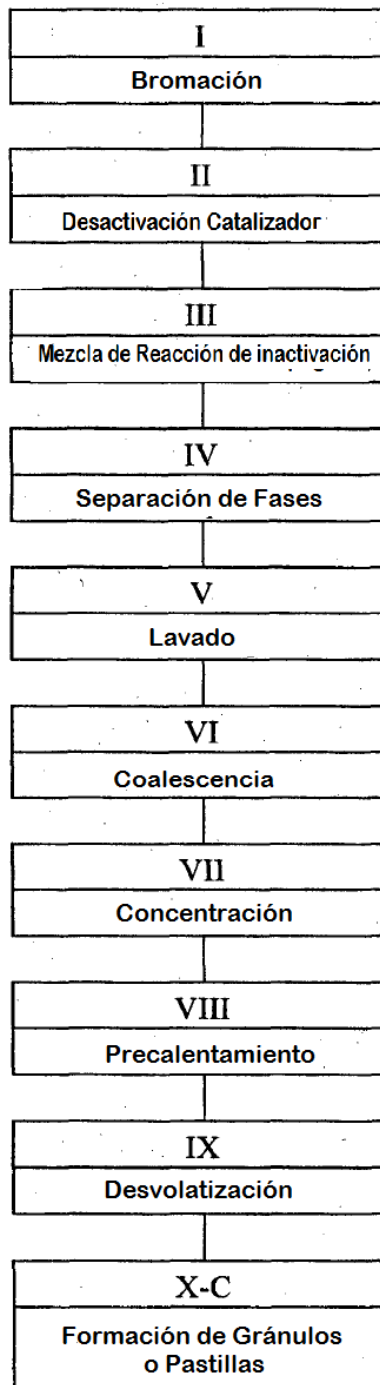


Fig. 3



**Fig. 4**