



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

(21) **PI0620831-2 A2**

(22) Data de Depósito: 19/12/2006
(43) Data da Publicação: 29/11/2011
(RPI 2134)



(51) *Int.Cl.:*
C08F 8/20

(54) **Título:** PREPARO DE RESINAS OU POLÍMEROS ESTIRÊNICOS BROMADOS

(30) **Prioridade Unionista:** 21/12/2005 US 60/753,062

(73) **Titular(es):** Albemarle Corporation

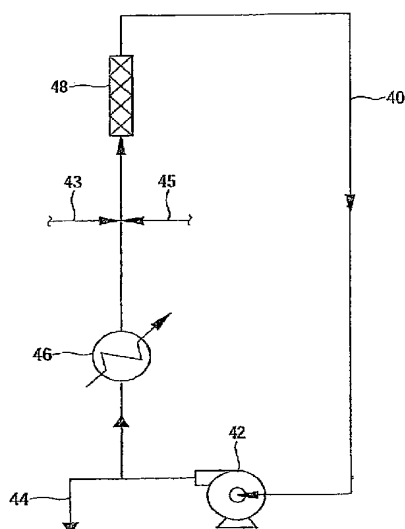
(72) **Inventor(es):** Charles H. Kolich, John F. Balhoff, Martin B. Berdon, Ronny W. Lin

(74) **Procurador(es):** Araripe & Associados

(86) **Pedido Internacional:** PCT US2006062299 de 19/12/2006

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/076355de 05/07/2007

(57) **Resumo:** PREPARO DE RESINAS OU POLÍMEROS ESTIRÊNICOS BROMADOS. A bromação do polímero estirênico é realizada num sistema de reação Lêchado para reter o co-produto HX (onde HX é HBr ou HCl, ou ambos) na mistura de reação de bromação a pressão sobre-atmosférica. Preferencialmente, a mistura de reação que inclui o polímero estirênico bromado e substancialmente todo o co-produto HX formado é descarregado num meio aquoso de extinção. Operando-se deste modo, a reação é terminada e o polímero estirênico bromado com o teor de bromo desejado e substancialmente todo o co-produto são capturados na mesma operação, os custos com equipamento do processo são reduzidos, e o processamento da mistura de reação é facilitado.



“PREPARO DE RESINAS OU POLÍMEROS ESTIRÊNICOS BROMADOS”

Fundamentos

As patentes US Nos. 5677390, 5686538, 5767203, 5852131, 5852132, 5916978, 6113381, 6207765, 6232393, 6232408, 6235831, 6235844, 6326439 e 6521714 descrevem o que acredita-se serem as melhores tecnologias de processo anteriormente publicados para produzir polímeros estirênicos bromados. Neste sentido, os termos “polímeros estirênicos bromados” e “poliestireno bromado” como usado no relatório descritivo e nas reivindicações deste se referem a um polímero bromado produzido por bromação de um polímero estirênico pré-existente tal como poliestireno ou um copolímero de estireno e pelo menos um outro monômero aromático vinílico, como distinguido de um oligômero ou polímero produzido por oligomerização ou polimerização de um ou mais monômeros estirênicos bromados, as propriedades dos últimos oligômeros ou polímeros tipicamente sendo consideravelmente diferentes do poliestireno bromado num número de aspectos.

Os processos de preparação de polímeros estirênicos bromados descritos nas patentes anteriores ensinam que é desejável remover o co-produto HBr que é comumente encontrado no espaço vazio do reator de bromação pela passagem dos vapores do espaço vazio por um depurador, seguido pelo fornecimento de um período de cozimento a mistura de reação de bromação para permitir que a bromação continue na extensão desejada, e então terminando a reação de bromação com um meio aquoso adequado. Tal operação é de importância econômica desde que o co-produto HBr tem valor para uso como HBr ou para a conversão em outros produtos comercialmente desejáveis, tal como o próprio bromo. Nos casos onde o cloreto de bromo é usado como o agente de bromação, HCl é formado como um co-produto.

Apesar da excelência de tais tecnologias anteriores, novas melhorias, especialmente no modo de conduzir os processos, são sempre bem-vindos. Esta invenção é considerada para fornecer pelo menos tal nova melhoria.

Breve Resumo da Invenção

Esta invenção possibilita o valioso bromo ser recuperado a partir da mistura

de reação de bromação do polímero estirênico de uma maneira altamente eficiente. A invenção também reduz o capital requerido para conduzir todo o processo pela eliminação do equipamento tipicamente usado nas instalações das fábricas para depurar os gases HX ventilados do reator de bromação de modo a impedir o gás HX de entrar no ambiente e absorver os vapores do solvente orgânico de tal gás. Além disso, as misturas de reação formadas num processo de bromação desta invenção podem ser mais prontamente processadas na instalação da fábrica do que nas misturas de reação de bromação de polímeros estirênicos convencionais correspondentes, tanto quanto o HX pode servir como um diluente adicional para a mistura de reação. Como aqui usado, incluindo as reivindicações, e sem que de outro modo expressamente mencionado, a fórmula HX denota HBr ou HCl ou ambos.

De acordo com uma realização desta invenção é fornecido um processo de preparação de um polímero estirênico bromado que possui um teor de bromo de pelo menos cerca de 50% em peso, e preferivelmente pelo menos cerca de 60% em peso, e ainda mais preferível pelo menos cerca de 67% em peso de polímero estirênico bromado, em que o dito processo é caracterizado pela condução da bromação na fase líquida de uma mistura de reação sob pressão sobre-atmosférica num sistema de reação fechado de modo que o co-produto gasoso HX não seja liberado do dito sistema de reação fechado separadamente e afastado da dita mistura de reação. Em outras palavras, a invenção desta realização é um processo em que um polímero estirênico bromado que possui um teor de bromo de pelo menos cerca de 50% em peso, e preferencialmente pelo menos cerca de 60% em peso, e ainda mais preferível pelo menos cerca de 67% em peso é preparado pela bromação do polímero estirênico. A melhoria de tal processo compreende em conduzir a bromação numa fase líquida da mistura de reação sob pressão sobre-atmosférica num sistema de reação fechado de modo que o co-produto gasoso HX não seja liberado do dito sistema de reação fechado separadamente e afastado da dita mistura de reação.

A realização acima desta invenção (em qualquer uma das duas formas acima mencionadas) possibilita:

A) a captura dentro do reator de bromação de substancialmente todo co-produto HX junto com e como uma parte da mistura de reação formado numa batelada de

bromação conduzida no sistema de reação fechado; ou

B) a remoção de substancialmente todo co-produto HX junto com e como uma parte da mistura de reação que existe após uma batelada de bromação do polímero estirênico ter se completado num sistema de reação fechado; ou

5 C) a remoção de substancialmente todo co-produto HX junto com e como uma parte da mistura de reação que é formada numa bromação contínua do polímero estirênico conduzida num sistema de reação fechado.

Em cada um de A), B), e C) o polímero estirênico bromado e o co-produto HX pode então ser separado e recuperado.

10 De acordo com uma outra realização desta invenção é fornecido um processo de preparação de um polímero estirênico bromado que possui um teor de bromo de pelo menos cerca de 50% em peso, e preferivelmente pelo menos cerca de 60% em peso, e ainda mais preferível pelo menos cerca de 67% em peso, o dito processo caracterizado pelo polímero estirênico bromado ser bromado sob pressão sobre-
15 atmosférica na presença de um catalisador de bromação de ácido de Lewis num sistema de reação fechado em que substancialmente todo o co-produto HX é retido na mistura de reação até o catalisador ser exaurido tanto na zona de reação ou externamente à zona de reação.

Na realização do processo acima, o catalisador é tipicamente exaurido num
20 meio de aquoso de interrupção. Preferencialmente, o HX dissolvido na fase aquosa resultante é separado da fase orgânica que contém o polímero estirênico bromado. No caso onde HX é HBr, é preferido recuperar os valores de bromo na fase aquosa por (i) lavagem com vapor da fase aquosa para remover o solvente orgânico residual da fase aquosa e deste modo fornecer um produto de ácido hidrobrômico adequado para uso ou
25 venda; (ii) conversão de HBr na fase aquosa no bromo elementar; ou (iii) reação do HBr com uma base metálica aquosa para produzir uma solução de um sal de brometo metálico adequado para uso ou venda.

Num processo em batelada de bromação desta invenção a mistura de reação líquida compreendida de polímero estirênico bromado e substancialmente todo co-produto
30 HX pode ser exaurido no vaso de reação em que são formados, ou a mistura de reação

líquida compreendida de polímero estirênico bromado e o co-produto HX pode ser removido do vaso de reação em que estes são formados e exauridos numa zona separada de extinção. Neste último caso a mistura de reação líquida compreendida de polímero estirênico bromado e o co-produto HX é mantida sob pressão, preferencialmente em confinamento conforme este é transportado dentro de tubulações, dutos, ou similares, que se estendem do vaso de reação para o vaso de extinção separado e liberado dentro do corpo de um meio líquido de extinção, preferencialmente um meio aquoso de extinção, contido no vaso de extinção de modo que o HX gasoso não escape para as vizinhanças.

Por “sistema de reação fechado” junto com um processo em batelada em que a bromação e a extinção são para ser realizadas no mesmo vaso de reação significa que exceto para tubulações ou dutos que conduzem os componentes necessários (incluindo a purga de gases carreadores, meio líquido de extinção etc.) dentro ou fora do vaso de reação de bromação, o sistema é fechado. Em resumo, o sistema é projetado tal que o co-produto HX não escape do sistema, mas que seja levado a permanecer dentro dos limites do vaso de reação sob pressão suficiente de modo a substancialmente todo o co-produto HX permanecer dentro e ser parte da mistura de reação até a extinção onde o HX é capturado no meio de extinção concomitantemente com a desativação do catalisador de bromação. Quando HX é HBr, os valores de bromo são então recuperados de uma forma adequada e quando HX é HCl, o HCl pode ser recuperado, por exemplo, como ácido hidrocloreídrico, se desejado.

Por “sistema de reação fechado” junto com um processo em batelada ou contínuo em que a bromação e a extinção são para ser realizadas em vasos ou zonas separadas significa que exceto para tubulações ou dutos que conduzem os componentes necessários (incluindo a purga de gases carreadores, se usados, etc.) dentro ou fora do vaso ou zona de reação de bromação e dentro ou fora do vaso ou zona de desativação do catalisador, o sistema é fechado. Em resumo, o sistema é projetado tal que o co-produto HX gasoso não escape do sistema, mas que seja levado a viajar do vaso ou zona de reação de bromação para dentro do vaso ou zona de desativação do catalisador sob pressão suficiente de modo a substancialmente todo o co-produto HX permanecer dentro e ser parte da mistura de reação até a extinção onde o co-produto HX é capturado no meio de

extinção concomitantemente com a desativação do catalisador de bromação. Aqui novamente, quando HX é HBr, os valores de bromo são então recuperados de uma forma adequada e quando HX é HCl, o HCl pode ser recuperado, por exemplo, como ácido hidrocloreídrico, se desejado.

5 Pela condução do processo de acordo com esta invenção, o polímero estirênico bromado de teor de bromo desejado e substancialmente todo o co-produto HX são capturados na mesma operação (extinção), os custos de equipamento no processo são reduzidos, e o processamento da mistura de reação é facilitado.

Estas e outras realizações e características desta invenção ainda ficarão mais
10 aparentes a partir da descrição seguinte, acompanhada dos desenhos e reivindicações anexas.

Breve Descrição do Desenho

A figura 1 é um diagrama de fluxo esquemático de um processo de bromação desta invenção que pode ser usado para produzir polímeros estirênicos
15 bromados.

Descrição Mais Detalhada

Uma das características desta invenção é o fato de que o processo desta invenção pode ser aplicado a qualquer processo para produção de polímeros estirênicos bromados, incluindo preferencialmente, aqueles das patentes descritas no início deste
20 documento.

Assim por exemplo, o processo de bromação de polímeros estirênicos pode ser um processo que compreende a formação de uma mistura de reação pela alimentação de uma mistura (i) que é substancialmente livre de um catalisador de bromação e (ii) que é formada a partir de pelo menos um agente de bromação e um polímero estirênico, a uma
25 quantidade catalítica de um catalisador de bromação, este sendo um exemplo da tecnologia de processo primeiro descrita na patente US No. 5677390.

Similarmente, o processo para bromação de polímeros estirênicos pode ser um processo que compreende a alimentação de um primeiro fluxo que compreende um agente de bromação, um segundo fluxo que compreende um polímero estirênico e um
30 terceiro fluxo que compreende um catalisador de bromação num misturador para misturar

intimamente tais fluxos, este sendo um exemplo da tecnologia de processo primeiro descrita na patente US No. 5686538.

Também, o processo para bromação de polímeros estirênicos pode ser um processo que compreende colocar em contato um polímero estirênico com um agente de bromação na presença de um catalisador de ácido de Lewis e quantidades do solvente bromoclorometano, este sendo um exemplo da tecnologia de processo primeiro descrita na patente US No. 5767203.

Em cada um dos processos acima descritos nas patentes US Nos. 5677390, 5686538 ou 5767203 tais processos são melhorados segundo esta invenção pela condução da bromação num sistema de reação fechado sob pressão sobre-atmosférica que é tipicamente até cerca de 60 psig, para manter substancialmente todo o co-produto HX numa mistura de reação de bromação, e terminar a bromação pela extinção da mistura de reação que compreende o polímero estirênico bromado e substancialmente todo o co-produto HX num meio de extinção aquoso. Preferencialmente, o polímero estirênico bromado e o co-produto HX são separados e recuperados a partir de pelo menos uma porção da mistura de extinção aquosa formada durante a extinção.

Adicionalmente ao anterior, ainda um outro processo desta invenção é um processo de bromação de polímeros estirênicos cujo processo compreende alimentar concomitantemente um primeiro fluxo que compreende o agente de bromação e um catalisador de bromação, e um segundo fluxo que compreende o polímero estirênico numa zona de reação em que:

A) a bromação é conduzida num sistema de reação fechado para manter o co-produto HX numa mistura de reação de bromação a pressão sobre-atmosférica, e

B) o catalisador é desativado por extinção da mistura de reação que inclui o polímero estirênico bromado e substancialmente todo o co-produto HX, num meio aquoso de extinção.

Preferencialmente, o HX dissolvido na fase aquosa resultante é separado da fase orgânica contendo o polímero estirênico bromado. Quando HX é HBr, é preferido recuperar os valores de bromo na fase aquosa por (i) lavagem com vapor da fase aquosa para remover o solvente orgânico residual da fase aquosa e deste modo fornecer um produto de ácido

hidrobrômico adequado para uso ou venda; (ii) conversão de HBr na fase aquosa no bromo elementar; ou (iii) reação do HBr com uma base metálica aquosa para produzir uma solução de um sal de brometo metálico adequado para uso ou venda.

Em cada um dos processos desta invenção, a pressão sobre-atmosférica empregada pode ser a pressão autógena gerada no sistema fechado. Contudo, qualquer pressão sobre-atmosférica dentro dos limites de segurança de operação do reator e/ou associado a equipamento pressurizado pode ser usado.

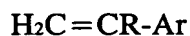
O co-produto HX é solúvel nos solventes halogenados usados nos processos desta invenção. Assim, na prática desta invenção o co-produto HX é carregado através da zona de reação enquanto em solução, e de fato serve como um diluente adicional reduzindo deste modo a viscosidade da solução polimérica. Tal redução da viscosidade oferece a oportunidade de operar com menos solvente e possibilita o uso de um polímero estirênico de peso molecular moderadamente mais alto com o mesmo nível de solvente. Adicionalmente, a necessidade típica por um sistema depurador para depurar o co-produto HX do fluxo de gás de saída do reator de bromação é eliminada. Ao invés de fornecer e utilizar tal sistema depurador, todo o co-produto HX pode ser recuperado numa única operação a partir do conteúdo de um sistema de extinção aquoso para desativação do catalisador. Além disso, o custo de capital para um sistema depurador e os custos envolvidos na manutenção de um sistema depurador são eliminados.

Uma outra característica desta invenção é que embora deva-se esperar que a velocidade de reação de bromação fosse reduzida pela operação num sistema de reação de bromação fechado tal que o co-produto HX permanecesse na mistura de reação ao longo da bromação, foi encontrado que em todas as práticas propostas, a velocidade de reação de bromação parecia ser tão rápida quanto se a bromação fosse conduzida sob pressão atmosférica.

Se necessário, os fluxos de alimentação da zona de reação de bromação podem ser degasificados para remover gases atmosféricos dissolvidos que podem ser arrastados. Desse modo, a possibilidade de exceder às limitações de pressão do sistema de reação fechado empregado é minimizada.

Polímeros estirênicos que são bromados de acordo com a presente invenção

são homopolímeros e copolímeros de monômeros aromáticos vinílicos, isto é, monômeros que possuem uma porção insaturada e uma porção aromática. Os monômeros aromáticos vinílicos preferidos tem a fórmula:



- 5 Onde R é hidrogênio ou um grupo alquil que possui de 1 a 4 átomos de carbono e Ar é um radical aromático (incluindo várias unidades alquil e aromáticas halo-anel-substituído) de 6 a 10 átomos de carbono. Exemplos de tais monômeros aromáticos vinílicos são estireno, alfa-metilestireno, orto-metilestireno, meta-metilestireno, para-metilestireno, para-etilestireno, isopropentiltolueno, isopropenilnaftaleno, vinil tolueno, vinil naftaleno, vinil
- 10 bifenil, vinil antraceno, os dimetilestirenos, t-butilestirenos, e vários cloroestirenos (tais como mono- e dicloro-variantes), os vários bromoestirenos (tais como os mono-, dibromo- e tribromo-variantes). Poliestireno é o polímero estirênico comumente preferido e, quando o polímero estirênico é bromado é um copolímero de dois ou mais monômeros vinil aromáticos, é preferido que o estireno seja um dos monômeros e que o estireno
- 15 compreenda pelo menos 50% em peso dos monômeros copolimerizáveis vinil aromáticos.

- Os polímeros estirenos, que são bromados de acordo com a presente invenção, são prontamente preparados por em volume ou massa, por técnicas de polimerização em solução, suspensão ou emulsão comparáveis àquelas empregadas na polimerização de estireno. A polimerização pode ser efetuada na presença de radical livre,
- 20 iniciadores catiônicos ou aniônicos, tais como di-t-butil peróxido, azo-bis(isobutironitrila), di-benzoil peróxido, t-butil perbenzoato, dicumil peróxido, perssulfato de potássio, tricloreto de alumínio, trifluoreto de boro, complexos de eterato, tetracloreto de titânio, n-butil-lítio, t-butil-lítio, cumil-potássio, 1,3-trilítio-ciclohexano, e similares. A polimerização de estireno, sozinho ou na presença de um ou mais monômeros
- 25 copolimerizáveis com estireno, é bem conhecida e é considerado desnecessário discutir mais sobre o processo de polimerização. Polímeros estirênicos produzidos por polimerização via radical livre com pesos moleculares GPC de pelo menos 1000, preferencialmente pelo menos 50000 e mais preferivelmente 150000 a 500000, são bromados de acordo com a presente invenção. Polímeros estirênicos aniônicos (isto é,
- 30 polímeros estirênicos formados pelo uso de um iniciador aniônico) que possui um número

médio de peso molecular GPC na faixa de 2000 a 30000, preferivelmente na faixa de 2000 a 10000 e mais preferivelmente na faixa de 3000 a 7000 constitui um outro tipo preferido de polímeros estirênicos para uso nesta invenção. Embora polímeros estirênicos fora destas faixas de peso molecular possam ser bromados de acordo com a presente invenção, não há tipicamente vantagem econômica em fazer isto.

O catalisador usado nos processos desta invenção podem ser qualquer catalisador de bromação, desde que o catalisador não atue para frustrar a eficiência e segurança da produção de um produto poliestirênico bromado de alta qualidade. Os catalisadores favoritos são os catalisadores de ácido de Lewis que são tipificados por AlCl_3 , FeCl_3 , AlBr_3 , FeBr_3 , SbCl_5 , ZrCl_4 , e similares. Fé, Hidróxido de alumínio e Sb_2O_3 podem ser usados para formar catalisadores de ácido de Lewis pela simples adição destes ao sistema de reação. Misturas de catalisadores também podem ser usadas. Uma vez que o catalisador tenha sido adicionado ao sistema de reação, este pode experimentar alguma reação sem significativa perda de atividade catalítica, por exemplo, AlCl_3 pode se converter em alguma extensão em AlBr_3 . Os catalisadores mais preferidos são os catalisadores a base de alumínio e ferro. Destes, os catalisadores mais preferidos são os haletos de alumínio e ferro, especialmente os brometos e cloretos, tais como AlCl_3 e AlBr_3 são altamente preferidos. Quando bromo (Br_2) é usado como agente de bromação, os mais preferidos como catalisadores são os brometos tais como AlBr_3 ou FeBr_3 que mostram excelente atividade na bromação de aromáticos e não são uma fonte de HCl que poderia contaminar o fluxo de HBr anidro e reduzir seu alto valor. Também altamente preferido é uma solução catalítica preparada pela combinação de AlCl_3 (uma substância que não é solúvel em bromo) e HBr gasoso em bromo líquido aquecido ($40\text{-}50^\circ\text{C}$). Uma rápida troca de halogênio produz um catalisador de haleto, bromoalumínio e HCl e o catalisador pode ser usado com ou sem a co-presença de HCl . Uma vantagem em utilizar um catalisador deste tipo é que as espécies ativas de bromação (acredita-se ser o íon bromônio, Br^+) é pré-formado, e assim a bromação do polímero estirênico inicia-se muito rapidamente e com alta seletividade. A adição direta de AlBr_3 ao bromo também produz uma solução desta espécie de bromação pré-formada preferida.

O catalisador é usado numa quantidade que é suficiente para se obter o

efeito catalítico procurado. Estas quantidades catalíticas dependerão da atividade do catalisador, mas geralmente cairão dentro da faixa de 0,2 a 20 por cento em peso e preferencialmente dentro da faixa de 0,5 a 15 por cento em peso, com base no peso do polímero estirênico que é bromado. Os catalisadores mais ativos serão utilizados em quantidades menores enquanto os catalisadores menos ativos serão utilizados em quantidades maiores. Para os catalisadores preferidos a base de alumínio e ferro é preferido que estes sejam utilizados em quantidades dentro da faixa de 0,5 a 5% em peso. AlCl_3 e FeCl_3 são úteis em quantidades dentro da faixa de 0,2 a 10% em peso. Quando AlCl_3 , FeCl_3 ou uma solução catalisadora formada a partir de AlCl_3 e HBr gasoso em bromo líquido quente como acima descrito é usada como o catalisador, quantidades dentro da faixa de 0,5 a 3% em peso são preferidas.

Os agentes de bromação úteis no processo desta invenção podem ser qualquer um daqueles que podem bromar carbonos aromáticos nos grupos aromáticos do polímero (daqui em diante também referido como unidades monoméricas estirênicas). O estado da arte reconhece Br_2 e BrCl como bons agentes de bromação, com o primeiro sendo mais preferido. Bromo pode ser obtido comercialmente na forma diatômica ou pode ser gerado pela oxidação de HBr . Br_2 pode ser suprido tanto como um líquido ou um gás. A quantidade de agente de bromação usada no processo forneceria uma razão molar de agente de bromação total por polímero estirênico total alimentado, que forneceria substituições de 1 a 3 bromos por unidade monomérica estirênica no polímero. Geralmente, é desejado que os produtos de polímeros estirênicos bromados desta invenção contenham pelo menos 30% em peso de bromo, com base no peso total do polímero bromado. É preferido que o polímero bromado contenha acima de cerca de 50% em peso e mais preferivelmente acima de cerca de 60% em peso de bromo. Para qualquer polímero estirênico em particular, a quantidade de agente de bromação usada no processo será determinada pelo teor de bromo desejado considerando o teor mais alto de bromo que é obtível com os parâmetros de processo selecionados. O teor mais alto de bromo requererá o melhor agente de bromação. É apontado que conforme a tribromação é acessada, se torna mais difícil substituir mais bromos. Mesmo a adição de maiores quantidades de agente de bromação nem sempre reduz esta dificuldade. Contudo, é útil,

na tentativa de maximizar o teor de bromo, fornecer um pequeno excesso estequiométrico de agente de bromação. Excessos estequiométricos até cerca de 2% são preferidos. A estequiometria é facilmente determinada quando se requer um mol de Br₂ presente invenção BrCl por substituição desejada. Na prática, o técnico determinará o teor de bromo desejado numa base em peso e então calculará, numa base idealizada, o número de moles de agente de bromação necessários para se obter o mesmo. Por exemplo, se o polímero estirênico e o teor de bromo desejado é de 68% em peso, pelo menos 2,7 moles de bromo ou BrCl por unidade monomérica estirênica serão requeridos, não incluindo qualquer excesso estequiométrico desejado. Para poliestireno bromado, um teor de bromo de 40 a 70+ por cento em peso de bromo é desejado. Esta faixa pode ser estequiometricamente obtida com uma razão molar de bromo por unidade monomérica estirênica de 0,9:1 a 3,0:1. Preferencialmente para poliestireno bromado é um teor de bromo de 60 a 70+ por cento em peso, que pode ser obtido com uma razão molar teórica de 1,9:1 a 3,0:1 para bromo ou BrCl. Os processos desta invenção podem, com facilidade, fornecer até 67-69% e de fato até 70-72% em peso de bromo no polímero estirênico bromado. Na determinação da quantidade de agente de bromação no processo, o agente de bromação na mistura de alimentação e qualquer agente de bromação previamente adicionado antes da alimentação da mistura são ambos contados. Como apontado aqui, não é necessário adicionar previamente um agente de bromação ao catalisador e, assim, todos os requerimentos do agente de bromação do processo podem ser supridos via a alimentação da mistura. Se, contudo, o técnico selecionar adicionar previamente um agente de bromação ao reator, isto pode ser feito. Já que anteriormente descreveu-se toda a relação de quantidade entre o agente de bromação e o polímero estirênico, a relação quantitativa entre estes dois reagentes na mistura de reação não será completamente discutida. Geralmente, a mistura que é para ser alimentada conterá de 1 a 8 moles de agente de bromação por mol de unidades monoméricas estirênicas em qualquer momento durante o período de alimentação. Durante a alimentação, a relação quantitativa pode ser constante ou pode variar dentro das faixas acima mencionadas. (Está dentro do escopo desta invenção permitir algumas excursões fora da faixa com tanto que não signifique prejudicar a eficiência do processo ou a qualidade do produto.) Uma faixa

preferida é de 2,5 a 5 moles de agente de bromação por mol de unidades monoméricas estirênicas na mistura de alimentação. Como pode ser observado, o uso de uma quantidade de agente de bromação na mistura de alimentação que fornece uma razão molar de agente de bromação por unidades monoméricas estirênicas que seja menor ou maior do que a selecionada para a razão molar total de agente de bromação por mole de unidades monoméricas estirênicas, resultará na exaustão tanto do agente de bromação quanto do polímero estirênico conforme a mistura constituinte antes da exaustão do outro constituinte. Por exemplo, se o técnico selecionar produzir poliestireno bromado com um teor de bromo de 70% em peso, uma razão molar total de bromo por unidades monoméricas estirênicas de 3,0:1, e qualquer excesso se desejado, seria adequado. Se o técnico selecionar formar uma mistura de alimentação em que a razão molar de bromo por unidades monoméricas estirênicas é 1:1, pode ser visto que a quantidade de poliestireno a ser alimentada será completada antes de se obter a quantidade total necessária de bromo. Neste caso, o técnico usará primeiro a mistura 1:1 e então continuará com apenas a alimentação de bromo após a alimentação de poliestireno ter sido exaurida. Se, por outro lado, a razão molar na mistura de alimentação for selecionada par ser 5:1, então o bromo será primeiro exaurido e a alimentação terá que ser terminada com o poliestireno sozinho. Geralmente, é preferido ter a razão molar total e a razão da mistura de alimentação pelo menos um pouco similares. Em todos os casos porém, a alimentação inicial conterà preferencialmente pelo menos a razão molar de bromo por unidades monoméricas estirênicas de 1:1.

Prefere-se que o bromo usado no processo desta invenção seja essencialmente anidro, isto é, contenha menos do que 100 ppm (com base em peso) de água e contenha não mais do que 10 ppm de impurezas orgânicas, por exemplo, óleo, graxa, hidrocarbonetos contendo carbonil, ferro e similares. Bromo de grau comercial disponível pode ter tal pureza. Se, contudo, tal não estiver disponível, os conteúdos de água e de impurezas orgânicas poderão ser convenientemente reduzidos pela mistura de uma razão em volume de 3 para 1 de bromo ácido sulfúrico concentrado (94-98%). Uma mistura de duas fases é formada a qual é agitada por 10-16 horas. Após a agitação e decantação, a fase de ácido sulfúrico, junto com as impurezas e água, é separada da fase

do bromo. Para ainda aumentar a pureza do bromo, a fase do bromo recuperada pode ser submetida à destilação.

Como anteriormente mencionado, é preferido que os processos desta invenção utilizem um solvente. O solvente deve ser capaz de solubilizar o polímero
5 estirênico alimentado e os intermediários sub-bromados e ser inerte ao processo nas condições de reação. O solvente deve também exibir solubilidade dos polímeros estirênicos sub-bromados e, em casos preferidos, o produto bromado final. Solventes preferidos são aqueles em que o catalisador de bromação também é solúvel, prontamente disperso ou prontamente suspenso. Solventes halogenados são preferidos e são
10 exemplificados por tetracloreto de carbono, clorofórmio, tetracloetano, cloreto de metileno, dicloroetano, tricloroetileno, triclorobenzeno, brometo de metileno, 1,2-dibromoetano, diclorodifluorometano, bromoclorometano e misturas destes. Especialmente preferidos são bromoclorometano, 1,2-dibromoetano, brometo de metileno e cloreto de metileno. Pela formação de uma solução de solvente e polímero estirênico, o
15 polímero se torna fácil de se manusear e misturar com bromo. As soluções desta invenção preferencialmente contém de 5 a 50% em peso de polímero. Mais altamente preferidas são aquelas que contém de 5 a 30% em peso de polímero.

É preferível ter o catalisador de bromação, ao qual a mistura bromo/polímero estirênico é alimentada, em associação com um líquido de modo que o
20 catalisador possa ser uma solução, lodo, dispersão ou suspensão. Tal aumentará a mistura dos reagentes e qualidades de transferência de massa. É interessante, mas não necessário, utilizar o mesmo líquido, isto é, solvente, que foi usado para formar a solução de polímero estirênico. Assim, num modo preferido, os processos desta invenção fornecerão uma mistura de solvente halogenado e catalisador no reator em que a mistura polímero
25 estirênico/agente de bromação pode ser alimentada. A mistura de solvente halogenado e catalisador é melhor descrita como uma suspensão. Geralmente, é adequado utilizar de 95 a 99,9% em peso de líquido e preferencialmente de 99 a 99,8% em peso, com base no peso total de líquido e catalisador. Num segundo modo mais preferido, o catalisador é dissolvido ou suspenso no agente de bromação e então combinado com a solução de
30 polímero estirênico conforme este entra na zona de reação.

O solvente usado para dissolver o polímero estirênico e o líquido usado em associação com o catalisador são preferencialmente secos, isto é, eles contêm menos de cerca de 200 ppm (base em peso) de água entre si e preferencialmente menos de cerca de 150 ou 100 ppm de água. A presença de água não é desejada uma vez que, em quantidades significativas, esta pode desativar o catalisador no processo e a desidratação não é prática, então pode ser possível solucionar a situação pelo simples aumento da quantidade de catalisador usada. Para o processo desta invenção, não é uma característica utilizar somente água para evitar ligações cruzadas como é ensinado na patente US No. 4200703, mas especialmente, esta invenção minimiza as ligações cruzadas por meio que incluem suas novas técnicas de alimentação.

A mistura polímero estirênico/agente de bromação deve ocorrer rapidamente, com consideração sendo dada a habilidade do equipamento do processo em manipular a carga de calor do processo exotérmico, a pressão gerada pelo co-produto HX, e outros aspectos do processo. Em resumo, a alimentação pode ocorrer por períodos de tempo mais curtos que serão permitidos pelo equipamento sem excursão para fora dos parâmetros críticos do processo. Geralmente, é antecipado que o período de alimentação para operações de batelada serão de 0,5 a 10 horas para uma instalação de tamanho comercial. Períodos menores de alimentação são esperados para processos em batelada em menor escala. Tempos de residência médios para processos contínuos desta invenção (isto é, períodos entre o tempo de iniciação da ocorrência da bromação na zona de reação até a desativação do catalisador ocorrer) são tipicamente menores do que 20 minutos, preferencialmente 10 minutos ou menos, e mais preferivelmente 5 minutos ou menos.

O processo desta invenção ocorre numa temperatura na faixa de -20° a 20°C, preferencialmente na faixa de -10 a 10°C, e mais preferivelmente na faixa de -5°C a 5°C. A bromação e preferivelmente a transferência para o meio de extinção aquoso são conduzidos em pressões sobre-atmosféricas. Menos preferido é reduzir a pressão no início ou durante a transferência do conteúdo do reator para o meio aquoso de extinção, enquanto se mantém todo o conteúdo do reator incluindo o HX confinado, por exemplo, dentro da tubulação ou dutos de transferência de modo a substancialmente todo o co-produto HX formado na bromação ser mantido confinado, e transferido para e capturado

pelo meio de extinção.

Para realizar um processo típico do tipo batelada desta invenção, um catalisador de bromação, por exemplo, AlCl_3 , é suspenso em solvente essencialmente anidro, para gerar uma suspensão facilmente misturável. A suspensão é preparada num reator com agitação, revestido de vidro e trazido a uma temperatura dentro da faixa de -5° a 10°C . A mistura é mantida sob uma atmosfera pressurizada, inerte e seca no reator. Uma solução de um polímero estirênico e solvente, por exemplo, bromoclorometano, é preparado e intimamente misturado com um fluxo de bromo para produzir uma mistura homogênea. A mistura fria é alimentada na suspensão de catalisador de bromação sob agitação no reator pressurizado selado. A mistura íntima da solução de polímero estirênico e um agente de bromação pode ser alimentada a um dispositivo misturador, por exemplo, um injetor misturador, na extremidade inferior do tubo de aspersão no reator que se estende a um ponto abaixo do nível da suspensão. O dispositivo de mistura é projetado para se obter uma mistura íntima da solução com o agente de bromação. Também, o dispositivo misturador age para conferir energia de mistura, no ponto da alimentação, a mistura íntima e a suspensão do catalisador. Uma outra técnica para se obter mistura íntima da solução de polímero estirênico e agente de bromação, é utilizar um loop de reator externo que possui um misturador em linha, dito um misturador de impacto. Geralmente, o uso de um loop de reator externo inclui primeiro carregar o reator com um lodo, suspensão e etc. de catalisador de bromação, e então retirar do reator um fluxo que é então alimentado em um misturador externo do reator. Uma mistura formada a partir de pelo menos um polímero estirênico e bromo é também alimentada no misturador para produzir uma segunda mistura que é formada pelas duas alimentações do misturador. A segunda mistura é subsequentemente alimentada de volta ao reator. O fluxo retirado do reator compreenderá inicialmente o catalisador. Após a segunda mistura ser alimentada no reator e o processo correr, o fluxo de retirada começará a compreender poliestireno bromado junto com catalisador. O uso de um loop de reator externo um processo de bromação é ainda discutido com referência a figura 1 da patente US No. 5677390.

O reator é mantido numa temperatura baixa, por exemplo, de 0° a -5°C , durante a alimentação do polímero estirênico e/ou alimentação de bromação, conforme o

caso pode ser, e preferencialmente de -2° a 2°C .

Como pode ser observado, o conteúdo do reator em batelada, pressurizado, selado muda a composição durante as alimentações de bromo e solução poliestireno/solvente. Inicialmente, o conteúdo do reator compreende catalisador e solvente. Conforme o processo se desenvolve, o conteúdo do reator compreende e começa a se tornar mais rico em poliestireno bromado. Durante um período de cozimento, a bromação do último polímero estirênico alimentado ocorre no reator. A remoção do conteúdo do reator pode continuar a ocorrer durante o período de cozimento para auxiliar na mistura.

Após a alimentação ter sido acompanhada em tal operação do tipo batelada, a reação de mistura que inclui substancialmente todo o co-produto HX é mantida no reator selado sob pressão sobre-atmosférica por um período de cozimento de 5 a 30 minutos, e preferencialmente de 5 a 15 minutos. A temperatura de cozimento fica dentro da faixa de -10° a 10°C e preferivelmente dentro da faixa de -5° a 5°C . O período de cozimento serve para completar a bromação do último polímero estirênico alimentado no reator. O período de cozimento pode ocorrer no reator.

Bromação de polímeros estirênicos é uma reação de substituição. O co-produto HX é também formado nesta reação. Na prática da presente invenção, o HX formado no processo é mantido dentro do reator e descarregado junto com a mistura de reação numa batelada ou zona de extinção aquosa. Um gás inerte, seco, por exemplo, nitrogênio, pode ser usado como um gás carreador para purgar os vapores de HX do reator numa batelada de extinção aquosa ou numa zona de extinção equipada com pulverizadores aquosos para dissolver substancialmente todo o HX em vapor. A batelada de extinção aquosa ou as pulverizações na zona de extinção podem conter uma base formadora de sal tal como hidróxido de sódio de modo que o HX arrastado na mistura de reação e o HX purgado do estado de vapor são convertidos num sal dissolvido solúvel em água tal como um sal de metal alcalino, tipicamente NaBr ou NaCl. Preferencialmente, apenas a água é usada para a extinção de modo que a solução de ácido hidrobrômico ou ácido hidrolórico que é formado é adequado para uso ou sendo após a remoção de pequenas quantidades de solvente de bromação remanescente.

Enquanto água pura é o meio de extinção aquoso preferido, uma solução ou lodo de sulfito de sódio, e/ou hidróxido de sódio pode ser usado para desativar o catalisador, matar qualquer agente de bromação remanescente e ajustar o pH da mistura de reação. Após tal tratamento, a mistura de reação de extinção é sedimentada para se obter uma mistura de reação de duas fases contendo uma fase orgânica, que contém, como um soluto, o produto polimérico estirênico bromado, e uma fase aquosa que contém na maior parte, se não tudo, o co-produto HX. A fase aquosa é decantada e a fase orgânica remanescente é lavada de seu componente solvente. O mais conveniente é acompanhar esta lavagem pelo bombeamento da fase orgânica em água fervente. Conforme o solvente é retirado, o produto polimérico estirênico bromado forma um precipitado. O precipitado pode ser recuperado por qualquer técnica de separação líquido-sólido, por exemplo, filtração, centrifugação, etc. O precipitado recuperado é então seco. A fase aquosa da extinção que inclui o co-produto HX é tratado com vapor vivo tanto na operação em batelada quanto contínua para remover qualquer solvente de bromação residual. Quando o bromo (Br_2) é utilizado como o agente de bromação, o vapor da solução aquosa lavada pode então ser enviada para uma unidade de recuperação de bromo onde o valor do bromo é recuperado como bromo elementar, ou se água pura for usada para a extinção, a solução pode ser tratada com uma base de metal de modo a formar uma solução de sal metálico de brometo adequado para uso ou venda.

Para realizar um processo desta invenção como um processo contínuo típico, em geral, dois ou mais alimentações contínuas dos componentes no reator são realizadas concomitantemente, o reator ou zona de reação é preferivelmente um reator tipo loop ou tubular, e os conteúdos do reator são tipicamente continuamente removidos da zona de reação e transferidos para uma batelada de extinção ou zona de extinção. Quando duas alimentações contínuas são usadas, nenhuma das alimentações contém todos os três componentes por um período de tempo maior do que uns poucos segundos, nomeadamente, (1) agente de bromação, (2) catalisador, e (3) polímero estirênico (preferencialmente dissolvido num solvente), mas todos três destes são alimentados pela combinação de dois destes três componentes em uma das duas alimentações. Se em tal caso (3) é alimentado puro, o solvente deve ser alimentado tanto com o agente de

bromação e o catalisador ou uma terceira alimentação de solvente deve ser usada. Quando três alimentações são usadas cada um dos (1), (2), e (3) podem ser alimentados separadamente mas uma porção de qualquer um destes pode ser combinado com uma alimentação de (1), (2) e/ou (3) desde que nenhuma alimentação contenha todos os três por um período de tempo maior do que uns poucos segundos. Combinações permitidas de todas as três alimentações por um período de tempo não maior do que uns poucos segundos podem surgir, por exemplo, quando os três componentes entram numa pequena câmara misturadora de impacto num injetor e então são injetados pelo injetor. Em tal caso, uma passagem de saída da câmara misturadora de impacto constitui parte da zona de reação.

Alimentações múltiplas de componentes (1), (2) e/ou (3) podem ser empregadas, se desejado.

O diagrama de fluxo da figura 1 descreve esquematicamente um tipo de sistema que pode ser usado para conduzir um processo contínuo segundo esta invenção envolvendo a bromação contínua de polímero estirênico aniônico (isto é, polímero estirênico formado pelo uso de um iniciador de polimerização aniônica tal como alquil lítio). Basicamente, o sistema é composto de um reator tipo loop 40, uma bomba 42 para circular a mistura de reação que inclui o co-produto HX através do reator 40, uma linha de alimentação 44 para receber do reator 40 uma porção da mistura de reação circulante incluindo o co-produto HX e transmitir tal conteúdo para um vaso de extinção (não mostrado), um sistema de injeção dual composto de injetor 43 e injetor 45, um trocador de calor indireto 46, e um misturador estático 48. O trocador de calor 46 na forma descrita é disposto a montante dos injetores 43 e 45 e a jusante da bomba 42 de modo a remover o calor gerado pela ação da bomba 42, bem como o calor da reação exotérmica de bromação. Se desejado, o trocador de calor 46 pode ser disposto em qualquer outro lugar adequado em relação ao reator 40. Também, mais de um de tal trocador de calor pode ser empregado em associação com o reator 40 para remover o calor em mais de um local ao redor do loop. O trocador de calor 46 é provido com um fluxo de líquido absorvente de calor adequado tal como água fria e/ou etileno glicol.

Como descrito, os injetores 43 e 45 estão em alinhamento axial oposto.

Embora não mostrado no desenho da linha da figura 2, os orifícios dos injetores 43 e 45 são afastados um do outro de modo que o conteúdo destes injetores respectivos é forçado diretamente em direção um do outro e substancialmente em ângulos retos em relação a e dentro da mistura de reação que inclui o co-produto HX fluindo através do reator 40. Tal arranjo assegura um contato muito rápido entre o conteúdo injetado dos injetores e a mistura de reação que flui através do reator. Isto por sua vez assegura a iniciação altamente rápida da reação de bromação. A linha de alimentação 44 como descrita remove continuamente do reator 40 uma porção da massa de reação circulante. O conteúdo da linha de alimentação 44 é tipicamente transportado para e descarregado num vaso (não mostrado) contendo um líquido de extinção que prontamente desativa o catalisador.

O injetor 43 recebe e descarrega uma solução de polímero aniônico estirênico num solvente adequado enquanto o injetor 45 recebe e descarrega uma mistura de agente de bromação tal como bromo, e catalisador tal como tribrometo de alumínio. Se desejado, três injetores (não mostrados) podem ser dispostos ao redor do reator 40, um para injetar a solução de polímero aniônico estirênico, um outro para injetar o agente de bromação (com ou sem solvente ou diluente) e o terceiro para injetar o catalisador (com ou sem solvente ou diluente) de modo que o contato entre os três fluxos injetados ocorre rapidamente resultando assim na rápida iniciação de bromação do polímero estirênico. Em tal sistema de três injetores, os três injetores podem ficar em qualquer disposição um em relação ao outro desde que os conteúdos injetados a partir dos injetores entram em contato um com o outro rapidamente, preferivelmente dentro de uns poucos segundos. Um arranjo de três injetores envolve dispor os injetores ao redor do reator 40 com os respectivos eixos dos três injetores no mesmo plano e radialmente espaçados por intervalos de cerca de 120°.

O sistema da figura 2 é tipicamente operado em pressão sobre-atmosférica. Consequentemente, o co-produto HX permanece com a mistura de reação dentro dos limites do reator 40 e é retirado do reator via uma linha de alimentação 44 e é descarregado junto com a mistura de reação diretamente num vaso que contém um meio aquoso de extinção que retira o HX e evita seu escape para o ambiente. Assim, substancialmente todo o co-produto HX é capturado ao mesmo tempo que a mistura de

reação é extinta, uma etapa de condução a recuperação de ambos produtos nas formas comercialmente desejáveis.

A recuperação e preparo do produto após a extinção podem ser conduzidos deixando a mistura de reação extinta sedimentar para se obter uma mistura de reação de duas fase contendo uma fase orgânica, que contém, como um soluto, o produto polimérico estirênico aniônico bromado e uma fase aquosa que contém o co-produto HX. A fase aquosa é decantada e a fase orgânica remanescente é lavada de seu componente solvente. O mais conveniente é acompanhar esta lavagem pelo bombeamento da fase orgânica em água fervente. Conforme o solvente é retirado, o produto polimérico estirênico aniônico bromado forma um precipitado. O precipitado pode ser recuperado por qualquer técnica de separação líquido-sólido, por exemplo, filtração, centrifugação, etc. O produto lavado, precipitado, recuperado é então seco, tipicamente numa temperatura na faixa de cerca de 110 a cerca de 150°C.

A fase aquosa da extinção é tratada com vapor vivo tanto numa operação em batelada ou contínua para remover qualquer solvente de bromação residual. Quando HX é HBr, o fluxo de solução aquosa lavada pode então ser enviado para uma unidade de recuperação de bromo onde os valores de bromo são recuperados como bromo elementar, ou se água pura for usada para a extinção, a solução é adequada para uso ou venda como ácido hidrobrômico.

Quando o uso de bromo como agente de bromação e operação do sistema da figura 1 em pressões elevadas da ordem de 20 a 60 psig e preferivelmente a cerca de 45 psig, todo o co-produto HBr formado pode ser retido na mistura de reação líquida. Este tem a vantagem não apenas de eliminar uma necessidade por um depurador de HBr separado do sistema, mas em adição, todo os valores de bromo no HBr pode ser recuperado a partir da extinção aquosa da mistura de reação simplificando e reduzindo assim o custo da recuperação de tais valores de bromo. Além disso, o HBr retido tem um efeito diluente na mistura de reação que reduz a viscosidade da mistura de reação. Tal viscosidade reduzida possibilita o processo de bromação operar com menos solvente ou possibilita o uso de um polímero estirênico aniônico de peso molecular moderadamente mais alto com o mesmo nível de solvente ou permite o uso de um trocador de calor

menor, de menor custo.

Os polímeros estirênicos bromados produzidos por esta invenção podem ser usados como retardadores de chama para vários materiais poliméricos tais como materiais poliméricos termoplásticos e termocuráveis e resinas. O peso médio de pesos moleculares dos polímeros que podem ser retardadores de chama segundo esta invenção podem variar amplamente, desde polímeros de pesos moleculares baixos até polímeros de pesos moleculares muito altos. Métodos de produção de vários polímeros termoplásticos ou termocuráveis que podem ser retardadores de chama com polímeros estirênicos bromados desta invenção são conhecidos por aqueles versados na arte. Outras pessoas que podem não estar familiarizadas com tais assuntos, deve se referir a extensa literatura que existe sobre a matéria. Preferencialmente, os polímeros estirênicos bromados desta invenção são usados como aditivos retardadores de chama por vários polímeros termoplásticos.

Como usado em qualquer parte deste documento incluindo as reivindicações, os termos “contínuo” e “continuamente” denotam que a operação se refere a procedimentos comuns sem interrupção no tempo desde que contudo, uma interrupção é permitida se de uma duração que não rompa as condições de estado estacionário daquela operação. Se a interrupção é de uma duração que rompe a operação em estado estacionário, uma condição de operação de estado estacionário deve ser alcançada antes de recommençar a coleta do produto.

Os componentes referidos pelo nome ou fórmula química em qualquer parte do relatório descritivo ou reivindicações, se referido no singular ou plural, são identificados como estes existiam antes de entrar em contato com uma outra substância referida pelo nome químico ou tipo químico (por exemplo, um outro componente, um solvente, ou etc.). Não importa que mudanças, transformações e/ou reações químicas preliminares, se alguma, ocorre na mistura ou solução resultante, uma vez que tais mudanças, transformações e/ou reações são o resultado natural de colocar os componentes especificados juntos sob as condições segundo esta revelação. Assim, os componentes são identificados como ingredientes a serem colocados juntos em conexão com a realização de uma operação desejada ou na formação de uma composição desejada. Também, embora as reivindicações aqui possam se referir a substâncias, componentes e/ou ingredientes no

tempo presente (“compreende”, “é”, etc.), a referência é a substância, componente ou ingrediente como ele existia no momento justamente antes deste ser primeiro colocado em contato ou misturado com uma ou mais de outras substâncias, componentes ou ingredientes de acordo com a presente revelação. O fato de que uma substância, componente ou ingrediente pode ter perdido sua identidade original através de uma reação ou transformação química durante o curso das operações de contato ou mistura, se conduzidas de acordo com esta revelação e com as habilidades de um químico, é assim de nenhum aspecto prático.

Cada e toda patente ou publicação referida em qualquer porção deste relatório descritivo é incorporado no todo desta revelação como referência, como se completamente aqui estabelecido.

Esta invenção é capaz de considerável variação na sua prática. Deste modo, a descrição anterior não é pretendida para limitar, e não deve ser construída como limitante, a invenção aos exemplos particulares aqui apresentados.

REIVINDICAÇÕES:

1. Processo em que um polímero estirênico bromado que apresenta um teor de bromo de pelo menos 50% em peso é preparado pela bromação do polímero estirênico, em que o dito processo é **CARACTERIZADO** pela bromação do polímero estirênico numa mistura de reação em fase líquida sob pressão sobre-atmosférica num sistema de reação fechado de modo que substancialmente todo o co-produto HX gasoso é capturado como parte da dita mistura de reação e o dito co-produto HX gasoso não é liberado do dito sistema de reação fechado separadamente e afastado da dita mistura de reação.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pela bromação ser conduzida utilizando bromo, Br₂, como agente de bromação de modo que o dito HX gasoso é HBr.

3. Processo de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADO** pelo dito teor de bromo ser de pelo menos cerca de 60% em peso.

4. Processo de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADO** pelo dito teor de bromo ser de pelo menos cerca de 67% em peso.

5. Processo de preparação de um polímero estirênico bromado que apresenta um teor de bromo de pelo menos 50% em peso, o dito processo sendo **CARACTERIZADO** pelo polímero estirênico ser bromado sob pressão sobre-atmosférica na presença de um catalisador de bromação de ácido de Lewis e num sistema de reação fechado em que substancialmente todo o co-produto HX é retido na mistura de reação até o catalisador ser extinto tanto na zona de reação quanto externamente à zona de reação.

6. Processo de acordo com a reivindicação 5, **CARACTERIZADO** pelo catalisador ser extinto num meio aquoso de extinção.

7. Processo de acordo com a reivindicação 5, **CARACTERIZADO** pela bromação ser conduzida num solvente que solubiliza o polímero estirênico.

8. Processo de acordo com a reivindicação 7, **CARACTERIZADO** pelo dito solvente compreender pelo menos um solvente halocarbono alifático e/ou halohidrocarbono em que os átomos de halogênio são átomos de cloro, átomos de bromo ou ambos.

9. Processo de acordo com a reivindicação 8, **CARACTERIZADO** pelo dito solvente compreender bromoclorometano.

10. Processo de acordo com as reivindicações 5 a 9, **CARACTERIZADO** pelo catalisador de ácido de Lewis ser um haleto de alumínio em que os átomos de halogênio são bromo, cloro ou ambos.

11. Processo de acordo com as reivindicações 5 a 9, **CARACTERIZADO** pela bromação ser efetuada com bromo, cloro ou ambos, como agente de bromação.

12. Processo de acordo com as reivindicações 5 a 9, **CARACTERIZADO** pelo polímero estirênico ser um polímero estirênico formado pela polimerização via radical livre.

13. Processo de acordo com a reivindicação 12, **CARACTERIZADO** pelo polímero estirênico ser poliestireno.

14. Processo de acordo com as reivindicações 5 a 9, **CARACTERIZADO** pelo polímero estirênico ser um polímero estirênico formado pela polimerização aniônica.

15. Processo de acordo com a reivindicação 5, **CARACTERIZADO** por:

A) a bromação ser conduzida com bromo, cloreto de bromo ou ambos, como agente de bromação;

B) a bromação ser conduzida num solvente que solubiliza o polímero estirênico, e

C) a bromação do polímero estirênico e HX serem separados e recuperados de pelo menos uma parte da mistura aquosa de extinção formada durante a extinção.

16. Processo de acordo com a reivindicação 15, **CARACTERIZADO** pelo polímero estirênico ser um polímero estirênico formado por polimerização via radical livre ou por polimerização aniônica.

17. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 14 ou 16, **CARACTERIZADO** pelo polímero estirênico ser poliestireno.

18. Processo de acordo com a reivindicação 5, **CARACTERIZADO** pelo fato de que na condução da bromação, uma mistura (i) que é substancialmente livre de um catalisador de bromação e (ii) que é formada a partir de pelo menos um agente de bromação e um polímero estirênico que é alimentados a uma quantidade catalítica de um

catalisador de bromação contido no dito sistema de reação fechado.

19. Processo de acordo com a reivindicação 5, CARACTERIZADO por um primeiro fluxo que compreende um agente de bromação, um segundo fluxo que compreende um polímero estirênico e um terceiro fluxo que compreende um catalisador de bromação serem alimentados a um misturador disposto no dito sistema de reação fechado.
- 5

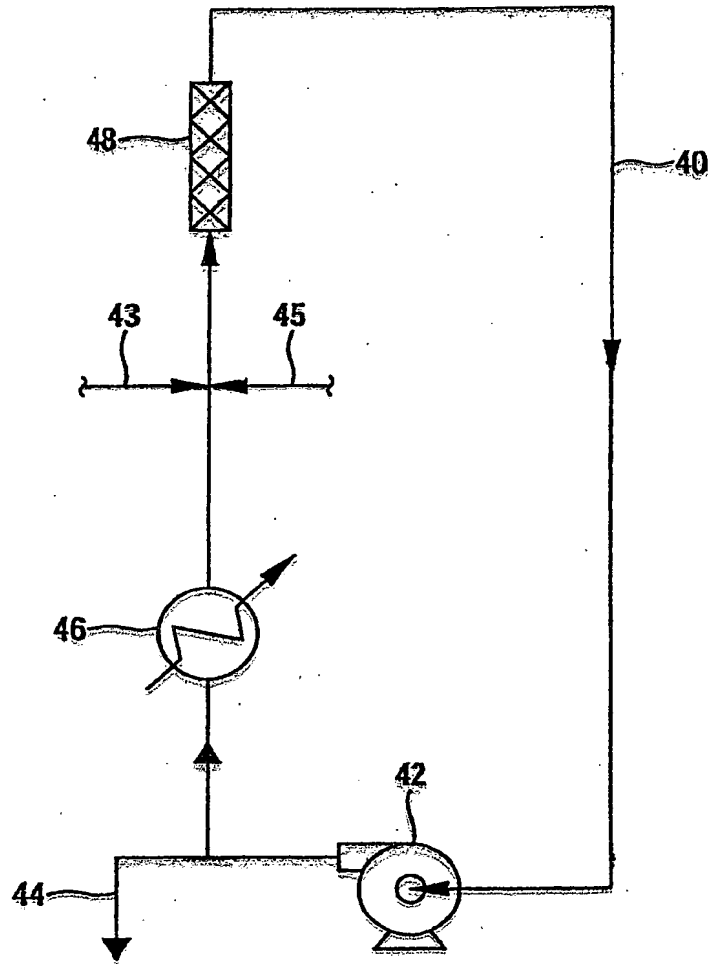


FIG. 1

RESUMO**“PREPARO DE RESINAS OU POLÍMEROS ESTIRÊNICOS BROMADOS”**

A bromação do polímero estirênico é realizada num sistema de reação fechado para reter o co-produto HX (onde HX é HBr ou HCl, ou ambos) na mistura de reação de bromação a pressão sobre-atmosférica. Preferencialmente, a mistura de reação
5 que inclui o polímero estirênico bromado e substancialmente todo o co-produto HX formado é descarregado num meio aquoso de extinção. Operando-se deste modo, a reação é terminada e o polímero estirênico bromado com o teor de bromo desejado e substancialmente todo o co-produto são capturados na mesma operação, os custos com
10 equipamento do processo são reduzidos, e o processamento da mistura de reação é facilitado.