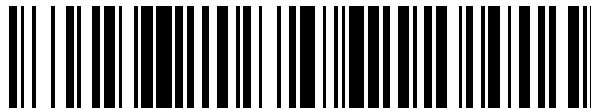


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 568 886**

51 Int. Cl.:

**C08J 3/20** (2006.01)

**B29C 47/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.04.2013 E 13722569 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.03.2016 EP 2834291**

54 Título: **Procedimiento para la inserción y transporte de aditivos lábiles en corrientes de material fundido**

30 Prioridad:

**06.04.2012 IT MI20120571**

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

**05.05.2016**

73 Titular/es:

**VERSALIS S.P.A. (100.0%)  
Piazza Boldrini 1  
20097 San Donato Milanese (MI), IT**

72 Inventor/es:

**FELISARI, RICCARDO;  
CASALINI, ALESSANDRO y  
VALENTINO, OLGA**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 568 886 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

Procedimiento para la inserción y transporte de aditivos lábiles en corrientes de material fundido

La presente invención se refiere a un procedimiento para la inserción y transporte de aditivos lábiles en corrientes de material fundido.

- 5 Más específicamente, la presente invención se refiere a un procedimiento para la inserción y transporte de aditivos térmica o químicamente lábiles en las condiciones de procesado que típicamente caracterizan las masas fundidas de polímeros.

10 Los aditivos lábiles se refieren a aditivos que, en las condiciones de procesado, son térmicamente y/o químicamente inestables y por lo tanto son parcial o totalmente destruidos cuando se mezclan con una corriente de material fundido, por ejemplo una corriente de polímero fundido. Los aditivos que son químicamente incompatibles en una corriente de material fundido, por ejemplo, un material polimérico, también se consideran lábiles, ya esta incompatibilidad sea debida al material en sí mismo, ya sea debida a otros aditivos posiblemente contenidos en dicha corriente.

15 Ejemplos de dichos aditivos lábiles son compuestos bromados usados para dar propiedades piroresistentes al polímero obtenido, tales como, por ejemplo, hexabromociclododecano (HBCD) o tetrabromobisfenol A bis (alil éter), y también algunos aditivos que tienen una acción sinérgica o piroresistente tales como 2,3-dimetil-2,3-difenil butano o peróxido de dicumilo. Estos aditivos son inestables, es decir, tienden a degradarse espontáneamente a las temperaturas usadas para procesar masas fundidas de polímeros.

20 Esta degradación puede ser acelerada químicamente, cuando se usan ciertos materiales que actúan como catalizadores de degradación. Puede considerarse que estos catalizadores son materiales incompatibles con el aditivo usado, o, viceversa, puede considerarse que el aditivo usado es químicamente lábil en presencia de estos catalizadores. Ejemplos de materiales incompatibles con aditivos orgánicos bromados son carbono, sus compuestos y derivados, tales como negro de humo, coque, grafitos y nanoplaquetas de grafeno (véase por ejemplo "Recommended terminology for the description of carbon as a solid" - IUPAC Recommendations 1995).

25 El carbono, sus compuestos y productos derivados, pueden usarse para proporcionar propiedades particulares a masas fundidas de polímeros o productos acabados que se derivan de las mismas (por ejemplo, aumentando el aislamiento térmico en espumas de poliestireno expandido como se describe en el documento WO 2010/069584). Al mismo tiempo, puede ser necesario añadir aditivos bromados a la mezcla de polímero para dar las propiedades piroresistentes mencionadas anteriormente. Los agentes piroresistentes pueden ser químicamente incompatibles con el carbono, sus compuestos y productos derivados, ya que pueden acelerar considerablemente la degradación de los compuestos bromados en las masas fundidas de polímeros.

30 También se ha observado experimentalmente que, incluso sin la presencia de estos materiales químicamente incompatibles con aditivos lábiles, la dispersión de estos aditivos en masas fundidas de polímeros, necesaria para que sean efectivos, puede acelerar su degradación.

35 Consecuentemente, en general es inevitable una cierta degradación de estos aditivos en masas fundidas de polímeros, en particular de moléculas orgánicas bromadas.

La degradación de aditivos bromados es indeseable ya que puede conducir a la formación de sustancias cáusticas, tóxicas o eco-incompatibles. Además, la degradación reduce o cancela la efectividad del aditivo ya que reduce la cantidad disponible.

40 En el caso de moléculas bromadas, otro problema es que la degradación puede generar bromuro de hidrógeno o ácido bromhídrico. Se sabe que este ácido es extremadamente corrosivo para los aceros y otras aleaciones metálicas normalmente usadas para la construcción de una planta, consecuentemente la generación del mismo puede poner en peligro la solidez y longevidad de la misma planta.

45 En matrices poliméricas tales como, por ejemplo, matrices vinil aromáticas, la aceleración de la degradación de aditivos orgánicos bromados conferida por estos materiales de carbono puede ser hasta tal punto rápida y violenta como para impedir el uso conjunto de estos aditivos, en particular si ambos se alimentan en forma concentrada mediante el mismo flujo de polímero. La incorporación de aditivos a una fase polimérica puede efectuarse por inyección de los mismos por medio de un sistema de bombeo adecuado cuando éstos se funden previamente, o ya están en estado líquido. Para este fin, puede usarse una extrusora, en la cual la fase polimérica ya está en estado fundido o en forma de gránulos, y en la que los aditivos se alimentan desde una tolva, fundidos conjuntamente con la corriente de polímero y se mezclan en la misma.

50 Alternativamente, los aditivos pueden ser fundidos en un sistema adecuado, y a continuación ser inyectados en la corriente de polímero por medio de una bomba de alta presión, por ejemplo una bomba de pistón o una bomba de diafragma.

El documento WO 2008/141766 describe un procedimiento para la producción de poliestireno expandible (EPS) en

- masa continua. Los aditivos se añaden a la corriente de polímero principal a través de una segunda corriente de polímero. Los aditivos pueden dispersarse en el polímero en esta segunda corriente con la ayuda de una extrusora equipada con elementos para fundir y mezclar para permitir una mejor distribución de los aditivos en la fase polimérica. Opcionalmente, antes de entrar en la extrusora, los aditivos y el polímero en gránulos pueden premezclarse en un mezclador adecuado para sólidos, con el fin de favorecer una distribución homogénea de los componentes y consecuentemente la estabilidad de la concentración de los mismos en el tiempo. El dispositivo preferido para esta operación es un mezclador de husillo.
- El documento WO 2008/141767 describe materiales compuestos expandibles basados en polímeros vinil aromáticos que tienen mejores propiedades de aislamiento térmico y el procedimiento para su preparación. Están descritos varios métodos para alimentar los aditivos en la corriente de polímero, entre los cuales hay algunos en los que los compuestos inorgánicos de carbono se alimentan separadamente con respecto a los aditivos piroresistentes. Según un procedimiento descrito, los aditivos piroresistentes se alimentan en una corriente secundaria, y después se mezclan con la corriente de polímero principal. Para este fin se usan mezcladores estáticos o dinámicos.
- Las patentes WO 2006/058733, WO 2005/056654, WO 2005/056655 y WO 2006/007994 enseñan cómo producir materiales poliméricos expandibles basados en polímeros vinil aromáticos, en los cuales los aditivos, entre los cuales pueden posiblemente añadirse algunos sensibles a la temperatura por medio de extrusoras laterales. Sin embargo, no se proporcionan detalles de los procedimientos usados para la adición lateral. Como dispositivos adecuados para efectuar la mezcla de la masa fundida se indican elementos estáticos o dinámicos de mezclado, tales como las mismas extrusoras.
- El documento EP 0668139 describe un procedimiento para la producción de poliestireno expandido en el que se añaden aditivos, los cuales pueden deteriorarse debido a las altas temperaturas de operación durante la fase de extrusión. Este problema técnico es particularmente significativo con aditivos piroresistentes los cuales también pueden ser incompatibles unos con otros a altas temperaturas.
- Con el fin de superar este problema técnico, se ha encontrado un procedimiento en el cual se añaden dos o más agentes piroresistentes, mezclando el poliestireno con una primera mezcla madre que contiene aditivos que no son agentes piroresistentes, en una primera fase a 175°C, mezclando a continuación esta mezcla fundida con aditivos piroresistentes en una segunda fase a una temperatura menor que 150°C. Por lo tanto, el documento EP 0668139 describe cómo mezclar el polímero con el aditivo térmicamente inestable.
- El documento US 6.783.710 describe un procedimiento para la producción de gránulos de plásticos expandibles, en particular poliestireno. Como se informa en el texto, la descripción de la invención está basada en el descubrimiento de que grandes cantidades del material granulado expandido sólo pueden ser producidas en un único aparato si se evita la segregación del polímero fundido y del agente de expansión, el cual también puede contener otros aditivos, tales como agentes piroresistentes. La segregación se evita usando mezcladores estáticos durante la duración de todo el procedimiento como se repite en varias partes del texto.
- El documento Descripción de la Investigación (Octubre 1986, nº 27052) "Un nuevo método para procesar materiales sensibles al calor en un procedimiento de formación de espumas de polímeros por extrusión" describe una nueva técnica para tratar materiales sensibles al calor, tales como por ejemplo hexabromociclododecano (EBDCD). La descripción afirma que los aditivos sólidos sensibles al calor pueden añadirse a la espuma sin alimentarlos a la extrusora principal, usando, por ejemplo, una extrusora separada localizada aguas abajo de la extrusora principal. Por lo tanto, la temperatura a la que se someten los aditivos termolábiles se reduce en 80°C.
- El documento WO 2006007995 describe un procedimiento para la producción de poliestireno expandible que contiene agentes piroresistentes en el cual el tiempo de residencia del agente piroresistente es menos que 30 minutos, preferiblemente 10 minutos. Según un procedimiento preferido, el agente piroresistente se premezcla en una extrusora lateral junto con una fracción de polímero de estireno fundido y a continuación se incorpora en la corriente de polímero principal fundida con el fin de reducir su descomposición térmica. El polímero introducido en la extrusora lateral es en general aproximadamente 20% en peso del polímero total.
- Todos los documentos mencionados anteriormente describen procedimientos para la producción de resinas poliméricas que contienen aditivos sensibles al calor, y posibles procedimientos especiales para evitar la degradación térmica de los mismos.
- La criticidad que se observa cuando se añade un aditivo lábil a un material fundido es la descomposición térmica y/o química de estos aditivos durante su residencia y su transporte en dicho material. Esto es particularmente verdad para corrientes de polímeros fundidos. La presencia de otros aditivos, tales como coque, negro de humo, grafito puede facilitar la activación de estos mecanismos de descomposición, ya que estos compuestos pueden interactuar con los aditivos lábiles, en particular con agentes piroresistentes halogenados.
- El objetivo de la presente invención es por lo tanto eliminar o en cualquier caso reducir la degradación térmica y/o química de aditivos lábiles cuando son incorporados y transportados en una masa fundida, preferiblemente una masa de polímero fundido.

La reducción de la degradación se obtiene segregando el flujo que contiene los aditivos lábiles (de aquí en adelante indicado con la expresión flujo o corriente lábil) del flujo principal de material fundido (de aquí en adelante indicado con la expresión de flujo o corriente principal), al mismo tiempo que mantiene ambos flujos en la misma tubería de transporte.

5 Con el fin de conseguir esto, el Solicitante ha encontrado un procedimiento para la inserción y transporte de un aditivo lábil, o una de sus mezclas, en una tubería de transporte, en la cual fluye una corriente principal de material fundido, caracterizado dicho procedimiento porque incorpora dicho aditivo, o dicha mezcla, en una porción de la tubería delimitada por la corriente principal, según uno de los siguientes modos alternativos:

10 a) En una dirección longitudinal con respecto a la dirección del flujo de la corriente principal de material fundido, o

b) En una dirección transversal con respecto a la dirección del flujo de la corriente principal de material fundido, o

c) Según una composición del modo longitudinal (a) y transversal (b),

15 formando así una corriente resultante la cual mantiene los aditivos lábiles segregados de la corriente principal de material fundido.

El procedimiento, objeto de la presente invención, puede usarse ventajosamente para el transporte y la permanencia de dichos aditivos lábiles en corrientes de polímeros fundidos. Este procedimiento puede ser, por ejemplo, necesario si la sección de alimentación de estos aditivos está lejos del lugar en el que estos aditivos se usan o mezclan en la corriente de polímero.

20 La solución identificada por la presente invención también puede ser ventajosa cuando dichos aditivos son transportados solos en estado fundido, y a continuación finalmente insertados en la corriente de polímero.

Otros objetivos y ventajas de la presente invención serán más evidentes a partir de la siguiente descripción y de los dibujos adjuntos, los cuales se dan con fines puramente ilustrativos y no limitantes.

25 La figura 1 ilustra un ejemplo del modo de implantación "M1" del modo de preparación "P1" según la presente invención, donde 15 indica los aditivos lábiles, 16 otros aditivos no lábiles, 21 es la corriente principal de polímero fundido, 22 es la corriente de polímero fundido después de la incorporación de los aditivos, 43 es una tolva conectada a un alimentador gravimétrico, 44 es un tornillo sin fin transportador, 45 es la tolva de la extrusora, 47 es un filtro, 48 es una bomba de refuerzo, 49 es una válvula de arranque, 50 es un inyector, 51 es una tubería de transporte sin elementos de mezclado.

30 La figura 2 ilustra una variante del modo de implantación "M1" del modo de preparación "P1" según la presente invención. Los índices de 15, 16, 21, 22, 43, 44, 45, 50 y 51 tienen el mismo significado indicado en la figura 1. Según esta variante, parte del flujo principal de polímero se alimenta a la extrusora 45 donde se incorporan todos los aditivos.

35 La figura 3 ilustra un ejemplo de un modo de implantación "M1" del modo de preparación "P2" según la presente invención, donde los índices de 15, 16, 21, 22, 43, 44, 47, 48, 49, 50 y 51 tienen el mismo significado indicado en la figura 1, 56 es un equipo de fusión que tiene un depósito pulmón 55 que facilita la manipulación de anomalías y arranques, 57 es una bomba.

40 La figura 4 ilustra un ejemplo de modo de implantación "M2" del modo de preparación "P2" según la presente invención, donde los índices de 15, 16, 21, 22, 43, 44, 45, 47, 48, 49 y 51 tienen el mismo significado indicado en la figura 1, 50 es un punto de alimentación, 58 es un depósito pulmón, 59 es una válvula de cierre.

La figura 5 ilustra un ejemplo de un modo de implantación "M4" del modo de preparación "P1" según la presente invención, donde los índices de 15, 16, 21, 22, 43, 44, 45, 47, 48 y 49 tienen el mismo significado indicado en la figura 1, 53 es una extrusora de husillo, que posiblemente contiene elementos, antes del punto de inyección de los aditivos termolábiles, 54 es una tubería de transporte sin elementos de mezclado.

45 La figura 6 ilustra un inyector para el modo de implantación "M1" según la presente invención, donde A es la corriente de polímero principal que fluye alrededor del inyector y B es el flujo que contiene los aditivos lábiles que dejan el inyector, 110 es una vista lateral del inyector, mientras que 111 muestra la sección Z-Z del mismo.

50 La figura 7 ilustra un inyector para el modo de implantación "M1" según la presente invención, donde los índices de A y B tienen el mismo significado indicado en la figura 6, 112 es una vista lateral del inyector, mientras que 113 muestra la sección Z-Z del mismo.

La figura 8 ilustra un inyector para el modo de implantación "M1", donde B es el flujo que contiene aditivos lábiles, 114 una vista lateral del inyector, mientras que 115 muestra la sección Z-Z del mismo.

Las figuras 9, 10, 11, 12, 13 y 14 muestran los análisis con el microscopio electrónico de las muestras obtenidas según los ejemplos dados en el presente texto.

### Descripción detallada

5 El objetivo de la presente invención es eliminar o en cualquier caso reducir la degradación térmica o química de aditivos lábiles cuando se incorporan y transportan en una masa fundida, preferiblemente una masa de polímero fundido. Según la presente invención, la reducción de la degradación se obtiene segregando el flujo que contiene los aditivos lábiles de la corriente principal de material fundido, al mismo tiempo que, sin embargo, se mantienen ambas corrientes en la misma tubería de transporte.

10 Un objeto de la presente invención se refiere por lo tanto a un procedimiento para la inserción y transporte de un aditivo lábil, o una de sus mezclas, en una tubería de transporte, en la cual fluye una corriente principal de material fundido. Los aditivos lábiles, o sus mezclas, pueden incorporarse ventajosamente con un flujo continuo, o con un flujo discontinuo, preferiblemente intermitente según una cierta frecuencia (también indicado como "pulsante" en el presente texto).

15 Los aditivos lábiles, o sus mezclas, son incorporados por medio de un medio de inserción adecuado en una porción de la tubería delimitada por la corriente principal, según uno de los siguientes modos alternativos:

- a) En una dirección longitudinal con respecto a la dirección del flujo de la corriente principal de material fundido, creando un flujo pistón; o
- 20 b) En una dirección transversal con respecto a la dirección del flujo de la corriente principal de material fundido, preferiblemente en una dirección perpendicular, o formando un ángulo de menos que 90° con respecto a la dirección del flujo principal; o
- c) Según una composición del modo longitudinal (a) y transversal (b).

De esta forma, se forma una corriente resultante, la cual mantiene los aditivos lábiles segregados de la corriente principal de material fundido.

25 La tubería de transporte también puede contener elementos de mezclado o en cualquier caso elementos que perturben el movimiento dinámico del fluido, siempre que estén posicionados para mantener el flujo principal de material fundido y el flujo del material lábil sustancialmente segregados, tales como, preferiblemente, agitadores de ancla o dispositivos que raspen las paredes.

Estos dispositivos, si están presentes, tienen que en cualquier caso evitar una mezcla efectiva entre la corriente principal y la corriente lábil.

30 No hay ninguna limitación particular en la selección del medio de inserción de la corriente lábil en la corriente principal. Por ejemplo, puede usarse una simple "T" adecuada, o una boquilla por la cual se introduce el flujo lábil, o un inyector.

35 Si se usa un inyector, puede usarse un manguito de inyección, el cual se inserta en la tubería de la corriente principal. Esta tiene el objetivo de insertar el flujo lábil en una parte bien definida de la tubería de la corriente principal, preferiblemente la parte central.

El conducto de alimentación de la corriente lábil puede estar equipado con una válvula de no retorno, o un dispositivo equivalente, la cual impide que el polímero retorne a través de la tubería de la corriente lábil cuando la última está a una presión menor que la presión del fluido principal. Este estado puede ocurrir, por ejemplo, si el sistema de bombeo del flujo lábil se para o si la dosificación es discontinua.

40 Dicha válvula de retención puede aplicarse ventajosamente cerca del punto de inyección, para mantenerla tubería del flujo lábil completamente sin contaminar por los aditivos contenidos en la corriente principal.

45 Puede aplicarse una válvula de desvío, por ejemplo una de tres vías, siempre en el conducto de alimentación de la corriente lábil, la cual, si se activa, desvía el fluido lábil hacia un depósito pulmón de recuperación y al mismo tiempo que intercepta el fluido principal. De esta forma, la línea que contiene el flujo lábil puede regenerarse alimentando una corriente que no contiene aditivos lábiles en la misma y purgando el producto que así es bombeado hacia dicho depósito pulmón de recuperación.

El flujo lábil puede empujarse hacia la tubería de transporte sin elementos de mezclado por medio de cualquier sistema de bombeo adecuado para la viscosidad del material, por ejemplo extrusoras de un único husillo o de doble husillo, bombas de engranajes, bombas de pistón, bombas de tornillo y bombas de cavidad progresiva.

50 El material fundido transportado en el flujo principal puede preferiblemente ser cualquier material polímero en las condiciones de procesado que caracterizan masas fundidas de polímeros, al cual posiblemente se han añadido materiales sólidos finamente subdivididos, tales como por ejemplo agentes atérmicos, como negro de humo, grafito,

coque, o agentes nucleantes tales como talco, sílice, y/o materiales líquidos o gaseosos como agentes de expansión tales como pentano y butano. En particular, dicho material fundido puede tener una viscosidad que varía de 1 a 10.000 Pa.s y una temperatura que varía de 130 a 270°C en las condiciones del flujo principal.

5 Preferiblemente, el material del flujo lábil puede contener en sí mismo los aditivos descritos anteriormente, preferiblemente aditivos pirorresistentes, preferiblemente aditivos orgánicos bromados, tales como por ejemplo hexabromociclododecano (EBCD), y/o aditivos orgánicos clorados, compuestos sinérgicos, tales como, por ejemplo peróxido de dicumilo (DCP) o 2,3-dimetil-2,3-difenil butano, bases orgánicas e inorgánicas basadas en calcio, agentes de fluidificación, y polímeros bromados y/o clorados, más preferiblemente polímeros bromados y/o clorados basados en estireno. El flujo lábil también comprende un agente estabilizante capaz de reducir la liberación de iones bromuro.

10 El material del flujo lábil puede tener una viscosidad que varía de 0,01 a 5.000 Pa.s y una temperatura típicamente dentro del intervalo de 80 a 230°C en las condiciones que inmediatamente preceden a la inserción en el fluido principal. La relación de viscosidades entre el flujo principal y el flujo lábil, de nuevo en las condiciones indicadas anteriormente, tiene preferiblemente que ser mayor que 0,5. La relación de viscosidades entre el flujo principal y el flujo lábil tiene que ser más preferiblemente mayor que 1,5. La relación de viscosidades entre el flujo principal y el flujo lábil varía incluso más preferiblemente de 2 a 20.

15 Tras las descripciones del método y de las condiciones del procedimiento descritas en la presente solicitud de patente, y mejor descritas en los ejemplos adjuntos, es sustancialmente y sorprendentemente posible reducir la degradación de aditivos lábiles. Esta reducción de la degradación implica una mayor disponibilidad de los aditivos, ya que la degradación altera en general sus propiedades.

20 Además, los subproductos de degradación pueden dar propiedades no deseadas o ser tóxicos, poniendo así en peligro la calidad del producto obtenido.

25 Incluso más sorprendentemente, el objeto de la presente invención puede ser particularmente efectivo cuando hay presencia de materiales adicionales (de aquí en adelante definidos como "catalizadores"), los cuales inducen o aceleran la degradación de aditivos lábiles. En este caso, puede haber una reducción considerable de la degradación de aditivos bromados si el catalizador se alimenta en la corriente principal, manteniéndolo así sustancialmente segregado con respecto a la corriente que contiene el aditivo orgánico bromado.

30 Ejemplos preferidos de materiales catalizadores son carbono inorgánico con respecto a aditivos orgánicos bromados, tales como por ejemplo hexabromociclododecano. Más específicamente, el carbono inorgánico puede ser grafito, coque, negro de humo o nanoplaquetas de grafito. La degradación del aditivo puede medirse estimando directamente la concentración del aditivo lábil en la corriente resultante, evaluando su reducción con respecto a la cantidad alimentada; o cuantificando los productos de descomposición conocidos.

35 En el caso de, por ejemplo, moléculas bromadas esta estimación puede efectivamente obtenerse por valoración del ácido bromhídrico generado por los iones bromuro relativos. De hecho, al menos la porción de átomos de bromo que forman ácido bromhídrico o el ion bromuro no deben ser nunca más parte de la molécula original bromada.

Consecuentemente, en estos sistemas, la medida analítica de la cantidad de iones bromuro proporciona una indicación cuantitativa de la degradación del aditivo orgánico bromado original.

40 A continuación se describen una serie de realizaciones de la presente invención, las cuales no son exclusivas, mediante las cuales los aditivos lábiles son incorporados y transportados en una corriente de material fundido (por ejemplo una masa de polímero fundido). Las configuraciones resultantes de las combinaciones de los procedimientos descritos en el presente texto también son posibles.

45 Según una primera realización, indicada en el texto con "M1", la segregación de los flujos se obtiene insertando el fluido que contiene aditivos lábiles en continuo, de aquí en adelante descrito como flujo "B", por medio de un inyector, en el centro de una tubería de transporte sin elementos de mezclado, en la cual fluye una corriente de masa fundida, preferiblemente un fluido de polímero, de aquí en adelante descrito como flujo "A" o "flujo principal", y dejando que dicho flujo principal se distribuya entre las paredes de la tubería y el flujo que contiene aditivos lábiles. El inyector lleva la corriente que contiene aditivos lábiles al centro de la tubería en la cual está fluyendo la corriente principal.

50 Sorprendentemente, de esta forma, experimentalmente se observa una reducción en el tiempo de residencia de los aditivos lábiles con respecto al tiempo de residencia medio, donde el tiempo de residencia se calcula dividiendo el volumen de la tubería entre el caudal volumétrico del fluido saliente.

55 En una segunda realización, de aquí en adelante llamada "M2", el flujo que contiene aditivos lábiles "B" se inserta en el flujo principal "A", por medio de una línea de transporte, discontinuamente o en modo pulsante. El modo discontinuo se obtiene preferiblemente regulando el caudal de la bomba de inyección de dicho fluido para que acelere o desacelere con una cierta frecuencia de tiempo, o preferiblemente es posible interponer una válvula en el flujo lábil, la cual se abre y cierra periódicamente. Se prefieren las válvulas rotatorias o de pistón.

Según una tercera realización, indicada en el presente texto con "M3", el modo de implantación "M2" puede combinarse con el modo "M1" para obtener una mejor separación de los flujos. De esta forma, el flujo lábil se lleva al centro del flujo principal "A" discontinuamente o en modo pulsante, por medio de un inyector posicionado al final de una línea de transporte separada con respecto al flujo principal "A"

5 En una cuarta realización, de aquí en adelante llamada "M4", el flujo lábil se alimenta como una corriente lateral directamente en una extrusora. En este caso, el flujo principal puede ser generado por la misma extrusora. Por ejemplo, si el flujo principal es de naturaleza polimérica, entonces los gránulos de polímero y cualquier aditivo posible pueden alimentarse a la extrusora desde una tolva, o el flujo de polímero puede ser alimentado a la extrusora ya en estado fundido. Una característica fundamental, la cual difiere con respecto a la técnica de adición lateral ya conocida en la técnica, es que los elementos de mezclado y/o fusión, si están presentes, tienen que estar posicionados antes de la entrada del flujo lábil, para limitar el mezclado de los dos flujos. Pueden usarse extrusoras y de único o de doble husillo y derivadas tales como Buss y Pomini-Farrell (marcas comerciales registradas), o bombas de tornillo.

15 Además de lo que ya ha sido especificado, no hay ninguna limitación particular con respecto a la posición del punto de entrada del flujo lábil: el flujo lábil puede introducirse en correspondencia con el extremo de la extrusora o en la extrusora, en un área tras el área de fusión (si está presente). La relación (L/D) entre la distancia (L) que se extiende entre el punto de entrada del flujo lábil y el extremo de la extrusora, y el diámetro (D) de los husillos de la extrusora es preferiblemente no mayor que 15, Incluso más preferiblemente no debe ser mayor que 5.

20 Según una quinta realización, de aquí en adelante llamada "M5", el modo de implantación "M2" puede combinarse con el modo "M4", englobando así el flujo lábil discontinuamente. A lo largo de la corriente lateral está preferiblemente presente una bomba de inyección, la cual acelera y decelera según una cierta frecuencia, o una válvula que está periódicamente abierta o cerrada.

Para la preparación del flujo lábil pueden usarse las técnicas ya conocidas en la técnica.

25 En particular, según un primer método de preparación, de aquí en adelante llamado "P1", el flujo lábil es generado en una extrusora u otra mezcladora, en la cual los aditivos se funden, posiblemente mezclados y desgasificados. Ejemplos de equipos adecuados para el fin son extrusoras de doble husillo, tales como los equipos producidos por Coperion GmbH, extrusoras de un único husillo, mezcladoras discontinuas tales como "Banbury Mixer", extrusoras de mezclado tales como "Pomini-Farell" o "Buss" (marcas comerciales registradas). Antes de ser alimentado por la tubería que contiene el polímero, el flujo lábil puede filtrarse y llevarse a una presión mayor, por ejemplo por medio de una bomba de engranajes. En las fases de arranque y parada, o en otras anomalías de la planta, las condiciones de procesado pueden ser tales que esa degradación del flujo lábil no pueda evitarse durante más tiempo. Ventajosamente, con el fin de impedir la contaminación del flujo principal con los productos de descomposición, puede insertarse una válvula de cierre y purga, antes de la introducción en el flujo principal, con el fin de permitir que el producto degradado sea desviado a otra parte.

35 Además de dichos aditivos lábiles, el flujo lábil puede contener otros aditivos, tales como agentes de fluidificación, agentes nucleantes, plastificantes, pigmentos, y otros. El flujo lábil también puede contener una parte del material del mismo tipo que el usado en la corriente principal.

40 En un segundo método de preparación, de aquí en adelante llamado "P2", los aditivos lábiles, y otros aditivos tales como, en particular, agentes de fluidificación y agentes de fusión, pueden ser alimentados a una unidad de fusión. Los aditivos se calientan en la unidad de fusión, por ejemplo por medio de resistencias o bobinas eléctricas a través de las cuales pasa un fluido termovector, y se funden. Los aditivos pueden agitarse en la unidad de fusión con el fin de acelerar el intercambio de calor y consecuentemente el proceso de fusión, provocando por lo tanto una reducción de los tiempos de residencia y consecuentemente en general una reducción de la degradación obtenida. El producto fundido obtenido se presuriza a continuación por medio de una bomba adecuada (por ejemplo, una bomba de engranajes para viscosidades mayores que 100 Pa.s o una bomba de cavidad espiral o progresiva para valores de viscosidad menores) y a continuación se alimenta en la corriente principal "A" según una de las realizaciones descritas y reivindicadas en el presente texto.

50 Como ya se ha especificado en varios puntos del presente texto, la corriente principal "A" puede preferiblemente ser un material polimérico, preferiblemente un polímero termoplástico. Entre los polímeros termoplásticos a los cuales puede aplicarse la presente invención, pueden mencionarse los polímeros vinílicos y vinil aromáticos y sus aleaciones, tales como un copolímero de butadieno-estireno (HIPS), copolímeros de estireno-acrilonitrilo y copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), también expandibles. La capacidad de expansión puede obtenerse incorporando un fluido en la matriz de polímero, el cual es capaz de formar una fase gaseosa tras la extrusión, por ejemplo dióxido de carbono, para la producción de láminas de poliestireno expandido (XPS). Alternativamente, el agente de expansión puede mantenerse incorporado en el polímero granulado, obteniendo así poliestireno expandible (EPS). Como agentes de expansión para este fin normalmente se usan mezclas de n- e iso-pentano.

La tubería de transporte en la cual se produce el contacto entre el flujo lábil "B" y el flujo principal "A" puede ser

5 cualquier dispositivo adecuado para transportar fluidos en estado fundido. La tubería de transporte es preferiblemente el cilindro de una extrusora, preferiblemente una sección de una tubería encamisada o un serpentín de aceite térmico, o un accesorio de línea tal como un recipiente presurizado. Para el fin pueden ser igualmente adecuados accesorios de línea y recipientes presurizados, si también ejercen la función de transportar la masa fundida principal "A" y aditivos lábiles "B".

La sección de la tubería de transporte puede ser circular, elíptica, cuadrada o hexagonal, y lobulada. La sección es preferiblemente circular.

La forma de la tubería de transporte puede ser preferiblemente recta o curvada, por ejemplo espiral.

10 Los flujos lábiles entran en la tubería de transporte a través de un inyector cuya forma no tiene limitaciones particulares. De cualquier forma, puede ser ventajoso que al menos parte del inyector del fluido lábil "B" esté conformado para determinar el alineamiento, al menos un alineamiento parcial, del fluido "B" con respecto a la dirección del flujo principal "A".

15 Este expediente puede ser particularmente ventajoso cuando el flujo principal "A" tiene una viscosidad al menos cinco veces mayor que la viscosidad del flujo lábil "B" en las condiciones del procedimiento de inyección (tasa y temperatura de deformación por cizalladura).

20 El alineamiento puede obtenerse conformando adecuadamente una zona del inyector, en particular la parte terminal, para que sea paralela o en cualquier caso esté alineada con la dirección del flujo principal "A" como también se ilustra, por ejemplo, en las figuras 6, 7 y 8. En aras de la brevedad, de aquí en adelante dicha área alineada con la dirección del flujo principal se denomina con el término "manguito". El manguito tiene preferiblemente una longitud igual a al menos un décimo del diámetro hidráulico de la tubería de transporte, más preferiblemente una longitud igual a al menos un tercio del diámetro hidráulico de la tubería.

25 No hay ninguna restricción particular con respecto a la forma del inyector. El manguito es preferiblemente circular, anular o poligonal; En este último caso, más preferiblemente cuadrangular o hexagonal. Si el manguito no tiene una sección cilíndrica y está retorcido, sorprendentemente hay una mejor segregación entre el flujo "A" y el "B". Incluso más preferiblemente, el inyector puede tener ranuras o nervaduras, las cuales mejoran más la eficiencia de la segregación.

El Solicitante describirá ahora algunas realizaciones particulares posibles de la presente invención con referencia a las figuras ilustradas en el presente texto y en el caso en el que el flujo principal "A" sea un material polimérico.

30 La figura 1 ilustra una posible realización del modo de implantación "M1" con el modo de preparación de los aditivos "P1". Los aditivos lábiles (15) y otros posibles aditivos (16) se cargan en las tolvas de los alimentadores gravimétricos (43), los cuales controlan el caudal de los aditivos, estimando su pérdida de peso con el tiempo. El tornillo sin fin transportador (44) premezcla los aditivos y los lleva a la tolva de la extrusora (45) donde se funden y posiblemente se mezclan y desgasifican. Un filtro (47) separa los geles y otros contaminantes. The bomba de refuerzo (48) presuriza los aditivos con el fin de superar la presión de la alimentación del polímero a la tubería (21).  
35 Durante el arranque u otras anomalías, la válvula de arranque (49) puede desviar los aditivos hacia el fondo o hacia otro sitio de almacenamiento, o enviar los aditivos hacia el flujo de polímero. El inyector (50), opcionalmente equipado con una válvula de retención, inyecta los aditivos lábiles en el centro de la tubería de transporte del polímero (51), para que el polímero esté interpuesto entre las paredes de la tubería y el fluido lábil. También es posible la inserción de elementos tales como filtros en línea, reguladores de flujo, válvulas de cierre o de desviación,  
40 bombas para aumentar la presión (bombas de refuerzo), tales como bombas de engranajes, entre el inyector (50) y la tubería de transporte (51).

La figura 2 ilustra una variante del modo de implantación "M1" con el modo de preparación de los aditivos "P1". Según esta variante, parte del fluido de polímero "A" se alimenta a la extrusora (45) donde incorpora los aditivos lábiles (15) y otros posibles aditivos (16).

45 La figura 3 ilustra un ejemplo del modo de implantación "M1" con el modo de preparación de los aditivos "P2". Los aditivos lábiles (15) y otros posibles aditivos (16) se alimentan por un tornillo sin fin transportador (44) a una unidad de fusión (56), teniendo el último posiblemente un depósito pulmón (55) el cual facilita la gestión de anomalías y puestas en marcha. La unidad de fusión (56) puede producirse con un serpentín a través del cual fluye un fluido que tiene una temperatura mayor, localizado en el interior del fluido a fundir, para que pase a través de, o externamente,  
50 por ejemplo por medio de una camisa aplicada al equipo de fusión en sí mismo. La unidad de fusión (56) puede ventajosamente comprender elementos estáticos de mezclado o mezcladores dinámicos, tales como, por ejemplo, un ancla o mezcladores de cinta. El producto fundido se separa a continuación por la bomba (57) y se inyecta en la tubería de transporte (51). Con el fin de mejorar la gestión de la planta, puede ser útil interponer un cambiador de filtros (47), una bomba de presurización (48), una válvula de puesta en marcha (49) y todos los otros dispositivos e  
55 instrumentos normalmente usados para gestionar masas fundidas de polímeros.

La figura 4 ilustra un ejemplo del modo de implantación "M2" con el modo de preparación de los aditivos "P1". Los aditivos lábiles (15) y otros posibles aditivos (16) se alimentan por un tornillo sin fin transportador (44) a una



extrusora (45) la cual los funde. La masa fundida así obtenida se filtra (47), presuriza mediante una bomba de engranajes (48) y a continuación se envía a un depósito pulmón (58) antes de llegar a la válvula de cierre (59). El depósito pulmón es un tubo, recipiente u otro trozo de línea que tiene un volumen que es para reducir las variaciones de presión que se producen cuando la válvula de intercepción está abierta o cerrada. El volumen de dicho depósito pulmón debe en general ser igual a al menos un décimo del volumen enviado por la bomba (48) antes de una hora, preferiblemente igual a al menos un cuarto, Incluso más preferiblemente igual a al menos la mitad. La válvula (59) se abre y cierra periódicamente, con el fin de inyectar el flujo "B" en el flujo de polímero "A" discontinuamente. La válvula de arranque (49) permite que el producto "A" sea desviado hacia una descarga alternativa durante la puesta en marcha, la parada u otras anomalías de procesado. El flujo "A" entra (50) a continuación por la tubería (51) donde fluye la corriente de polímero "B".

La figura 5 ilustra un ejemplo del modo de implantación "M3" y el modo de preparación "P1". Los aditivos lábiles (15) y otros posibles aditivos (16) se alimentan por un tornillo sin fin transportador (44) y a continuación se extruyen (45). La masa fundida así obtenida se filtra (47) y presuriza mediante una bomba (48). En el caso de anomalías de procesado o durante la puesta en marcha y la parada, la válvula de arranque (49) desvía el fluido. El polímero "A" se alimenta a la extrusora (53), donde posiblemente es fundido y se mezcla mediante elementos adecuados del husillo de fusión y de mezclado. El flujo "B" procedente de la válvula (49) se alimenta por una entrada lateral de la extrusora (53). Los elementos del husillo de la extrusora después del punto de entrada lateral son elementos de transporte y compresión. La combinación de fluidos así obtenida se alimenta a continuación a una tubería transportadora (54).

Las figuras 6 a 8 ilustran algunos ejemplos de inyectores representativos de la invención. La figura 6 muestra un inyector cilíndrico que tiene una ranura espiral de tres aperturas, y la figura seccional relativa Z-Z.

La figura 7 muestra un inyector que tiene una nervadura de nuevo en una forma espiral de tres aperturas, y la figura seccional relativa Z-Z.

La figura 8 muestra un inyector con una sección hexagonal retorcida, y la figura seccional relativa Z-Z.

El procedimiento, objeto de la presente invención, puede usarse ventajosamente para la producción de polímeros granulados con propagación retardada de la llama y polímeros expandibles granulados con propagación retardada de la llama. Una aplicación preferida de la presente invención se refiere a procedimientos para la producción de polímeros contemporáneamente granulados que contienen uno o más agentes piroresistentes, tales como compuestos orgánicos bromados, polímeros bromados y materiales basados en carbono tales como grafito, negro de humo, coque de petróleo, hollín, nanotubos de carbono, nanoplaquetas de grafeno.

## 30 Ejemplos

### Ejemplo comparativo 1

437 partes de poliestireno (GPPS) N1782, que tiene un peso molecular de 185 kDa y un índice de fluidez de la masa fundida a 200°C, 5 kg de 8 g/10'; 456 partes de una mezcla madre que consiste en 50% de N1782 y 50% de Coque Needle 4727 vendido por Asbury Graphite Mills Inc. (EE.UU.) con un tamaño de partícula MT50% de aproximadamente 6 micrómetros, un BET de aproximadamente 11 m<sup>2</sup>/g; 10 partes de Perkadox 30<sup>®</sup> (2,3-dimetil-2,3-difenilbutano, vendido por Akzo Nobel); 87 partes de Saytex HP900G (hexabromociclododecano), vendido por la empresa Albemarle, 10 partes de agente estabilizante inorgánico (una mezcla de óxido de calcio, óxido e hidróxido de aluminio), se alimentan a una extrusora de doble husillo.

El producto que deja la extrusora (tiempo de residencia, calculado como volumen cubierto por el fluido dividido entre el caudal volumétrico: aproximadamente 30 segundos) entra en un mezclador estático donde permanece durante 3 minutos, antes de ser extraído y enfriado rápidamente en una corriente de agua enfriada continuamente.

La temperatura de los cilindros de la extrusora, así como la temperatura del aceite térmico que está circulando por la camisa del mezclador estático, se programa a 190°C. La temperatura medida de la masa fundida que deja la matriz antes de enfriar en agua es igual a 190°C.

El producto así obtenido se analizó determinando el contenido total de bromo, y el contenido de bromuros libres. Los últimos se determinan disolviendo una cantidad predeterminada de muestra en un disolvente adecuado, añadiendo una disolución acuosa, mezclando vigorosamente y a continuación calculando la cantidad de iones bromo (es decir, los "bromuros libres") disueltos en la fase acuosa.

El bromo total, expresado como contenido de HBCD, es igual a 8,5% y los bromuros libres producidos son iguales a 3560 ppm.

Una muestra se sometió a análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM). La figura 9 reproduce la imagen obtenida.

### Ejemplo comparativo 2

Se repitió el ejemplo comparativo 1, manteniendo la misma formulación pero reduciendo el caudal de aditivos y por

lo tanto llevando el tiempo de residencia en el mezclador estático hasta 5 minutos.

El producto así obtenido se analizó determinando el contenido total de bromo, y el contenido de bromuros libres.

El bromo total, expresado como contenido de HBCD, es igual a 8,53% y los bromuros libres producidos son iguales a 8700 ppm.

### 5 Ejemplo 3

417 partes de poliestireno (GPPS) N1782, que tiene un peso molecular de 185 kDa y un índice de fluidez de la masa fundida a 200°C, 5kg de 8 g/10'; 456 partes de una mezcla madre que consiste en 50% de N1782 y 50% de Coque Needle 4727 vendido por Asbury Graphite Mills Inc. (EE.UU.) con un tamaño de partícula MT50% de aproximadamente 6 micrómetros, un BET de aproximadamente 11 m<sup>2</sup>/g; 10 partes de Perkadox 30<sup>®</sup> (2,3-dimetil-2,3-difenilbutano, vendido por Akzo Nobel), se alimentan a una extrusora de doble husillo.

87 partes de Saytex HP900G (hexabromociclododecano), vendido por la empresa Albemarle, 10 partes de agente estabilizante inorgánico (una mezcla de óxido de calcio, óxido e hidróxido de aluminio), y 20 partes de poliestireno del tipo N1782 en forma de gránulos en polvo, se alimentan a una extrusora de un único husillo.

El flujo procedente de la extrusora de un único husillo se inserta coaxialmente en el flujo procedente de la extrusora de doble husillo, usando un inyector del tipo ilustrado en la figura 6, la parte alineada con la dirección del flujo que tiene una longitud igual a la mitad del diámetro de la tubería.

El producto así obtenido se pasa a una tubería de temperatura controlada, es decir, equipada con una camisa en la cual fluye aceite térmico regulado a la temperatura deseada.

El tiempo de residencia en la tubería de temperatura controlada, calculado como una relación entre el volumen ocupado por los fluidos y la suma de los caudales de las dos extrusoras, es 3 minutos.

El producto que deja la tubería de temperatura controlada se pasa a través de una matriz y a continuación se enfría rápidamente mediante una corriente de agua continuamente enfriada.

La temperatura establecida en los cilindros de la extrusora de doble husillo, como también la temperatura del aceite térmico que se circula por la camisa de la tubería de transporte, es igual a 190°C. La temperatura establecida en los cilindros de la extrusora de un único husillo, por otra parte, es 160°C. La temperatura medida en la masa fundida que deja la matriz antes del enfriamiento en agua es igual a 190°C.

El producto así obtenido se analizó determinando el contenido total de bromo, y el contenido de bromuros libres.

El bromo total, expresado como contenido de HBCD, es igual a 7,9% y los bromuros libres producidos son iguales a 229 ppm.

La relación de viscosidades entre el flujo procedente de la extrusora de un único husillo y el flujo procedente de la extrusora de doble husillo, en las condiciones de temperatura inmediatamente antes del inyector, es aproximadamente 2,5.

Una muestra de producto se sometió a análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM), el resultado se muestra en la figura 11. Otra muestra se analizó con un microscopio óptico. El resultado se muestra en la Figura 14.

### 35 Ejemplo 4

Se repitió el ejemplo 3, pero ralentizando el flujo de ambas extrusoras para tener un tiempo de residencia en la tubería de transporte igual a 5 minutos. Se midió el bromo total, expresado como contenido de HBCD, y es igual a 7,7% y los bromuros libres producidos son iguales a 197 ppm.

### Ejemplo 5

40 Se repitió el ejemplo 3, pero usando poliestireno expandible (EPS) del tipo Giotto 5000 vendido por Polimeri Europa, que contiene 5% de pentano, en sustitución del poliestireno N1782.

El bromo total, expresado como contenido EBCD, fue 8,3% y los bromuros libres producidos fueron 129 ppm.

### Ejemplo 6

45 Se repitió el ejemplo 3, pero se alimentan a la extrusora de un único husillo 87 partes de Saytex HP900G (hexabromociclododecano) vendido por la empresa Albemarle y 10 partes de agente estabilizante inorgánico (una mezcla de óxido de calcio, óxido e hidróxido de aluminio). La temperatura de la extrusora de un único husillo se programó en 155°C.

El análisis de bromo total, expresado como contenido de HBCD, probó ser igual a 8,0% y los bromuros libres

producidos fueron iguales a 305 ppm.

Una muestra de producto se analizó por microscopía electrónica de barrido (SEM), el resultado se muestra en la figura 10.

#### **Ejemplo 7**

5 Se repitió el ejemplo 3, pero se alimentan a la extrusora de un único husillo 87 partes de Saytex HP900G (hexabromociclododecano), vendido por la empresa Albemarle, 10 partes de agente estabilizante inorgánico (una mezcla de óxido de calcio, óxido e hidróxido de aluminio) y 77 partes de poliestireno del tipo N1782 en forma de gránulos molidos. La temperatura de la extrusora de un único husillo se programó a 170°C.

10 El análisis de bromo total, expresado como contenido de HBCD, probó ser igual a 9,4% y los bromuros libres producidos fueron iguales a 23 ppm.

Una muestra de producto se analizó por microscopía electrónica de barrido (SEM), el resultado se muestra en la figura 12.

#### **Ejemplo 8**

15 Se repitió el ejemplo 7, pero ralentizando el flujo de ambas extrusoras para tener un tiempo de residencia en la tubería de transporte igual a 5 minutos.

El análisis de bromo total probó ser igual a 7% (9,3% como EBCD), y los bromuros libres producidos son iguales a 30 ppm.

#### **Ejemplo 9**

20 Se repitió el ejemplo 8, pero aumentando la longitud de la tubería para tener un tiempo de residencia en la tubería de transporte igual a 10 minutos.

El análisis de bromo total probó ser igual a 8,5% como HBCD, y los bromuros libres producidos fueron iguales a 50 ppm.

#### **Ejemplo 10**

25 Se repitió el ejemplo 3, pero no se alimenta Perkadox 30 a la extrusora de doble husillo. Se alimentan a la extrusora de un único husillo 110 partes de Emerald 3000 (polímero bromado suministrado por Great Lakes Solutions, unidad de negocio de Chemtura), 10 partes de agente estabilizante inorgánico (una mezcla de óxido de calcio, óxido e hidróxido de aluminio), 10 partes de Perkadox 30 y 90 partes de poliestireno del tipo N1782 en forma de gránulos molidos. La temperatura de la extrusora de un único husillo se programó a 190°C.

El análisis de bromo total probó ser igual a 6,8% y los bromuros libres producidos fueron iguales a 24 ppm.

30 Una muestra de producto se analizó por microscopía electrónica de barrido (SEM), el resultado se muestra en la figura 13.

#### **Ejemplo 11**

35 Se repitió el ejemplo 10, pero ralentizando el flujo de ambas extrusoras para tener un tiempo de residencia en la tubería de transporte igual a 5 minutos. Se midió el bromo total y probó ser igual a 7,3% y los bromuros libres producidos son iguales a 28 ppm.

#### **Ejemplo 12**

40 Se repitió el ejemplo 3, pero no se alimentó Perkadox 30 a la extrusora de doble husillo, mientras que se alimentan a la extrusora de un único husillo 87 partes de Saytex HP900P (hexabromociclododecano), 10 partes de agente estabilizante inorgánico (una mezcla de óxido de calcio, óxido e hidróxido de aluminio) y 20 partes de peróxido de dicumilo. La temperatura de la extrusora de un único husillo se programó a 135°C.

El tiempo de residencia en la tubería se programó en 5 minutos, ralentizando el flujo de ambas extrusoras.

El análisis del dicumilo de la muestra así obtenida probó ser igual a 1,7%.

#### **Ejemplo 13**

45 Se repitieron la formulación, temperaturas y caudales del ejemplo 3 pero la masa fundida procedente de la extrusora de un único husillo se alimenta por la entrada lateral de la extrusora de doble husillo, según el modo M4.

En la extrusora de doble husillo, la entrada lateral está localizada a una distancia de 32 diámetros de la tolva. En los

8 diámetros siguientes, hay elementos de transporte y de compresión.

La extrusora de doble husillo alimenta la misma tubería de transporte de temperatura controlada ya descrita en el ejemplo 3, seguido por granulación del producto.

5 El tiempo de residencia probó ser 3 minutos. Se midió el bromo total y probó ser igual a 7,1% y los bromuros libres producidos son iguales a 380 ppm.

#### Ejemplo 14

10 417 partes de poliestireno (GPPS) N1782, que tiene un peso molecular de 185 kDa y un índice de fluidez de la masa fundida a 200°C, 5kg de 8 g/10'; 456 partes de una mezcla madre que consiste en 50% de N1782 y 50% de Coque Needle 4727 vendido por la empresa Asbury Graphite Mills Inc. (EE.UU.) con un tamaño de partícula MT50% de aproximadamente 6 micrómetros, un BET de aproximadamente 11 m<sup>2</sup>/g; 10 partes de Perkadox 30® (2,3-dimetil-2,3-difenilbutano, vendido por Akzo Nobel), se alimentan a una extrusora de doble husillo.

87 partes de Saytex HP900G (hexabromociclododecano), vendido por la empresa Albemarle, 10 partes de agente estabilizante inorgánico (una mezcla de óxido de calcio, óxido e hidróxido de aluminio), y 20 partes de poliestireno del tipo N1782 en forma de gránulos en polvo, se alimentan a una extrusora de un único husillo.

15 El flujo procedente de la extrusora de un único husillo se presuriza por medio de una bomba de engranajes, y a continuación se transporta a una tubería que actúa como depósito pulmón, donde el fluido lábil tiene un tiempo de residencia medio de 2 minutos y medio. Dicha tubería termina con una válvula rotatoria cuyo cuerpo rotatorio consiste en un disco sólido en el cual hay un agujero de paso a lo largo de un diámetro. La entrada y la salida están a 180°. Cuando el agujero está alineado entre la entrada y la salida, se crea una apertura y el fluido lábil puede pasar a la otra parte; viceversa, en las otras posiciones, el disco sólido tapona el paso e impide que el fluido fluya.

20 La válvula rotacional se hace rotar a 2 rpm. De esta forma, se obtiene un flujo pulsante, con una frecuencia igual a 4 pulsos por minuto cada uno con una duración de aproximadamente un segundo y medio. Después de pasar a través de la válvula rotatoria, el fluido lábil se inserta en el flujo principal de polímero por medio de un inyector.

25 El producto así obtenido se pasa a una tubería de temperatura controlada, es decir, equipada con una camisa en la cual fluye aceite térmico regulado a la temperatura deseada.

La presión de la tubería que actúa como depósito pulmón se mantiene a aproximadamente 30 bar mayor que la presión de la tubería receptora de temperatura controlada con el fin de impedir el retroflujo.

El tiempo de residencia en la tubería de temperatura controlada, calculado como una relación entre el volumen ocupado por los fluidos y la suma de los caudales de las dos extrusoras, es 3 minutos.

30 El producto que deja la tubería de temperatura controlada se pasa a través de una matriz y a continuación se enfría rápidamente mediante una corriente de agua continuamente enfriada.

35 La temperatura establecida en los cilindros de la extrusora de doble husillo, como también la temperatura del aceite térmico que se circula por la camisa de la tubería de transporte, es igual a 190°C. La temperatura establecida en los cilindros de la extrusora de un único husillo, por otra parte, es 160°C. La temperatura medida en la masa fundida que deja la matriz antes del enfriamiento en agua es igual a 190°C.

El producto así obtenido se analizó determinando el contenido total de bromo, y el contenido de bromuros libres.

El bromo total, expresado como contenido de HBCD, es igual a 7,0% y los bromuros libres producidos son iguales a 289 ppm.

#### Discusión de los ejemplos

40 La producción de bromuros libres muestra degradación del agente pirorresistente bromado, ya que el agente pirorresistente bromado original está sustancialmente exento de éstos.

En los ejemplos comparativos, la cantidad de bromuro libre producido es aproximadamente 3500 ppm después de 3 minutos y 8700 ppm después de 5 minutos, mostrando una rápida degradación de HBCD y, por lo tanto, una mala estabilización del mismo.

45 En los ejemplos 3 a 11, la producción de bromo libre fue significativamente menor, incluso si se usó sustancialmente la misma formulación (en particular, las mismas relaciones entre HBCD y coque).

La importante reducción en la producción de bromuros libres indica que se obtuvo una fuerte reducción de la degradación del producto.

50 El ejemplo 12 muestra que puede aplicarse la misma técnica a otros compuestos termolábiles, tales como peróxido de dicumilo, obteniendo resultados comparables.

El ejemplo 13 muestra que pueden obtenerse resultados comparables insertando la corriente lábil lateralmente con respecto a la extrusora de la corriente principal.

El ejemplo 14 muestra resultados comparables obtenidos con un flujo pulsante del aditivo lábil.

5 Los análisis efectuados con un microscopio electrónico y uno óptico de las muestras obtenidas en los ejemplos mostrados anteriormente mostraron una clara separación entre la fase que contiene el agente bromado y la fase de polímero que contiene coque.

Esta separación está totalmente ausente en el caso de los ejemplos comparativos.

10 Tanto en los ejemplos como en los ejemplos comparativos, se usó una cantidad de agente estabilizante en exceso con respecto a la producción de bromuros libres, para no sólo no dañar el equipo sino también asegurar resultados correctos de los análisis. El exceso de agente estabilizante, de hecho, permite que se fije el bromuro en exceso, el cual de otro modo se perdería en forma de emisión gaseosa, alterando así los resultados de los análisis.

**REIVINDICACIONES**

- 5 **1.** Un procedimiento para la inserción y transporte de un aditivo lábil, o una de sus mezclas, en una tubería de transporte en la cual fluye una corriente principal de material fundido, dicho procedimiento caracterizado porque incorpora dicho aditivo, o dicha mezcla, en una porción de la tubería delimitada por la corriente principal, según uno de los siguientes modos alternativos:
- a) En una dirección longitudinal con respecto a la dirección del flujo de la corriente principal de material fundido, o
- b) En una dirección transversal con respecto a la dirección del flujo de la corriente principal de material fundido, o
- 10 c) Según una composición del modo longitudinal (a) y transversal (b),  
formando así una corriente resultante la cual mantiene los aditivos lábiles segregados de la corriente principal de material fundido.
- 2.** El procedimiento según la reivindicación 1, donde los aditivos lábiles, o sus mezclas, se alimentan por la tubería con un flujo continuo, o un flujo discontinuo según una cierta frecuencia de tiempo.
- 15 **3.** El procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, donde el aditivo lábil, o sus mezclas, se incorpora perpendicularmente con respecto a la dirección del flujo de la corriente principal de material fundido.
- 4.** El procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, donde los aditivos lábiles o sus mezclas, son incorporados en la parte central de la tubería de transporte.
- 20 **5.** El procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, donde la corriente lábil tiene una viscosidad que varía de 0,01 Pa.s a 5000 Pa.s y una temperatura que varía de 80°C a 230°C.
- 6.** El procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, donde la relación de viscosidades entre la corriente principal de material fundido y la corriente lábil, en las condiciones de procesado usadas, es mayor que 0,5.
- 7.** El procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, donde los aditivos lábiles, o sus mezclas, son incorporados por medio de una extrusora o un inyector laterales.
- 25 **8.** El procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, donde los aditivos lábiles se funden antes de ser incorporados a la tubería de transporte.
- 9.** El procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, donde la corriente principal de material fundido es un polímero termoplástico fundido.
- 30 **10.** El procedimiento según la reivindicación 7, donde al menos parte del inyector está conformada para alinear el flujo lábil en la dirección de la corriente principal de material fundido.
- 11.** El procedimiento según la reivindicación 10, donde dicha parte conformada es la parte terminal del inyector.
- 12.** El procedimiento según la reivindicación 11, donde la parte terminal está alineada con la dirección de la corriente principal.
- 35 **13.** El procedimiento según la reivindicación 12, donde la longitud de la parte terminal del inyector es al menos un décimo del diámetro hidráulico de la tubería de transporte.
- 14.** El procedimiento según las reivindicaciones 10 a 13, donde la parte del inyector alineada con la dirección de la corriente principal de material fundido no tiene una sección cilíndrica y está retorcida.
- 15.** El procedimiento según las reivindicaciones 10 a 13, donde la parte del inyector alineada con la dirección de la corriente principal de material fundido tiene ranuras o nervaduras.
- 40 **16.** El procedimiento según las reivindicaciones 1 a 15, donde los elementos de mezclado no están presentes en la tubería de transporte.
- 17.** El procedimiento según las reivindicaciones 1 a 16, donde los aditivos lábiles, o sus mezclas, son materiales orgánicos bromados y/o clorados.
- 45 **18.** El procedimiento según la reivindicación 17, donde dicho material orgánico bromado y/o clorado es polimérico.
- 19.** El procedimiento según una de las reivindicaciones 17 o 18, donde la corriente lábil también comprende un agente estabilizante capaz de reducir la liberación de iones bromo.

- 20.** El procedimiento según las reivindicaciones 1 a 19, donde la corriente principal de material fundido contiene uno o más materiales químicamente incompatibles con dicho aditivo lábil.
- 21.** El procedimiento según la reivindicación 20, donde dicho material químicamente incompatible es un compuesto inorgánico de carbono como elemento.
- 5 **22.** El procedimiento según la reivindicación 21, donde dicho compuesto inorgánico de carbono como elemento es coque, negro de humo, grafito o nanoplaquetas de grafeno.

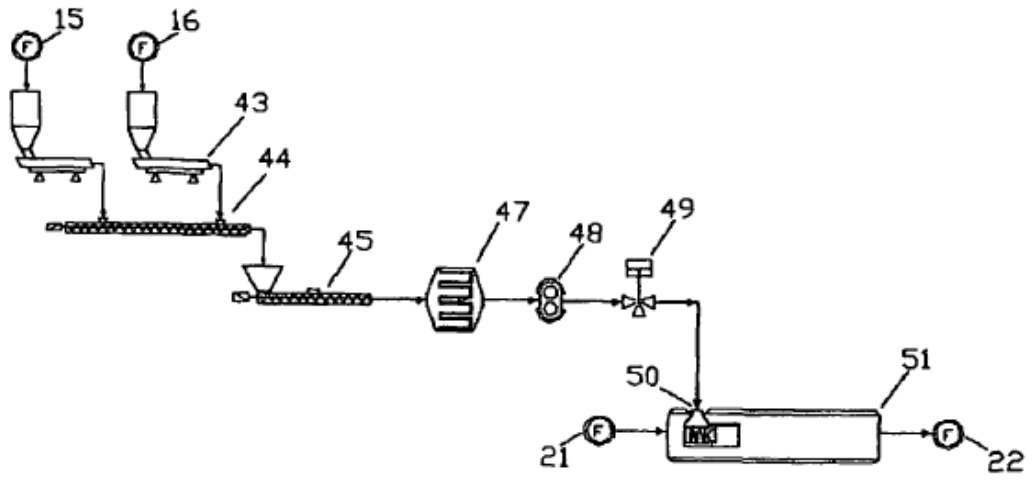


Figura 1

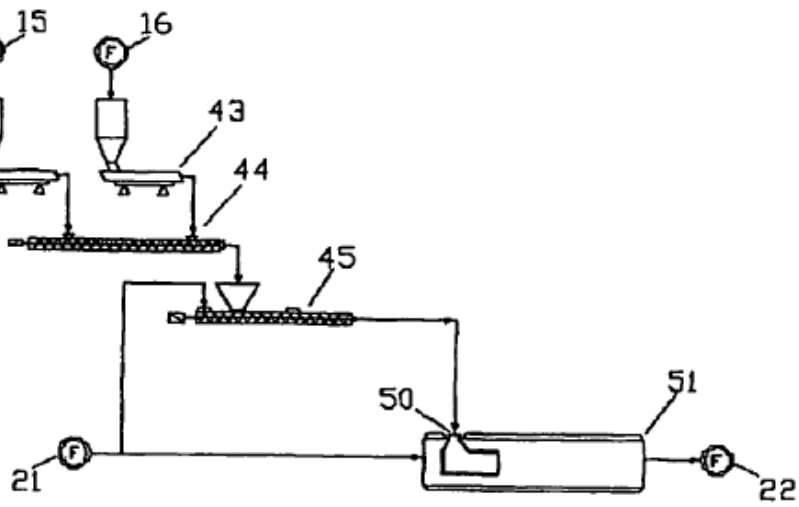


Figura 2



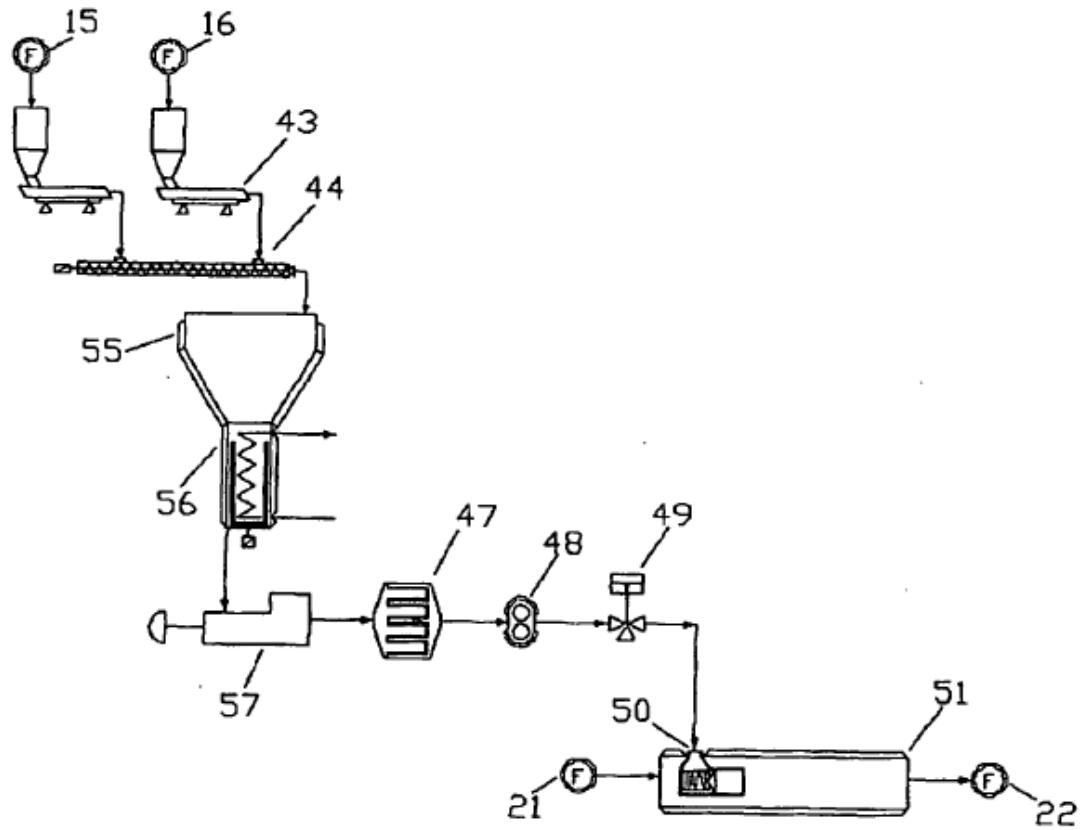


Figura 3

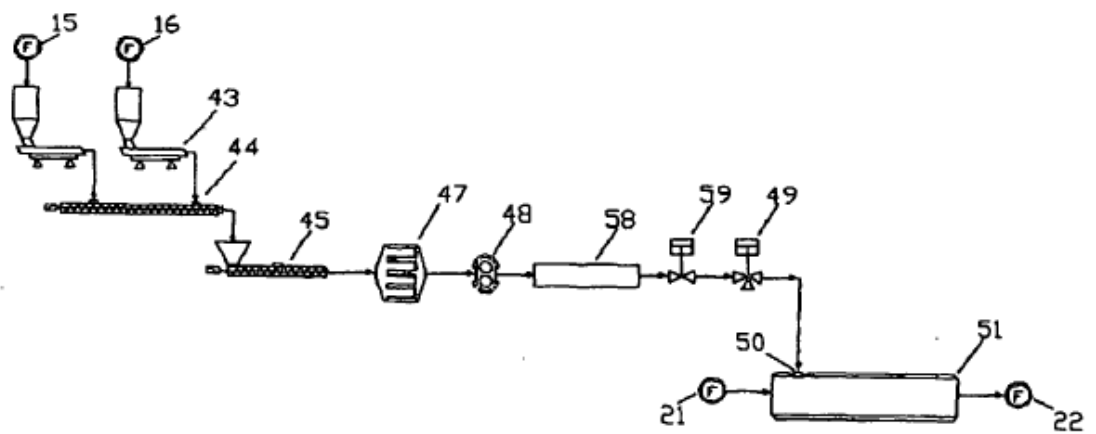


Figura 4

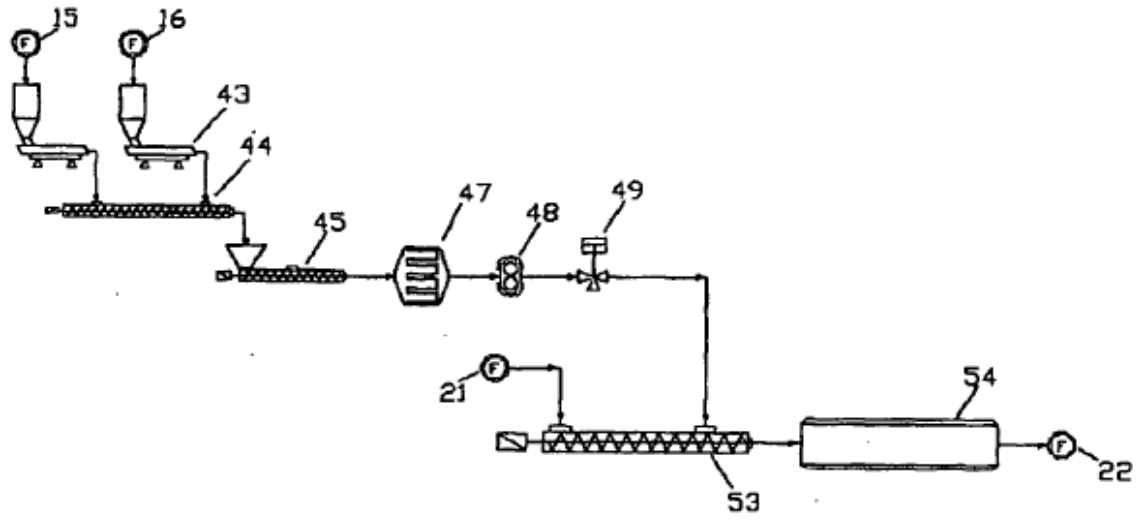


Figura 5

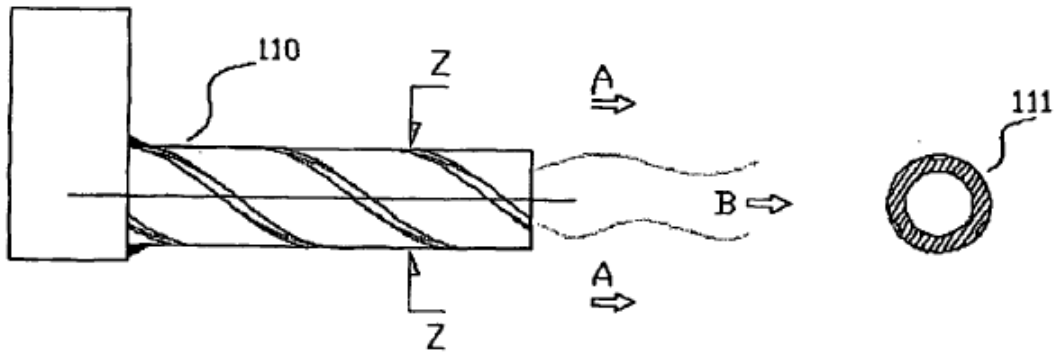


Figura 6

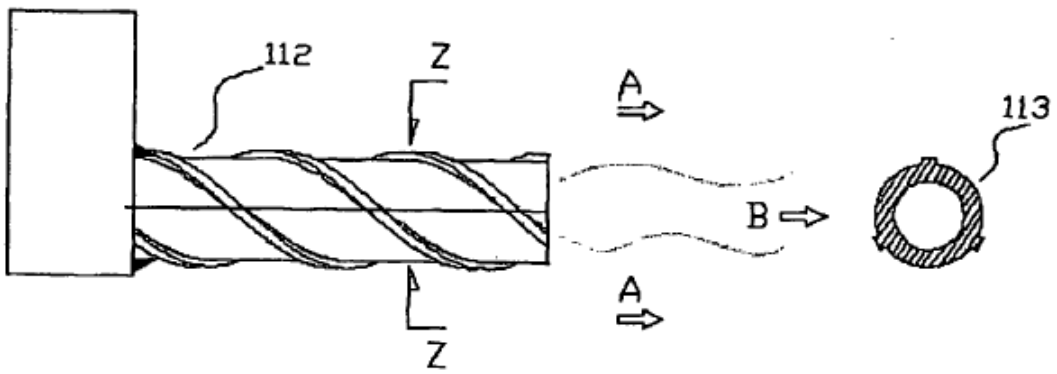


Figura 7

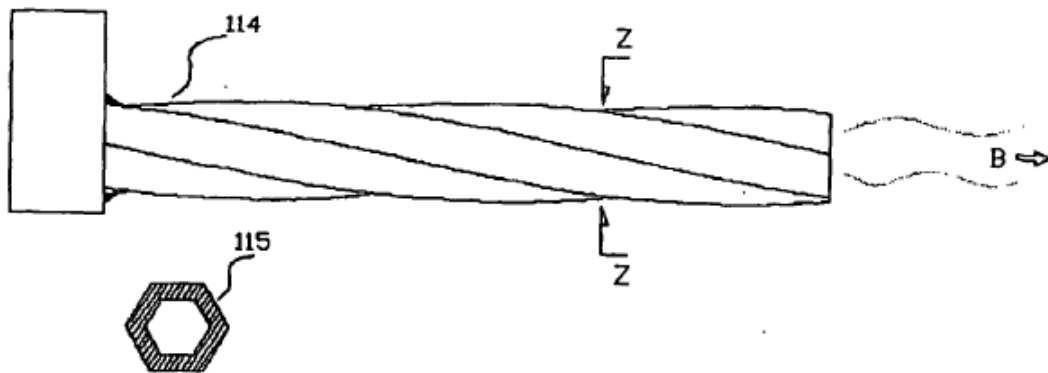
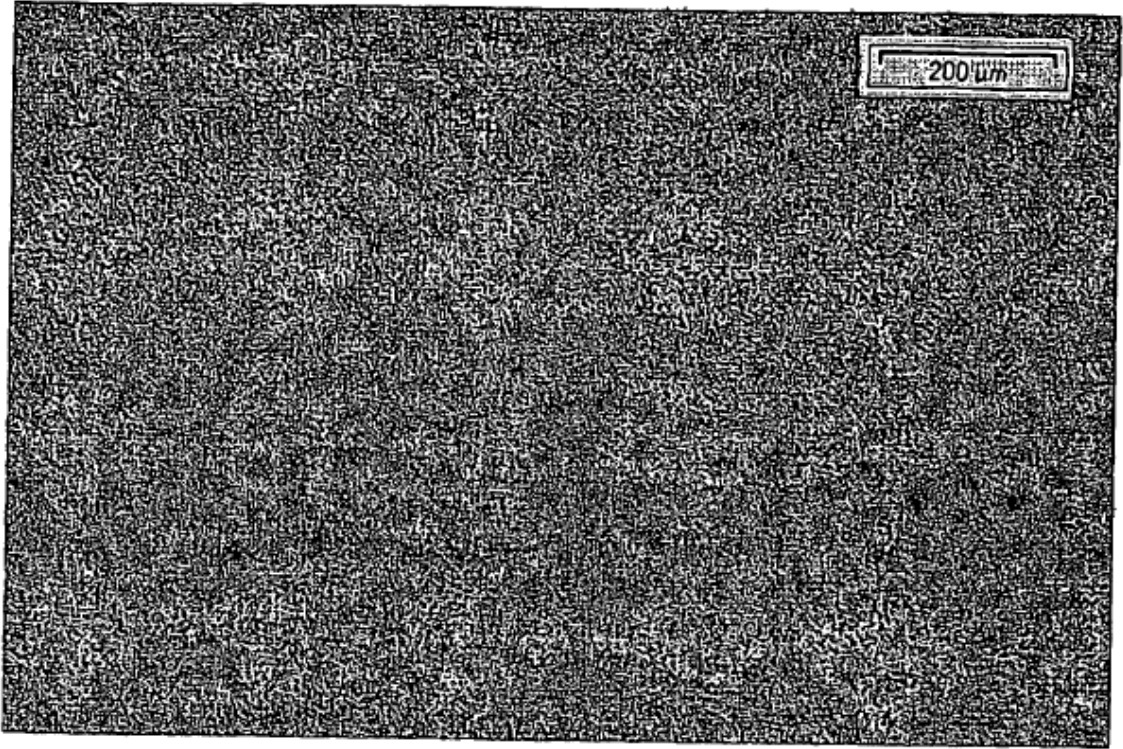


Figura 8



**Figura 9**

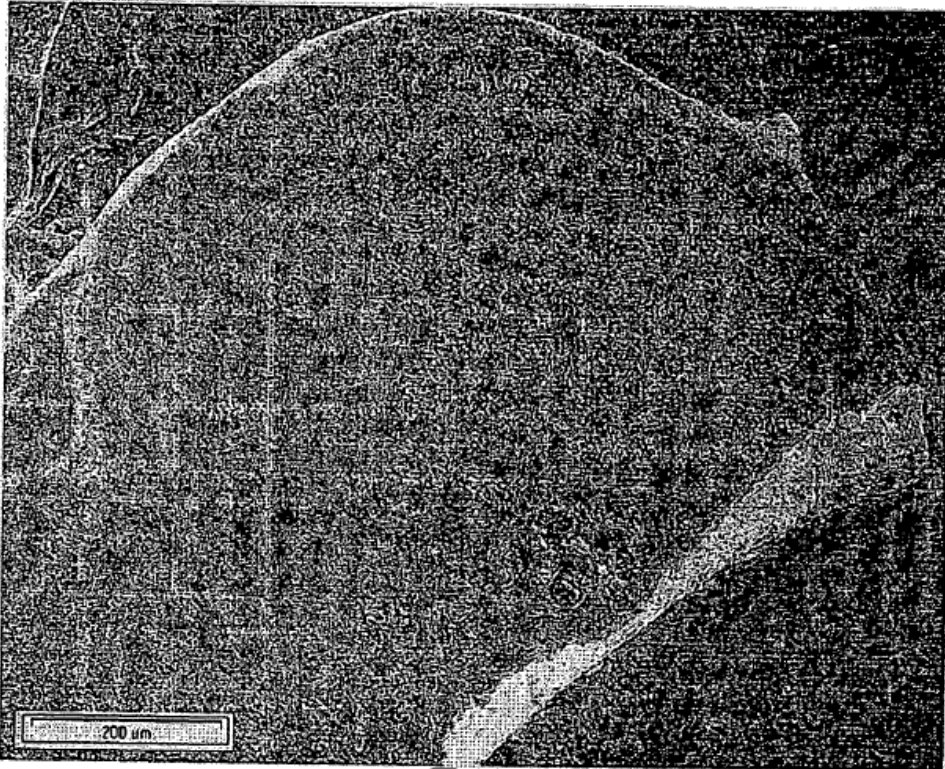


Figura 10

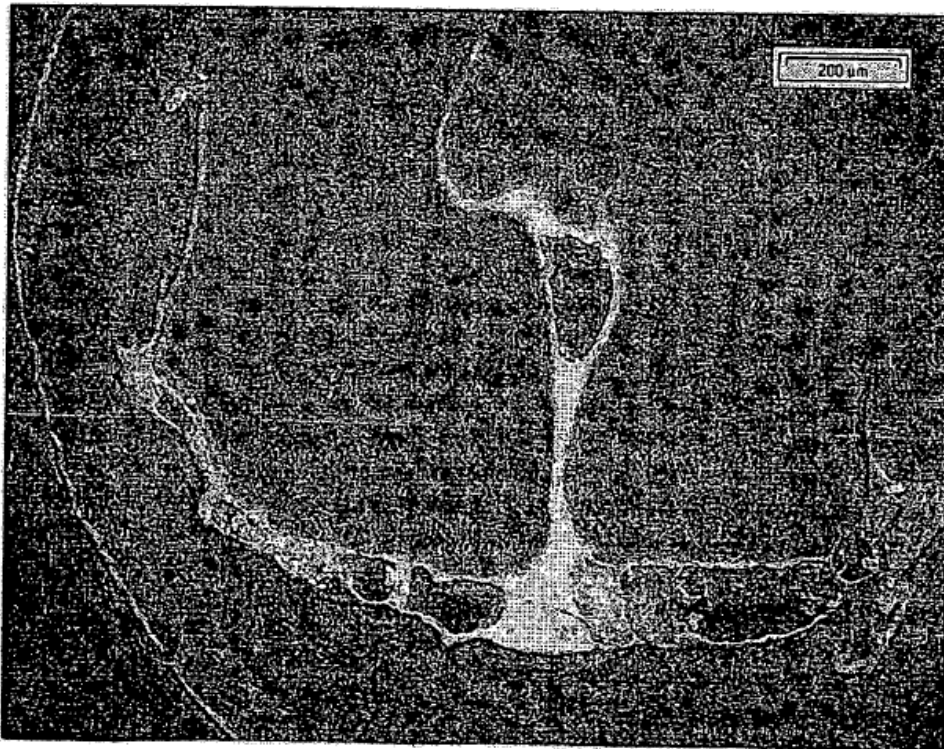


Figura 11

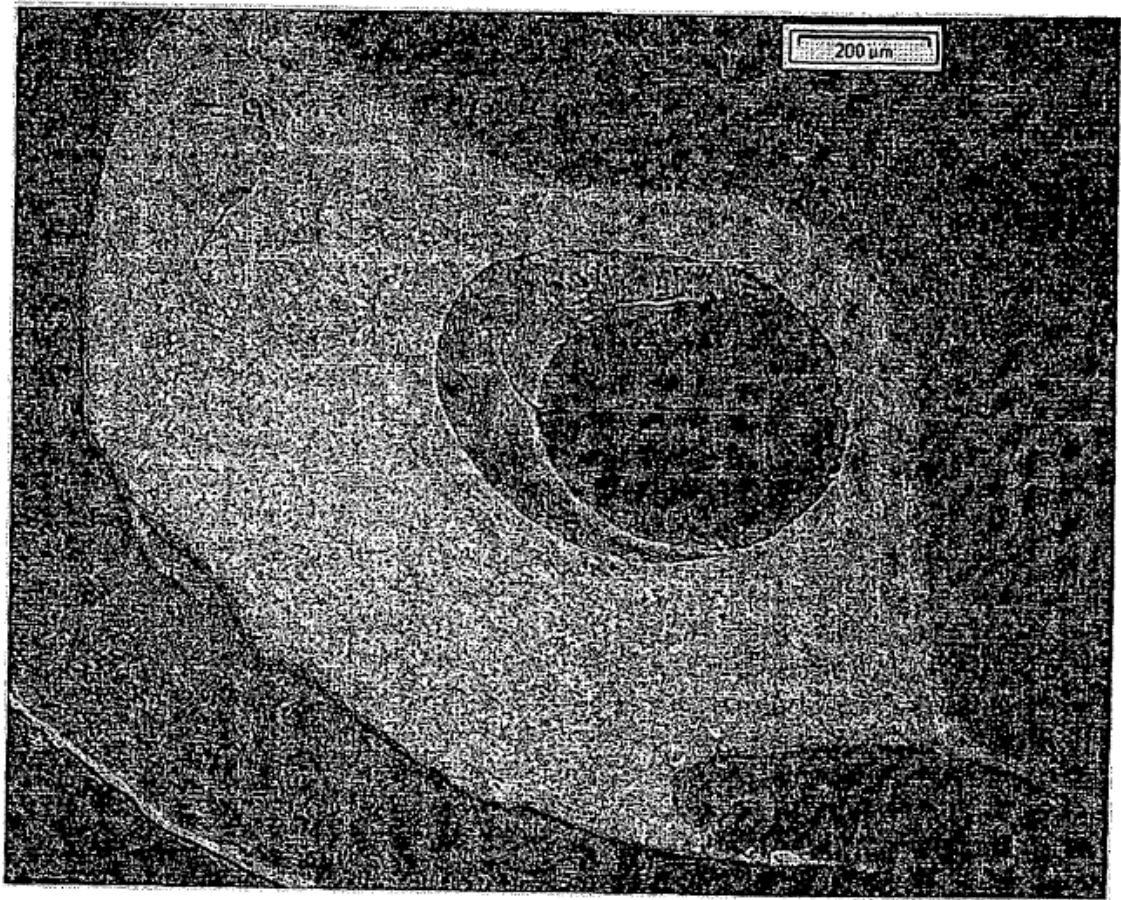


Figura 12

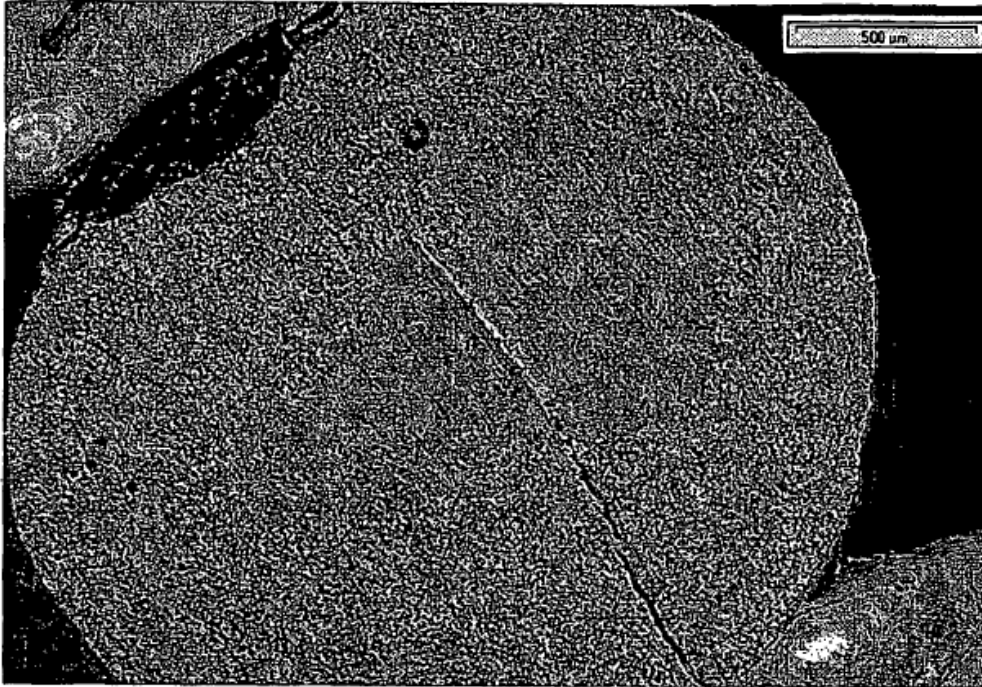


Figura 13

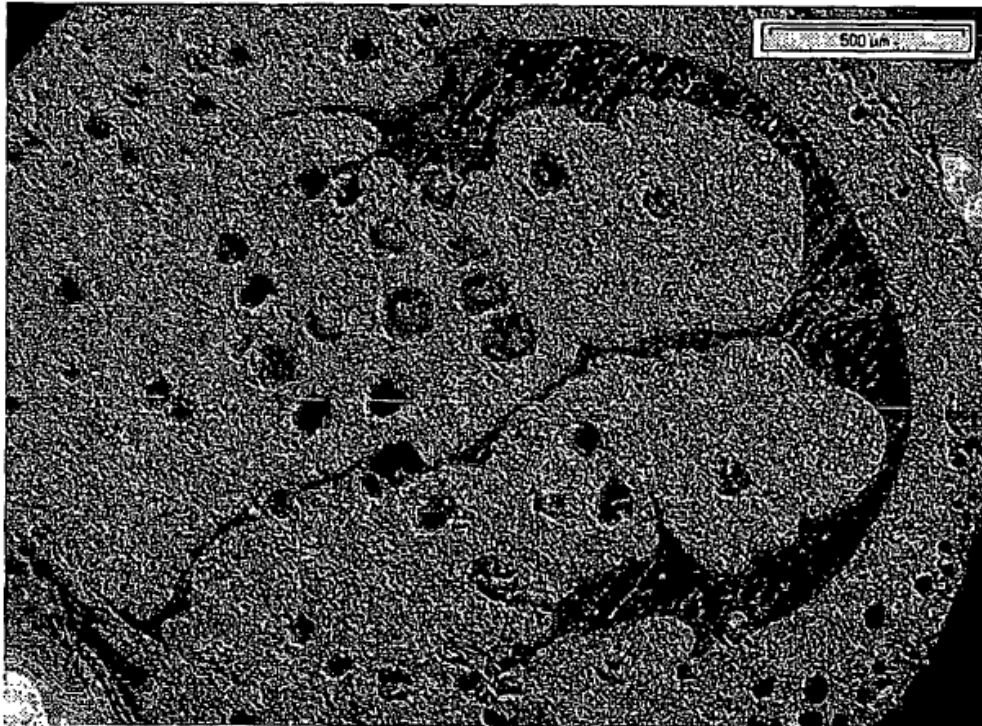


Figura 14