



261044

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 15 de Septiembre de 1960, con el N^o 261.044

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.,
entidad holandesa, establecida en 30, Carel van Bylandtlaan,
La Haya, Holanda, por:

"APARATO PARA LA RECUPERACION DE POLIMERO A PARTIR DE
SU SOLUCION HIDROCARBONADA"

=====

Este invento se refiere a un aparato para la recuperación de polímeros a partir de su solución en hidrocarburos, por ejemplo para la coagulación de un elastómero sintético de un disolvente hidrocarbonado. Más particularmente, se refiere a un aparato para realizar la separación de polímeros en forma de un sólido a partir de soluciones hidrocarbonadas.

261044



Esssabido que pueden producirse elastómeros útiles a partir de dienos conjugados en los que los elastómeros tienen un elevado contenido del producto de adición 1,4-cis. Los más útiles de estos productos de adición 1,4-cis son los preparados a partir de isopreno y butadieno, ya que tienen propiedades que les hacen particularmente adecuados para la fabricación de neumáticos para automovil y camión y otras aplicaciones en las que se usa caucho natural. Son bien conocidos los procedimientos anteriormente seguidos en esta técnica para la polimerización de dienos conjugados para producir productos de adición 1,4-cis, Basta mencionar que el 1,4-polisopreno cis puede producirse polimerizando isopreno con cualquiera de una gran variedad de catalizadores de hidrocarbilo-litio. Tales polimerizaciones se realizan a temperaturas comprendidas entre unos 25° C. y unos 100° C., a presiones ambientes. La cantidad de catalizador empleada puede ser tan pequeña como 0,03 milimoles por mol de isopreno y tan alta como dos milimoles por mol de isopreno. Alternativamente, la solución de elastómero puede prepararse con catalizadores del tipo utilizado para producir 1,4-polibutadieno cis.

El 1,4-polibutadieno cis se prepara con un catalizador que es el producto de reacción de un compuesto metálico de transición, particularmente haluros, de un metal de los grupos IV a VIII y un agente reductor energético. El agente reductor puede ser, por ejemplo, un compuesto metálico, particularmente organometálico, de un metal de los grupos I-III. De los numerosos agentes reductores que pueden emplearse, se prefieren los compuestos organo-alumínicos, siendo los que con más frecuencia se describen como útiles para producir

261044



el polibutadieno que tiene un contenido elevado del producto de adición 1,4-cis.

5 Se conocen muchas combinaciones para la formación de 1,4-polibutadieno cis, pero puede decirse que los haluros metálicos de transición del grupo IV, particularmente de titanio, son preferidos para uso con compuestos organo-alúminicos. Como en el caso del isopreno, la temperatura de polimerización está comprendida entre unos 25° C y unos 100° C. a presión ambiente, y las relaciones molares son tales
10 que el haluro metálico está presente en exceso molar con relación al compuesto organometálico.

Otras clases de elastómeros muy utilizados están representados por los copolímeros de etileno y propileno que se producen por polimerización de una mezcla de los monómeros
15 con un catalizador que comprende el producto de reacción, por ejemplo, de oxiclورو de vanadio y un agente reductor del tipo anteriormente descrito.

Los elastómeros se producen bajo condiciones que excluyen impurezas atmosféricas, particularmente oxígeno y agua.
20 Además, hay que excluir impurezas tales como azufre, compuestos sulfurados, compuestos oxigenados, y análogos, si se quiere obtener un polímero que esté dentro de los límites útiles para caucho. Las polimerizaciones se realizan en presencia de disolventes líquidos inertes tales como isopentano, hexano, gasolina, benceno, tolueno y análogos, y,
25 a medida que transcurre la polimerización, se forma el elastómero y permanece disuelto hasta que ha de recuperarse. Hasta ahora, la recuperación del elastómero en forma conveniente ha sido muy difícil, y según las informaciones de
30 que se dispone, no se ha conseguido de un modo adecuado.

261644



Este invento proporciona un aparato mejorado para la recuperación de tales elastómeros a partir de soluciones hidrocarbonadas.

5 Es un objeto de este invento proporcionar un aparato para efectuar de un modo eficiente la separación del soluto a partir del elastómero por vapor de agua, en el que se efectúa la coagulación del polímero sólido de la solución en forma de un coágulo fácilmente secable, y en el que se evita la acumulación de polímero en los pasos de la tobera.

10 El aparato de acuerdo con el invento está caracterizado por la combinación de un extrusor de material, medios de chorro de vapor para tocar el material sobre dos lados y en ángulo recto con relación al flujo de material extruído, y una cámara de enfriamiento por agua aguas abajo de dichos medios de chorro.

15 El extrusor está constituido preferiblemente por un tapón que coopera con una placa con orificios, estando colocado el tapón en el orificio de una manera holgada. El tapón puede estar constituido por un cilindro y un pistón movable, 20 siendo preferiblemente ajustable la posición del pistón en el cilindro. El tapón puede ser también ajustable con relación a la placa de orificios.

25 Los medios de chorro de vapor pueden comprender conductos de vapor de agua concéntricos montados axialmente rodeando una cámara alargada para recibir continuamente el material extruído, terminando los conductos muy cerca del extrusor de material. Los conductos de vapor de agua están provistos preferiblemente de medios de descarga ajustable que enchufan uno en otro.

30 Los objetos anteriores del invento y otros, se compren-

261044



deran por los expertos en esta técnica por la siguiente descripción de un aspecto específico del invento, en toda la cual se ha referencia al dibujo adjunto.

5 La figura 1 es un alzado de aparato parcialmente en sección que muestra la posición del dispositivo de tobera en una instalación en la que se separa coágulo de caucho de la solución.

10 La figura 2 es un alzado parcialmente en sección que muestra el dispositivo de mezclado y coagulación o de tobera.

La figura 3 es una vista detallada en alzado del área de mezclado de corriente del dispositivo de la figura 2.

La figura 4 es una vista en sección transversal tomada a lo largo de la línea 4-4 de la figura 3.

15 La figura 5 es una vista en sección transversal tomada a lo largo de la línea 5-5 de la figura 3.

20 La figura 1 muestra una disposición general del dispositivo de mezclado y coagulación 1 montado de tal manera por encima de una vasija 2 que recibe agua caliente y elastómero coagulado. Como se verá, el vapor de agua procedente de un conducto 3, agua procedente de un conducto 4 y cemento o solución de elastómero procedente de un conducto 5, se hacen pasar, bajo condiciones controladas, al dispositivo 1. El coágulo de elastómero y el agua caliente entran en la vasija 2 por una tubería descendente 6.

25 La vasija 2 está provista preferiblemente de un agitador 7 accionado por un motor 8 para ayuda a mantener en suspensión el coágulo en el agua caliente contenida en la vasija. Si es necesario, puede añadirse agua adicional a la vasija a través de un conducto 9. El coágulo de elastómero y el flujo

30



261044

de agua caliente procedente de la vasija 2 como papilla a través de la tubería 10 y la papilla se llevan después al aparato para separar el coágulo de elastómero de su vehículo acuoso. Esto puede lograrse mediante separadores de tipo centrífugo o de otro tipo, como se deducirá evidentemente por los expertos en esta técnica.

Los vapores, tal como vapor de disolvente y vapor de agua, arrastrados a la vasija 2 o liberados en la misma, y que se acumulan en su cámara de vapor, se retiran por el conducto 11. El disolvente puede recuperarse después para nueva utilización.

Aunque la fig. 1 muestra una posición típica del dispositivo de tobera 1 en un aparato para la recuperación de elastómero, se comprenderá que el dispositivo 1 puede estar situado también debajo de la vasija 2 o a un lado de dicha vasija 2.

Con referencia a las figuras 2, 3, 4 y 5 que muestran conjuntamente la construcción del dispositivo de tobera 1, así como el flujo de materiales a través del mismo, el dispositivo propiamente dicho comprende varias secciones, a saber, una sección de chorro de vapor de agua, una sección de extrusión de solución o cemento, una sección de "destilación relámpago" de disolvente, y una sección de enfriamiento brusco.

La sección de chorro de vapor comprende una envoltura 12 provista con una pieza de entrada con pestaña 13, montada en ángulos rectos con relación a una pieza de salida con pestaña 14 unida a la tubería de alimentación de vapor 3. Un árbol roscado 15 cooperando con un manguito internamente roscado 16 está dispuesto en un sombrerete con pestaña 17 de la en-

261044



5
10
15
20
25
30

voltura 12. La pestaña de salida 14 está asegurado a la placa final 18 de una pieza transversal tubular con pestaña 19. Rodeando al árbol 15 y dispuesto axialmente en la pieza cruzada transversal 19, y asegurado en un extremo a la placa final 18, hay un tubo de conducción de vapor de agua 20. El árbol 15 termina en el casquete de distribución de vapor de agua 21 provisto de un anillo 27. El conjunto de casquete está montado de tal manera en el extremo del árbol 15 que este árbol puede girar libremente con relación al casquete por un volante externo. El anillo 27 enchufa en el tubo 20. Un pezón de tubo corto 22 está unido al extremo con pestaña 23 de la pieza transversal 19 por medio de su extremo con pestaña 24, que está provisto de una pieza tubular interna 25 montada axialmente en su interior y concéntrica con el tubo de vapor de agua 20 mencionado anteriormente. Un anillo externo 26 del casquete 21 está enchufado en dicha pieza tubular 25. Almas 28 conectan los anillos 26 y 27 del casquete como se verá por las figuras 3 y 5. La sección de extrusión de solución o cemento comprende una envoltura 30 análoga a la de una válvula angular que tiene una entrada lateral con pestaña 31 y una salida con pestaña 32. Un sombrerete 33 de la envoltura 30 tiene un manguito 34 montado axialmente en su interior que se extiende por toda la envoltura 30 hasta un pezón con pestaña 35. El manguito 34 termina en una cubeta cilíndrica 36 que tiene un pistón deslizable 37. La posición del pistón 37 en el cilindro se controla por un filete de tornillo 38 sobre un eje axial 39 que corre por toda la longitud del manguito 34. El eje está montado de manera que puede girar en su extremo interno en el pistón 37 y termina en su otro extremo en una rueda de control 40. En el manguito 34 hay un apoyo ade-



261044

cuado 41 para soportar el eje 39. La sección roscada 38 del
eje 39 coopera con un casquillo de bronce roscado 42, monta-
do en el manguito 34, como se verá claramente por la figura
3. El pezón con pestaña 35 está provisto con un tubo concén-
trico interno 43 que forma un pasadizo hacia el interior de
5 la envoltura 30. Conexiones adecuadas de tuberías 46 y 47
permiten que la cámara anular formada se utilice como camisa
de calefacción o de enfriamiento. La cubeta cilíndrica 36 en-
caja con una pequeña holgura anular en una abertura en la pla-
ca terminal 48. La cubeta cilíndrica montada y el tubo 34 pue-
den moverse axialmente por medio de una rueda de control 49
10 montada sobre el tubo 34 fuera del sombrerete 33. El tubo 34
puede moverse axialmente y en forma deslizante en el sombre-
rete 33 o tener controlado su movimiento axial por filetes de
tornillo sobre el tubo 34 y sobre el interior del sombrerete
15 33.

La cubeta cilíndrica 36, además de actuar como un ele-
mento primario de una abertura de matriz de extrusión ajus-
table de solución de polímero puede estar equipada con ras-
cadores o cuchillas 60 estratégicamente situados para limpiar
20 de coágulos de polímero las paredes del conducto de alimenta-
ción de polímero 43 y la pared externa de la abertura de la
matriz. La retracción o contracción del pistón 37 hacia la
cubeta 36 limpia también la superficie del pistón 37 o la
pared interna de la renura de la matriz. Holguras estrechas
25 entre las superficies exteriores de las cuchillas que están
rígidamente unidas al cilindro 36 o al tubo 34 y a la pared
interna del tubo 43, mantienen la concentricidad de la sec-
ción central de la matriz de extrusión (pistón 37 y cubeta
30 36) con respecto a la pared externa de la matriz (placa fi-

261044



nal 48).

El funcionamiento de la tobera o mezclador es como sigue: se conduce, por el conducto 5, hasta la envoltura 30, cemento de caucho o solución de caucho, que es un material viscoso constituido por un elastómero y un disolvente hidrocarbonado adecuado tal como hexano, benceno o isopentano. Desde este área, la solución de caucho se hace pasar a presión entre la cubeta cilíndrica 36 y la abertura que hay en la placa 48. Como resultado, la solución de caucho es extruída en forma de un tubo en el pasadizo anular formado entre los anillos concéntricos 26 y 27 del casquete 21. Se hace pasar vapor de agua a presión desde el conducto 3 a la envoltura 12 y al pezón de tubo 22. Como se verá más claramente con referencia a la fig. 3, el vapor de agua que fluye hacia el interior del tubo de conducción de vapor 20 y al espacio anular entre la pared cilíndrica del pezón de tubo 22 y la pieza tubular 25, encuentra al tubo extruído de solución de caucho en ángulo recto. Como resultado, el disolvente se desprende bruscamente y el caucho se coagula en forma de grumos del tamaño deseado.

El coágulo y el disolvente, en su mayor parte en estado de vapor, son arrastrados a lo largo de la cámara anular alargada o espacio intertubular entre los tubos concéntricos 20 y 25, moviéndose de derecha a izquierda en el dibujo. La explicación anterior se representa por medio de flechas indicadoras en la figura 3. Después de llegar a la pieza transversal 19, el coágulo y el disolvente mezclados se enfrían bruscamente por agua que llena el interior de la pieza transversal y es suministrada por la tubería 50. El agua, en la disposición preferida representada, se carga continuamente desde una

281044



5 tubería de alimentación de agua 51 por medio de las conexio-
nes de tuberías 46 y 47, y la cámara anular que rodea la sec-
ción de alimentación de solución de caucho, donde sirve prime-
ro para enfriar la solución de elastómero. El coágulo de cau-
cho, el agua y el disolvente pasan después como mezcla por
10 medio de una tubería descendente 6 a la vasija 2, como se
ha mencionado anteriormente. Aquí, el disolvente vaporizado
puede separarse fácilmente de la mezcla y retirarse por la
tubería de salida 11 para fraccionamiento, separando cualquier
15 agua que pueda ser arrastrada y utilizándose posteriormente en
el procedimiento. Puede alimentarse de modo continuo o inter-
mitente agua adicional en la vasija 2 por el conducto 9. La
vasija 2 está provista preferiblemente con medios de agita-
ción de tipo de hélice para mantener el coágulo en suspensión
y contribuir a la separación de disolvente. Como se verá evi-
dentemente, podrían emplearse, en lugar del agitador de tipo
de hélice representado en la fig. 1, otros medios de agitación,
tal como "eductores", dispositivos de paletas o chorros de -
agua, vapor de agua o neumáticos de alta presión, etc.

20 El coágulo y el agua se retiran preferiblemente de modo
continuo de la vasija 2 para separar el agua del coágulo. Co-
mo se verá, el aparato descrito proporciona un medio para
coagular caucho eliminando el disolvente por corrientes calien-
tes de vapor de agua, de tal manera que el vapor de agua,
25 mientras origina una rápida evaporación del disolvente, trans-
forma el caucho en partículas separadas y, en particular, evi-
ta la formación de glóbulos de caucho que tienen agua o vapor
de agua ocluidos. Todos estos glóbulos o esferas presentan di-
ficultades máximas de manejo en las operaciones subsiguientes
30 de secado o separación. La aplicación del vapor de agua, tan-

261044



5 to en el interior como en el exterior del tubo extruido de
solución de polímero con una liberación sustancial de ener-
gía mecánica, efectúa, con la diferencia de temperatura entre
el tubo de disolvente de caucho y el vapor de agua, una coagu-
lación rápida, completa y eficiente, y da como resultado el
desmenuzamiento del caucho en coágulos del tamaño deseado.
El dispositivo del invento está provisto, como se observará,
con medios para regular las condiciones de contacto para so-
lución de caucho o de elastómero particular que se está trans-
10 formando en coágulo. Para este fin, se observará que el tamaño
de la abertura entre la cubeta cilíndrica 36 y la placa final
48 puede ajustarse a la dimensión deseada por rotación de la
rueda de mando 49. De modo análogo, ajustando el volante de
mando 52 en el extremo del eje 15, puede moverse hacia adelan-
15 te o hacia atrás la cabeza enchufada o casquete 21 para regu-
lar tanto el volumen de vapor que chocha con la solución de
caucho que se está extruyendo a través del espacio o abertu-
ra arriba mencionada, como la velocidad de los chorros de
vapor de agua.

20 Se observará además que puede efectuarse una diferen-
ciación entre los dos chorros de vapor de agua, es decir, los
chorros de vapor interno y externo, moviendo el pistón 37
con relación al casquete cilíndrico 36. Las presiones y las
temperaturas que hayan de usarse en el aparato variarán dentro
25 de ciertos límites, según sean las características de la so-
lución de caucho, de la que se quiere eliminar el disolvente
y formar partículas de tipo de coágulo. Cuando hay que sepa-
rar un caucho poliisopreno de una solución con isopentano, son
convenientes presiones de vapor de agua del orden de 2,81 kg./
30 cm.²-9,13 kg./cm², cuando el contenido de poliisopreno de la

261044



solución es 10 % aproximadamente. Las presiones menores darán como resultado usualmente un tiempo de secado mayor. Con diferentes polímeros y diferentes disolventes, variarán, como es natural, las presiones de vapor de agua y los volúmenes. Con un porcentaje mayor de sólidos y una solución, como consecuencia, más espesa o más viscosa, se preferirá usualmente una presión de vapor de agua mayor. La presión de agua no es muy crítica, habiéndose encontrado que es perfectamente adecuada una presión de 3,51 kg./cm.². La relación de volumen de agua a solución debe ser aproximadamente 10:1 cuando se está coagulando poliisopreno. Con otras soluciones de elastómero, tal como butadieno o copolímeros etileno-propileno, puede emplearse frecuentemente una relación menor. La temperatura del agua empleada puede variar para rendimientos diferentes, soluciones de elastómero diferentes y relaciones diferentes de elastómero-solución. En general, una temperatura de 60-90° C. ha dado resultados satisfactorios para isopreno disuelto en isopentano.

Aunque usualmente es económico hacer trabajar el aparato bajo las presiones indicadas, se comprenderá, como es natural, que, bajo ciertas circunstancias, puede usarse presiones muy elevadas o incluso una presión por debajo de la atmosférica.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 17 de Septiembre de 1959, bajo el Número 840.549, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



- N O T A - 261044

5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10 1º.- Aparato para la recuperación de polímero a partir de su solución hidrocarbonada, caracterizado por la combinación de un extrusor de material, medios de chorro de vapor de agua para tocar el material sobre dos lados y en ángulo recto con el flujo de material extruído, y una cámara de enfriamiento por agua aguas abajo de dichos medios de chorro.

15 2º.- Aparato de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el extrusor está constituido por un tapón que coopera con una placa de orificios, ajustando el tapón en el orificio de un modo holgado.

3º.- Aparato de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el tapón está constituido por un cilindro y un pistón movable.

20 4º.- Aparato de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque la posición del pistón en el cilindro es ajustable.

5º.- Aparato de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque el cilindro y el pistón que forman el tapón son ajustables con relación a la placa de orificios.

25 6º.- Aparato de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque el cilindro está provisto con medios rascadores sobre su superficie externa.

30 7º.- Aparato de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2-6, caracterizado porque los medios de chorro de vapor de agua comprenden conductos de vapor de agua con-

261044



céntricos montados axialmente que rodean una cámara alargada para recibir continuamente el material extruído, terminando los conductos muy cerca del extrusor del material.

5 8º.- Aparato de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado porque los conductos de vapor de agua están provistos con medios de descarga que ajustan enchufando.

9º.- Aparato de acuerdo con las reivindicaciones 7 u 8, caracterizado porque la cámara alargada descarga en una cámara de enfriamiento brusco de área de sección transversal incrementada.

10 10º.- Aparato para la recuperación de polímero a partir de su solución hidrocarbonada.

15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 20 OCT. 1950

P.A.



261044

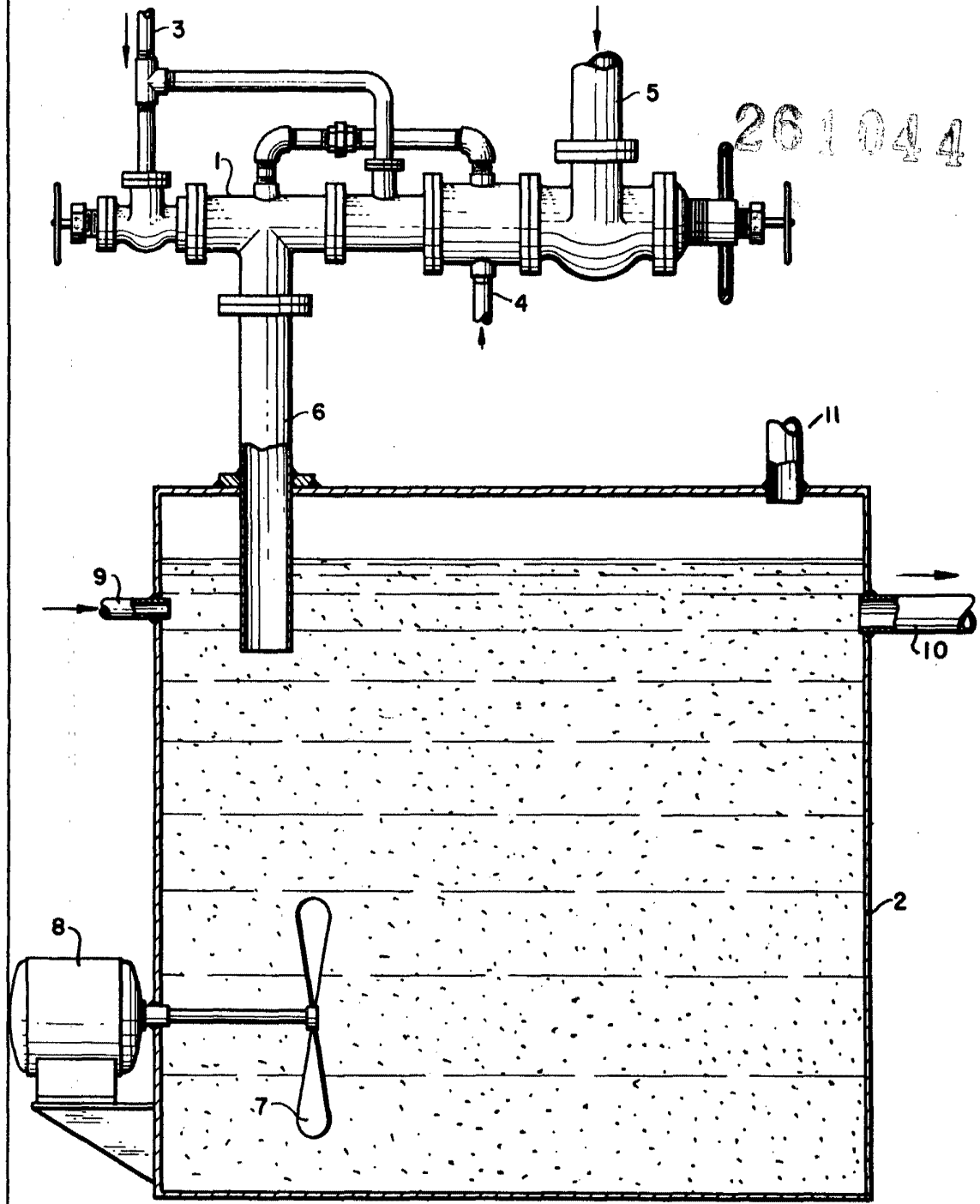


FIG. 1

Handwritten signature or mark.



261044

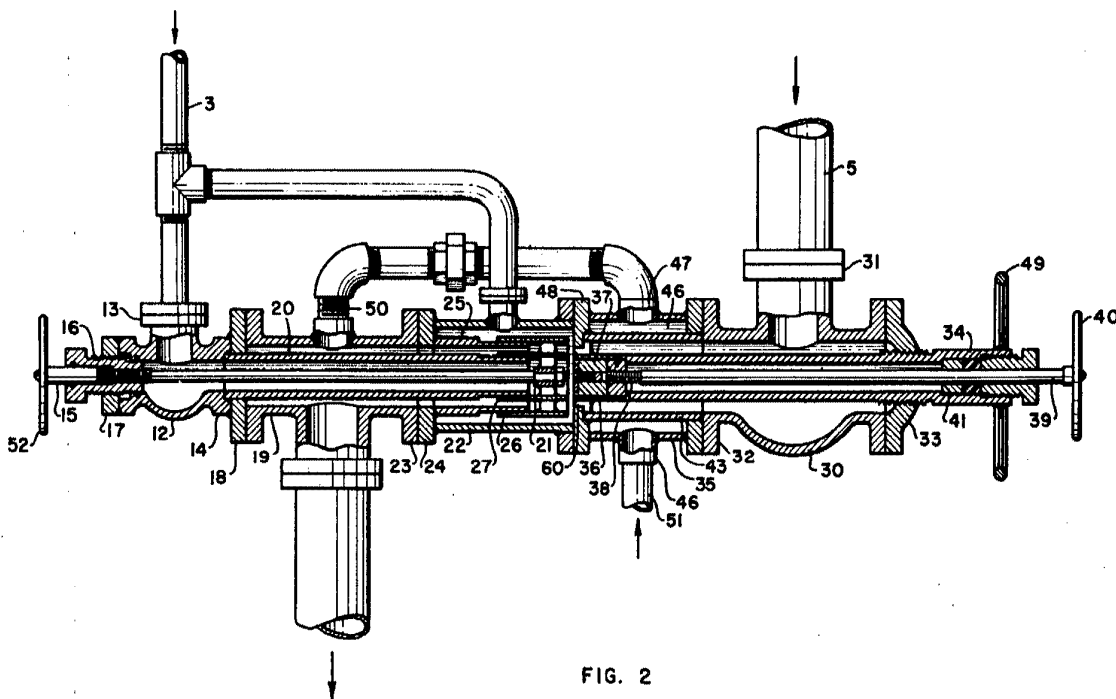


FIG. 2

[Handwritten signature or mark]



261044

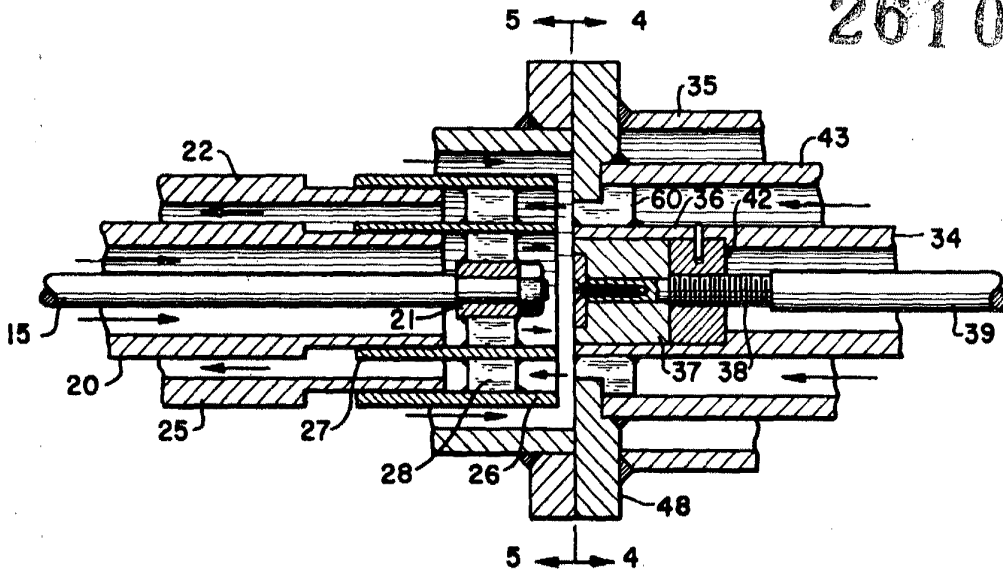


FIG. 3

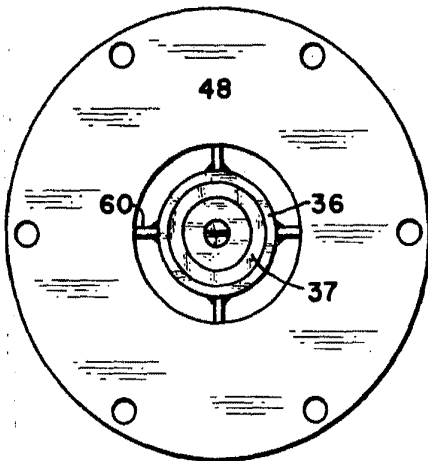


FIG. 4

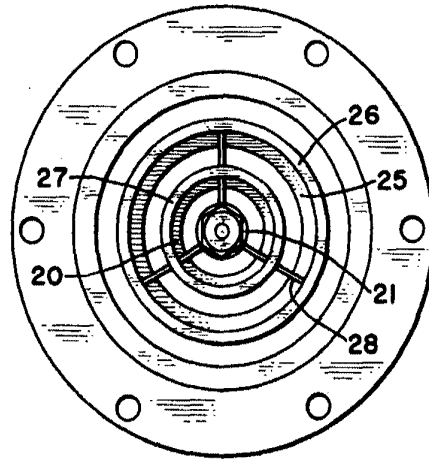


FIG. 5