

17 JUN 1964

A 76387
Case GG-55
(U.S. 265.906) LH(LJR)



1964

297703

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 17 de marzo de 1.964, con el n° 297.703

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de GOODRICH-GULF CHEMICALS, INC., entidad nortea-
mericana, establecida en 1717 East Ninth Street, Cleveland
Ohio, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA OBTENER SUSTANCIAS EN ESTADO
SEPARABLE"

5 Este invento se refiere a la precipitación de sus-
tancias sólidas de disoluciones; más especialmente, sin
embargo, se refiere este invento a la precipitación de ma-
teriales polímeros de disoluciones que los contienen, pro-
vocada poniendo en contacto tales soluciones con un medio
fluido capaz de inducir la precipitación de los materia-
les.

En las técnicas químicas, es frecuentemente conve-
niente llevar a cabo una reacción química deseada en un -



medio solvatante; se encuentran así corrientemente procedimientos en los cuales los reactivos y el producto obtenido están presentes en la mezcla de reacción como una solución homogénea. Entre los procedimientos en los cuales el producto está formado en solución pueden mencionarse, por ejemplo, la producción de polibutadieno catalizado con sodio, un material elastómero producido como cuerpo disuelto en un hidrocarburo parafínico; la manufactura del butil caucho, un copolímero de isobutileno e isopreno polimerizado en cloruro de metilo - un medio disolvente capaz de disolver cantidades apreciables del producto elastómero; varios polímeros estereoregulares producidos con catalizador Ziegler, es decir, mezclas de organoaluminio y compuestos de transición de metales pesados, tales como el polibutadieno y el poliisopreno; y otros muchos.

A continuación de la obtención del material deseado en forma de solución, es normalmente necesario liberar el producto de su disolvente de manera que se obtenga el material en forma sólida. Entre los diversos métodos que se han propuesto para lograr la separación de los productos elastómeros disueltos de los disolventes que los acompañan pueden mencionarse, por ejemplo, uno que implica la introducción de la solución que contiene el producto en un vaso que contiene un líquido, frecuentemente agua, mantenido a temperatura elevada. En una variación de esta técnica, la solución que contiene elastómero entra en el vaso sobre la superficie del líquido y cae en el medio precipitante en el que es vaporizado el disolvente. Aunque con este método se obtiene un producto sólido, las partículas precipitadas tienen tendencia a ser de tamaño variable y parte del mate

297703



rial está presente en forma de aglomerados relativamente grandes. Puesto que es usualmente necesario eliminar sustancialmente el disolvente del producto antes de que éste pueda ser elaborado en forma de artículos útiles, las partículas y las aglomeraciones de partículas grandes no son deseables por la razón de que la migración de disolvente en las subsiguientes operaciones de secado requiere una cantidad de tiempo considerablemente mayor para ser efectuada; consiguientemente la eliminación del disolvente resulta, en muchos casos, imposible en tiempos de secado comercialmente prácticos. El tamaño variable de las partículas origina asimismo dificultades para establecer procedimientos de secado uniformes debido a que, dependiendo del tamaño de la partícula, pueden requerirse períodos de secado más largos o más cortos.

Se ha descubierto ahora un procedimiento, no obstante, mediante el cual pueden ser hechas precipitar de la solución partículas de tamaño relativamente pequeño de productos elastómeros. Además de ser pequeñas y conducentes a la eliminación de disolventes, las partículas son generalmente de un tamaño uniforme y facilitan grandemente la normalización de los procedimientos de secado y otros. De considerable ventaja en el procedimiento descubierto es el hecho de que no se requieren agentes emulsificadores para obtener un tamaño deseable de partículas; por consiguiente, el producto elastómero es menos costoso y no está contaminado con materiales que pueden interferir con las subsiguientes técnicas de elaboración y con las características deseables del producto. En una de sus realizaciones, el procedimiento permite corregir las interrupciones esporádicas



cas del fujo sin retirar del servicio el quipo implicado, una característica de importancia comercial. Estas y otras ventajas adicionales se ponen fácilmente de manifiesto en la exposición siguiente.

5 De acuerdo con este invento, la separación desde líquidos de sólidos sustancialmente disueltos en ellos se logra por un procedimiento que comprende poner en contacto hidráulicamente con violencia la solución que contiene sólido con un medio flúido precipitante, con lo que se logra la fragmentación de la solución sustancialmente simultáneamente con la volatilización del disolvente y la materia sólida precipita como partículas sueltas, relativamente uniformes, de tamaño reducido.

10 Al poner en práctica el procedimiento del invento, la solución que contiene el polímero disuelto, un sistema líquido que se designa en lo que sigue como "solución de polímero" o "cemento", es puesta en contacto hidráulico violento con un medio flúido que puede ser o bien un gas o bien un líquido y que es incompatible con la existencia del sólido en forma de solución. Al ser así puestos en contacto, el polímero contenido en la solución de polímero precipita bruscamente de la solución en forma de partículas uniformes, convenientemente finamente divididas, o "migas". Puede obtenerse la incompatibilidad suficiente para producir el efecto deseado mediante el uso de un medio flúido que contenga calor suficiente para vaporizar una cantidad sustancial de la porción de disolvente de la solución al establecerse el contacto, obteniéndose los sólidos en un estado finamente dividido, o bien puede lograrse por combinación de la solución de polímero con un medio flúido,

297703



convenientemente calentado, que sustancialmente no tiene capacidad solvatante con respecto al sólido disuelto. En el último caso, el componente sólido de la solución de polímero es expulsado de la solución en forma de precipitado a continuación del cambio brusco en las características de solubilidad de la fase líquida de la solución. Se ha comprobado que el vapor de agua es idealmente adecuado para uso en el procedimiento del invento como medio fluido, ya que permite fácilmente la agitación violenta y que sea suministrado un alto grado de calor a la solución de polímeros Ziegler, la adición de agua en forma de suspensión en la solución de polímero, con anterioridad al contacto, se ha comprobado que favorece la formación de migas uniformes, finamente divididas y porosas, idealmente adecuadas para la posterior elaboración.

Se ha comprobado que hay ciertas ventajas en el uso de un dispositivo mezclador en forma de T para la finalidad de asegurar el contacto turbulento e íntimo requerido para inducir la precipitación ideal. Si se desea, la T puede estar equipada con una sección perforada en aquella parte o "pata" de la T a través de la cual entra la solución de polímero, y el uso de tal modificación contribuye a la atenuación de la solución de polímero, especialmente conducente a la fragmentación necesaria para la formación de migas idealmente conformadas. Si se prefiere, el dispositivo mezclador puede tener asimismo incluídas en él medidas para la adición de un líquido auxiliar capaz de favorecer el movimiento de las migas precipitadas a través del sistema de coagulación. Esta última adición es particularmente útil cuando los sólidos precipitados son descargados desde un -



dispositivo mezclador en un líquido colector.

Los dibujos que se acompañan ilustran diversas realizations del invento que pueden ser empleadas. La Figura 1, que es una vista en sección transversal, ilustra un dispositivo mezclador típico con forma de T en que la solución de polímero entra a través de la pata 1. El medio fluido es introducido a través de la pata 2 para producir fragmentación y precipitación por choque en el área 3 y alrededor de ella. La miga que contiene efluente es subsiguientemente descargada a través de la pata 4 de la T.

La Figura 2, que representa otra realización del invento, ilustra una vista en sección transversal en que la solución de polímero entra por la pata 1, la pata vertical de un dispositivo mezclador con forma de T, a través de una placa cónica 6 que tiene dispuestos en ella una pluralidad de pequeños orificios. El medio fluido entra en el dispositivo a través de la tobera 7, entrando por la pata horizontal 2 de la T para producir la precipitación en el área 3 y en torno a ella. Las medidas tomadas para la adición de un líquido auxiliar consisten en la inclusión de la tobera 8 que entra igualmente a través de la pata 2 de la T. Una válvula 11 está colocada entre el área de mezclado y un depósito de líquido 11, en el cual es descargado el efluente que contiene sólido.

La Figura 3 ilustra todavía otra realización del invento en la que la solución de polímero entra en una corriente que se mueve rápidamente de medio fluido, en este caso una porción agitada del líquido contenido en el depósito 12, a través de una entrada 13 cuyo extremo abierto está situado adyacente a la punta de una paleta impulsora



15 conectada a un eje accionado por motor 16 y hecha girar por éste.

Las ventajas singulares que pueden obtenerse mediante el uso del invento expuesto son el resultado de, sustancialmente de manera simultánea, fragmentar la solución de polímero y poner en contacto las partes separadas con un medio fluido capaz de hacer precipitar los sólidos de la solución. La fragmentación necesaria para producir la subdivisión deseada de la solución de polímero se obtiene en gran medida con el invento mediante el efecto de tijera hidráulica. El uso de los principios de la tijera hidráulica no solamente produce una molienda superior de la solución, sino que permite asimismo un contacto sustancialmente simultáneo de todas las partes de la solución de polímero fragmentadas con el medio fluido precipitante, en cuanto la sustancia usada para producir la tijera hidráulica y el medio fluido precipitante son una sola cosa. Esta acción simultánea, en muchos casos, produce un cambio casi explosivamente instantáneo en la fase del producto - polímero contenido en la solución de polímero. Tal transición rápida es en gran medida responsable de las partículas uniformemente pequeñas que pueden ser obtenidas. Además, las partículas así obtenidas presentan una estructura porosa que facilita el secado subsiguiente y permite obtener un producto elastómero que contiene solamente una pequeña cantidad de disolvente residual.

El efecto de tijera hidráulica deseado se obtiene - dirigiendo las dos corrientes, o sea la de solución de polímero y la del medio fluido, una contra otra, con un ángulo suficiente para producir una zona de violenta turbu-

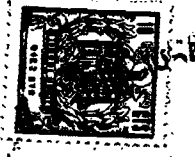
297703



lencia en la cual queda destruída la continuidad de la corriente de solución de polímero. Si bien puede variarse el ángulo de choque dentro de una amplia gama, la confluencia de las dos corrientes con ángulos aproximadamente rectos - se ha comprobado que es especialmente eficaz para llevar a cabo un grado satisfactorio de molienda de solución de polímero.

Aunque el choque de las corrientes puede ser realizado de diversas formas, es conveniente y se prefiere en este invento el uso de un alojamiento dentro del cual son alimentadas las corrientes formando cada una con las demás ángulos aproximadamente rectos. La conformación de tal "dispositivo mezclador" en forma más o menos de una T, ha demostrado ser especialmente adecuada para los fines del invento. En tal dispositivo, la solución se introduce por una pata de la T, el medio flúido entra por una segunda pata y el efluente que contiene polímero precipitado sale por la tercera pata. Se ha comprobado que resulta especialmente fácil obtener partículas porosas de polímero cuando la solución entra en el dispositivo mezclador hacia arriba a través de la pata "vertical" de la T. De ello no debe deducirse, no obstante, que la solución haya de entrar por la pata vertical ni, ciertamente, que la solución haya de entrar por cualquier dirección particular. Es posible una completa intercambiabilidad con respecto a la pata de la T por la cual se alimenta una corriente particular.

Una modificación especialmente deseable del invento es aquella en que la corriente de solución de polímero es subdividida en una serie de corrientes más pequeñas haciéndola pasar a través de una pluralidad de pequeños orificios



antes de que choque con el medio fluido. La previa subdivisión de la corriente de solución de polímero en esta forma facilita una superior fragmentación y produce consiguientemente partículas mejoradas. El método por el cual se logra la subdivisión preliminar es susceptible de un gran número de variaciones. Una simple placa que contiene una pluralidad de pequeños orificios puede colocarse en la pata a través de la cual entra la solución de polímero en el dispositivo mezclador, o bien, alternativamente, puede colocarse en la pata de la solución de polímero una sección cónica - que tiene una serie de pequeños orificios dispuestos en ella conducentes a la producción de un flujo laminar. En la técnica de la subdivisión preliminar pueden emplearse numerosas variaciones; no obstante, es conveniente que la subdivisión se efectúe justamente antes del punto en que se logra el choque de las dos corrientes.

El medio fluido puede ser simplemente alimentado por una pata de un dispositivo mezclador, como en la Figura 1, o bien puede entrar por una pata de un mezclador a través de una tobera cuyo extremo, por ejemplo, está situado inmediatamente adyacente a la pata a través de la cual entra la solución de polímero, como en la Figura 2. Esta última variante se ha comprobado que dá lugar a una turbulencia - especialmente violenta en la zona de mezclado y es la preferida.

El efluente desde el mezclador, que consiste principalmente en partículas sólidas precipitadas y en medio fluido, sale del dispositivo mezclador a través de la pata restante de este último. Tal efluente puede ser descargado directamente a la atmósfera como, por ejemplo, a un secador

297703



por pulverización en que el disolvente residual y el medio fluido son separados sustancialmente por completo de las partículas. También puede ser descargado, sin embargo, dentro de un líquido caliente en el que puede eliminarse el disolvente restante.

5
10
15
Cuando la descarga del efluente tiene lugar dentro de un vaso que contiene un líquido tal como, por ejemplo, agua caliente, es conveniente la provisión de una válvula entre el dispositivo mezclador y el vaso que contiene agua, como se ha ilustrado en la Figura 2 de los dibujos, ya que es entonces posible el mantenimiento del dispositivo mezclador sin tener que drenar el vaso. Si bien pueden emplearse diferentes tipos de válvulas para esta aplicación, una válvula de compuerta tiene menos tendencia a quedar tapada con partículas de caucho, por cuya razón es la preferida.

20
25
30
Como se ha indicado anteriormente, la descarga del efluente del mezclador a un líquido, preferiblemente caliente, es de considerable ayuda para producir migas de elastómero que tienen un bajo grado de disolvente residual. En tal realización del invento, es deseable la introducción del efluente por debajo de la superficie del líquido caliente, tal como agua. Las migas que entran en el líquido son fácilmente mantenidas en suspensión mediante agitación durante un período de tiempo suficiente para reducir sustancialmente su contenido de disolvente. Si se desea, puede incluirse una tobera en el dispositivo mezclador para la introducción de un líquido auxiliar llamado también "fluido motor", el cual produce una condición de rebosamiento en el vaso dentro del cual es descargado el efluente, pro-



porcionando medios para eliminar del mismo el producto de migas. Cuando la tobera que suministra tal fluido motor está situada adyacente a la entrada de la corriente de la solución de polímero, como se ha ilustrado en la Figura 2, el fluido motor sirve de fuente auxiliar de tijera hidráulica y facilita la producción de migas uniformemente pequeñas.

Aunque la realización preferida del invento comprende un dispositivo mezclador situado exteriormente a un vaso que contiene líquido dentro del cual es descargado el efluente, puede concebirse perfectamente proporcionar la necesaria tijera hidráulica dentro del vaso que contiene líquido. Ello puede lograrse proporcionando un impulsor Burmagim, de tipo turbina, o dispositivo mezclador similar en el interior del vaso. En tal procedimiento, la corriente de solución es conducida por tubería a un punto inmediatamente adyacente al área periférica próxima al extremo de las paletas impulsoras y preferiblemente al propio extremo. El líquido caliente -el medio fluido- en el depósito, accionado por el impulsor a través de la tubería de entrada de la solución de polímero, proporciona una acción similar a la de un mezclador externo aunque algo menos eficaz. Tal sistema ha sido ilustrado a modo de ejemplo en la Figura 3 de los dibujos.

La temperatura de la corriente que entra de solución de polímero no es particularmente crítica y puede variar dentro de una amplia gama. Es posible, por ejemplo, emplear tal corriente mantenida a las temperaturas ambientes, o sea a aproximadamente 22°C o menos. Se puede, no obstante, si se prefiere, precalentar la solución, por ejemplo, a 80°C ó a más temperatura. El funcionamiento con mayores

297703



5 2
temperaturas es en muchos casos ventajoso, ya que la solución de polímero que pasa a través de una placa perforada situada en la T, ya explicada, encuentra una caída de presión que puede ser suficiente para hacer que el disolvente contenido se vaporice súbitamente, incluso de modo más vio lento que en el caso en que no se suministra precalentamiento a la solución de polímero, produciendo así una miga de tamaño particularmente pequeño.

10 También se ha observado que la inclusión de agua en forma de suspensión en el disolvente no acuoso de la solución de polímero mejora grandemente las características de seadas de la miga tales como la uniformidad de tamaño, la porosidad y el grado de molienda. Esa es la razón de que en el concepto más preferido del procedimiento se use una
15 solución que contiene, preferiblemente, de cinco a aproximadamente veinte volúmenes por ciento de agua aunque, por supuesto, pueden emplearse cantidades mayores o menores. Tal adición de agua es especialmente eficaz cuando el componente disolvente de la solución de polímero es un hidrocarburo tal como benceno, buteno, mezclas de benceno/buteno+1 y similares, y cuando el polímero disuelto es uno pro
20 ducido con un catalizador Ziegler tal como, por ejemplo, polioisopreno, polibutadieno, etileno-propileno que contiene copolímeros y terpolímeros, así como sustancias similares.

25 El medio flúido necesario para producir la precipitación del producto sólido de la solución de polímero puede ser o bien un gas o bien un líquido, cuya presencia en con tacto con la solución de polímero es incompatible con el mantenimiento de una fase exclusivamente líquida. Tal incom
30 patibilidad puede resultar, en el caso de los gases, cuando



el gas contiene calor suficiente para producir la pérdida de disolvente de la solución, por evaporación, en la medi da necesaria para inducir la precipitación deseada. Análo gamente, en aquellos casos en que se emplean líquidos, un líquido no disolvente suficientemente caliente para lograr la cantidad requerida de evaporación de disolvente de la solución de polímero, produce los resultados deseados. El uso de un líquido, preferiblemente caliente, el cual aunque miscible con la solución de polímero no disuelva al produc to disuelto, puede ser asimismo ventajoso para lograr la - precipitación.

La cantidad de calor a ser suministrado por el medio flúido dependerá, desde luego, de factores tales como la - naturaleza del disolvente y del soluto; la pérdida de ca-- lor del dispositivo mezclador; la disposición del efluente el decir si va a un líquido caliente en que se efectúa una valatilización adicional de disolvente, a un secador por - pulverización o de otro tipo; del nivel aceptable de disol vente en el producto precipitado y de otros factores simi lares. No obstante, aunque pueden usarse cantidades inferio res de vapor de agua, es deseable que sea suministrado por medio flúido al menos aproximadamente el 30% del calor ne cesario para vaporizar el disolvente contenido en la solu ción de polímero. Corrientemente, cuando el medio flúido es vapor de agua, se comprobará que el factor limitador es el efecto de tijera hidráulica necesario para producir una fragmentación aceptable de la solución, o bien, dicho de - otro modo, cuando se proporciona la cantidad de medio flúi do necesaria para una molienda satisfactoria, estará nor malmente presente una cantidad de calor al menos igual a la requerida para producir una precipitación satisfactoria.



Para los fines del invento pueden emplearse numerosos medios flúidos diferentes, Cuando el medio flúido es un gas, por ejemplo, puede emplearse cualquier gas caliente; no obstante se prefieren las sustancias gaseosas inertes, tales como nitrógeno caliente, vapor de agua y similares. Cuando se usa un medio flúido líquido, pueden emplearse convenientemente sustancias tales como agua caliente u otras no disolventes. Un sistema especialmente útil incluye medios para reciclar vigorosamente el líquido caliente dentro del cual puede ser vuelto a descargar el efluente de mezclador a través del mezclador. En su realización preferida, no obstante, el invento comprende el uso del vapor de agua como medio flúido. Entre las ventajas inherentes al uso de vapor de agua figuran su economía, su facilidad de manipulación, el grado de turbulencia que puede producirse en la zona de mezclado, la capacidad calorífica del vapor de agua y consideraciones similares.

Al igual que en el caso del contenido de calor del medio flúido, el momento necesario para producir una turbulencia satisfactoria depende de la naturaleza del sistema empleado para poner en práctica el invento aquí expuesto. Entre las consideraciones importantes figuran la naturaleza del dispositivo mezclador, incluyendo la presencia o la ausencia de una placa perforada para subdivisión; el emplazamiento y la forma de la tobera de distribución del medio flúido; el ángulo bajo el que se encuentran las corrientes; las cantidades relativas de cada una de las corrientes; la naturaleza de los medios flúidos; los caudales relativos de flujo y otras numerosas consideraciones. Las condiciones óptimas de funcionamiento con respecto a un sistema particular



pueden determinarse fácilmente, no obstante, y es permisible una amplitud considerable en el ajuste del caudal de flujo del medio flúido.

5 Aunque tales valores no están destinados a constituir una limitación del invento aquí expuesto y no deben entenderse como tales, se ha determinado que cuando el medio flúido es vapor de agua y la solución es benceno/buteno-1, solución que contiene polímero de Ziegler, un momento del medio flúido de más de aproximadamente 15,25 Kilogramos-metro y más preferihlemente de al menos aproximadamente 61,00 kilogramos-metro por kilogramo de solución de polímero que choea, produce migas superiores.

10 Aunque pueden usarse diferentes métodos para poner en práctica el procedimiento del invento, en una de sus realizaciones preferidas, cis-1,4-polibutadieno disuelto en una mezcla de disolvente que comprende benceno y buteno-1 y que contiene agua en forma de suspensión, es precalentado y hecho pasar hacia arriba a través de la pata vertical de un dispositivo mezclador en forma de T. El caudal de flujo se ajusta al valor para el que se desea que tenga lugar la precipitación y se introduce vapor de agua por una de las patas horizontales de la T. El flujo de vapor de agua se aumenta normalmente hasta el punto en que se obtienen una fragmentación y una precipitación satisfactorias, punto determinado, ventajosamente, mediante observación visual del efluente que sale de la zona de mezclado de la T. El algunos casos, cuando el efluente del mezclador es hecho pasar a un vaso que contiene agua calentada, se ajusta el flujo de vapor de agua por encima del requerido para la precipitación con objeto de que el vapor de agua pueda



servir para la función adicional de calentar en agua en el vaso hasta un punto deseado. En el caso en que el efluente del mezclador entra en un vaso que contiene agua, preferiblemente agitada, la suspensión de migas en agua en el vaso puede ser fácilmente retirada del vaso por el rebosamiento producido por la adición de agua motriz al dispositivo mezclador. La mezcla que rebosa de agua y de miga puede ser finalmente separada en sus partes componentes sometiéndola a una operación de filtrado o similar, de los tipos bien conocidos en la técnica, útil para conseguir la separación de líquidos y sólidos. Las migas así obtenidas pueden ser fácilmente desecadas para producir un producto elastómero de alta calidad con bajo contenido de disolvente de considerable valor comercial.

Los ejemplos siguientes, aún cuando no destinados a ser limitadores por su naturaleza, son ilustrativos del invento.

EJEMPLO I

En este experimento se fabrica un dispositivo mezclador en forma de T -similar en general al ilustrado en la Figura 2- de manera que incluye una pata vertical de 38,1 mm de diámetro que tiene dispuesta en ella una placa cónica perforada a 90° taladrada con dieciseis orificios de 2,38mm espaciados por igual. La placa se sujeta a través del extremo de la pata vertical, con la punta del cono en sentido opuesto al del flujo de la solución, y colocada para extenderse en el interior de una tubería horizontal de 50,8 mm de diámetro en una configuración típica en T. Ex-



tendiéndose a través de un extremo de la pata horizontal de la T hay un trozo de tubería de 25,4 mm que tiene un extremo aplanado situado inmediatamente adyacente a la placa cónica perforada de la pata vertical, el cual sirve como conducto de entrada para el medio fluido el vapor de agua. Entrando asimismo en la misma pata horizontal inmediatamente por encima de la entrada del medio fluido hay un trozo de tubería de 12,7 mm -el conducto de entrada para el agua motriz- que tiene un extremo colocado igualmente en general próximo a la placa cónica perforada. La pata horizontal restante de la T está conectada a través de una válvula de compuerta a un gran vaso encerrado, aquí designado como "vaso coagulador" que se ha provisto con una salida de vapor en su parte superior, que conduce a un condensador y con una salida de migas colocadas en el costado del vaso.

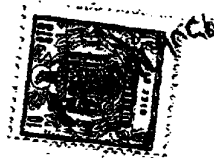
Durante la marcha del proceso aquí detallado, el vaso coagulador se mantiene con aproximadamente sus cuatro quintas partes lleno de agua, teniendo una temperatura de 135°C bajo una presión de 4,21 kg/cm² manométricos.

La solución de polímero o "cemento" que entra en la T comprende los siguientes componentes y caudales de flujo:

<u>MATERIAL</u>	<u>CANTIDAD -KG POR MIN</u>
Cis - 1,4 -polibutadieno	0,663
Butadieno -1,3	0,281
Benceno	2,534
Buteno 1	1,694
Agua	0,690

30

297703



La corriente de cemento es introducida en la pata vertical del dispositivo en forma de T a una temperatura de 20°C en una dirección ascendente, o sea, la pata vertical de la T es conectada en una posición hacia abajo.

5 En el experimento, se introduce agua motriz que tiene una temperatura de 20°C dentro del dispositivo mezclador con un caudal de 3,026 kg. por minuto. Al dispositivo mezclador son igualmente alimentados aproximadamente 3,969 kg. por minuto de vapor de agua -a 9,84 kg/cm² manométricos.

10

Los cálculos muestran que en el dispositivo mezclador se obtienen las siguientes velocidades durante el experimento:

15

<u>MATERIAL</u>	<u>VELOCIDAD -METROS POR SEGUNDO</u>
Velocidad del cemento en el cono perforado	1,768
Velocidad del vapor de agua en la punta del conducto de entrada	173,128
20 Velocidad del agua motriz en la punta del conducto de entrada	0,396

20

Los cálculos muestran que el momento del vapor de agua ha sido de 132,98 kg-m por kilogramo de cemento.

25

La mezcla que ha chocado, observada a través de un cristal de ojo de buey situado en la línea que conecta el dispositivo mezclador con el vaso coagulador, presenta el aspecto de comprender una fase casi exclusivamente gaseosa durante todo el proceso. Aunque evidentemente no es este el caso, ello confirma la volatilización sustancial de

30

297703



la parte líquida del cemento y proporciona una excelente indicación de que el procedimiento está siendo satisfactoriamente controlado.

5 La mezcla que ha chocado es introducida bajo la superficie del agua contenida en el vaso coagulador y las migas son mantenidas en suspensión por agitación. El nivel en el vaso coagulador se mantiene sustancialmente constante por medio de un nivel de un controlador de nivel de líquido y se comprueba que las migas que salen del vaso coagulador tienen un diámetro medio de 4,76 mm. 10 Del vaso coagulador se retiran por minuto aproximadamente 0,663 kg. de polímero que contiene aproximadamente 0,04 kg. de benceno.

15 El examen de las migas revela que éstas son de tamaño sustancialmente uniforme, de forma algo irregular y de naturaleza ligeramente porosa. Las migas producidas son subsiguientemente desecadas con facilidad en un horno de aire caliente para producir un producto elastómero de bajo contenido en disolvente y altamente comercial.

20 EJEMPLO II

25 En otro experimento, se logra la deseada coagulación en un aparato idéntico al usado en el primer ejemplo. La composición y el caudal de alimentación del cemento son los mismos que para el ejemplo precedente y, al igual que en el caso del primer experimento, son alimentados al mezclador 3,026 kg. por minuto de agua motriz a 20°C. En este ejemplo, no obstante, el vapor de agua a 9,84 kg/cm² manométricos- alimentado al dispositivo mezclador es rebajado.



jado a un caudal de aproximadamente 2,685 kg. por minuto. Tal caudal de vapor de agua inferior se refleja en la temperatura del agua del vaso coagulador la cual, en este segundo experimento, es de 120°C en lugar de los 135°C del Experimento I.

Las velocidades de flujo producidas en el dispositivo mezclador son las siguientes:

<u>MATERIAL</u>	<u>VELOCIDAD -METROS POR SEG.</u>
Velocidad del cemento en el cono perforado	1,768
Velocidad del vapor de agua en la punta del conducto de entrada	122,834
Velocidad del agua motriz en la punta del conducto de entrada	0,396

El momento del vapor de agua se calcula que es de 64,05 -m de vapor de agua por kilogramo de cemento.

El caudal de las migas que salen del vaso coagulador es, como media, de 0,663 kg por minuto, conteniendo aproximadamente 0,068 kg. de benceno. El producto es bastante similar al obtenido en el primer ejemplo; no obstante, el tamaño medio de las migas es ligeramente superior, siendo de aproximadamente 7,94 mm de diámetro.

EJEMPLO III

En otro experimento usando un aparato sustancialmente igual al empleado en los anteriores experimentos se alimentan al dispositivo mezclador cemento, agua motriz y vapor de agua, en la manera usual. La composición del ce-



mento así introducido es la siguiente:

<u>MATERIAL</u>	<u>CANTIDAD -KG por MINUTO</u>
Cis-1,4- polibutadieno	1,015
Butadieno -1,3	0,435
Benceno	4,051
Buteno -1	2,608
Agua	2,576

Al igual que en los anteriores experimentos, se añaden al dispositivo mezclador aproximadamente 3,026 kg por minuto de agua motriz, controlada a una temperatura de 20°C. Asimismo se introduce en el mezclador vapor de agua a una presión de 9,84 kg/cm² manométricos con un caudal de 5,080 kg por minuto.

Un cálculo apropiado revela que las velocidades dentro del dispositivo mezclador son las siguientes:

<u>MATERIAL</u>	<u>VELOCIDAD -METROS POR SEG.</u>
Velocidad del cemento en el cono perforado	2,728
Velocidad del vapor de agua en la punta del conducto de entrada	186,540
Velocidad del agua motriz en la punta del conducto de entrada	0,402

De los anteriores valores se determina el momento del vapor de agua que es de 116,51 kg/m de vapor de agua por kilogramo de cemento alimentado.

Típicamente, la observación del agua motriz que choca, del cemento y del vapor de agua observados a través de un cristal de ojo de buey situado entre el vaso coagulador y el dispositivo mezclador revela que se ha obtenido una

fase sustancialmente gaseosa (aparente), que indica que se han logrado las debidas fragmentación y coagulación.

El vaso coagulador, hecho funcionar a una temperatura de 135°C y a una presión de 5,20 kg/cm² manométricos, se ve que contiene una suspensión relativamente uniforme de migas que tienen un tamaño medio de 4,76 mm. Del vaso coagulador se extraen en forma de vapor los siguientes productos:

<u>MATERIAL</u>	<u>CANTIDAD -KG POR MINUTO</u>
Butadieno -1,3	0,436
Benceno	3,947
Buteno -1	2,608
Agua	1,973

Durante el proceso se extraen asimismo del vaso coagulador - producto polibutadieno, 1,016 kg. por minuto, que contiene una pequeña cantidad de benceno, o sea de 0,100 kg. por minuto; y 8,663 kg. de agua por minuto.

Al igual que en los anteriores ejemplos, las migas son de tamaño bastante uniforme, de forma irregular, y tienen un color blanquecino. El producto se deseca subsiguientemente en un secador de bandeja de aire caliente para producir un producto elastómero, de alta calidad, particularmente adecuado para empleo comercial debido a su bajo contenido en disolvente residual.

EJEMPLO IV

En otro experimento, se asocia un dispositivo mezclador del tipo usado en el Ejemplo I con el vaso coagulador allí descrito y con el aparato empleado para coagular producto -



cis-1,4- polibutadieno disuelto, de la siguiente manera.

El cemento alimentado al dispositivo mezclador en este caso comprende cis-1,4-polibutadieno y benceno que entran con los caudales de 0,894 y 5,525 kg. por minuto, respectivamente, a una temperatura controlada de 20°C. El agua motriz, añadida en el experimento a través del mezclador, se ajusta a 20°C y es introducida con un caudal de 3,14 litros por minuto. Para producir la deseada fragmentación de la solución de polímero se añaden al mezclador por minuto aproximadamente 4,695 kg de vapor de agua a 9,84 kg/cm² manométricos.

Los valores del flujo que se obtienen dentro del mezclador en el experimento son los siguientes:

15

<u>MATERIAL</u>	<u>VELOCIDAD -METROS POR SEG.</u>
Velocidad del cemento en el cono perforado	1,692
Velocidad del vapor de agua en la punta del conducto de entrada	257,556
Velocidad del agua motriz en la punta del conducto de entrada	0,415

20

El momento del medio fluido se calcula que es de 189,10 Kg-m de vapor de agua por kilogramo de cemento a todo lo largo del experimento.

25

El producto resultante consiste en migas que tienen de promedio 6,35 a 12,7 mm de diámetro, obtenidas del vaso coagulador con un caudal de 0,894 kg. por minuto conteniendo una cantidad relativamente pequeña, 0,122 kg. de benceno.

30

297703



EJEMPLO V

5 En otro experimento, similar al del Ejemplo IV, se emplea el equipo del primer ejemplo para coagular una corriente de cemento alimentado al dispositivo mezclador -
juntamente con agua motriz y vapor de agua de la manera -
típica. Los caudales de alimentación y los componentes de
la corriente de cemento controlada a 20°C, son los siguientes:
tes:

<u>MATERIAL</u>	<u>CANTIDAD -KG POR MINUTO</u>
Cis-1,4- polibutadieno	0,803
Benceno	4,967

15 En el experimento se introducen en el dispositivo mezclador 5,670 kg. por minuto de vapor de agua a 9,84 kg/cm² manométricos y se añaden directamente al vaso coagulador 3,14 litros por minuto de agua motriz.

Las velocidades que se producen en el mezclador se obtiene por cálculo que son las siguientes:

<u>MATERIAL</u>	<u>VELOCIDAD -METROS POR SEG.</u>
Velocidad del cemento en el cono perforado	1,530
Velocidad del vapor de agua en la punta del conducto de entrada	310,896
Velocidad del agua motriz en la punta del conducto de entrada	0,415

Revelan los cálculos que el momento del vapor de agua por kilogramo de solución de polibutadieno es de 300,425 Kg-m de vapor de agua por kilogramo de cemento.



5 Durante la marcha del proceso, la mezcla que ha choca
do aparece en forma de una sola fase gaseosa y produce una -
suspensión uniforme de migas en el agua del vaso coagulador,
que se mantiene a una temperatura de 124°C bajo una presión
de 3,02 kg/cm² manométricos. Las migas que salen del coagu-
lador tienen un diámetro medio de 6,35 a 12,7 mm.

10 Se obtienen así aproximadamente 0,803 kg por minuto -
de polímero que contiene aproximadamente 0,082 kg. de benceno.
El producto aparece como sustancialmente similar al obtenido
en los anteriores ejemplos y es un producto fácilmente
vendible que se presta de por sí a una diversidad de empleos
comerciales.

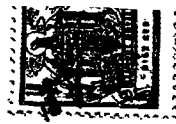
EJEMPLO VI

15 Se realiza otro proceso con el equipo del Ejemplo I, -
siendo las técnicas empleadas sustancialmente similares a las
de los anteriores experimentos.

20 En este experimento se alimenta a la T mezcladora cemento,
mantenido a una temperatura de aproximadamente 20°C, cuya
composición y cuyos caudales de flujo se han consignado -
en la tabla inmediatamente siguiente:

<u>MATERIAL</u>	<u>CANTIDAD -KG POR MINUTO</u>
Cis-1,4-polibutadieno	0,826
25 Benceno	5,103
Agua	3,139

30 Se añaden al mezclador aproximadamente 4,763 kg. por -
minuto de vapor de agua a 9,84 kg/cm² manométricos. No se emplea
agua motriz alguna.



Las velocidades calculadas de los componentes en el mezclador son las siguientes:

<u>MATERIAL</u>	<u>VELOCIDAD -METROS POR SEG.</u>
5 Velocidad del cemento en el cono perforado	2,302
Velocidad del vapor de agua en la punta del conducto de entrada	260,604

10 En este ejemplo se calculó el momento del vapor de agua como de 210,14 kg-m de vapor de agua por kilogramo de cemento.

15 Del espacio de vapor del vaso coagulador, mantenido a 125°C y a 3,02 kg/cm² manométricos, se extraen en forma de vapores 5,026 y 2,840 kg. por minuto, respectivamente, de benceno y de agua.

La mezcla que ha chocado aparece como compuesta por una sola fase gaseosa y es introducida bajo la superficie del agua del vaso coagulador para producir una suspensión uniforme de migas con un diámetro medio de 6,35 a 12,7 mm.

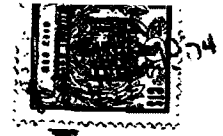
20 Las migas del producto se retiran del vaso coagulador a un régimen de 0,826 kg de migas por minuto conteniendo aproximadamente 0,077 kg de benceno. Las migas en este caso son sustancialmente blancas, de forma irregular, y secan fácilmente como se ha descrito anteriormente.

25

EJEMPLO VII

30 En todavía otro experimento, se fabrica un vaso coagulador de un tipo similar al ilustrado en la Figura 3 con un eje agitador accionado por motor sobre el cual están montadas

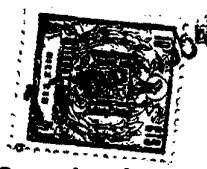
2887



tres paletas agitadoras espaciadas verticalmente una sobre otra. En el extremo inferior del eje va un agitador del tipo de turbina de seis paletas que tiene paletas de 304,8 mm de diámetro x 38,10 mm de anchura. Espaciadas alrededor de este agitador con intervalos de 120° - a 15,875 mm hacia fuera desde las puntas de las paletas y aproximadamente a 6,35 mm. por debajo de las mismas- están situadas tres entradas de cemento, cada una de las cuales comprende tres orificios de entrada de 6,35 mm. de diámetro, a 38,10 mm. de separación entre centros, colocados en una disposición de colector conectado a una fuente de alimentación de cemento. Por encima del agitador de turbina, situado al nivel de 15,14 litros en el vaso, hay una paleta agitadora marina de bombeo descendente de 304,8 x 304,8 mm. conectada al eje al nivel de 128,69 litros. Montado en el eje en la posición de 200,61 litros - hay un agitador Brumagim de cuatro paletas de 304,8 mm. por 12° . El vaso, que durante el funcionamiento es llenado hasta el nivel de 302,80 litros, tiene un diámetro interior de - 609,6 mm y está equipado con dos deflectores de 50,8 mm. de ancho montados a 25,4 mm. de la pared del vaso. El eje agitador del vaso es hecho girar a una velocidad constante de - aproximadamente 330 rpm.

Durante el experimento, el contenido del depósito se mantiene a una temperatura de 90°C por medio del vapor de agua a $9,84 \text{ kg/cm}^2$ manométricos rociado dentro del vaso a través de una tobera provista en la pared del vaso. Se extrae vapor del vaso y se mantiene la presión a un valor de aproximadamente $7,31 \text{ kg/cm}^2$ manométricos. Como material de alimentación se emplean en el experimento aproximadamente 13,475 - litros por minuto de cemento, de una densidad de $0,665 \text{ kg -}$

17703



por litro a 20°C. La composición del cemento es la siguiente:

<u>MATERIAL</u>	<u>% EN PESO</u>
Cis-1,4-polibutadieno	15,54
Butadieno -1,3	3,74
Buteno -1	63,28
Benceno	14,16

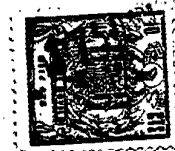
En la disposición de colector situada inmediatamente adyacente al agitador de turbina, como el anteriormente descrito, se introduce cemento a una temperatura de 26°C. Al salir de los colectores, las corrientes de cemento son desintegradas por el flujo potente de agua caliente producida por el agitador de turbina. De modo sustancialmente simultáneo, el disolvente es vaporizado súbitamente del cemento para producir una miga uniforme que tiene las características deseadas. A través de una entrada en el costado del vaso es suministrada continuamente agua motriz, y el producto de migas es retirado periódicamente a través de una salida de producto en la medida impuesta por el instrumento que controla el nivel de líquido.

Las migas producidas son sustancialmente de color blanco y proporcionan un producto de bajo contenido en disolvente adaptado para el desecado y la posterior elaboración que se requieran.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en E.U.A. con fecha 18 de marzo de 1.963, bajo el número 265.906, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

297783

N O T A



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

1.- Un procedimiento para obtener sustancias en estado separable a partir de un líquido que contiene dichos sólidos sustancialmente en solución, caracterizada por poner en contacto hidráulicamente con violencia dicho líquido con un medio flúido precipitante.

2.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 1 caracterizado por introducir el líquido en un medio flúido precipitante que se mueve rápidamente de manera que se produzca la fragmentación de dicho líquido, y la producción sustancialmente simultánea de los sólidos como partículas sueltas de tamaño relativamente pequeño.

3.- Un procedimiento de acuerdo con los puntos 1 ó 2 caracterizado por el hecho de que el medio flúido es un gas que tiene una temperatura suficiente para hacer que el disolvente empleado en la solución hierva bajo las condiciones de presión aplicada existentes en el sistema.

4.- Un procedimiento para obtener sólidos en estado separable a partir de líquidos que contienen dichos sólidos sustancialmente disueltos en ellos, caracterizado por introducir el líquido que contiene el sólido y el medio flúido precipitante en un dispositivo mezclador en el que se logra un contacto violento de los materiales introducidos produciendo así la fragmentación del líquido que contiene el sólido y la separación de la solución de los sólidos como partículas sueltas de tamaño relativamente pequeño.



5.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 4 caracterizado por el hecho de que el dispositivo mezclador está dispuesto en forma tal que las corrientes entrantes de medio flúido y de solución se ponen en contacto entre sí aproximadamente en ángulo recto.

6.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 5 caracterizado por el hecho de que el dispositivo mezclador tiene forma de T en que el medio flúido y la solución entran en dicho dispositivo mezclador por patas separadas y los sólidos precipitados salen a través de la tercera pata de la T.

7.- Un procedimiento de acuerdo con los puntos 4, 5 ó 6 caracterizado por fragmentar la corriente de solución haciéndola chocar contra una corriente precipitante de medio flúido en un dispositivo mezclador en forma de T en que la corriente de solución entra en dicho dispositivo por su pata vertical a través de una placa perforada dispuesta dentro de la pata vertical con lo que dicha corriente de solución es dividida en una pluralidad de corrientes menores inmediatamente antes de chocar con la corriente precipitante de medio flúido que entra a través de una de las patas horizontales del dispositivo.

8.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 7 caracterizado por el hecho de que se introduce en la T una corriente de flúido motor.

9.- Un procedimiento de acuerdo con los puntos 6 a 8 caracterizado por el hecho de que las corrientes de solución entra en dicho dispositivo en dirección ascendente por su pata vertical, la corriente de medio flúido entra por una de las patas horizontales y las corrientes que han chocado salen del dispositivo a través de su pata restante.

207703



5. 10.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 9 caracte-
terizado por el hecho de que la corriente de medio fluido -
es vapor de agua, y las corrientes que han chocado que sa-
len del dispositivo son hechas pasar bajo la superficie de
un líquido calentado que no tiene sustancialmente ninguna -
capacidad de solvatación con respecto al material sólido -
presente.

10 11.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de -
los puntos precedentes caracterizado por el hecho de que el
sólido sustancialmente disuelto es polibutadieno o poliiso-
preno e interpolímeros que comprenden etileno y propileno -
en un líquido orgánico solvatante.

12.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 11 caracte-
terizado por el hecho de que la solución contiene agua.

15 13.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de -
los puntos 1 a 10 caracterizado por el hecho de que el sólido
es un polímero estereoregular que tiene una configuración
sustancialmente por completo cis-1,4, y el líquido orgánico
solvente comprende una mezcla de benceno y buteno-1.

20 14.- Un procedimiento para obtener sustancias en esta
do separable.

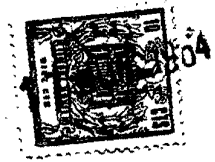
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede,
representado en los dibujos que se acompañan y con los fines
que se han especificado.

25 Esta Memoria consta de treinta y dos hojas escritas a

297703

máquina por una sola de sus caras.

Madrid,



17 JUN 1954
P.A.

Alberto de Elzabure
Por Poder

Arde

297703

RAP.

M. Ocho

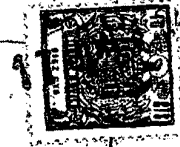


Fig. 1

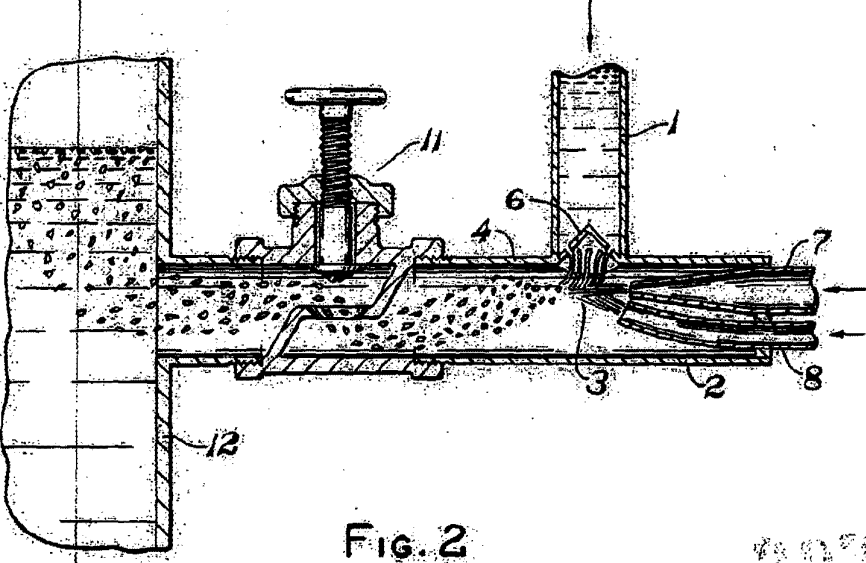
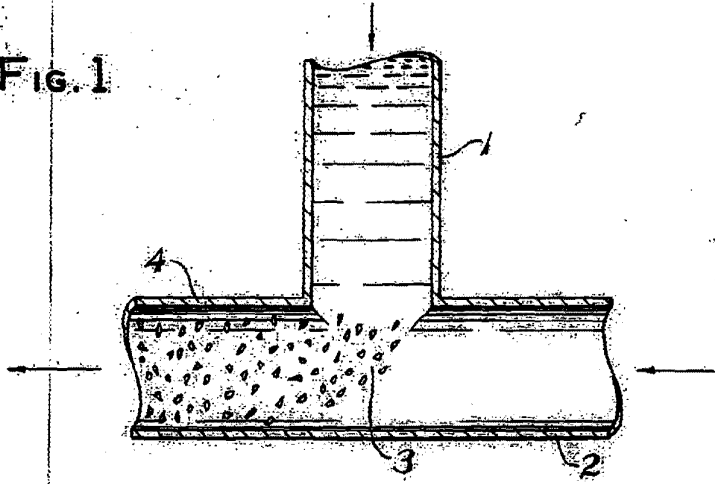


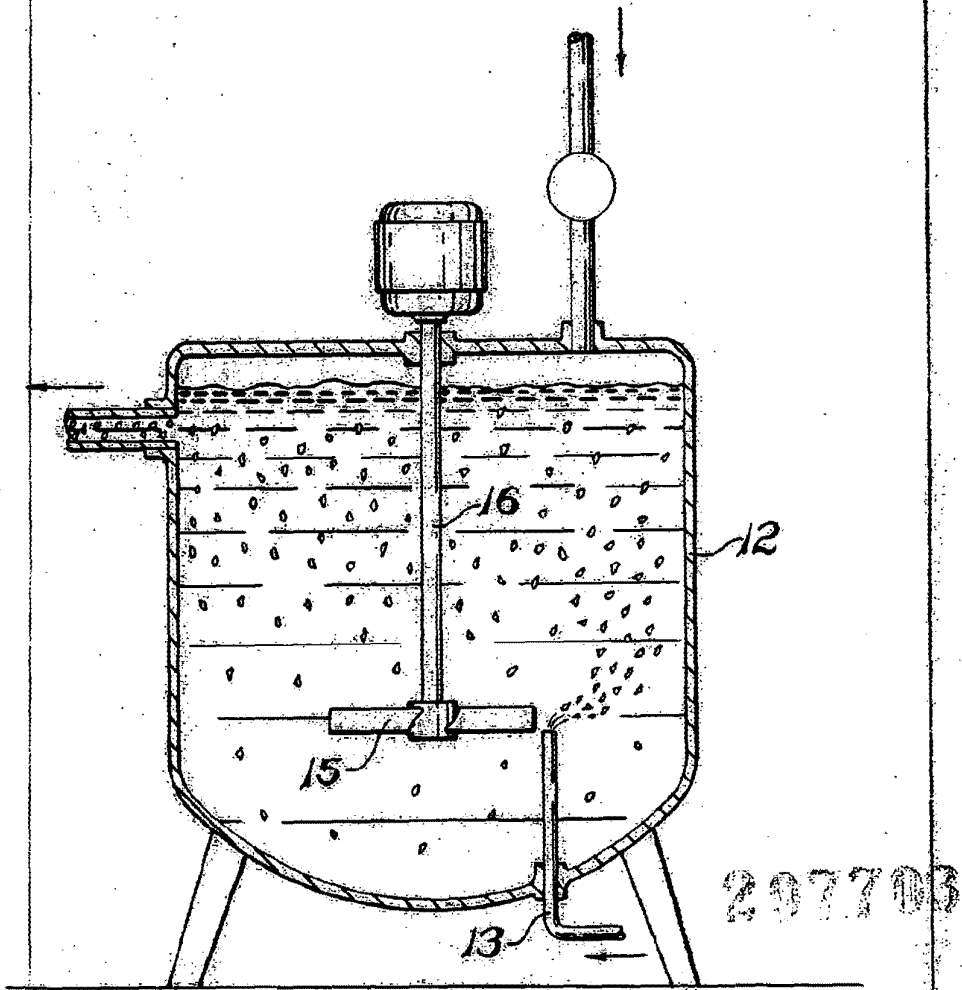
Fig. 2

297703

Alberto de Eizabur
Por Poder



FIG. 3



Ernesto de Elzabur
For Podie