

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 482 613**

51 Int. Cl.:

**B01J 3/00** (2006.01)

**B01J 8/00** (2006.01)

**C08F 6/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.06.2011 E 11745920 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.05.2014 EP 2588503**

54 Título: **Procedimiento para la separación térmica de una solución que consiste en un polímero termoplástico y un disolvente**

30 Prioridad:

**03.11.2010 DE 102010060320**

**30.06.2010 DE 102010017653**

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

**04.08.2014**

73 Titular/es:

**LIST HOLDING AG (100.0%)**

**Berstelstrasse 24**

**4422 Arisdorf, CH**

72 Inventor/es:

**WITTE, DANIEL, DR.;**

**ISENSCHMID, THOMAS y**

**STEINER, MANUEL**

74 Agente/Representante:

**ARPE FERNÁNDEZ, Manuel**

ES 2 482 613 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 separación térmica de una solución que consiste en un polímero termoplástico y un disolvente

5 El invento se refiere a un procedimiento para la separación térmica de una solución que consiste en un polímero termoplástico y un disolvente, en cuyo caso la solución será calentada bajo presión por encima del punto crítico del disolvente para a continuación ser liberada de la presión dentro de un recipiente, de tal modo que se forme una fase rica en polímeros y otra fase pobre en polímeros, en cuyo caso la fase rica en polímeros será trasladada a un  
10 segundo recipiente.

Estado de la técnica

15 El invento descrito supone una mejora de un procedimiento ya existente para la separación térmica de disolventes de plásticos termoplásticos, especialmente de elastómeros. La US 3 726 843 describe un procedimiento de este tipo para la separación de un alcano, especialmente un hexano, de EPDM (caucho de etileno-propileno-dieno). La US 6 881 800 describe un procedimiento similar, con la diferencia de que los estados termodinámicos están representados de forma más clara en la US 3 726 843. Estos procedimientos se basan en técnicas similares de separación de polietileno o de polipropileno de hexano, las cuales se utilizan de forma industrial desde hace ya bastante tiempo.

20 La ventaja fundamental de los procedimientos mencionados es que durante las etapas del proceso el polímero siempre está disuelto en estado fundido o bien como una pasta en forma de masa fundida. Esto se consigue añadiendo un alcano a la mezcla de monómeros durante la fase de polimerización. Los monómeros se polimerizan en hexano a una presión determinada con altos grados de transformación. Si es necesario, la solución puede ser densificada de forma adicional y calentada a una temperatura determinada de manera indirecta dentro de uno o  
25 varios intercambiadores de calor, en cuyo caso la presión tiene que haber sido elegida de tal manera que el polímero se mantenga siempre bien disuelto dentro del disolvente, con el fin de evitar la formación de sedimentos dentro del intercambiador de calor. En un ejemplo industrializado con hexano como disolvente, la presión requerida se encuentra aproximadamente entre los 50 y los 80 bar y la temperatura necesaria entre los 220 y los 240<sup>o</sup> C. La solución es entonces liberada de presión dentro de un separador que se encuentra entre los 20 y los 30 bar, en cuyo  
30 caso en la zona que se encuentra justo por encima de la zona crítica se forma una fase rica en polímeros y una fase ligeramente más pobre en polímeros. Una vez que se forman estas dos fases ya se pueden separar gracias a la diferencia de densidad. La reducción de la temperatura durante la reducción de la presión es poca, ya que no existe entalpia por evaporación en la zona que se encuentra justo por encima de la crítica. Es por ello que el calor de la fase pobre en polímeros ya separada se puede utilizar para el calentamiento del educto, lo que supone una ventaja  
35 fundamental en lo que se refiere a la técnica del procedimiento. La fase resultante rica en polímeros vuelve a ser liberada de presión dentro de un recipiente Flash (recipiente de descompresión) que se encuentra a una presión de entre 1 y 10 bar, en cuyo caso se elige la presión de tal modo que el flash esté lo más completo posible, pero que el sedimento que contiene los polímeros se mantenga en su estado fundido. El sedimento puede ser transferido entonces a un extrusionador de degasificación o a un amasador de degasificación a través de una bomba o una  
40 válvula, donde los restos de disolventes y monómeros que hayan podido quedar se eliminan bajo condiciones de vacío absoluto o parcial.

Un requisito indispensable para que el procedimiento anteriormente descrito funcione es que exista una reducción de la entalpía lo suficientemente importante como para que el polímero se mantenga de tal forma que se pueda fundir después de la reducción de presión en los dos separadores o en la entrada dentro del degasificador. Esto  
45 limita el procedimiento, ya que existen muchos polímeros en los que la temperatura máxima antes de la descomposición térmica se encuentra por debajo del intervalo de entre 220 y 240<sup>o</sup> C. Se puede contemplar la utilización de un disolvente de bajo peso molecular o la de un monómero como disolvente (en caso de una limitada disolubilidad del polímero dentro del monómero), pero entonces la fase de flash debe alcanzar temperaturas que se encuentran muy por debajo del punto de fusión. Este problema se da entre otros con los poliesteroles o los polibutadienos. El polibutadieno no es un termoplástico pero tiene un comportamiento de fusión que se da en un  
50 intervalo de temperaturas muy estrecho. El punto de fusión también aumenta con el aumento del peso molecular y en el caso de los copolímeros. Esto provoca, dentro del degasificador, momentos de giro elevados, la formación de finos, y una potencia reducida para EPDMs de mayor peso molecular.

Otra desventaja del procedimiento existente es que la extracción de los sedimentos ricos en polímeros del recipiente de flash tiene lugar de manera gravimétrica. En el caso de que la viscosidad de los sedimentos sea demasiado elevada, la pérdida de presión de la corriente conlleva presiones que producen fuertes cavitaciones de los  
55 sedimentos. De esta manera se limita de forma efectiva el caudal de la bomba alimentada. En el caso de productos de alto peso molecular se observó que el degasificador que se encuentra a continuación del recipiente flash presenta problemas de funcionamiento, ya que la temperatura de los sedimentos se reduce por el cambio de presión al salir del recipiente de flash, y el producto tiende a solidificarse. El eje desmenuza entonces el producto en partículas que podrían atascar las tuberías. Debido a que la transferencia de calor de las paredes térmicas del degasificador es muy pobre, precisamente en caso de productos de alto peso molecular, es necesaria una gran parte del volumen para calentar las partículas del polímero por encima del margen de plastificación, a partir del cual

el eje genera un momento de giro lo suficientemente elevado como para calentar el producto mediante la introducción de energía mecánica. De este modo se reduce sustancialmente la capacidad de desgasificación del desgasificador, especialmente en el caso de equipos grandes, ya que la relación entre la superficie y el volumen es menos ventajosa a medida que aumenta el tamaño del equipo. Es conveniente añadir que aunque las partículas presenten una gran superficie, no intercambian dinámicamente su superficie, tal y como ocurre en una masa fundida. De esta manera se reduce de manera adicional la capacidad de desgasificación.

#### Objetivo

El objetivo del presente invento es el de mejorar el proceso de separación térmica de polímeros y disolventes, en el caso de productos de alto peso molecular y polímeros sensibles a la temperatura, en lo que se refiere a un mayor peso molecular, menor formación de finos dentro del desgasificador, mayores capacidades, menores contenidos de restos de sustancias volátiles no deseados dentro del producto en el desgasificador y menor consumo de energía en comparación con procedimientos ya existentes.

#### Solución del objetivo

La consecución de dicho objetivo conlleva que

A) Al entrar en el segundo recipiente, un salto de presión conlleva un flash térmico dentro del segundo recipiente, en cuyo caso el contenido en polímeros de la fase rica en polímeros sube al menos hasta el 70%, y especialmente por encima del 80%, y

B) La solución restante, rica en polímeros, será conducida y especialmente distribuida, al menos en parte, sobre la longitud de un eje giratorio, el cual se encuentra en el mismo espacio del recipiente y calienta mediante energía mecánica amasadora la masa de polímero, provocando de esta manera que el contenido del polímero suba por encima del 70% y especialmente por encima del 90%.

Con el fin de mejorar el procedimiento anteriormente mencionado se propone, conforme al invento, la sustitución del recipiente Flash por un mezclador, el cual puede ser por ejemplo un amasador horizontal. La solución de Flash o la suspensión será repartida a lo largo del amasador por encima de una cama caliente y amasada. Esto se puede llevar a cabo a través de uno o varios puntos de alimentación.

Amasar una sustancia en una cama de amasar se denomina técnicamente llevar a cabo una retromezcla. La retromezcla conlleva que la cama de amasar puede tener una temperatura más elevada o una concentración de disolvente menor que la corriente que le llega. Mediante la energía de amasado se introduce la energía necesaria para el aumento de la temperatura y la potencia del vaporizador adicional a través de la potencia disipada del eje amasador. La cámara de producto tendrá un funcionamiento similar al del recipiente Flash sustituido con sobrepresión, con el fin de delimitar la tasa de vapor de gas a través del aumento de densidad.

Pero debido a que el amasador también es capaz de evacuar de forma eficiente productos altamente viscosos mediante el desplazamiento obligado, desaparece la limitación de la evacuación del procedimiento existente (alimentación de la bomba de evacuación). La evacuación se realiza mediante la geometría del eje de mezcla o amasado y/o los elementos integrados, en cuyo caso estos alimentan una bomba de evacuación o un husillo de extracción.

A continuación de la bomba de evacuación se puede encontrar una bomba (por ejemplo una bomba de engranajes) para poder controlar mejor la cantidad evacuada. Con el procedimiento de amasado se mejora la separación de las sustancias volátiles evaporadas de los sedimentos, ya que la espuma generada será amasada y destruida de este modo mecánicamente. El equilibrio de disolvente de los sedimentos se desplaza a favor de un mayor contenido en sustancias sólidas debido a la mayor temperatura. De este modo se aumenta la capacidad de separación en esta fase del proceso y se facilita la siguiente fase de desgasificación.

El consumo de energía de la fase de desgasificación también se reduce ya que ahora se introduce con más intensidad el producto sobrecalentado. El hecho de que entre producto sobrecalentado lleva a una desgasificación más efectiva en el área de entrada del desgasificador y de este modo a una mayor capacidad de desgasificación con la misma entrada de energía. La mayor temperatura de alimentación se selecciona de tal forma, conforme al invento, que el producto no se solidifica dentro del desgasificador y es por ello que no se produce, de este modo, la granulación del producto. Es por ello que el tamaño necesario del desgasificador puede ser sustancialmente más pequeño, lo que compensa los mayores gastos de inversión que exige el amasador Flash en comparación con los del recipiente Flash estático.

En una variación del procedimiento se añade un agente de reextracción líquido a lo largo del desgasificador. Dentro del mismo se selecciona un valor de presión con el fin de que el agente de reextracción se evapore, mediante la formación de burbujas mejora el intercambio de materia, y el gas de reextracción resultante lleva a una presión parcial más baja de las otras sustancias volátiles. Conforme al invento, se puede elegir la cantidad de agente de reextracción, la cual se añade de tal forma que se mantiene una temperatura determinada de la masa de polímero.

De este modo se puede ajustar a voluntad el tiempo que permanece dentro del desgasificador, ya que el polímero nunca se verá sobrecalentado. Los contenidos restantes de sustancias volátiles no deseados se verán sustancialmente reducidos gracias a todas las medidas conforme al invento, o bien se aumenta sustancialmente la capacidad potencial del desgasificador.

Descripción de las figuras

5 Otras ventajas, características y detalles del invento resultan de la siguiente descripción de ejemplos preferidos de ejecución, así como también conforme al dibujo; el cual muestra en  
 10 Figura 1 una representación esquemática en forma de un diagrama de bloques de un procedimiento conforme al estado conocido de la técnica;  
 15 Figura 2 una representación esquemática en forma de un diagrama de bloques de un procedimiento conforme al invento;  
 20 Según el estado de la técnica conforme a la figura 1 se introduce un monómero y un disolvente dentro de un recipiente de mezcla 1, en el cual tiene lugar la polimerización. Mediante una bomba 2 a través de un intercambiador térmico 3 y una válvula 4, la solución llega a un separador de alta presión 5 a través de una boquilla de expansión. Dentro del separador de alta presión 5 tiene lugar el calentamiento de la solución por encima del punto crítico del disolvente (que es el punto donde ya no hay ninguna fase de gas, donde ya no se puede evaporar nada más) y se  
 25 forma una fase rica en polímeros y una fase pobre en polímeros. El disolvente y la fase pobre en polímeros pueden volver a la polimerización en el recipiente de mezcla 1.  
 La fase rica en polímeros será conducida entonces a través de una boquilla de expansión y una válvula 6 a un separador de baja presión 7, el cual no es agitado. Desde el separador de baja presión 7 el disolvente pasa a una unidad de acabado, o bien el disolvente a un condensador.  
 30 Conforme a la figura 2, de acuerdo al invento se sustituye el separador de baja presión 7 por un amasador-mezclador 8. Un amasador-mezclador está descrito, por ejemplo, en la DE 591 06 245.3, DE 592 03 529.8, DE 596 08 462.5, DE 596 00 991.7, DE 101 60 535.8 y DE 195 33 693.3. El funcionamiento de dicho amasador-mezclador puede tener lugar con uno o dos ejes, en paralelo o en sentido contrario o a diferentes velocidades.  
 35 La fase rica en polímeros será introducida en el amasador-mezclador 8 en varios puntos de alimentación, los cuales están identificados con los números de referencia 9.1, 9.2 y 9.3. Estos puntos de alimentación están repartidos a lo largo de uno o varios ejes de mezcla, o bien de amasado. Estos ejes de mezcla o de amasado, los cuales no han sido identificados aquí con más detalle, están colocados de forma horizontal o inclinada y conducen activamente la masa de polímero hacia una salida 10, de tal modo que se pueden tratar también viscosidades más elevadas.  
 Desde la salida 10 el producto llega hasta una unidad de acabado 11, la cual también puede ser un mezclador-amasador colocado horizontalmente. Dentro de esta unidad de acabado 11 se ajusta la temperatura de introducción después del salto de presión, de tal modo que la masa de polímero se mantiene por encima del punto de solidificación. Además, dentro de la unidad de acabado se introduce, en uno o en varios puntos de alimentación, un agente de reextracción líquido, de tal modo que con la presión ajustada dentro de la cámara del recipiente se evapora el agente de reextracción y la temperatura de la masa de polímero se ajusta así a través de la dosificación del agente de reextracción. Gracias a la disminución parcial de la presión y la mejora del intercambio de material se puede reducir sustancialmente los contenidos que se obtienen de sustancias volátiles no deseadas.  
 La masa de polímero llega entonces, a través de otra salida 12, a una estación de procesamiento que no ha sido representada aquí con más detalle.

40

# ES 2 482 613 T3

## Lista de números de referencia

1	Recipiente de mezcla	34		67	
2	Bomba	35		68	
3	Intercambiador térmico	36		69	
4	Válvula	37		70	
5	Separador de alta presión	38		71	
6	Válvula	39		72	
7	Separador de baja presión	40		73	
8	Mezclador-amasador	41		74	
9	Punto de alimentación	42		75	
10	Lugar de evacuación	43		76	
11	Unidad de acabado	44		77	
12	Lugar de evacuación	45		78	
13		46		79	
14		47			
15		48			
16		49			
17		50			
18		51			
19		52			
20		53			
21		54			
22		55			
23		56			
24		57			
25		58			
26		59			
27		60			
28		61			
29		62			
30		63			
31		64			
32		65			
33		66			

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento para la separación térmica de una solución compuesta de un polímero termoplástico y un disolvente, en cuyo caso la solución será calentada bajo presión por encima del punto crítico del disolvente y a continuación liberada de presión dentro de un recipiente (5), de tal modo que se forma una fase rica en polímeros y una fase pobre en polímeros, en cuyo caso la fase rica en polímeros será conducida hacia un segundo recipiente (8), en cuyo caso
- 10 a) un salto de presión a la entrada del segundo recipiente (8) conlleva a un flash térmico, en cuyo caso la parte de polímeros de la fase pesada sube al menos al 70%, y especialmente por encima del 80%, y
- 10 b) la solución restante rica en polímeros será conducida, y especialmente repartida, a lo largo de al menos una parte de la longitud del eje agitador, el cual se encuentra en la misma cámara de recipiente y calienta la masa de polímero mediante energía mecánica por amasado y provoca de esta manera que el contenido de polímeros suba por encima del 70%, y especialmente por encima del 90%; en cuyo caso
- 15 c) un recipiente flash será sustituido por un mezclador;
- 15 d) la solución 'flasheada' o la suspensión será repartida a lo largo del amasador por encima de una cama caliente y amasada, lo que corresponde a una retromezcla;
- e) esto se lleva a cabo por medio de uno o varios puntos de alimentación;
- f) una cámara de producto será utilizada con sobrepresión, similar al recipiente flash sustituido, en cuyo caso
- 20 g) se elige una temperatura de alimentación, de tal modo que el producto no se solidifica dentro del desgasificador y de esta manera no se produce ninguna granulación del producto, y en cuyo caso
- 20 h) se utiliza un amasador flash.
- 25 2. Procedimiento conforme a la reivindicación 1, caracterizado en que en uno o en varios puntos de alimentación tiene lugar una retromezcla dentro del segundo recipiente (8).
- 30 3. Procedimiento conforme a la reivindicación 1 o 2, caracterizado en que la temperatura de la masa de polímero se mantiene por medio del ajuste del número de revoluciones y/o del momento de giro de los ejes de mezclado o bien de amasado en el segundo recipiente (8) y/o de la presión y/o del calor por contacto por encima de la zona de solidificación.
- 35 4. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado en que los ejes de mezcla o bien de amasado conducen de forma activa la masa de polimerización hacia un lugar de evacuación (10), gracias a lo cual se pueden tratar viscosidades más elevadas.
- 40 5. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado en que en una unidad de acabado (11) adyacente la temperatura de entrada después del salto de presión será ajustada de tal modo que la masa de polimerización sea mantenida por encima de la zona de solidificación.
- 45 6. Procedimiento conforme a la reivindicación 5, caracterizado en que dentro de la unidad de acabado (11) se introduce un agente de reextracción líquido en uno o varios puntos de alimentación, de tal modo que con la presión ajustada dentro de la cámara del recipiente el agente de reextracción se evapora y de esta manera a través del ajuste de la cantidad del agente de reextracción se ajusta la temperatura de la masa de polímero, y mediante la reducción parcial de presión y la mejora del intercambio de material se reducen sustancialmente los contenidos de sustancias volátiles no deseadas a los que se llega.

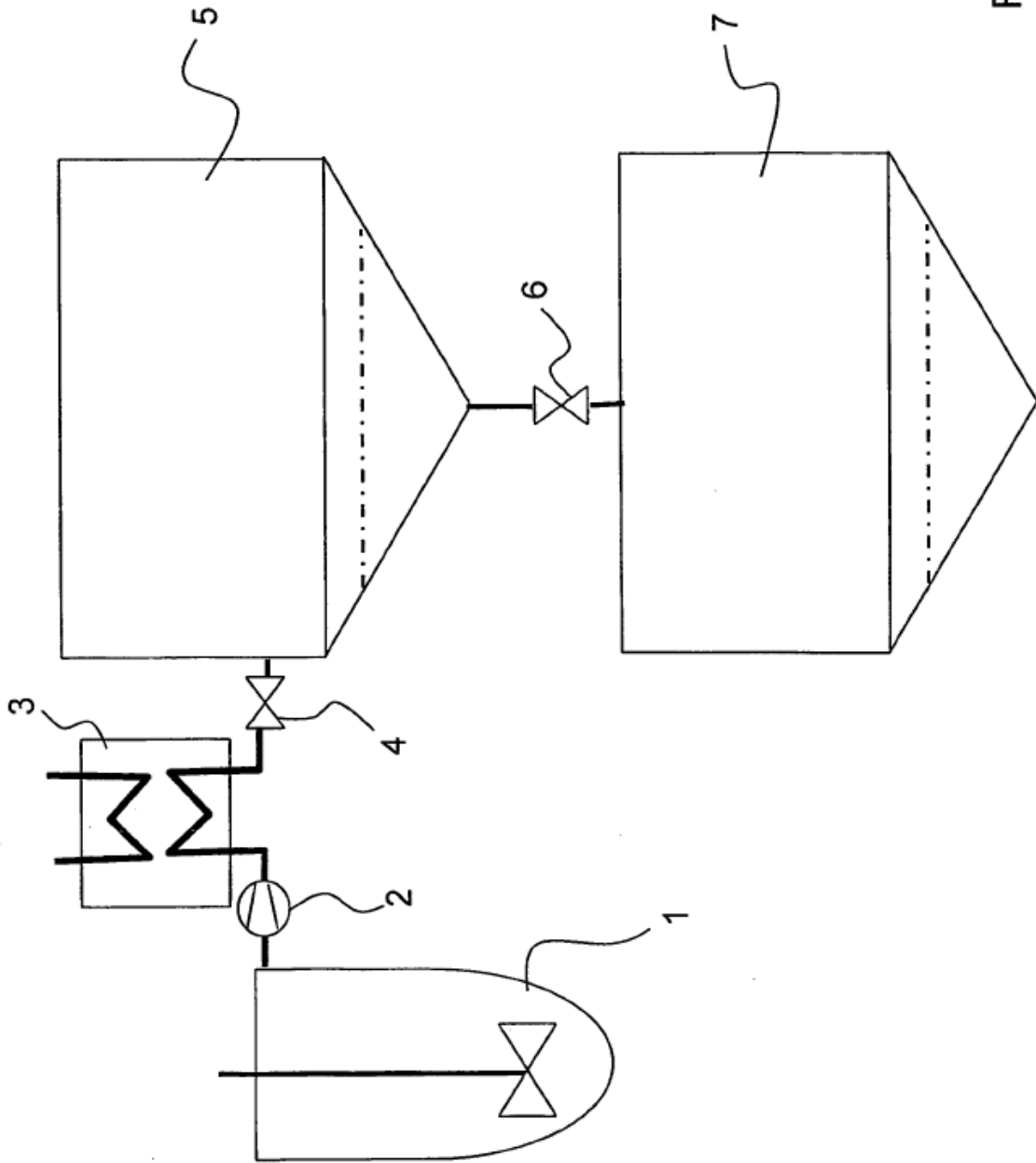


Fig. 1

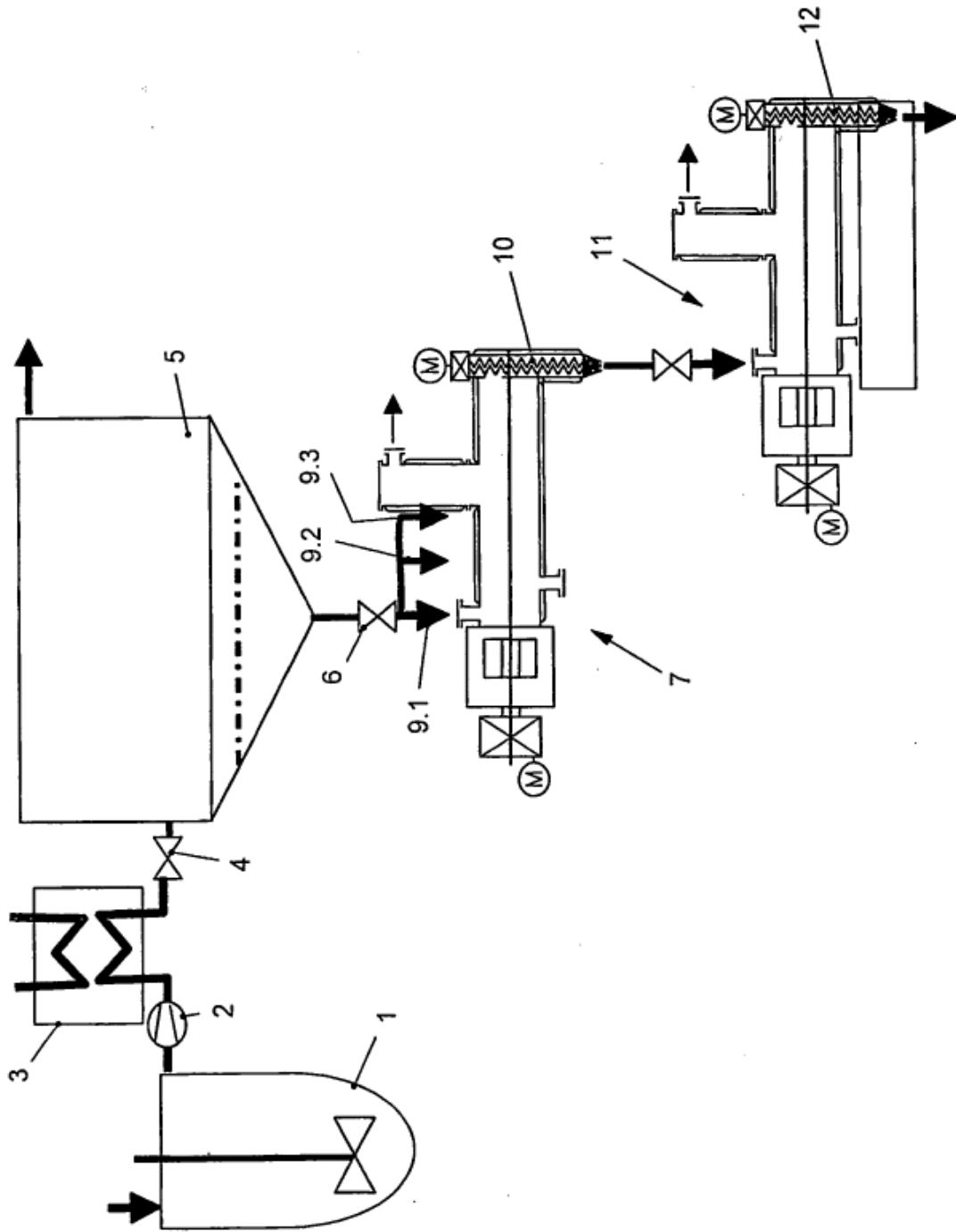


Fig. 2



**REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN**

La lista de referencias citada por el solicitante lo es solamente para utilidad del lector, no formando parte de los documentos de patente europeos. Aún cuando las referencias han sido cuidadosamente recopiladas, no pueden excluirse errores u omisiones y la OEP rechaza toda responsabilidad a este respecto.

5

**Documentos de patente citados en la descripción**

- US 3726843 A [0002]
- US 6881800 B [0002]
- DE 59106245 [0017]
- DE 59203529 [0017]
- DE 59608462 [0017]
- DE 59600991 [0017]
- DE 50012557 [0017]
- DE 10120391 [0017]
- DE 10150900 [0017]
- DE 10160535 [0017]
- DE 19533693 [0017]