

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 629 758**

51 Int. Cl.:

C08C 1/02	(2006.01)	B29B 7/74	(2006.01)
C08C 2/00	(2006.01)		
B01D 1/14	(2006.01)		
B01D 1/22	(2006.01)		
B01D 19/00	(2006.01)		
B29C 47/00	(2006.01)		
B29C 47/10	(2006.01)		
B29C 47/36	(2006.01)		
B29C 47/76	(2006.01)		
C08F 6/00	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.02.2010 E 14170982 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.04.2017 EP 2774665**

54 Título: **Procedimiento para el tratamiento continuo de soluciones de polímeros**

30 Prioridad:

05.02.2009 DE 102009007641
05.02.2009 DE 102009007644
05.02.2009 DE 102009007643
05.02.2009 DE 102009007621
05.02.2009 DE 102009007642
05.02.2009 DE 102009007640

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.08.2017

73 Titular/es:

LIST TECHNOLOGY AG (100.0%)
Berstelstrasse 23
4422 Arisdorf, CH

72 Inventor/es:

FLEURY, PIERRE-ALAIN;
KUNZ, ALFRED;
WITTE, DANIEL;
DIENER, ANDREAS;
ISENSCHMID, THOMAS;
SCHWICK, ALAIN y
STEINER, MANUEL

74 Agente/Representante:

ARPE FERNÁNDEZ, Manuel

ES 2 629 758 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 el tratamiento continuo de soluciones de polímeros

- 5 El invento se refiere a un procedimiento para el tratamiento continuo de soluciones de polímeros de modo correspondiente a los términos principales de la reivindicación 1.

ESTADO DE LA TÉCNICA

10 La fabricación industrial de mezclas de sustancias, especialmente sin embargo no se limita a la fabricación de polímeros, especialmente la fabricación de "homound" elastómeros de co-polímeros, resulta mediante reacciones de polímeros con el tal llamado procedimiento de polimerización en solución, en cuyo caso y con el fin de alcanzar un mejor resultado de mezcla se baja la viscosidad dentro del reactor agitador mediante la utilización de disolventes. De la solución de polímeros resultante hay que separar el disolvente. La eliminación de este disolvente se realiza hoy en día mediante un procedimiento de coagulación y un procedimiento de separación (stripping), en cuyo caso se utiliza grandes cantidades de energía en forma de vapores de separación (proceso húmedo). Después de este paso el polímero tiene que ser separado del medio de separación costosamente por un secado mecano-térmico. La eliminación del medio de separación ocurre en dos fases a través de un prensado mecánico y un secado atmosférico. Durante estos procesos se requiere mucha energía en forma de vapor de agua y grandes cantidades de agua para los lavados, lo que da lugar a grandes cantidades de aguas residuales y, debido a los grandes y abiertos dispositivos, también conlleva grandes emisiones. Paralelamente a eso, además hay que separar muy costosamente el medio de separación y el diluyente entre sí. Es por ello que el procedimiento actual es una tecnología ineficiente, con respecto al uso de la energía muy inefectivo, y caracterizada por altos gastos de emisiones e inversiones. La tecnología actual es conocida, los riesgos bajos y los sistemas de catalizadores como el procesamiento están adaptados a esta tecnología.

25 En la US 3683511 A se describe un método, el cual fue desarrollado especialmente para la desgasificación de soluciones de polímeros que contienen polibutadieno y soluciones, en las cuales dentro del polímero están incorporados más del 50% de butadieno. Conforme al invento se consigue la eliminación del disolvente, en que se añade agua al extrusionador.

30 Soluciones parecidas se presentan también en la US 4909898 A y en la EP 0262594 B1. En estas publicaciones se introduce la solución de polímeros en el mezclador amasador y se evapora el disolvente con la temperatura, con la cual la superficie de transmisión de calor tiene una mayor temperatura que la temperatura de ebullición del disolvente con el punto de ebullición más bajo. Para ello también se añade un líquido que no se mezcla con el polímero, en este caso agua.

35 En la US 6150498 A y en la EP 0910588 B1 se presenta un procedimiento para la desgasificación de EPDM y polímeros similares, como polietileno, polipropileno, goma de etileno propileno y poliestireno mediante un secador térmico. En este caso el secador térmico consiste de una camisa horizontal y un eje en rotación dentro de esta camisa, elementos con forma de disco, los cuales están colocados encima del eje y contra-clavijas fijas, las cuales están colocadas en la superficie interior de la camisa. La aplicación de una tecnología de este tipo está limitada a soluciones de polímeros que pueden absorber mayores cantidades de energías de disipación, ya que si no el polímero se calentaría demasiado o el rendimiento de desgasificación sería demasiado bajo.

40 Además de los aspectos energéticos y las emisiones en grandes cantidades, el motivo para la modernización del procedimiento es el gran esfuerzo realizado para la separación del agua en los modernos procedimientos de polimerización aniónica y el tratamiento de productos extremadamente sensibles a la temperatura sensibles al agua.

45 Un dispositivo mezclador-amasador conforme al término principal de la reivindicación 1 es conocido por la EP 0552609 A1. En este caso elementos opuestos están asignados a elementos para la dosificación del material introducido, los cuales están repartidos sobre la longitud de la cámara de producción.

OBJETIVO

50 El objetivo del presente invento es reducir el consumo de energía, o bien de vapor de agua, y de agua, con el fin de mejorar el balance energético del proceso, como también de aumentar la eficiencia de nuevos procedimientos. Paralelamente a ello se puede fabricar mezclas de sustancia termo-sensibles, las cuales no se pueden fabricar con la tecnología actual, o solamente con la adición de sustancias antioxidantes especiales. El nuevo proceso de preparación ("dry process" – procedimiento seco) tiene como meta hacer el procedimiento más eficiente con respecto a la energía, más respetuoso con el medio ambiente y más flexible.

SOLUCIÓN DEL OBJETIVO

60 Para alcanzar dicho objetivo conllevan las características indicativas de la reivindicación 1. Se trata especialmente y preferiblemente de un procedimiento para el tratamiento continuo de una solución de polímeros con evaporación directa de disolventes, monómeros, restos de catalizadores, restos de iniciadores o restos de la reacción de la polimerización de soluciones de polímeros que contienen elastómeros en mezcladores-amasadores con uno o con dos ejes giratorios. En este caso se trata una solución de polímeros de poca viscosidad primero en un circuito de evaporación, segundo dentro de un mezclador-amasador de evaporación y tercero en un

amasador de desgasificación. Este procedimiento está especialmente adecuado para el tratamiento de polímeros termo-sensibles, que se pueden tratar hasta máximo 160° C. Pero se indica con énfasis que el procedimiento conforme al invento se refiere al tratamiento correspondiente de otras mezclas de sustancias, dando igual si se trata de soluciones, suspensiones, o emulsiones. Todas las mezclas de sustancias correspondientes deben ser abarcadas por el presente invento.

Preferiblemente debe ser una mezcla de sustancias poco viscosa primero se pre-concentra en un circuito de evaporación con calor de contacto y luego se añade como solución viscosa en un mezclador-amasador de evaporación dosificado de tal modo que la viscosidad de este agregado sea la suficiente para poder ofrecer la energía de evaporación mayoritariamente a través de fricción, con el fin de evaporar más que el 90% del líquido añadido a la solución (por ejemplo, el disolvente). En este caso, la energía térmica y mecánica introducida será utilizada directamente para la evaporación del disolvente, en cuyo caso el nivel de presión será ajustado de tal modo que no se supere la temperatura máxima de la mezcla de sustancias debido al enfriamiento por evaporación del disolvente.

De este amasador de evaporación se extrae una mezcla de sustancias con aproximadamente un 10% de humedad restante (por ejemplo, disolvente) e introducido de un modo dosificado en un amasador desgasificador, para ser evaporado ahí hasta alcanzar la humedad restante definitiva y deseada (por ejemplo, concentración de disolvente restante).

Para mejorar el proceso de desgasificación se dosifican pequeñas cantidades de un líquido (por ejemplo, agua) en el amasador-desgasificador, que evacúa nuevamente la energía mecánica, introducida para una renovación de la superficie, mediante la evaporación encima de la superficie de la mezcla de sustancias, de modo que se puede ajustar exactamente la temperatura de la mezcla de sustancias, por ejemplo para evitar el sobrecalentamiento y daños térmicos.

Paralelamente, el vapor del fluido generado (por ejemplo, vapor de agua) dentro de la cámara de reacción ayuda como medio de separación, de modo que disminuye la presión parcial y puede al contrario que el contaminado aire caliente de secado ("hot air") del proceso actual, ser condensado completamente con el disolvente.

El procedimiento encontrado es adecuado especialmente para soluciones de homopolímeros que contienen elastómeros y plastómeros, para mezclas de polímeros o co-polímeros de la polimerización de la solución, especialmente para mezclas de sustancias altamente termo-sensibles, pero también para mezclas de sustancias menos sensibles, como por ejemplo la evaporación directa de elastómeros procedentes de butadieno y de butilo, como BR, SBS, SIS, SBM HBR, NBR o también elastómeros procedentes de EPDM, como también para la evaporación de soluciones de co-polímeros, las cuales se co-polimeriza directamente o que se mezclan de dos soluciones de polímeros directamente antes de la evaporación, como por ejemplo soluciones de polímeros de soluciones mezcladas de SBS y SBR, quiere decir elastómeros y plastómeros difícilmente mezclables, y también para soluciones de poliisopreno o de polietileno-propileno, o goma de halobutilo.

En el caso de las soluciones de polímeros, se puede tratar de soluciones de polímeros que después de la polimerización del disolvente, sean mezclados con cualquier relación. En al menos un caso de una solución de polímeros se trata de una solución de un polímero que contiene elastómero.

En el caso de los componentes volátiles que se quieren separar se trata de disolventes o sistemas de disolventes, o bien monómeros no transformados, catalizadores, iniciadores, estabilizadores, sustancias antioxidantes o restos de polímeros. Debido a que el "dry process" es un sistema cerrado, más del 98% del disolvente pueden retornar en el circuito sin una separación costosa con agua, de esta forma, las emisiones de disolvente, o bien la carga de aguas residuales y la cantidad de gas residual pueden ser enormemente reducidas.

Al contrario del mencionado estado de la técnica el invento hará posible la desgasificación hasta cualquier contenido de restos de disolventes de soluciones de polímeros que contengan elastómeros, especialmente soluciones puros de polibutadieno, de un modo directo mediante máquinas amasadoras y sin componentes adicionales añadidos.

Los mezcladores-amasadores, con los cuales se ha probado el invento aquí presente, son de uno o de dos ejes, del mismo sentido giratorio o con sentido contrario, y están descritos con detalle en los patentes DE 2349106 C, EP 0517068 A1, EP 0853491, DE 10150900 C1 (PTC/EP 02/1158; WO 03/035235A1). Se fabrican hasta un tamaño de 25.000 L de volumen libre y pueden ser utilizados para la evaporación directa. Se trata preferiblemente de mezcladores-amasadores de gran volumen, con autolimpieza, de uno ó varios ejes horizontales, que pueden ser equipados con un dispositivo térmico, o bien en su interior (preferiblemente con una doble camisa) y/o en el eje amasador (independiente).

Las reivindicaciones inferiores describen ejecuciones preferibles del procedimiento conforme al invento.

Preferiblemente antes de la evaporación principal ocurre una pre-concentración de la mezcla de sustancias. De este modo, por ejemplo, una mezcla poco viscosa con un contenido de sustancia de un 5 hasta 50% puede ser concentrada mediante un tratamiento térmico, preferiblemente, pero no obligatoriamente, dentro de un circuito tubular de evaporación, hasta alcanzar una mezcla de sustancias que aún se puede bombear de un 20 hasta un 80%.

Esta mezcla concentrada de sustancias será introducida de forma dosificada en un amasador de evaporación, colocado a continuación de la pre-concentración, para su evaporación principal y ahí será evaporado hasta alcanzar un contenido restante de componentes volátiles menor a un 20%, preferiblemente entre un 2 y un 12%. Se introduce de forma dosificada en uno o varios lugares y preferiblemente al mismo tiempo. La cantidad dosificada de la mezcla de sustancias será controlada en cada caso mediante la temperatura.

Mediante la distribución de la mezcla de sustancias en el amasador de evaporación, se genera una mezcla de sustancias homogéneas altamente viscosa, dentro de la cual se puede incorporar una gran cantidad de energía de disipación mecánica mediante fricción. Además, mediante la distribución de la mezcla de sustancias más

concentrada en el amasador de evaporación se suprime la formación de espuma y se alcanzan valores de calor por contacto por unidad de superficie térmica muy altos.

Las sustancias volátiles evaporadas, llamadas "Brüden", se extraen del amasador de evaporación mediante el extractor ("Brüdenom"). En este sitio se tranquilizan los componentes. Los componentes que se pueden condensar, se precipitan casi por completo en un condensador conectado con el extractor, preferiblemente un condensador de pulverización o un condensador de refrigeración con aire, y serán evacuados del sistema cerrado. Los componentes no condensables serán conducidos hacia un tratamiento tecnológico adicional. Por cierto, un extractor parecido posee también el amasador de desgasificación que será descrito más adelante.

Si se desea, el recorrido tecnológico de los extractores podría estar cubierto con un material anti-adherente para evitar que la mezcla de sustancias se pegue o solidifique. Además, el recorrido tecnológico de los extractores puede estar al menos parcialmente refrigerado, con el fin de evitar un re-condensación y de este modo mantener el recorrido limpio. Adicionalmente o simplemente, se puede mantener limpio el recorrido tecnológico del extractor con un pulverizador que se aplique tal y como se desee, bien chorros con intervalos o bien lavados continuos.

La presión del proceso dentro del amasador de evaporación será elegida de tal modo que, la refrigeración por evaporación de los componentes volátiles evite daños de la mezcla de sustancias por sobrecalentamiento, preferiblemente se encuentra entre 10 y 2000 mbar abs. Asimismo, la temperatura de calentamiento del amasador de evaporación y la temperatura máxima de la mezcla de sustancias no deben alcanzar o superar en ningún momento del proceso la temperatura dañina y preferiblemente debe estar ajustada entre 60° y 160° C. Para ello, la temperatura de calentamiento del amasador de evaporación y la temperatura máxima de la mezcla de sustancias deben alcanzar o superar una temperatura dañina del producto solamente de un modo controlado.

La evaporación de los componentes volátiles dentro del amasador de evaporación se regula preferiblemente a través de los revoluciones del eje amasador, dependiendo de la temperatura de salida. En el caso de que se mantenga el número de revoluciones del eje amasador deberá adaptar la cantidad de mezcla de sustancias que se encuentra dosificada dentro del amasador de evaporación al rendimiento de evaporación correspondiente y de este modo dependiendo de la temperatura de producto. Un aumento de la tasa de procesamiento mediante el aumento del número de revoluciones de los ejes amasadores y del correspondiente aumento de la energía de disipación y el mayor rendimiento de evaporación resultante se hace notar en un aumento de la temperatura, y es por ello que, debido a la relación entre la temperatura y cantidad dosificada, ocurre un aumento de la tasa de procesamiento y al mismo tiempo al contrario ocurre una reducción de la tasa de procesamiento al reducir el número de revoluciones.

La mezcla de sustancias más concentrada en el amasador de evaporación será evacuada a través de una salida preferiblemente de un modo continuo. En este caso se puede tratar de un tornillo sin fin de un eje o de varios, pero el invento abarca también otros posibles dispositivos de extracción.

La mezcla de sustancias extraída del amasador de evaporación será aplicada con presión, preferiblemente mediante una bomba de ruedas dentadas, hasta que la presión alcance más de 1 bar. Además, el balance de masa dentro del mezclador-amasador se mantiene constante mediante el número de revoluciones de la bomba de ruedas dentadas, quiere decir que entonces se separa la salida del amasador y la constancia del flujo de la masa, en cuyo caso la bomba de ruedas dentadas es la responsable para la constancia del balance de las masas. Además, la salida, preferiblemente integrada directamente en el amasador-meclador, debe generar tanta presión que la bomba de ruedas dentadas tenga suficiente presión previa y esté prácticamente llena de forma constante, pudiendo ésta relación ser regulada, aunque no tiene que ser regulada de forma obligatoria.

Se introduce un aditivo preferiblemente líquido o gaseoso, de un modo dosificado, en la mezcla de sustancias que se encuentra bajo presión. Esto ocurre dentro de un tubo de mezcla o en un mezclador estático o dinámico y lo más homogéneo posible.

En este caso, el aditivo líquido preferiblemente tiene también una temperatura de libre elección, preferiblemente entre 10° C y 160° C, y se trata preferiblemente de dióxido de carbono, nitrógeno, ó aire.

Un aditivo en forma de gas también tiene una temperatura de libre elección, preferiblemente entre 10° C y 160° C, y se trata preferiblemente de dióxido de carbono, nitrógeno o aire.

La mezcla de sustancias que se encuentra bajo presión, y si fuera preciso, estará mezclada de manera homogénea con aditivos y será destensada mediante una placa con toberas dentro de un amasador-desgasificador adyacente, en cuyo caso ocurre un aumento de la superficie de las partículas mediante la evaporación de golpe de los componentes volátiles y de los aditivos, de un modo analógico al efecto "palomitas". La forma de la tobera, la distribución de las toberas, el número de los agujeros y la distancia de los agujeros dentro de la placa de toberas están ajustados de manera óptima para la reducción del recorrido de la difusión, la posibilidad del transporte libre de gas y la prolongación del tiempo de difusión.

La mezcla de sustancia está sometida preferiblemente a una corriente por taponado y a una constante renovación de su superficie, en cuyo caso la mezcla de sustancias absorbe energía mecánica por disipación.

Durante la desgasificación en el amasador de desgasificación se mantiene la temperatura de la mezcla de sustancias por debajo de la temperatura dañina para la mezcla de sustancias mediante la adición a la mezcla de sustancias de aditivos fácilmente evaporables o en forma de gas, en uno o varios lugares dentro del amasador de desgasificación. Los aditivos añadidos al amasador de desgasificación son, por ejemplo, agua, alcoholes o gases.

Mediante la adición al amasador de desgasificación de aditivos fácilmente evaporables también se limita la temperatura de la mezcla de sustancias debido al enfriamiento por evaporación. La limitación del aumento de la temperatura de la mezcla de sustancias por la introducción de energía mecánica por disipación para la renovación de la superficie se vigila mediante instrumentos para la medición de la temperatura y se regula mediante la cantidad de aditivos correspondientemente dosificados para la refrigeración por evaporación.

El "hold up" dentro del amasador de desgasificación se regula mediante la masa extraída, en cuyo caso se compensan prácticamente la introducida energía mecánica por disipación y la refrigeración por evaporación del aditivo y se evita un sobrecalentamiento de la mezcla de sustancias.

5 Mediante la evaporación de los aditivos fácilmente evaporables o en forma de gas se reduce sustancialmente la presión parcial dentro de la fase gaseosa de los componentes que se quiere extraer de la mezcla de sustancias, por lo cual se genera un efecto de separación (efecto "stripp") que acelere la difusión.

En general se disminuye el contenido de los componentes volátiles dentro de la mezcla de sustancias en el amasador de desgasificación por debajo de los contenidos residuales deseados de 0 hasta 10.000 ppm, preferiblemente de 10 a 1.000 ppm, aún más preferido de 10 hasta 300 ppm.

10 Los componentes volátiles de la mezcla de sustancias deben de ser separados prácticamente por completo, preferiblemente, mediante la adición de pequeñas cantidades de aditivos, los cuales se introducen de manera dosificada a lo largo del amasador-mezclador. Para ello, se regula la cantidad de aditivos de tal modo que el balance de energía procedente de energía disipada del proceso de amasar, el calentamiento o enfriamiento por contacto mediante ejes y carcasa del (de los) mezclador-amasador(es) y de la refrigeración por evaporación del aditivo y de otros componentes volátiles resultan de una temperatura, la cual garantiza la eliminación eficaz de componentes volátiles no deseados de una mezcla de sustancias pastosas.

15 La mezcla con el aditivo favorece también la generación de gérmenes de micro-burbujas dentro de la mezcla de sustancias, las cuales incluyen los componentes volátiles no deseados y, por ejemplo, serán transportados a la superficie de la mezcla de sustancias mediante un eje giratorio, por lo cual se mejora sustancialmente el rendimiento de desgasificación de componentes volátiles no deseados. En este caso se puede variar la presión dentro de una cámara de gas del amasador periódicamente, con el fin de favorecer todavía más la formación de micro-burbujas dentro del fundido y de este modo aumentar adicionalmente el rendimiento de la desgasificación.

20 Mediante la adición de pequeñas cantidades del aditivo no se altera químicamente la mezcla de sustancias, no aparecen daños de la técnica de la aplicación, ni cambios de las características de la mezcla de sustancias.

25 Los aditivos añadidos pueden ser aplicados por encima de la mezcla de sustancias, o bien el amasador-mezclador, repartidos de forma homogénea a lo largo de él.

En general, la adición de los aditivos genera un mejor comportamiento del producto, especialmente con respecto a la superficie, viscosidad, o similar.

30 La presión del proceso será elegida de tal modo que, la refrigeración por evaporación de los componentes volátiles y de aditivos evaporables añadidos eviten un daño de la mezcla de sustancias, por sobre-calentamiento. El margen se encuentra entre un mínimo de 1 hasta un máximo de 10.000, preferiblemente entre 10 y 2.000 mbar abs. La temperatura de calefacción del mezclador-amasador y la temperatura máxima de la mezcla de sustancias, no alcanzarán o superarán en ningún momento una temperatura dañina y será ajustada entre 100° y 300° C, preferiblemente entre 60° y 160° C. El tiempo de permanencia de la mezcla de sustancias dentro del amasador para la evaporización y el amasador para la desgasificación debe ser lo más corto posible, preferiblemente entre 5 min y hasta un máximo de 2 horas por cada aparato. Tanto el amasador para la evaporación como el amasador poseen un volumen libre entre 2 litros y 25.000 litros.

35 La mezcla de sustancias concentrada en el amasador de desgasificación será evacuada continuamente a través de una salida, en cuyo caso la mezcla de sustancias que sale del amasador de desgasificación y ya liberada de los componentes volátiles, será denominada a partir de ahora como masa, y será aplicada con una presión de más de 1 bar, preferiblemente mediante una bomba de ruedas dentadas.

40 Posteriormente se conducirá la masa a través de una placa con toberas con un dispositivo de corte colocado previamente, preferiblemente un granulador, y se le da una forma que sea práctica para el siguiente procesamiento de la masa. Esta será conducida preferiblemente, pero no obligatoriamente, a una prensa de alta presión.

45 La colocación tecnológica de los elementos importantes para el proceso, la configuración del mezclador-amasador y los parámetros del proceso serán elegidos de tal manera que se evite la formación de espuma, además, en el caso de que se forme espuma no deseada ésta puede ser reducida, respectivamente destruida/eliminada mediante los medios adecuados.

50 En todos los pasos tecnológicos deben crearse suficientes superficies activas para una transformación óptima dentro de la mezcla de sustancias, o bien la masa y la transición de los componentes volátiles a la fase gaseosa.

En el caso de altos momentos de giro, elevados números de revoluciones y altos rendimientos para la energía de disipación para la introducción de pasos de evaporación, ocurren a través de un concepto especial de propulsión, en cuyo caso un motor eléctrico controlado por frecuencia utiliza un motor hidráulico muy grande como suministro de cantidades de aceite, más o menos con la función de una bomba, y esta gran cantidad de aceite será conducida directamente al motor hidráulico del mezclador-amasador, sin cambios del flujo de masas adicionales.

55 A través del dispositivo de evacuación preferiblemente se ajusta el grado de llenado de tal modo que ocurra una renovación de superficie eficiente para la desgasificación dentro del dispositivo de evaporación y/o desgasificación.

60 Para la determinación del grado de llenado, se podría utilizar el momento de giro del evaporizador y/o desgasificador. Para ello se ajusta la renovación de la superficie y con ello el contenido de disolvente residual mediante la elección del número de giro. Con este fin un dispositivo de extracción con un eje o con varios ejes en forma de tornillo sin fin, puede estar colocado en la salida del mezclador-amasador y a continuación una bomba con ruedas dentadas. Un grado de llenado determinado respecto al momento de giro de un elemento mezclador se ajusta mediante la variación del número de revoluciones de la bomba de ruedas dentadas. Para ello el número de revoluciones del dispositivo de extracción en forma de tornillo sin fin debe estar ajustado de tal modo que, se genere una presión determinada en la entrada de la bomba de ruedas dentadas, de tal modo que la bomba esté prácticamente llena con el producto.

65

Además, existe la posibilidad que se ajuste un determinado grado de llenado, respectivamente al momento de giro del elemento mezclador mediante la variación del número de revoluciones, preferiblemente de la bomba de ruedas dentadas, pero también del dispositivo de extracción en forma de tornillo sin fin.

Entonces se ajusta el número de revoluciones de la bomba de ruedas dentadas preferiblemente de tal modo que se genere una presión predeterminada en la entrada de la bomba de ruedas sin fin, de tal modo que la bomba de ruedas dentadas esté prácticamente llena de producto. Al mismo tiempo se puede ajustar el número de revoluciones del elemento mezclador de tal modo que se mantenga en un mismo nivel el grado de llenado, respecto al momento de giro.

El dispositivo de extracción en forma de tornillo sin fin se maneja preferiblemente con un número de revoluciones, con el cual se evacúa el producto procedente del mezclador-amasador inmediatamente sin que se genere un atasco. El aditivo se introduce de forma dosificada con las condiciones de proceso precisas para su evaporación, por lo cual se genera un efecto refrigerante, el cual ajusta la temperatura del producto y utiliza el aditivo evaporado como gas de arrastre y para la reducción de la presión parcial. El gas de arrastre será conducido entonces al contrario de la dirección de flujo del producto. También la velocidad del aerosol (gas de arrastre, o bien el disolvente evaporado) será ajustado a través del diámetro del extractor de tal modo que ningún producto llegue en el recorrido de los volátiles evaporados.

En secadores de evaporación continua se introduce, como es habitual, la solución concentrada en un lugar y se transporta gravimétricamente, o con las medidas adecuadas, sobre una superficie caliente, donde se cuece bajo la presión ajustada y de este modo se elimina el disolvente. La conducción del proceso continuo corresponde en el caso idóneo a la de un tubo de corriente, debido a que la tasa de evaporación depende de la diferencia entre el punto de ebullición, la temperatura de la superficie del calentador (la pendiente empujante) y el coeficiente de intercambio de calor. El punto de ebullición disminuye con el aumento del contenido de sustancias sólidas, por ello la pendiente empujante.

En el caso de secados habituales, disminuye el coeficiente de intercambio de calor con el aumento del contenido de sólidos, ya que aumenta la viscosidad debido a la convección inhibida. En el caso de que se elimine disolvente de soluciones con sustancias sólidas o suspensiones, especialmente soluciones de polímeros o suspensiones, especialmente soluciones con elastómeros o suspensiones, mediante la evaporación del disolvente, el comportamiento de cocción frecuentemente es a la inversa. El coeficiente de intercambio de calor aumenta con el aumento del contenido de sólidos a partir de un contenido crítico de sólidos, debido a que el producto tiende a generar mucha espuma y que la espuma moja la superficie de intercambio de calor, y de este modo inhibe el intercambio de calor. En el caso de soluciones muy diluidas el transporte convectivo de burbujas hacia la superficie de gas no está inhibido. El contenido de sustancias sólidas inhibe este transporte de burbujas. También las burbujas serán más estables dentro de la espuma. Es por ello que es necesario destruir las burbujas mecánicamente.

Eso ocurre automáticamente en el caso de contenidos de sustancias sólidas encima del 30 a 80% con la presencia de suficientes cantidades de solución de sólidos concentrados (alto "hold up"). En este caso la solución de sólidos estará tan viscosa que transporta las burbujas de la ebullición mediante arrastre. Entonces este mecanismo de funcionamiento solamente funciona, en el caso de que haya una corriente de arrastre a la superficie suficiente. Los criterios de una corriente de arrastre suficiente en dispositivos de evaporación rotatorios son equivalentes a la tasa de renovación de la superficie.

Adicionalmente, al calor por contacto, se puede aumentar aún más la tasa de evaporación en caso de altos contenidos de sólidos, debido a la viscosidad aumentada, aumenta el momento de giro por unidad de volumen del evaporizador y de este modo el rendimiento mecánicamente disipado del eje rotativo. Con respecto a la técnica del proceso, la introducción dosificada de la solución diluida en una masa concentrada corresponde a una retro-mezcla. Es por ello que una patente conocida, propone evaporar la solución o suspensión dentro de un amasador de gran volumen, auto-limpiante y con retro-mezcla. El amasador aquí utilizado consiste en discos o anclas, los cuales están colocados encima de un eje, que está equipado con barras amasadoras, las cuales limpian la carcasa y el segundo eje, si lo hay, o bien con elementos estáticos, para cumplir el mismo objetivo de la limpieza de ejes para amasadores de un solo eje. Los discos y anclas dividen la cámara de producción en zonas de mezcla.

Amasadores de grandes volúmenes, auto-limpiantes, cumplen con los criterios de una elevada tasa de renovación de superficies y del alto "hold up". También están diseñados para procesar materiales con grandes viscosidades y grandes momentos de giro del eje. Otra ventaja de amasadores de grandes volúmenes y auto-limpiantes es que mediante la forma de construcción abierta de los elementos de transporte, los cuales transportan el producto tanto en la misma dirección como a contracorriente, se garantiza una cierta tasa de retro-mezcla y que se reparte homogéneamente el producto y automáticamente sobre la longitud, incluso en caso de productos viscosos. Es por ello que el grado de llenado puede ser ajustado a través de la bomba de ruedas dentadas, o bien el dispositivo de extracción. La requerida retro-mezcla, según la patente anteriormente mencionada, debe ser ajustada mediante la longitud del aparato y la configuración de los elementos amasadores. Esta patente describe una aplicación similar del amasador de gran volumen, auto-limpiante, para la reacción (polimerización) de productos, los cuales se hacen más viscosos con el aumento de la tasa de transformación. El principio de la retro-mezcla se propone aquí como ventajoso, ya que la reacción transcurre de forma exotérmica y los eductos fríos serán llevados a temperatura de reacción mediante productos que ya han reaccionado. Una parte de los eductos líquidos se evapora y serán reconducidos al amasador después de su condensación, en cuyo caso la presión dentro de la cámara de producción previamente fijada, regula la temperatura de evaporación y de este modo protege el producto ante un sobrecalentamiento. En el caso de que la tasa de transformación aumente, la retro-mezcla también es ventajosa. Si uno de los productos de evaporación es más volátil que otros, se cambia la receta de la solución mediante la evaporación y la retro-mezcla actuaría en contra de ello.

Para la refrigeración por evaporación valen los mismos criterios que los anteriormente mencionados, tales como un alto "hold up", la tasa de renovación de superficies, y, por lo tanto, son similares. La retro-mezcla propuesta también tiene desventajas. Debido a que el margen de tiempo de permanencia en el amasador debe ser amplio, una parte del producto puede permanecer por mucho tiempo dentro de la cámara de producción. Es por ello, que dentro del evaporizador hay que garantizar que durante este tiempo no se dañe el producto, ni térmicamente ni químicamente.

5 En el caso de un cambio de producto o bien hay que vaciar por completo el amasador para llenarlo luego, que conlleva bastante tiempo, o se introduce dosificadamente más producto fresco sobre la carga existente y se consiguen cantidades relativamente grandes, de un producto mezclado procedente de dos procesos adyacentes. En el caso de polimerizaciones un amplio margen de permanencia se manifiesta en una distribución amplia de masas molares.

10 La cámara de producción del amasador se puede describir como una línea de zonas de mezcla, una detrás de otra. El amasador requiere un cierto número mínimo de zonas de mezcla, con el fin de distribuir la carga mecánica, la cual se genera con la actividad de los elementos amasadores y con el fin de conseguir un buen efecto de mezcla. Sin embargo, en la práctica resultó que la división de la cámara de producción en zonas de mezcla inhibe la mezcla en dirección longitudinal del eje. Este comportamiento de la cámara de amasar es deseado, en el caso de que el amasador deba presentar un margen de tiempo de permanencia estrecho. En el caso de una deseada retro-mezcla lo más grande posible este comportamiento no es deseado.

15 Se ha intentado mejorar el comportamiento de la mezcla en dirección longitudinal, mediante la adaptación de la geometría de los elementos de mezcla. Sin embargo, esto tuvo solamente un éxito limitado, ya que un producto poco viscoso que se deja mezclar muy bien, será mezclado con una masa viscosa. En el caso de que se mejore la capacidad de ser mezclado en general, se mejorará tanto la posibilidad de mezclar con la solución de alimentación ("Feed") como también la mezcla en dirección longitudinal, en cuyo caso la mezcla en dirección longitudinal de la masa viscosa, siempre será menos favorable que la mezcla con la solución de alimentación. La distribución del tiempo de permanencia en el amasador se puede describir aproximadamente como una cascada de 100% de calderos de mezcla removidos.

20 Tanto consideraciones teóricas como también ensayos prácticos han demostrado que el comportamiento del tiempo de permanencia del amasador utilizado puede corresponder a un mínimo de 3 hasta un máximo de 7 calderos de mezcla removidos. Cálculos han demostrado que, este número de calderos de mezcla en línea está demasiado elevado en el caso de muchas aplicaciones, y por razones prácticas debe estar entre 1 y 2 calderos. El número práctico de calderos de mezcla varía según cada aplicación. Estas variaciones conllevan a variaciones no deseadas en el funcionamiento del amasador.

25 Las desventajas del procedimiento descrito de amasar serán mejoradas de tal forma que, la solución de alimentación o la solución re-condensada no serán introducidas en el amasador en un solo sitio sino a través de varios sitios de alimentación distribuidas.

30 La distancia de los sitios de alimentación será ajustada de tal modo que cada zona de mezcla tiene un sitio de alimentación y está suficientemente retro-mezclado. En la práctica serán necesarios de 1 a 3 sitios de alimentación por cada zona de mezcla, con el fin de poder garantizar que especialmente durante la evaporación principal exista una retro-mezcla suficiente. La parte de alimento para cada sitio de alimentación será ajustada fijamente o será regulada como una función de un parámetro, el cual describe el contenido de sólidos o la tasa de transformación.

35 Las cantidades introducidas en los sitios de alimentación pueden ser ajustadas cada una de forma independiente. Para ello se ajusta o regula, pero no obligatoriamente, la cantidad introducida en los sitios de alimentación, cada uno en función de la temperatura del producto, cerca de cada sitio de alimentación. Además, la presión de las tuberías de alimentación puede ser ajustada de tal modo que ninguna evaporación ocurra dentro de las tuberías de alimentación.

40 La manera de conducción conforme al invento tiene la ventaja de que la distribución del tiempo de permanencia es más estable y el producto será mejor intercambiado. En el caso de productos con elevadas energías de amasar por flujo de masa de sólidos, un sitio de alimentación en la parte trasera de la cámara de producto es especialmente ventajoso, ya que el disolvente evaporado tiene un efecto refrigerante y de este modo el producto no se sobrecalentará.

45 Conforme al invento la elección de varios sitios de alimentación tiene además la ventaja que el proceso puede llevarse a cabo con varios puntos de trabajo retro-mezclados. De este modo es posible trabajar de modo eficiente en la parte delantera del evaporizador, con calor por contacto con un 30 hasta un 60% de contenido de sólidos y una viscosidad aún relativamente baja, pero la cual será suficiente para romper mecánicamente la espuma. En la parte trasera del aparato, sin embargo, se puede ajustar un contenido de sólidos de un 80 hasta un 98%. De este modo se aumenta el rendimiento de evaporación, ya que se utiliza tanto la disipación mecánica como también el calor por contacto.

50 También mediante el ajuste de la longitud, donde la viscosidad debe ser más baja, se puede aumentar el grado de llenado del amasador, lo que facilita sustancialmente la extracción del amasador.

55 El control del contenido de sustancias sólidas puede ser supervisado, conforme al invento, mediante mediciones de la temperatura. El grado de llenado general será recogido mediante el momento de giro del eje. En el caso del reactor-amasador el grado de transformación puede ser determinado mediante la recogida de muestras a lo largo del amasador. Estas muestras entonces también indican si la receta de varios eductos es correcta, de tal modo que se pueda sustituir los componentes evaporados en la composición correcta.

60 Conforme al invento, la receta puede ser ajustada en la entrada al sitio de alimentación. Los aerosoles y gases serán extraídos del amasador de evaporación o del reactor amasado, o bien mediante un tornillo sin fin, el cual transporta en dirección contraria del flujo de gases, o mediante un extractor. Si a pesar de todo se genera espuma, conforme al

65

invento, esta se desmenuza mecánicamente en el tornillo sin fin, o será soplada mediante una corriente de gas a lo largo del borde del extractor para volver a la cámara de producción y durante el trayecto mecánicamente desmenuzada.

5 En el caso de otro ejemplo de ejecución del invento se debe regular la temperatura del producto en la salida a través del número de revoluciones del mezclador-amasador, con una entrada del producto predeterminada. También se puede regular la temperatura del producto en la cámara de producto mediante la cantidad del producto introducido con el número de revoluciones fijado y/o el número de revoluciones del mezclador-amasador a través de la cantidad de producto introducido con la temperatura previamente determinada.

10 DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Otras ventajas, características y detalles del invento resultan de la siguiente descripción de un ejemplo de ejecución preferido, como también de los dibujos; este muestra en su único dibujo una representación en forma de un diagrama en bloques de un procedimiento una planta de múltiples pasos, conforme al invento, para la separación

15 térmica continua de mezclas de productos, especialmente para el tratamiento de soluciones de polímeros.

Una solución de polímeros 1 será primero introducida en un evaporador 2. En el caso de este evaporador 2 se puede tratar, por ejemplo, de un tubo de evaporación. Dentro del evaporador 2 se realiza una primera concentración previa. La solución de polímeros poco viscosa, generalmente procedente directamente de la polimerización de disolvente con aproximadamente un 5 hasta un 50% de contenido de polímero se concentra hasta un 20 á 80% mediante un tratamiento térmico. Los contenidos evaporados, volátiles ("Brüden") serán evacuados del evaporador y conducidos a un condensador 3.

20 La solución de polímeros concentrada llega entonces desde el evaporador 2 al amasador de evaporación 4. En este caso se trata preferiblemente de un mezclador-amasador con uno o varios ejes amasadores, colocados horizontalmente, en los cuales se encuentran los correspondiente elementos de amasar. Un propulsor 5 está asignado a estos ejes de amasar.

25 La solución de polímeros concentrada puede ser introducida de forma dosificada en uno o varios lugares, uno después de otro o al mismo tiempo. En este caso se regula la cantidad dosificada de la solución de polímeros cada una mediante la temperatura del producto predeterminada.

Encima del amasador de evaporación 4, a la vez, está colocado un extractor 6 para la evacuación de los contenidos fácilmente volátiles, los cuales, a la vez, pueden ser conducidos a un condensador 7 y así extraídos.

30 La solución de polímeros, que se encuentra ahora de forma concentrada dentro del amasador de evaporación 4, será extraída de modo continuo a través de un extractor de polímero 8. En este caso la solución de polímero, extraída del amasador de evaporación 4 debe ser aplicada con una presión, preferiblemente generada por una bomba de ruedas dentadas 9, hasta alcanzar la presión de más que 0 bar, preferiblemente 1 hasta 10 bar. Ahora, si fuera preciso, se introduce de forma dosificada un aditivo, líquido o en forma de gas, con la solución de polímero que se encuentra bajo presión, y se mezcla en un tubo de mezcla 10, un mezclador estático o dinámico de manera lo más homogéneo posible con la solución de polímero. En el caso del presente ejemplo de ejecución esa mezcla será destensada para la liberación del gas mediante una placa de toberas 11 hacia un amasador de desgasificación 12 adyacente, en cuyo caso y debido a una evaporación instantánea de los contenidos volátiles y de los aditivos ocurre un aumento de la superficie de partículas. Eso ocurre de un modo análogo al tal llamado "efecto palomitas".

40 Dentro del amasador de desgasificación ocurre una corriente de tapón para la solución de polímero, en cuyo caso ésta está sujeta a una renovación activa y constante de la superficie y al mismo tiempo se absorbe energía de disipación mecánica en la solución de polímero.

45 Durante la desgasificación se mantiene la temperatura de la solución de polímeros dentro del amasador de desgasificación por debajo de la temperatura dañina para los polímeros mediante la adición de aditivos fácilmente evaporables, y no solubles en la solución de polímeros, en uno o varios lugares del amasador de desgasificación. Eso está indicado con las flechas 13. Todo el proceso se controla mediante instrumentos de medición de temperatura, a través de los cuales también se regula la cantidad de aditivo correspondientemente dosificado para la refrigeración por evaporación.

50 Encima del amasador de desgasificación 12 está colocado otro extractor 14, a través del cual también se evacua del amasador de desgasificación compuestos y contenidos fácilmente volátiles.

A continuación del amasador de desgasificación 12 sigue otra salida de polímero 15, en cuyo caso la masa de polímero ahora terminada será presionada mediante la generación de presión, preferiblemente mediante otra bomba de ruedas dentadas 16, hasta alcanzar una presión de más de 0 bares, preferiblemente más que 10 bares.

55 Esa masa de polímeros llega entonces a un dispositivo de corte 17, dentro del cual se granula preferiblemente o se le de cualquier otra forma deseada. Este granulado entonces será extraído.

60

LISTA DE NÚMEROS DE REFERENCIA

1	Solución de polímeros		
2	Dispositivo de evaporación		
3	Condensador		
4	Amasador de evaporación		
5	Propulsor		
6	Extractor		
7	Condensador		
8	Salida de polímeros		
9	Bomba de ruedas dentadas		
10	Tubo de mezcla		
11	Plato de toberas		
12	Amasador de desgasificación		
13	Flecha		
14	Extractor		
15	Salida		
16	Bomba de ruedas dentadas		
17	Dispositivo de corte		
18			
19			
20			
21			
22			
23			
24			
25			
26			
27			
28			
29			
30			
31			
32			
33			

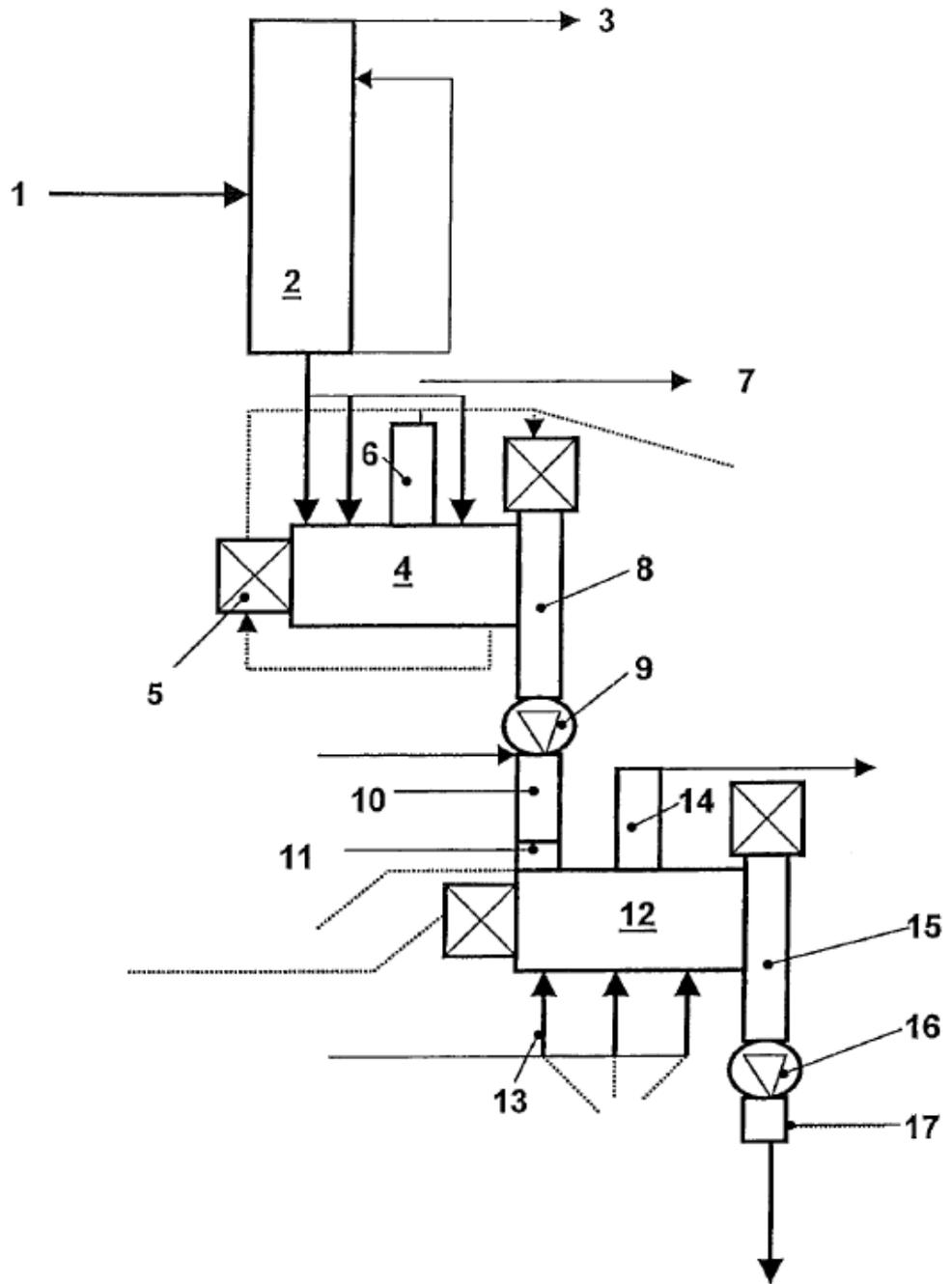
REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para el tratamiento continuo de soluciones de polímeros dentro de un mezclador-amasador (4, 12),
realizado como un evaporador y/o desgasificador, con una cámara continua del producto y del gas, en cuyo caso el
suministro de producto inicial o el condensado retornado será distribuido dentro de la cámara de producto del
mezclador-amasador en todo la longitud de la cámara de producto sobre puntos de alimentación, caracterizado en
que la viscosidad del producto será ajustada en diferentes lugares de alimentación de tal modo que el momento de
giro del mezclador-amasador será ajustado para un grado de llenado determinado y/o el grado de llenado del
10 mezclador-amasador será ajustado con un momento de giro determinado, en cuyo caso las ratios de pasaje en los
lugares de alimentación serán ajustadas en cada caso de forma independiente entre sí.
- 15 2. Procedimiento conforme a la reivindicación 1, caracterizado en que se determina la composición del producto a
través de mediciones de temperatura del producto dentro del mezclador-amasador.
3. Procedimiento conforme a la reivindicación 1 ó 2, caracterizado en que la espuma que se pueda generar dentro
de la cámara de producto será soplada hacia atrás con la ayuda de un flujo de gas, permanente o temporal, de
forma ajustada para volver atrás en la cámara de producto y al mismo tiempo será destruida mecánicamente.
- 20 4. Procedimiento conforme con una de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado en que en los distintos lugares
de alimentación se introduce en la cámara de producto un producto diferente o un producto con una composición
diferente.
- 25 5. Procedimiento conforme con una de las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado en que la ratio de pasaje en el
lugar de alimentación será ajustada o regulada en cada caso dependiendo de la temperatura del producto en la zona
cercana al correspondiente lugar de alimentación.
- 30 6. Procedimiento conforme con una de las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizado en que la presión en las tuberías
de alimentación será ajustada de tal modo que no ocurra ninguna evaporación en las tuberías de alimentación.
- 35 7. Procedimiento conforme con al menos una de las reivindicaciones anteriormente mencionadas, caracterizado en
que se añade de manera dosificada al menos un aditivo para la regulación de la temperatura del producto, de tal
modo que se mantiene la temperatura siempre por debajo de la temperatura dañina del polímero.
- 40 8. Procedimiento conforme a la reivindicación 7, caracterizado en que se introduce el aditivo en varios sitios en el
evaporador y/o desgasificador, o el producto será tratado con aditivo en varios sitios dentro de la cámara de
producto y de gas.
- 45 9. Procedimiento conforme con al menos una de las reivindicaciones anteriormente mencionadas, caracterizado en
que a través de un dispositivo de extracción (8, 15) se ajusta un grado de llenado para una renovación de superficie
eficiente para la desgasificación dentro del evaporador y/o desgasificador.
- 50 10. Procedimiento conforme a la reivindicación 9, caracterizado en que para la determinación del grado de llenado
se utiliza el momento de giro del evaporizador y/o del desgasificador y mediante la elección del número de giro se
ajusta la renovación de la superficie y de este modo el contenido del disolvente restante.
- 55 11. Procedimiento conforme con al menos una de las reivindicaciones anteriormente mencionadas, caracterizado en
que se extrae el producto del mezclador-amasador (4, 12) a través de un órgano de extracción en forma de hélice de
uno o múltiples ejes y a continuación una bomba de ruedas dentadas.
- 60 12. Procedimiento conforme a la reivindicación 11, caracterizado en que se ajusta un determinado grado de llenado
respectivamente el momento de giro del mezclador-amasador (4, 12) mediante la variación del número de giro de la
bomba de ruedas dentadas.
- 65 13. Procedimiento conforme a la reivindicación 11 ó 12, caracterizado en que se ajusta el número de revoluciones
del órgano de extracción en forma de hélice de tal modo que se genera una presión predeterminada en la entrada de
la bomba de ruedas dentadas, de manera que la bomba de ruedas dentadas esté prácticamente por completa llena
de producto.
14. Procedimiento conforme a la reivindicación 11 ó 13, caracterizado en que se ajusta un grado de llenado
determinado, respectivamente el momento de giro determinado del elemento mezclador, mediante la variación del
número de revoluciones del órgano de extracción en forma de hélice.
15. Procedimiento conforme a la reivindicación 11 hasta 14, caracterizado en que el número de revoluciones de la
bomba de ruedas dentadas se ajusta de tal modo que se genera una presión predeterminada en la entrada de la

ES 2 629 758 T3

bomba de ruedas dentadas, de tal manera que la bomba de ruedas dentadas esté prácticamente por completo lleno de producto.

- 5 16. Procedimiento conforme con una de las reivindicaciones 11 hasta 15, caracterizado en que se ajusta el número de revoluciones del elemento mezclador de tal modo que se mantiene el grado de llenado, respectivamente el momento de giro.
- 10 17. Procedimiento conforme con una de las reivindicaciones 11 hasta 16, caracterizado en que el órgano de extracción en forma de hélice funciona con un número de revoluciones, con la cual el producto entregado del mezclador-amasador será extraído inmediatamente sin atascos.
- 15 18. Procedimiento conforme con al menos una de las reivindicaciones 7 hasta 17, caracterizado en que, bajo estas condiciones de proceso, se añade el aditivo de un modo dosificado, para que evapore, por lo cual se genera un efecto refrigerante, el cual ajusta la temperatura del producto y aprovecha el aditivo evaporado como un gas de arrastre y para bajar la presión parcial, el cual será conducido preferiblemente en dirección contraria a la dirección del flujo del producto.
- 20 19. Procedimiento conforme con al menos una de las reivindicaciones 1 hasta 18, caracterizado en que el recorrido técnico de los gases extraídos será cubierto, al menos parcialmente, con un material anti-adhesivo.
- 25 20. Procedimiento conforme con al menos una de las reivindicaciones 11 hasta 19, caracterizado en que el recorrido técnico de los gases extraídos está refrigerado, al menos parcialmente.
21. Procedimiento conforme con al menos una de las reivindicaciones 1 hasta 20, caracterizado en que el recorrido técnico de los gases extraídos se mantiene limpio con un inyector y agua, opcionalmente con ciclos de lavados con pulsaciones o estacional.



REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

5 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.

Documentos de patente citados en la descripción

- US 3683511 A [0003]
- US 4909898 A [0004]
- EP 0262594 B1 [0004]
- US 6150498 A [0005]
- EP 0910588 B1 [0005]
- EP 0552609 A1 [0007]
- DE 2349106 C [0019]
- EP 0517068 A1 [0019]
- EP 0853491 A [0019]
- DE 10150900 C1 [0019]
- EP 0211578 A [0019]
- WO 03035235 A1 [0019]

10