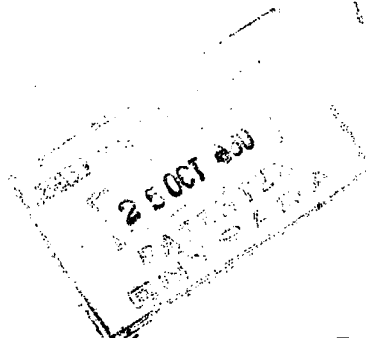
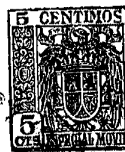


PATENTE DE INVENCION

26.125/59.

261942

25 00



261942

## Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de reducción del contenido de ion sulfato de una solución de tiocianato inorgánico sobresaturada de un sulfato inorgánico".

*Solicitante:* COURTAULDS LIMITED, entidad inglesa, residente en 16, St. Martin's-le-Grand, LONDRES, Inglaterra.

Este invento se refiere a soluciones de tiocianato inorgánico, tales como pueden utilizarse como disolvente en la preparación de poliacrilonitrilo y en la producción, partiendo del mismo, de artículos moldeados tales como hilos, fibras, filamentos, fibras cortas,

5.



261942

cintas y películas, a continuación denominados "hilos".

En especial, se relaciona con la regeneración de la solución de tiocianato. Por "poliacrilonitrilo" se entiende tanto

los homopolímeros de acrilonitrilo como los copolímeros que contengan por lo menos el 80% en peso de unidades de acrilonitrilo. Estos copolímeros, pueden ser los productos de copolimerización con acrilonitrilo de otros monómeros tales como estireno, acrilato de metilo, ácido itacónico, ácido metililsulfúrico y sus sales, acetato

10. de vinilo y vinil piridina. Este invento es especialmente aplicable a copolímeros que contengan de 90 a 95% en peso de unidades de acrilonitrilo.

En la patente española nº 230.933, se ha descrito un procedimiento para la obtención de una solución de

15. poliacrilonitrilo, que comprende el disolvente acrilonitrilo, junto con los demás compuestos copolimerizables, cuando se usen, en una solución concentrada acuosa o acuoso-alcohólica de un tiocianato inorgánico y el polimerizar el monómero o los monómeros en solución, en presencia de un catalizador de

20. polimerización no oxidante que forme radicales libres.

En dicha patente, se facilitan ejemplos de catalizadores adecuados formadores de radicales libres.

25. El empleo de estos catalizadores, desgraciadamente, puede dar origen a la decoloración de la solución, que tiende a persistir en los hilos preparados de la misma.

La decoloración puede reducirse llevando a cabo la polimerización a un pH de 3,5 a 8,0, en especial del orden de 3,5 a 5,5 en presencia de un agente reductor que

30.



5. sea inerte para el catalizador, en las condiciones de polimerización. Entre otros agentes reductores, son adecuados el dióxido de tiourea (conocido también como ácido formamidina sulfínico), el sulfoxilato de formaldehído-sodio y el metabisulfito de sodio. Sin embargo, el empleo de estos agentes reductores que contienen azufre, dá origen a la formación de iones sulfato. Cuando el disolvente para la polimerización es una solución de tiocianato inorgánico y los hilos se hilan en una solución más diluída de la misma sal, en cuyo caso es corriente concentrar el baño de hilado y hacerlo circular de nuevo como disolvente, la nueva circulación de la solución dá por resultado el aumento de la concentración de sulfato hasta que se excede la solubilidad normal en la solución,
10. y se obtiene una solución sobre-saturada de sulfato inorgánico. La solución sobre-saturada, tiende a depositar cristales en los sistemas de filatura y de circulación repetida del disolvente, con resultados tan perjudiciales como el bloqueo o cierre de los orificios y filtros de filatura.
15. 20.

Constituye por tanto un objeto de este invento el proporcionar un procedimiento para reducir el contenido de iones sulfato de una solución de tiocianato inorgánico, sobresaturada de un sulfato inorgánico.

25. El procedimiento de acuerdo con este invento, comprende el hacer pasar la solución sobresaturada a través de una capa o lecho de una sal sulfato desleída. En el caso de soluciones de tiocianato apuradas, resultando de la polimerización de acrilonitrilo, opcionalmente
30. seguidas por la filatura en húmedo de hilos partiendo de



261942

la solución el sulfato en la solución sobresaturada a menudo tendrá el mismo catión que el tiocianato, por ejemplo el ión sodio.. Cualquiera que sea el catión o los cationes, la sal de sulfato en la capa o lecho desleído o pastoso, si se desea, puede ser igual al sulfato de la solución.

5.

El procedimiento puede aplicarse ventajosamente

con la solución a una temperatura elevada. El aumento de la temperatura tiene dos efectos sobre el procedimiento;

10.

los méritos relativos de ellos, deben considerarse al elegir una temperatura de trabajo. En primer lugar, el grado de precipitación del sulfato orgánico de la solución, aumenta y, en segundo lugar, puede aumentar el

15.

valor a que la concentración de sulfato desciende. Es por tanto conveniente, elegir una temperatura que proporcione el mejor grado de precipitación compatible con una concentración final de sulfato satisfactoria. Si se trata, en último resultado, de utilizar la solución tratada a

20.

una temperatura inferior a la temperatura del proceso escogido, en cuyo caso la solución no-sobresaturada obtenida puede sobresaturarse por el descenso en la temperatura, es preferible que la solución tratada se diluya antes de utilizarse a continuación. Un procedimiento

25.

preferido, en general, es concentrar la solución, por ejemplo por evaporación, antes de hacerla pasar a través de la capa o lecho desleído o pastoso, y luego diluir la solución después del tratamiento. El efecto de concentrar una solución antes del tratamiento, puede ser el obtener una solución sobresaturada que de otro modo no habría

30.

sido susceptible de tratamiento de acuerdo con este

261942



invento.

Después de hacerse pasar la solución a través de la capa o lecho, se hace, con preferencia, que atraviese una zona de turbulencia mínima, en la que puede depositarse el sulfato sólido arrastrado. Luego pueden eliminarse los sólidos todavía arrastrados por la solución, por ejemplo por filtración o por centrifugación.

5.

Es conveniente que el ritmo de circulación lineal de la solución a través de la capa o lecho se mantenga bastante reducido dado que para proporciones superiores de circulación, se arrastra mayor cantidad de la capa o lecho, por la solución. Con preferencia, el ritmo de circulación lineal no ha de exceder de 65 cm/hora en el caso del sulfato sódico anhidro de la I.C.I. de grado comercial, que se encuentra en el comercio con el nombre de "Kemsol".

10.

15.

La cantidad de sulfato que constituye la pasta, depende del grado de circulación volumétrica.

Evidentemente, si el volumen de solución que pasa en un tiempo dado se aumenta, puede emplearse una cantidad mínima superior de sulfato sólido, para reducir el contenido de sulfato de la solución, prácticamente a la concentración de saturación. Se ha comprobado que para reducir el contenido de sulfato sódico de una solución sobresaturada, a la concentración de saturación

20.

25.

aproximadamente, debe usarse con preferencia 0,9 kg de Kemsol para cada litro/hora de ritmo de circulación.

El reducir el contenido de sulfato a este nivel, puede significar que es necesario hacer pasar el disolvente a

30.

través de la capa o lecho más de una vez, según la



concentración primitiva de sulfato. 261942

En la única figura del dibujo adjunto, que es un corte vertical, se representa una forma de aparato adecuado para la eliminación continua de sulfato sódico de una solución de tiocianato de sodio, que lo contiene a un nivel de sobresaturación.

5. Con referencia al dibujo, un recipiente 1 comprende dos secciones generalmente cilíndricas de diámetros distintos: a saber una sección de pasta 2 y una sección de posado 3. Un agitador 4 del tipo de rejilla 4, montado en un árbol 5, se adapta en general a la sección axial de la parte de pasta. El árbol 5 se hace girar desde la parte superior por un motor adecuado (no representado) y se guía por medio de un cojinete 6 acoplado en el centro de la tapa 7 del recipiente 1.

10. La introducción de sal de sulfato en el recipiente se realiza por una abertura 8, mientras que durante la operación la solución sobresaturada se introduce continuamente por una entrada 9 del fondo del recipiente. La distribución de la solución a través de la pasta, se ayuda por medio de un disco distribuidor 10 sostenido por el árbol 5. El depósito de sulfato en la entrada 9, se impide por un rascador plano 11 que se prolonga desde el extremo del árbol 5 y gira con éste.

15. Placas 12, se prolonga al interior del recipiente por encima de la capa pastosa, y reducen la corriente rotacional del líquido después de pasar a través de la capa o lecho.

20. La solución de contenido reducido de sulfato, circula desde el recipiente 1, a través de ranuras 13,

30.



261942

dispuestas en un anillo alrededor del recipiente. Las ranuras están rodeadas por un canal 14 anular, de rebosado, desde el cual la solución sale continuamente por un tubo 15 de salida.

5. Para retirar la pasta en cualquier momento cuando se desea revisar el equipo, se dispone un tubo 16 de vaciado de la pasta.

Ejemplo 1.

10. En un ejemplo típico del empleo del aparato representado, se hizo pasar una solución acuosa que contenía 54% en peso de tiocianato sódico, y 0,16% en peso de sulfato de sodio, a través de 3 toneladas de "Kemsol" preparadas en forma de pasta en el recipiente 1, a razón de, aproximadamente, a razón de unos 1.360
15. litros por hora (que representa un ritmo de circulación lineal de unos 40 cm/hora). La solución que circulaba desde el tubo de salida 15, contenía 0,13% en peso de sulfato de sodio, junto con un exceso de 0,03% aproximadamente con respecto al peso de la solución. El
20. sulfato sólido se separó a continuación, en una centrifugadora.

25. Se realizaron experimentos análogos con soluciones acuosas que contenían el 54% en peso de tiocianato sódico y una concentración aumentada de sulfato de sodio, por ejemplo 0,24% y 0,40% en peso. En cada uno de los casos, la solución obtenida contenía alrededor de 0,13% en peso de sulfato sódico.

Ejemplo 2.

30. Utilizando un aparato análogo al empleado en el ejemplo 1, pero de tamaño inferior, se colocó en el



261942

- recipiente una carga de 6 kg de sulfato sódico anhidro  
Duisberger, grado técnicamente puro. Una solución acuosa  
que contenía 12% en peso de tiocianato sódico, retirada  
como baño agotado de una máquina de hilar en la que se  
5. había hilado un polímero de poliacrilonitrilo en solución  
de tiocianato sódico, se sometió a evaporación hasta  
que alcanzó un contenido de 53,6% de tiocianato sódico,  
y 0,179% de sulfato de sodio, en peso, que representa la  
sobresaturación de sulfato sódico.
10. La solución se hizo pasar a una temperatura de  
41°C, y a un ritmo de circulación de 7,7 litros/hora  
(equivalente a una circulación lineal de 42 cm/hora) a  
través de la capa o lecho de sulfato en pasta, con el  
agitador a 35 revoluciones por minuto. La solución  
15. tratada, después de posarse el sulfato sódico arrastrado,  
se comprobó que contenía 0,113% en peso de sulfato  
sódico y 53,8% en peso de tiocianato de sodio, con un  
exceso de sulfato sólido de 0,029% en peso, en suspensión.  
Esta solución se diluyó luego hasta una concentración  
20. de 51% de tiocianato sódico, para usarla como disolvente  
en otra polimerización de acrilonitrilo.

N O T A

- Describe suficientemente la naturaleza del  
invento así como la manera de realizarlo en la práctica.  
25. debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente  
indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle,  
en cuanto no alteren su principio fundamental. También  
se hace constar que el invento se refiere a una solicitud  
de patente presentada en Inglaterra con fecha 26 de  
30. octubre de 1959, núm. 36.125 accediéndose, por lo tanto,

261942



a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO DE

5.

REDUCCION DEL CONTENIDO DE ION SULFATO DE UNA SOLUCION DE TIOCIANATO INORGANICO SOBRESATURADA DE UN SULFATO INORGANICO"; caracterizado por lo siguiente:

10.

1ª.- Procedimiento de reducción del contenido de ion sulfato de una solución de tiocianato inorgánico sobresaturada de un sulfato inorgánico, caracterizado por comprender el hacer pasar la solución a través de una capa pastosa de una sal de sulfato.

15.

2ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque el sulfato inorgánico en solución tiene el mismo catión que el tiocianato.

20.

3ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª o 2ª, caracterizado porque la sal de sulfato de la capa es la misma sal que el sulfato inorgánico en solución sobresaturada.

25.

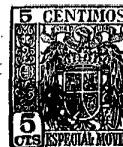
4ª.- Procedimiento, según reivindicación 2ª o 3ª, caracterizado porque el sulfato en solución es el sulfato sódico.

5ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque la solución está a una temperatura elevada.

30.

6ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque la solución, después de atravesar la capa, atraviesa una zona de turbulencia mínima en la que puede posarse el sulfato sólido arrastrado.

25 OCT



**261942**

7<sup>a</sup>.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 6<sup>a</sup>, caracterizado porque la solución está prácticamente libre de sólido.

5. 8<sup>a</sup>.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 7<sup>a</sup>, caracterizado porque en la polimerización de acrilonitrilo, se ha usado la solución de tiocianato inorgánico.

10. 9<sup>a</sup>.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 8<sup>a</sup>, caracterizado porque la solución se ha concentrado antes de atravesar la capa, y luego se diluye.

15. 10<sup>a</sup>.- "PROCEDIMIENTO DE REDUCCION DEL CONTENIDO DE ION SULFATO DE UNA SOLUCION DE TIOCIANATO INORGANICO SOBRESATURADA DE UN SULFATO INORGANICO", tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado con los dibujos que se acompañan.

Esta memoria consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara.

MADRID,

25 OCT 1960

COURTALDS LIMITED.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET  
P. R.

ESCALA VARIABLE



261 42

