

26 45 99



PATENTE DE INVENCION

=====

B.A. nº 3.778/60

## Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de mejora de las propiedades de un líquido, utilizado como disolvente para hilar poliacrilonitrilo."

=====

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

=====

Este invento se refiere a perfeccionamientos en la filatura de soluciones de poliacrilonitrilo. Por "poliacrilonitrilo" se indican los homopolímeros de acrilonitrilo así como los copolímeros que contienen, por lo menos, 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 metalil-sulfónico y sus sales, acetato de vinilo y piridina. Este invento es aplicable sobre todo a los poli-



264599

meros que contengan de 90 á 95% en peso de unidades de acrilonitrilo.

5. Se ha propuesto ya el hilar una solución de poliacrilonitrilo en una solución acuosa, concentrada, de una sal, por ejemplo un tiocianato inorgánico, en el interior de una solución acuosa, diluída, de la misma sal. El baño de filatura apurado, puede retirarse continuamente y concentrarse de modo suficiente para hacer posible su nueva utilización como disolvente para el poliacrilonitrilo.

10. Desgraciadamente, la circulación repetida del disolvente de este modo, lleva a la constitución o acumulación de impurezas en el disolvente que, entre otros efectos tiene el inconveniente de reducir la capacidad de tinción de las fibras hiladas.

15. Un objeto de este invento, es, por lo tanto, el proporcionar un método de mejora de las propiedades del disolvente apurado.

20. De acuerdo con este invento, el método comprende la precipitación de sulfato de bario en el disolvente apurado, si se desea después de concentrar este último para su nuevo empleo.

25. Este invento puede aplicarse en la práctica de distintos modos. De acuerdo con uno de ellos, un compuesto soluble de bario, al natural o en solución, se añade al disolvente apurado que contiene iones sulfato. Estos pueden haberse añadido al disolvente en forma de un sulfato soluble, por ejemplo sulfato sódico, o pueden ser un resultado

30. de la presencia de un agente reductor que contenga azufre, durante la polimerización del monómero o mezcla de monómeros. El compuesto de bario añadido en solución, puede



26 45 99

ser una sal soluble de bario. Por ejemplo, para tratar solución de tiocianato de sodio apurado, puede añadirse tiocianato de bario, por ejemplo en solución acuosa.

5. Otro modo de utilizar este invento, consiste en añadir al disolvente apurado, un compuesto de bario que tenga solamente una reducida solubilidad en el disolvente del poliscrilonitrilo, pero que por lo menos sea más soluble que el sulfato de bario. Puede añadirse al disolvente, como sólido, o puede prepararse primero en forma de suspensión que luego se añade al disolvente. El carbonato bórico y el hidróxido de bario son ambos compuestos de bario de baja solubilidad.
- 10.

15. De acuerdo con otro nuevo método de poner este invento en práctica, el disolvente apurado, que contiene sulfato, se hace pasar a través de una capa o lecho que contenga este compuesto de bario de baja solubilidad, por ejemplo carbonato bórico.

20. Dado que los compuestos de bario presentes en el disolvente tratado dan origen a fibras de capacidad de tinción reducida, es esencial que la cantidad de compuesto soluble de bario añadida sea insuficiente para dejar bario alguno sin precipitar, en forma de sulfato. Es conveniente que la cantidad de cualquier solución que contenga bario, utilizada, sea ligeramente inferior a la necesaria para la precipitación, completa de los iones sulfatos presentes en el disolvente, y constituye una ventaja de este invento el que la concentración de sulfato en el disolvente pueda reducirse a cualquier valor deseado. En la eliminación de iones sulfato por las técnicas de "sembrado" de cristales
- 25.
30. la concentración de sulfato puede reducirse solamente a



26 45 99

un valor aproximado al de saturación.

5. La expresión "disolvente apurado" utilizada anteriormente se destina a significar un líquido que se haya utilizado como disolvente para la filatura de poli-acrilonitrilo. El líquido puede, de hecho, haberse diluido considerablemente como resultado de la operación de filatura, y precisar una concentración antes de poderse utilizar nuevamente como disolvente de polimerización. Este invento puede aplicarse al disolvente tanto en estado diluido como después de haberse concentrado, pero resulta ventajosa usar la solución concentrada ya que así se precisa tratar líquido en menor cantidad.
- 10.

15. La precipitación puede acelerarse aplicando el método de este invento a una temperatura elevada, por ejemplo a 35°C. como mínimo, pero la precipitación satisfactoria se obtiene incluso a la temperatura ambiente. La necesidad de calentar el disolvente a una temperatura elevada, puede evitarse aprovechando sin embargo los beneficios de la temperatura elevada, utilizando el disolvente todavía saliente de la etapa de concentración. El compuesto de bario puede añadirse en forma de solución caliente, si se desea, o el disolvente puede calentarse a una temperatura elevada, por ejemplo 70° a 100°, después de añadirse el bario. Mediante el empleo de temperaturas elevadas y
20. haciendo reaccionar líquidos a concentraciones mayores, es posible reducir el tiempo de reacción a un período tan corto como 5 minutos, mientras que con concentraciones y temperaturas inferiores la precipitación es más lenta y puede precisar hasta una o dos horas para la terminación.
- 25.

30. Un procedimiento de aplicar la precipitación

26 45 99



a una temperatura elevada, consiste en añadir el compuesto de bario al disolvente apurado, antes de que este se haya concentrado para la nueva utilización, en hacer pasar la mezcla que contiene bario a través de un evaporado para concentrar el disolvente, y en eliminar el sulfato de bario precipitado, a continuación.

Este invento se describe más detalladamente a continuación por medio de los ejemplos siguientes, en los que los porcentajes son ponderales.

10. EJEMPLO 1 - Se dividió en 2 partes una solución acuosa de tiocianato sódico que contenía 50,6 % de tiocianato sódico y 0,24% de sulfato sódico, y que se había utilizado varias veces como disolvente de polimerización y baño de filatura, en la producción e hilatura de poli-acrilonitrilo. Una de las partes, de 500 cc., se calentó a 100°C. y se mezcló con 19,37 cc. de una solución de tiocianato de bario 1.039 N. La cantidad de tiocianato de bario añadida fue tal que se eliminó el 90% del sulfato sódico. Las soluciones mezcladas se conservaron a 100°C. durante 15 minutos, y se separó por filtración el sulfato bórico precipitado.

Las soluciones de tiocianato sódico, tratada y sin tratar se utilizaron a continuación como disolventes, para dos polimerizaciones utilizando mezclas para las mismas iguales en todos los demás aspectos, y de la siguiente composición ponderal.

|     |                               |               |
|-----|-------------------------------|---------------|
| 30. | Solución de tiocianato sódico | 84,5 %        |
|     | Acrilonitrilo                 | 14,42 %       |
|     | Acrilato de metilo            | 0,93 %        |
|     | Acido itáconico               | <u>0,15 %</u> |
|     |                               | 100,00 %      |



Azobisisobutironitrilo 1. % }  
 Dióxido de tiourea 1,5 % } Basado en el total de monómero.

Antes de la polimerización, cada una de las mezclas se ajustó a un pH de 7; la polimerización se realizó a 74°C.; durante una hora.

Las dos soluciones de poliacrilonitrilo obtenidas, se hilaron y, después de lavarse y secarse, se tifieron separadamente durante 3 horas en una solución acuosa de Rojo Sevron L que contenía 3,2 g. de tinte/litro, en cantidad equivalente a 16 g. de tinte por 100 g. de fibra.

La admisión de tinte de los filamentos hilados de la solución del disolvente tratado, fue de 10,7 % (sobre la base del peso de la fibra sin tratar). La de la fibra obtenida usando disolvente tratado, fue de 9,85 %.

EJEMPLO 2 - Una solución acuosa que contenía 55 % de tiocianato sódico y 0,131 % de sulfato sódico, se dividió en muestras de 100 cc. que se agitaron continuamente, varias veces, a varias temperaturas en distintas cantidades de carbonato bórico sólido. Las concentraciones de sulfato sódico en las soluciones resultantes tratadas, figuran en la tabla siguiente.

| Temperatura              | 45°C. |       | 65°C. |       | 80°C. |       |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Tiempo (horas)           | 1     | 3     | 1     | 3     | 1     | 3     |
| 0.1 gm BaCO <sub>3</sub> | 0.115 | 0.101 | 0.102 | 0.094 | 0.103 | 0.090 |
| 0.5 gm BaCO <sub>3</sub> | 0.060 | 0.028 | -     | -     | -     | -     |
| 1 gm BaCO <sub>3</sub>   | 0.029 | 0.011 | -     | -     | -     | -     |

EJEMPLO 3 - (a) Preparación de la capa de carbonato bórico. - Se impregnaron en un desecador, en vacío, 20 g. de Metasil (tierra de diatomeas en gran parte de sílice) con 100 c.c. de una solución acuosa al 10% de

26 45 99<sup>52</sup> FEB



5. cloruro de bario hidratado ( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). El sólido se separó por filtración de la solución impregnada y luego se impregnó nuevamente en las mismas condiciones, con 100 cc. de una solución al 10% de agua de carbonato sódico. El Metasil se separó de nuevo del líquido en exceso, por filtración, y luego se lavó con agua y se secó a 80°C.

10. Una muestra de 5 g. del material Metasil/carbonato bórico del lecho o capa, se depositó en un disco de vidrio aglutinado de 20 mm. de diámetro, sobre el cual se distribuyó en capa uniforme. Las capas preparadas de este modo, se utilizaron en los siguientes tratamientos con líquido.

15. (b) Tratamiento del disolvente apurado. - Se hizo pasar continuamente a través de la capa de carbonato bórico preparada como acaba de describirse, una solución acuosa que contenía 54,5% de tiocianato sódico y 0,189% de sulfato sódico, en una proporción de circulación de 185 cc./hora y a una temperatura de 55°C. Una muestra del líquido que contenía los primeros 115 cc. que habían pasado, se comprobó que tenía 0,068% de sulfato sódico, mientras que los 184 cc. de muestra que elevaron el total pasado a 577 cc. contenían 0,183 %. En esta etapa, la capa o lecho se regeneró como antes se describe.

25. En otro experimento, una solución idéntica se hizo pasar a través de un lecho nuevo, a la misma temperatura y a una proporción de circulación de 340 cc./hora. Los primeros 162 cc. de líquido pasado, contenían 0,089% de sulfato sódico; los 174 cc. de muestra que elevaron el total pasado a 1.178 cc., contenían 0,181 %.

30. En un tercer experimento, en el que la tempera-



5. tura de la solución era de 25°C. solamente, y la proporción de circulación, de 175 cc./hora, los primeros 89 cc. de líquido pasado, se comprobó que contenían 0,116% de sulfato sódico. Así, la concentración de ión sulfato de la solución se había reducido con éxito, pero no tan eficientemente como a 45°C.

10. (c) Regeneración de la capa.- Una capa gastada o agurada de Metasil/carbonato bórico, que al agotarse había admitido 0,228 g. de sulfato sódico de una solución de tiocianato de sodio, se regeneró en grado considerable, haciendo pasar un total de 8,7 g. de carbonato sódico a través de la capa, en forma de una solución acuosa al 2%. Se obtuvo de la capa, una cantidad total de 0,183 g. de sulfato sódico.

15. La capa se lavó con agua y luego se hizo pasar a través una solución acuosa de tiocianato sódico que contenía sulfato de sodio. En este caso, se separó de la solución un total de 0,14 g. de sulfato de sodio.

N O T A

20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También

25. se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de Patente presentada en Inglaterra con fecha de 3 de febrero de 1960, nº 3778/60, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y, siendo lo que constituye la esencia del

30. referido invento y por lo que se solicita Patente de

264599



Invencción por 20 años en España : "Procedimiento de mejora de las propiedades de un líquido, utilizado como disolvente para hilar poliacrilonitrilo"; caracterizándose por lo siguiente :

5. 1. Procedimiento de mejora de las propiedades de un líquido utilizado como disolvente para hilar poliacrilonitrilo, caracterizado por comprender el precipitar sulfato bórico en el líquido .
10. 2. Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque el líquido es una solución de una sal inorgánica.
15. 3. Procedimiento, según reivindicación 2ª, caracterizado porque la sal inorgánica es tiocianato sódico.
20. 4. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª á 3ª, caracterizado por comprender el añadir un compuesto de bario, soluble, al disolvente del poliacrilonitrilo, que contiene, este último, iones sulfato.
25. 5. Procedimiento, según reivindicación 4ª, caracterizado porque el compuesto soluble de bario se añade en forma de solución.
30. 6. Procedimiento, según reivindicación 4ª o 5ª, caracterizado porque el compuesto soluble de bario es el tiocianato de bario.
35. 7. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª á 3ª, caracterizado por comprender el añadir un compuesto de bario, cuya solubilidad en el líquido es baja, pero superior a la del sulfato de bario, al disolvente del poliacrilonitrilo, y que contiene, este último, iones sulfato.

-2 FEB



264599

8. Procedimiento, según reivindicación 7ª, caracterizado porque el compuesto de bario se añade en forma sólida.

9. Procedimiento, según reivindicación 7ª, caracterizado porque el compuesto de bario se añade en forma de suspensión.

10. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 7ª a 9ª, caracterizado porque el compuesto de bario es el carbonato o el hidróxido bárico.

11. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado por hacerse pasar el disolvente del poliacrilonitrilo, que contiene iones sulfato, a través de una capa que tiene un compuesto de bario cuya solubilidad en dicho disolvente es reducida, pero superior a la del sulfato de bario.

12. Procedimiento, según reivindicación 11ª, caracterizado porque el compuesto de bario es el carbonato bárico.

13. Procedimiento de mejora de las propiedades de un líquido utilizado como disolvente para hilar poliacrilonitrilo ; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria que consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, -2 FEB. 1961

COURTAULDS LIMITED.

J. GOMEZ ACEBO Y MOSES