

325938

PATENTE DE INTRODUCCION

325938

Your Case No. 15.719

Memoria Descriptiva
sobre



"Procedimiento para la recuperación de dopes residuales en suspensión".

Solicitante: AMERICAN CYANAMID COMPANY, entidad norteamericana, -
residente en Berdan Avenue, Township of Wayne, Estado de New Jersey, EE. UU. de A.

Esta invención se relaciona en general con la recuperación de productos de soluciones y más particularmente con el tratamiento de dopes residuales, por ejemplo soluciones hilables que contienen un polímero sintético formador de fibras (trans-

5.

325938

23



formable en fibras) disuelto en un disolvente, de manera que puedan obtenerse de ellas productos utilizables o productos que, después de un ulterior tratamiento pueden reutilizarse en el procedimiento original del que deriva el dope residual, o productos -

5. que presentan una forma aceptable para su desecho como residuo.

- En la preparación de ciertos artículos o materiales comerciales, por ejemplo en la -
10. producción de fibras o filamentos sintéticos a partir de un material polímero formador de fibras, resulta inevitablemente cierta cantidad de dope residual lo cual ocurre independientemente de que la fibra sea -
15. producida mediante hilado en seco o en húmedo. Por ejemplo, tales dopes residuales pueden ser cargas de grado deficiente acumuladas en los tanques de almacenamiento de los dopes de mezcla, en los tanques de -
20. almacenamiento de dopes desaireados o en varias etapas de filtración en el sistema de dope hilable. Los dopes residuales incluyen también dope contaminado, es decir que ha sido contaminado con suciedad, grumos coagulados de polímero o cualquier otro material extraño. Puede incluir cargas que han sido estropeadas por agua u otro líquido, dope obtenido por conductos
25. de mezclado, dope drenado de grumos de polímeros o -
- lienzos filtrantes, dope raspado del suelo u otro lugar de derramamiento, y de otros diversos orígenes.

- En ciertos casos, por ejemplo cuando el dope o solución hilable es una solución de un
30. polímero de acrilonitrilo (acrilonitrilo homopolíme-



- ro o copolímero) disuelto en una solución acuosa con centrada de una sal soluble en agua que produzca iones elevadamente hidratados en una solución acuosa, por ejemplo tiocianato sódico o cálcico, cloruro de cinc, tiocianato de guanidina, etc., se producen con
5. frecuencia láminas y grumos coagulados de polímero, especialmente durante los periodos iniciales, cuando cae agua en el dope o viceversa. El derramamiento de tal dope, cuando se lava, produce también láminas
10. de polímero y muchas de éstas resultan adherentes con el dope. Tales láminas y grumos coagulados son tan adherentes al dope que no pueden manipularse convenientemente por métodos de eliminación ordinarios. Además, los residuos que contienen excesivas cantidades de ciertos disolventes del polímero o constitutivos de tales disolventes, por ejemplo tiocianato sódico, son generalmente inaceptables en los sistemas
15. ordinarios de eliminación de residuos, puesto que el tiocianato sódico es un producto químico que consume
20. cloro si se encuentra presente en las aguas residuales y destruye la vida vegetal y animal.

- Un objeto principal de la presente invención es proporcionar un nuevo y perfeccionado método de tratamiento de un dope residual, por ejemplo un dope constituido por un polímero de acrilonitrilo y un disolvente líquido del mismo, mediante el
25. cual se obtienen productos utilizables de aquél; o productos que después de un ulterior tratamiento pueden reutilizarse en el procedimiento original del
30. que deriva el dope residual; o productos que se en-

325938

- 4 -



cuentran en forma aceptable y de fácil manipulación para la eliminación de desechos.

5. Otros objetos de la invención resultarán evidentes para los expertos en el arte con la siguiente descripción.

10. Los nuevos aspectos de la invención se exponen en las adjuntas reivindicaciones. Sin embargo, se comprenderá más fácilmente la invención con la siguiente descripción detallada de la misma, considerada en relación con el adjunto dibujo, que es ilustrativo de la invención, y en el cual:

La figura 1 es una lámina de operaciones que ilustra una versión de la invención.

15. La figura 2 es una vista en alzado lateral, parcialmente en sección, que muestra una porción del aparato implicado en su conjunto en la figura 1; y

La figura 3 es una lámina de operaciones que ilustra otra operación de la invención.

20. Los objetos de la invención se consiguen practicando el método de la misma tal como más adelante se describe detalladamente. El método implica el tratamiento de un dope residual que comprende un líquido en el que se disuelve un polímero precipitándolo del disolvente en que está disuelto, y más particularmente dispersado el dope residual en un líquido caliente que no sea disolvente del polímero (es decir, incapaz de disolverlo), pero que sea miscible con el disolvente del polímero, coagulándolo así. Tal líquido puede ser genéricamente descrito

25.

30.



- como coagulante líquido. Dispersando y coagulando - así el dope residual en el líquido no disolvente caliente, se forma una suspensión de sólidos polímeros dispersos en el líquido caliente. Inmediatamente -
5. después de efectuar esta dispersión de sólidos en el líquido caliente, se somete a una tensión cortante - la suspensión de polímero por lo menos parcialmente coagulada, por ejemplo pasando la suspensión a través de una bomba centrífuga, moliendo los sólidos -
10. mientras se encuentran dispersos en el líquido caliente o mediante otros diversos medios que resultarán evidentes para los expertos en el arte. El desmenuzado resultante de polímero se convierte mediante este tratamiento a un estado friable, puesto que en -
15. primer lugar la fuerza cortante facilita la penetración del líquido caliente en el polímero coagulado y mejora la acción del citado líquido sobre las superficies expuestas de las partículas del polímero coagulado. El desmenuzado de polímero friable es recuperado luego de la suspensión por medios adecuados, como asimismo el disolvente en que se disolvió originalmente el polímero.
- 20.

El dope residual que se trata de acuerdo con nuestra invención puede calentarse o no

25i antes de su mezcla con el coagulante líquido y caliente, según se desee o lo exijan las condiciones. Si el dope residual es originalmente de viscosidad muy elevada, de manera que se tropezaría con dificultades de bombeo si se intentase bombear tal dope a temperatura normal, entonces puede calentarse por medio ade

30.

325938

- 6 -



- cuado, por ejemplo mediante paso a través de un cambiador de calor, para reducir su viscosidad a un punto en el que pueda bombearse fácilmente. El dope residual puede calentarse a cualquier temperatura adecuada cuando parezca necesario o deseable reducir su viscosidad para el bombeo, por ejemplo de 40 ó 50 a 90 ó 95°C ó más, dependiendo de la composición del dope particular y del disolvente empleado en la disolución del - constitutivo polímero del dope.
- 5.
10. Un importante aspecto de nuestra invención se basa en el descubrimiento de que las características físicas del desmenuzado de polímero son afectadas por la temperatura del coagulante líquido con el que se mezcla el dope residual a fin de coagularlo y dispersar el polímero coagulado en el coagulante. Hemos descubierto que si el dope residual se mezcla con un coagulante líquido y caliente, por ejemplo uno que se encuentre a una temperatura de 65 a - 95°C aproximadamente, y más particularmente de 70 a 90°C aproximadamente, entonces el polímero se obtiene como desmenuzado friable "caseoso". Esto ofrece un marcado contraste con el efecto del agua fría, que, al producirse una fibra de un polímero de acrilonitrilo de una solución o dope hilable de tal polímero disuelto en una solución acuosa concentrada de una - sal soluble en agua que produzca iones elevadamente hidratados en solución acuosa (por ejemplo una solución acuosa concentrada de tiocianato sódico), tiene por resultado una estructura recia, fuerte y gelificada de polímero configurado que es fácilmente suscep
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



tible de un ulterior tratamiento en la producción de una fibra.

- Otro importante aspecto de nuestra invención se basa en nuestro descubrimiento de que -
5. la tensión cortante a que se somete el polímero disperso y coagulado facilita grandemente la penetración del coagulante líquido en las partículas de polímero coagulado, y su acción sobre ellas, de manera que se obtiene otra mejora en la producción del desmenuzado
10. friable deseado.

- El dope residual se dispersa en -
- una cantidad del coagulante líquido caliente tal que produzca una suspensión (bombeable) de sólidos polímeros dispersos en el líquido caliente. Generalmente se obtienen buenos resultados en cuanto a asegurar
15. una adecuada suspensión cuando el dope residual se dispersa en un volumen por lo menos aproximadamente igual de coagulante líquido y caliente, y que puede variar, por ejemplo, entre 1 y 50 veces el volumen -
20. del dope residual.

- La concentración de polímero (por ejemplo, poliacrilonitrilo) en el dope residual puede variar ampliamente, por ejemplo del 5 al 20% aproximadamente por peso de aquél, en el caso de la mayoría de los dopes residuales de poliacrilonitrilo formadores de fibras, y en una proporción mayor o menor con dopes de poliacrilonitrilo no formadores de fibras o con dopes residuales que contengan otros polímeros. Tomando como ejemplo un dope residual de un
25. poliacrilonitrilo, la concentración de polímero en -
- 30.

325938

- 8 -



1966

- el citado dope y la relación volumétrica de éste con el coagulante líquido (por ejemplo un coagulante líquido que comprenda una solución acuosa diluída de tiocianato sódico), en el que se dispersa el dope para formar una suspensión de sólidos polímeros, son ventajosamente tales que la suspensión contenga, en peso, del 0,4 ó 0,5 al 10 ó 15% y preferiblemente del 0,6 al 3 ó 4 %, aproximadamente, de sólidos polímeros de acrilonitrilo. Pueden emplearse proporciones similares o inferiores o superiores (según se desee o se requiera) con dopes residuales que contengan otros polímeros coagulables.
5. Nuestra invención es aplicable, a juicio nuestro, al tratamiento de cualquier dope residual que comprenda un polímero coagulable disuelto en un disolvente para el que se conozcan líquidos mezclables. El procedimiento es especialmente aplicable en el tratamiento de dopes residuales que comprenden un polímero de acrilonitrilo y un disolvente del tipo que se acaba de mencionar, por ejemplo una solución acuosa concentrada de una sal soluble en agua que produzca iones elevadamente hidratados en una solución acuosa, y más específicamente una solución acuosa concentrada de tiocianato sódico. Un procedimiento de producción de una fibra de un poliacrilonitrilo a partir de una solución de un polímero de acrilonitrilo disuelto en el disolvente antes mencionado, se describe, por ejemplo, en las patentes estadounidenses números 2.558.730; 2.558.731 y 2.558.732, de Creswell y en la patente estadounidense nº 2.558.733, de
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

325938



- Cresswell y Wison, todas ellas de fecha 3 de julio de 1.951. Ejemplos ilustrativos de las sales solubles en agua que pueden emplearse en la producción y uso del disolvente para el polímero de acrilonitrilo, como se describe más detalladamente en las patentes anteriormente mencionadas, son los indicados en dichas patentes y también en la patente estadounidense nº -
5. 2.140.921, de Rein, de fecha 20 de diciembre de 1938. Tales sales incluyen los cloruros, bromuros, yoduros, tiocianatos, percloratos y nitratos (véase la citada patente de Rein para una información adicional) y cuyas soluciones acuosas concentradas son los preferidos disolventes para el polímero de acrilonitrilo.
 10. En algunos casos pueden emplearse soluciones acuosas saturadas o casi saturadas de tales sales. Ejemplos más específicos de tales sales inorgánicas solubles en agua son el cloruro de cinc, cloruro de calcio, bromuro de litio, yoduro de cadmio, tiocianato de sodio, tiocianato de cinc, perclorato de aluminio, perclorato de calcio, nitrato de calcio, nitrato de
 15. cinc, etc. Otros ejemplos de adecuados disolventes son soluciones acuosas concentradas de tiocianato de guanidina, los tiocianatos de guanidina mono-(alquilinferior)-sustituídos y los tiocianatos de guanidina di-(alquilinferior)-sustituídos simétricos y asimétricos.
 20. Estas últimas soluciones que contienen acrilonitrilo polímero o copolímero disuelto se describen más detalladamente y se reivindican específicamente en la patente estadounidense nº 2.533.224,
 25. de Cresswell, de fecha 12 de diciembre de 1.950.
 - 30.

325938

- 10 -



Con referencia ahora al adjunto di-
bujo y más particularmente a la lámina de operaciones
de la figura 1, el dope residual de una fuente de su-
ministro (no mostrada) fluye a través del conducto -
5. 10 hasta el sistema de eliminación del dope. Este pue-
de describirse más particularmente, con el fin de ilus-
trar la invención y no con carácter limitativo, como
una solución hilable residual que contiene, por ejem-
plo, del 5 al 20% en peso de un polímero de acriloni-
trilo (por ejemplo acrilonitrilo homopolímero o un -
10. copolímero del 85 al 95% en peso de acrilonitrilo y
del 5 al 15% en peso de uno ó más compuestos etiléni-
cos copolimerizables diferentes, por ejemplo acetato
de vinilo, acrilato de metilo, acrilamida, ácido -
15. acrílico, 2-metil-5-vinilpiridina, etc.,) siendo disuel-
to dicho polímero de acrilonitrilo en una solución -
acuosa concentrada de una sal soluble en agua que pro-
duzca iones elevadamente hidratados en una solución
acuosa, por ejemplo una solución acuosa el 46-52% en
20. peso de tiocianato sódico.

El dope residual se bombea median-
te la bomba 12 a través de un cambiador de calor 14
en el que se calienta indirectamente por medio de va-
por de agua u otro medio fluído caliente que penetra
25. en el cambiador a través del conducto de entrada 16
y sale a través del conducto de salida 18. La bomba
12 puede ser por ejemplo una bomba de pistón o cual-
quier otra de desplazamiento positivo. Desde el cam-
biador de calor, el dope residual caliente fluye a tra-
30. vés del conducto 20 hasta el punto 22, donde penetra



- a una velocidad relativamente elevada y es rápidamente mezclada con el dope, una corriente fluída de solución acuosa diluída (por ejemplo del 3 al 15% en peso aproximadamente) y caliente de tiocianato sódico. Esta última solución fluye hasta el punto 22 a través del conducto 24. El mezclado de las dos corrientes fluídas de líquidos en el punto 22 ocurre inmediatamente antes de la entrada de las corrientes mezcladas en la admisión de una bomba centrífuga 26.
5. Los volúmenes de las dos corrientes fluídas en el punto 22, donde son mezcladas, serán ventajosamente tales que el dope residual se disperse por lo menos en un volumen aproximadamente igual de líquido coagulante caliente, por ejemplo de 1 a 50 veces el volumen del dope residual. Por ejemplo, éste puede bombearse a través del conducto 20 a razón de 3,78 a 11,34 litros por minuto y el coagulante líquido caliente a través del conducto 24 a razón de 18,9 a 113,4 litros por minuto.
10. En lugar de usar una solución acuosa, diluída y caliente (por ejemplo a 65-95°C) de tiocianato como medio dispersante o coagulante líquido, puede emplearse cualquier otro coagulante líquido y caliente, por ejemplo a una temperatura comprendida entre 65 y 95°C aproximadamente, que sea un material no disolvente del polímero pero miscible con el disolvente para éste.
15. Con referencia ahora a la figura 2, se muestra más detalladamente los medios empleados para unir en el punto 22 las dos corrientes diferen-
- 20.
- 25.
- 30.



325938

- tes de líquidos que fluyen a través de los conductos 20 y 24, el dope caliente que fluye a través del conducto 20 entra en la corriente de solución de tiocianato sódico acuosa diluída y caliente que fluye a través del conducto 24, a través de una válvula 27 de tipo Bunsen. La válvula 27 puede formarse, por ejemplo, dotando al extremo 28 de una abertura 30 a un lado del mismo y envolviendo luego esta abertura con una cubierta 32 formada de un material plástico flexible. Esta cubierta se fija de tal manera al extremo 28 y se dispone de tal modo alrededor de la abertura, que permita una salida del dope caliente hacia la corriente fluída de solución acuosa diluída y caliente de tiocianato, como se indica por la flecha 33 en la figura 2, pero impide la entrada de esta última solución en el conducto 20 que contiene a la solución de dope caliente. El tubo 34 angularmente dispuesto está soldado al conducto 24 en la abertura 36 del mismo. Este tubo está exteriormente fileteado en su extremo superior y es de diámetro mayor que el conducto 20 al que se fija por medio del acoplamiento 38. Esta disposición proporciona un medio conveniente para establecer la conexión entre los conductos 20 y 24 y para la separación de la válvula 27 a efectos de inspección y sustitución cuando sea necesario.

En la bomba centrífuga 26, la corriente ya parcialmente coagulada de dope es disociada por las grandes fuerzas cortantes creadas por la bomba, en un desmenuzado friable y "caseoso". Este desmenuzado, suspendido en la solución acuosa diluída y ca-



- liente de tiocianato sódico, sale de la salida de la bomba centrífuga 26 y pasa a través del conducto 40 al colector de coagulación 42. En este colector, la suspensión de desmenuzado es calentada por un medio adecuado, por ejemplo un serpentín calentador cerrado 44, en el que se introduce vapor de agua u otro medio fluido caliente a través del conducto de entrada 46, y se retira a través del conducto de salida 48. El flujo de desmenuzado suspendido hacia el colector 42 y el rebosamiento del mismo son regulados de tal manera que el tiempo medio de permanencia de la suspensión en el colector sea suficiente para causar una coagulación sustancialmente completa del polímero precipitado.
15. Una criba 50 forma parte integrante del colector de coagulación 42 y permite la separación de la suspensión contenida en aquél en desmenuzado húmedo y licor sobrenadante. La suspensión de polímero o desmenuzado coagulado de modo sustancialmente completo rebosa del colector 42 sobre la criba 50, que retiene al desmenuzado sólido y permite el paso de licor a través de ella, como se indica por las flechas 52 que señalan hacia abajo.
25. Por medio de un adecuado dispositivo agitador, por ejemplo el dispositivo 54 que proporciona un movimiento lineal oscilante derivado de un movimiento circular, la criba 50 es agitada hacia arriba y hacia abajo. Esta acción hace que el desmenuzado sólido avance hacia el extremo de descarga de la criba, desde cuyo punto cae en el tambor de desme
- 30.

325938

- 14 -



5. nuzado o recipiente colector 56. El desmenuzado 58 así acumulado es retirado del recipiente cuando se requiera y conducido para su eliminación si resulta inadecuado para su nueva utilización; o bien, si el recipiente 56 es de tipo portatil, por ejemplo un tambor, el tambor lleno puede sustituirse por otro tambor vacío, en el cual se acumula luego el desmenuzado mientras se está vaciando el tambor lleno.

10. La acción agitadora del dispositivo 54 facilita también la separación del licor y el agua de lavado del desmenuzado. A través del conducto 60 circula agua fresca hacia el pulverizador 62 - colocado encima de la criba 50, pulverizándose sobre el desmenuzado mientras es agitado y avanza a lo largo de la citada criba. El licor y el efluente del lavado se mezclan y fluyen hacia un canal u otro recipiente colector adecuado 64 y desde él, a través del conducto 66, al colector de filtrado 68.

20. El licor diluido o filtrado 70 pasa desde el colector 68 a través del conducto 72 a la bomba centrífuga 74. Si el nivel de filtrado en el colector 68 es bajo, el filtrado es bombeado mediante la bomba 74 a través del conducto 76 de nuevo hacia el colector de coagulación 42. Sin embargo, si el nivel de filtrado en el colector 68 es suficientemente elevado para accionar el dispositivo 78 de control valvular, que controla a la válvula 80, entonces el filtrado del colector 68 es bombeado por medio de la bomba centrífuga 74 a través de una porción del conducto 76 y desde allí, a través del conducto 82, a un

25.

30.

325938

25 ABR



sistema de recuperación de tiocianato, en lugar de pa
sar al colector de coagulación 42.

5. Seguidamente puede describirse de
manera breve una preferida versión de la invención,
ilustrada por la lámina de operaciones de la figura
3.

10. Se bombea dope residual hacia la
succión de un molino por atricción junto con solución
acuosa diluída (por ejemplo del 3 al 15% en peso apro
ximadamente) y caliente de tiocianato sódico, donde
es molido y descargado continuamente en un colector
de circulación agitado. Se disponen medios de mane-
ra que el contenido del colector de circulación, jun
to con la solución diluída de tiocianato, pueda recir
15. cularse de nuevo a través de la operación de molido.
El colector de circulación rebosa en un adecuado fil
tro, por ejemplo un filtro giratorio de funcionamien
to al vacío. El desmenuzado sólido que se separa -
por el filtro es lavado, por ejemplo con agua fresca
desionizada o con un condensado del evaporador de un
20. sistema de recuperación de tiocianato, recogién
dose luego para su eliminación. El filtrado es dividido
en dos corrientes: Una de ellas es enviada a un sis
tema de recuperación de tiocianato sódico, mientras
25. que el resto es mezclado con el licor de lavado, ca
lentándose la mezcla mediante paso a través de un cam
biador de calor y pasándose luego al molino por atri
ción.

30. Con adicional referencia a la fi-
gura 3, el procedimiento ilustrado por la lámina de

325938



operaciones de dicha figura puede describirse más de
talladamente como sigue.

- El dope residual es acumulado en un receptor de almacenamiento 84 del mismo, desde el
5. que se bombea (ordinariamente sin calentarse si su viscosidad es suficientemente baja para que pueda bombearse con facilidad) por medio de una bomba de engranaje o de desplazamiento positivo 86, a través del conducto 88, hasta la succión o extremo de entrada de un molino, por atrición 90. Al extremo de succión de este molino se bombea también una corriente de agua o de solución acuosa diluída de tiocianato sódico. Esta "solución" (por cuyo término se entiende incluida agua sola si se usa) es bombeada al molino 90 por medio de la bomba centrífuga 92 a través
10. del conducto 94, calentándose, antes de su descarga en el citado molino, a una temperatura de, por ejemplo, 65 a 95°C aproximadamente, siendo ordinariamente las temperaturas mínima y máxima de 70 a 75°C y de 85 a 90°C, aproximadamente. La solución (coagulante líquido) puede ponerse a esta temperatura por cualquier medio adecuado, por ejemplo pasándola a través del cambiador de calor 96, en el que es calentada indirectamente por medio de vapor de agua u
15. otro medio fluido caliente que penetra en el cambiador de calor a través del conducto de entrada 98 y sale a través del conducto de salida 100.

- En el molino 90 el dope residual se pone en íntimo contacto con el coagulante líquido y caliente (siendo los volúmenes relativos de cada
20. 25. 30.

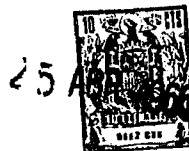


uno de ellos, por ejemplo, como se describe anteriormente con referencia a las figuras 1 y 2), de manera que el polímero coagulado que se forma primeramente es disociado luego en un desmenuzado friable "caseoso".

5. La suspensión de este desmenuzado en el coagulante - líquido antes mencionado, específicamente una solución acuosa diluída de tiocianato sódico, pasa desde el - extremo de descarga del molino por atrición a través del conducto 102, al colector de circulación 104. Es
10. te colector está provisto de una cubierta y también de un fondo inclinado para asegurar un adecuado rebosamiento de la suspensión por el extremo de rebosamiento 106 al filtro 108, que ventajosamente puede - ser un filtro giratorio de funcionamiento al vacío o
15. de tambor. La suspensión contenida en el colector - 104 es adecuadamente agitada, por ejemplo medio del agitador 110, a fin de mantener en suspensión al desmenuzado polímero coagulado y finamente dividido.

- La porción principal de la suspensión contenida en el colector de circulación 104 es
20. bombeada a través del conducto 102 a la entrada de - la bomba 92 y desde el extremo de descarga de dicha bomba a través del conducto 94 y del cambiador de calor 96, de nuevo al molino por atrición 90. La porción de suspensión que rebosa en el filtro 108 es fil
25. trada por éste para separar el desmenuzado húmedo de la solución acuosa diluída de tiocianato.

- El filtrado de solución acuosa y diluída de tiocianato pasa a través de la salida 118
30. del filtro y del conducto 120 a una sección 122 de -



325938

un adecuado recipiente receptor o tanque colector -
124. El desmenuzado sólido que se separa por el -
filtro es lavado con agua desionizada u otro líqui-
do de lavado, por ejemplo por medio de la pulveriza-
ción 114, que se suministra con el líquido de lava-
do a través del conducto 116 desde una fuente de su-
ministro (no mostrada). Los lavados de solución de
tiocianato sódico relativamente más diluída pasan a
través de la salida 126 del filtro y del conducto -
128 a otra sección 130 del tanque 124.

Después de lavarse, el desmenuza-
do húmedo es retirado del filtro por un medio adecua-
do, por ejemplo mediante la pala 132, pesando desde
ésta el punto de eliminación del desmenuzado, como -
se indica por la flecha 134.

La porción principal de la solu-
ción relativamente fuerte de tiocianato sódico 136
en la sección 122 del tanque 124, rebosa, como se in-
dica por la flecha 138, en la sección 130 del citado
tanque, mezclándose en ella con la solución relativa-
mente débil de tiocianato 140 formada por los lavados
antes mencionados. Si la solución más débil 140 con-
tenida en la sección 130 alcanza un nivel elevado, -
se acciona un control 142, que permite a una bomba -
144 bombear la solución 136 a través del conducto 146
hacia el área de recuperación de tiocianato, en lugar
de rebosar en la sección 130 para mezclarse con la -
solución 140.

Un control 148 de peso específico
mide el peso, específico de la solución 136 y ajusta



- la cantidad de agua desionizada u otro líquido de la vado que fluye a través del conducto 116 hacia el pulverizador 114, controlando así la cantidad de lavados o solución 140 que pasa a través del conducto 128 hacia la sección 130. Para conseguir este resultado, se bombea una pequeña cantidad de solución 136 mediante la bomba centrífuga 144 a través de una válvula - de control de accionamiento manual 158 y a través del conducto 160, a la cámara del control 148 de peso específico, desde la que el rebosamiento pasa a través del conducto 162 al colector de circulación 104. Si la gravedad específica de la solución 136 es superior a la deseada, se permite el flujo de más agua desionizada a través del conducto 116 hasta el pulverizador 114.

- La solución 140 de tiocianato sódico relativamente débil contenida en la sección 130 es bombeada a través del conducto 150 hacia el extremo de succión de la bomba 152 y desde su extremo de descarga pasa a través del conducto 154 para conectar con el conducto 94 en el punto 156. En este punto, penetra en la corriente de suspensión que se está bombeando desde el colector de circulación 104 hasta el molino por atrición 90.

- A fin de que los expertos en el arte puedan comprender mejor la presente invención, se ofrecen los siguientes ejemplos a modo de ilustración y no con carácter limitativo. Todas las partes y porcentajes son en peso.

30:

325938

- 20 -



EJEMPLO 1

- Una caldera forrada de vidrio, de 75,6 litros de capacidad, se equipa con un agitador a elevada velocidad provisto de dos hélices de tres palas sobre el mismo árbol, montadas de manera que -
5. la inferior impulse hacia arriba y la superior hacia abajo. La caldera se llena de agua que ha sido calentada con vapor de agua efectivo a 85-90°C aproximadamente. Una bombona que contiene 3 cuartos de do
10. pe residual, se mantiene aproximadamente a 60 cm por encima de la superficie y el dope se vierte en 10 a 15 segundos aproximadamente, sin agitación. El dope residual está formado aproximadamente por un 10% en peso de un copolímero del 95% aproximadamente de acri
15. lonitrilo y el 5% de acrilato de metilo disueltos aproximadamente en una solución al 52% de tiocianato sódico. Al cabo de unos 3 minutos se pone en funcionamiento el agitador. Se observa un desmenuzado friable basto de copolímero de acrilonitrilo, fácilmente dispersado en el agua. Después de reposar sin perturbación durante 16 horas aproximadamente, se criba el desmenuzado y se observa que contiene un 9% de SCNNa (absolutamente en seco). El desmenuzado así -
20. obtenido es aceptable para su eliminación en vertederos urbanos.
25. ros urbanos.

El desmenuzado friable puede lavar se con agua para recuperar el tiocianato sódico contenido en el mismo, si se desea.

EJEMPLO 2

30. El siguiente ejemplo ilustra el mo

325938

25 APR



do en que puede practicarse nuestra invención a pequeña escala. El aparato empleado incluye un dispositivo mediante el cual el dope residual puede caer sobre una capa removida de agua en un adecuado embudo; un tubo de vidrio u otro material adecuado a través del cual puede pasarse el desmenuzado polímero coagulado a un dispositivo de atrición, por ejemplo un molino de carne ordinario; y medios para lavar el polímero coagulado en el tubo mencionado y en el dispositivo de atrición con agua recirculante u otro adecuado fluido de lavado.

15. Cuando el dope residual, que es de la misma composición general que el empleado en el ejemplo 1, cae sobre la capa removida de agua en el embudo, forma un "tornillo" de polímero friable y caseoso que es impulsado descendentemente por el tubo pasando a través del triturador de carne, del que sale en forma de desmenuzado bastante molido. El agua pasa también a través del triturador de carne y de una criba a un tanque, desde el que se pone en recirculación hacia el embudo. El desmenuzado cae sobre la criba y es retenido en la misma.

25. El ensayo se inicia con 5 litros de agua a 90°C, en el sistema. Al cabo de 5 minutos de operación, se ha convertido un volumen de 650 cc de dope; la temperatura ha descendido a 60°C y la concentración de SCNNa en el licor en recirculación ha ascendido al 8%. Esto se considera adecuado para demostrar que el sistema puede utilizarse continuamente de esta manera, usando del 8 al 10% de SCNNa -

325938



- 22 -

en el licor coagulante y purgando una cantidad suficiente a la recuperación para mantener el equilibrio. El desmenuzado molido recibe tres lavados sucesivos con agua caliente (90°C). El peso en húmedo del desmenuzado es aproximadamente de 300 g después de la -

5. filtración en vacío en un embudo Büchner. Se lava - cada vez en 900 cc de agua a 90°C agitando durante - 15 minutos. Luego se filtra de nuevo el desmenuzado mediante vacío y se repite todo el proceso.

10.

Condición del desmenuzado	Porcentaje - en peso de - humedad en - el desmenuzado, anhidro.	Porcentaje - en peso de - SCNNa en el desmenuzado, anhidro.	Porcentaje - en peso de - SCNNa en el licor de lavado.
A. Antes del primer lavado	17.3	29.8	8
B. Después del primer lavado	28.3	3.6	1.2
C. Después del segundo lavado	31.3	0.2	
D. Después del tercer lavado	33.6	0.01	

El desmenuzado que ha sido lavado tres veces resulta estar fácilmente hidrolizado a un ácido poliacrílico.

15. Naturalmente, se comprenderá por los expertos en el arte que muestra invención no se limita a los métodos específicos ilustrados en las - láminas de operaciones del adjunto dibujo y descritos anteriormente con referencia al mismo; o al uso del particular aparato mostrado en el dibujo y al que se

20. hace referencia en la parte anterior de esta descripción; o al método y aparato particulares empleados - en los anteriores ejemplos; o a los particulares do-



325938

pes residuales y coagulantes líquidos calientes o medios de dispersión anteriormente mencionados a modo de ejemplo.

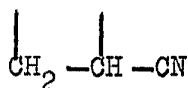
- Así, en lugar de un dope residual que comprenda un polímero coagulable de acrilonitrilo y un disolvente líquido para dicho polímero, podemos usar cualquier otro dope residual formado o compuesto por (1) un polímero coagulable de cualquier otra sustancia polimerizable y (2) un disolvente líquido para dicho polímero. La invención es particularmente aplicable, desde un punto de vista económico, a los dopes residuales que contienen un polímero coagulable con agua y especialmente los polímeros coagulables con agua que cambian en su estructura física mediante el tratamiento, de manera que puedan aislarse o recuperarse en un estado o forma en que puedan manejarse fácilmente, por ejemplo en un estado friable o algo friable.
- 5. que comprenda un polímero coagulable de acrilonitrilo y un disolvente líquido para dicho polímero, podemos usar cualquier otro dope residual formado o compuesto por (1) un polímero coagulable de cualquier otra sustancia polimerizable y (2) un disolvente líquido para dicho polímero. La invención es particularmente aplicable, desde un punto de vista económico, a los dopes residuales que contienen un polímero coagulable con agua y especialmente los polímeros coagulables con agua que cambian en su estructura física mediante el tratamiento, de manera que puedan aislarse o recuperarse en un estado o forma en que puedan manejarse fácilmente, por ejemplo en un estado friable o algo friable.
 - 10.
 - 15.

- Nuestra invención es valiosa en el tratamiento de un dope residual constituido por un polímero de acrilonitrilo y un disolvente líquido para el mismo, por ejemplo una solución acuosa concentrada de tiocianato sódico u otra sal del tipo antes mencionado. Los polímeros de acrilonitrilo incluyen acrilonitrilo homopolímero formador de fibras (transformable en fibras) y copolímeros de acrilonitrilo formadores de fibra (transformables en fibras) (copolímeros de acrilonitrilo termoplásticos) que contengan en las moléculas polímeras un promedio de un 40% por lo menos, aproximadamente, y preferiblemente un 75% en peso, aproximadamente, de acrilonitrilo combinado. Tomando como ejemplo la expresión "polímero -
- 20.
 - 25.
 - 30.

325938



- de acrilonitrilo que contenga en las moléculas polímeras un promedio de por lo menos un 40% en peso aproximadamente de acrilonitrilo combinado", esto significa un producto de polimerización (homopolímero, copolímero o polímero de injerto o mezclas de ellos) -
5. que contenga en sus moléculas un promedio de por lo menos un 40% aproximadamente en peso de la unidad - acrilonitrilo, que se considera presente en la molécula polímera individual como grupo:



10. o, dicho de otro modo, por lo menos un 40% aproximadamente en peso de la sustancia reactiva convertida en el producto de polimerización y que forma a dicho producto, es acrilonitrilo. La expresión "polímero de acrilonitrilo que contiene en las moléculas polímeras un promedio de por lo menos un 75% aproximadamente en peso de acrilonitrilo combinado" tiene aquí un significado similar.
- 15.

Ejemplos ilustrativos de monómeros que pueden copolimerizarse con acrilonitrilo para dar un producto de polimerización que contenga en las moléculas polímeras un promedio de por lo menos un 40% aproximadamente, y preferiblemente un 75% - por lo menos, aproximadamente, en peso, de acrilonitrilo combinado, son compuestos que contienen un solo grupo $\text{CH}_2 = \text{C} <$, por ejemplo, los ésteres vinilos y especialmente los de ácidos monocarboxílicos alifá

- 20.
- 25.

325938



5. ticos saturados, por ejemplo, acetato de vinilo, pro
pionato de vinilo, butirato de vinilo, etc.; haluros
de vinilo y vinilideno, por ejemplo los cloruros, bro
muros y fluoruros de vinilo y vinilideno; alcoholes
de tipo alilo, por ejemplo alcohol alilo, alcohol me
talilo, alcohol etalilo, etc.; ésteres alilos, meta-
lilos y otros monohídricos alcohólicos insaturados de
ácidos monobásicos, por ejemplo acetatos de alilo y
metalilo, lauratos, cianuros, etc., alilos y metalili-
10. los; ácidos acrílicos y alcacrílicos (por ejemplo me
tacrílico, etacrílico, etc.) y ésteres y amidas de -
tales ácidos (por ejemplo acrilatos y metacrilatos de
metilo, etilo, propilo, butilo, etc., acrilamida, me
tacrilamida, acrilamidas y metacrilamidas N-metíli-
15. cas, N-etílicas, N-propílicas, N-butílicas, etc.); -
metacrilonitrilo; etacrilonitrilo y otros acriloni-
trilos sustituidos con hidrocarburos; hidrocarburos
alifáticos insaturados que contengan un solo grupo -
CH₂ = C <, isobutileno, etc.; y otros numerosos compues
20. tos vinilos, acrílicos y otros, que contengan un so-
lo grupo CH₂ = C < que sean copolimerizables con acri-
lonitrilo para producir copolímeros termoplásticos.
También pueden copolimerizarse con acrilonitrilo éste
res alquílicos de ácidos policarboxílicos alfa, beta-
25. insaturados, para formar copolímeros, por ejemplo los
ésteres dimetílicos, dietílicos, dipropílicos, dibu-
tílicos, etc., de ácidos maleico, fumérico, citracó-
nico, etc.

La presente invención puede emplear
30. se en el tratamiento de dopes residuales que contenen-

325938

- 26 -



- gan un polímero de acrilonitrilo (acrilonitrilo homopolímero o copolímero) del tipo anteriormente descrito a modo de ejemplo. Ordinariamente, su peso molecular (peso molecular medio) es del orden de 25.000 ó 30.000 a 200.000 ó 300.000 ó más y ventajosamente del orden de 50.000 a 100.000, por ejemplo de 70.000 a 80.000 aproximadamente, calculado a partir de una medición de viscosidad del citado producto de polimerización en dimetil formamida, usando la ecuación de Staudinger (referencia: patente estadounidense número 2.404.713). El componente disolvente del dope residual puede ser una solución acuosa concentrada de una sal soluble en agua que produzca iones elevadamente hidratados en una solución acuosa (de la que se han indicado numerosos ejemplos anteriormente) o cualquier otro disolvente conocido para un polímero de acrilonitrilo. Ejemplos de tales disolventes conocidos se indican por ejemplo, en las siguientes patentes estadounidenses: 2.404.714 de Latham; 2.404.715 de Rogers; 2.404.716 de Hansley; 2.404.717; 2.404.719; 2.404.720; 2.404.721; 2.404.722; 2.404.724 y 2.404.727, de Houtz; 2.404.723 de Merner y 2.404.725 de Rogers, todas ellas de fecha 23 de julio de 1.946. También se mencionan en dichas patentes coagulantes líquidos en los que puede extrusionarse la solución hilable o dope constituidos por el polímero de acrilonitrilo y el disolvente del mismo, para precipitar el polímero, por ejemplo agua, glicerol, alcohol, éter, soluciones acuosas de sales, ácidos, etc.
- Otros ejemplos de polímero de que



325938

puede estar constituido el dope residual, son los homopolímeros y copolímeros (coagulables), los últimos en cualesquiera proporciones, de los monómeros anteriormente mencionados como ejemplos ilustrativos de monómeros que pueden copolimerizarse con acrilonitrilo. Tales dopes residuales, naturalmente, incluyen un disolvente para el polímero y son susceptibles de tratamiento por el método de la invención.

N O T A

10. 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, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Introducción por 10 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE DOPES RESIDUALES EN SUSPENSION"; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento para la recuperación de dopes residuales en suspensión, formados por desmenuzados de un polímero insoluble en agua, procedentes de un compuesto polimerizable que contiene un solo grupo $CH_2 = C <$, a partir de material subproducto que contenga por lo menos parte del citado polímero como único constitutivo polímero y este disuelto en un disolvente líquido para el mismo, caracterizado porque comprende la precipitación del citado polímero a partir del disolvente líquido en el

325938



1966

que está disuelto, mediante dispersión del citado material subproducto en un líquido caliente que comprende agua a una temperatura de 65 a 95°C aproximadamente, siendo dicho líquido caliente incapaz de disolver el citado polímero pero siendo miscible con el disolvente mencionado, y mediante lo cual se forma una suspensión de sólidos polímeros dispersos en el citado líquido caliente; la sujeción de los referidos sólidos polímeros, mientras están dispersos en dicho líquido caliente, a una tensión cortante; y la recuperación del desmenuzado polímero resultante de la suspensión.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero insoluble en agua es un polímero de acrilonitrilo y el citado material subproducto es calentado antes de dispersarse en el líquido caliente que es incapaz de disolver al polímero de acrilonitrilo, pero que es miscible con el disolvente de dicho polímero.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el citado polímero está disuelto en un disolvente que es una solución acuosa concentrada de una sal soluble en agua que produce iones elevadamente hidratados en solución acuosa, caracterizado porque comprende dispersar el citado material subproducto en, por lo menos, un volumen aproximadamente igual de un líquido que se encuentra a una temperatura comprendida entre 65 y 95°C aproximadamente, siendo dicho líquido incapaz de disolver al citado polímero de acrilonitrilo y miscible con el re-



5. ferido disolvente para el citado polímero, formándose así una suspensión de sólidos de un polímero de acrilonitrilo disperso en el citado líquido; la sujeción de dichos sólidos, mientras están dispersos en el líquido caliente, a una tensión cortante; y la recuperación del desmenuzado friable resultante de un polímero de acrilonitrilo de la suspensión.
10. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el disolvente en que se disuelve el polímero es una solución acuosa concentrada de un tiocianato soluble en agua.
15. 5ª.- Procedimiento, según la reivindicación 4, caracterizado porque el tiocianato soluble en agua es tiocianato sódico.
15. 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque se recupera, al final de la operación, una solución acuosa diluída de tiocianato sódico.
20. 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la solución en la que se dispersa el material subproducto, es una solución acuosa diluída de tiocianato sódico.
25. 8ª.- Procedimiento, según la reivindicación 3, caracterizado porque la acción cortante a que se someten los sólidos de polímero de acrilonitrilo mientras están dispersos en el líquido caliente es la proporcionada por el paso de la suspensión a través de una bomba centrífuga.
30. 9ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se someten a molienda los sólidos mientras están dispersos, sometién-

325938⁻³⁰⁻



ABR. 1966

dolos así a una tensión cortante y facilitando la penetración en ellos del citado líquido en que están dispersos;

5. 10^a.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque la concentración de polímero de acrilonitrilo en el material subproducto y la relación volumétrica entre dicho material subproducto y el líquido que comprende una solución acuosa diluída de tiocianato sódico en que está disperso el material subproducto para formar una suspensión de sólidos polímeros, son tales que la suspensión contiene del 0,5 al 3% aproximadamente en peso de sólidos polímeros de acrilonitrilo.

15. 11^a.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el líquido que comprende una solución acuosa diluída de tiocianato sódico en que se dispersa el material subproducto, está a una temperatura de 75 a 85°C aproximadamente.

20. 12^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero de acrilonitrilo se disuelve en un 46 a un 52% en peso de solución acuosa de tiocianato sódico,

25. 13^a.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque la solución acuosa caliente de tiocianato sódico contiene aproximadamente del 3 al 15% en peso de dicho tiocianato.


30. 14^a.- Procedimiento para la recuperación de dopes residuales en suspensión; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria y en los adjuntos dibujos.

Esta Memoria consta de treinta y una hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 25 ABR. 1966

AMERICAN CYANAMID COMPANY,

J. GÓMEZ ACEBO Y MODELL
@.p. Firmado: F. Hernández Ruiz



25 ABR 1966



325938

325938

ESCALA VARIABLE

25 ABR 1938

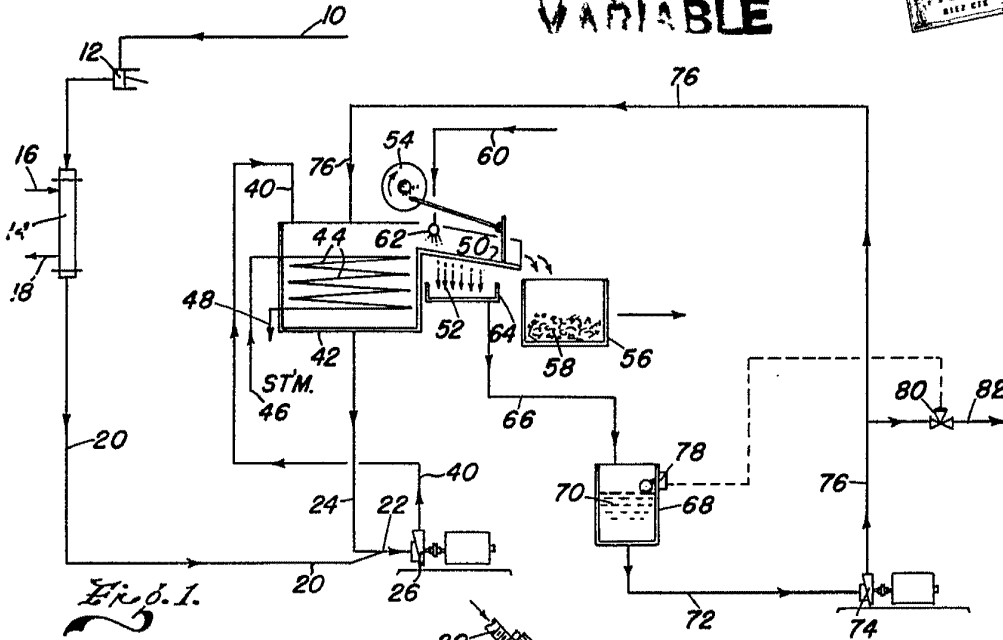


Fig. 1.

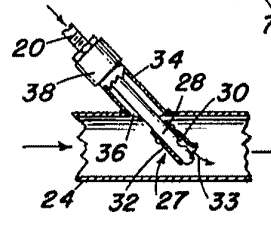


Fig. 2.

325938

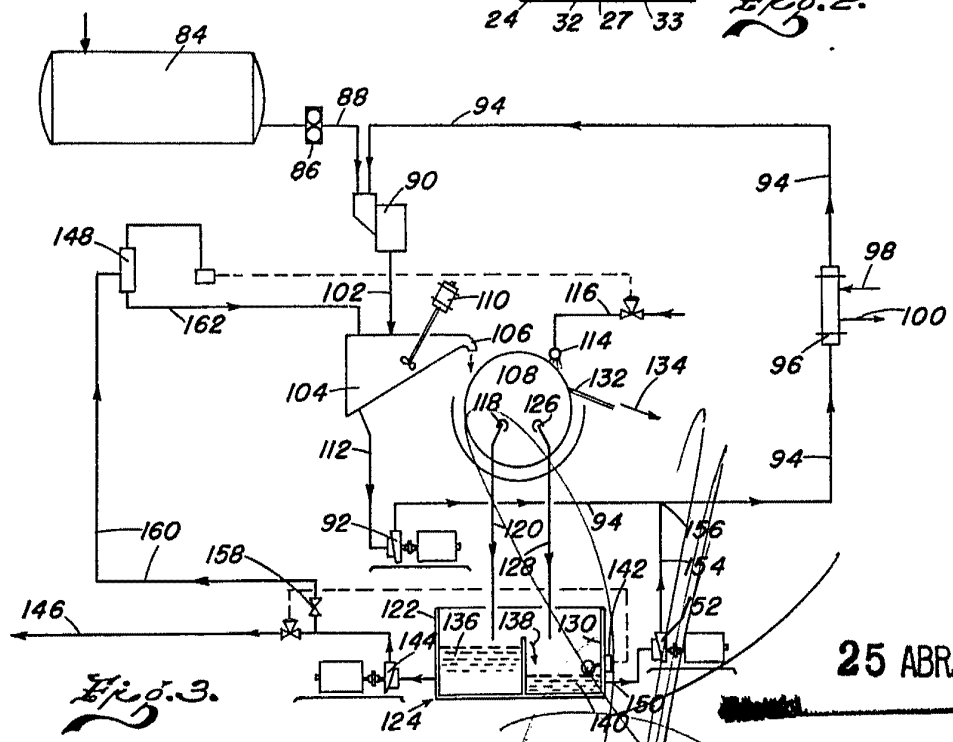


Fig. 3.

25 ABR. 1938

J. GOMEZ ACEDO Y MORALES
o. p. Firmador: Hernández