

339761



#### PATENTE DE INTRODUCCIÓN

A favor de: PETROFIBRA S. A., de nacionalidad española, domiciliada en Barcelona, Calle Córcega 373 7<sup>a</sup>, por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE SOLUCIONES DE POLIACRILONITRILLO".

- . -

#### MEMORIA DESCRIPTIVA

La solución de poliacrilonitrilo o bien de copolímeros - que lo contengan principalmente, es decir por lo menos con un 85% de poliacrilonitrilo, en disolventes, con el fin de someterlo a - ulterior tratamiento, quedaba hasta el presente sujeta a determinadas dificultades, por cuanto no se conocía ningún disolvente completamente satisfactorio.

5.

De acuerdo con el procedimiento de la invención el poliacrilonitrilo puede ser disuelto en ácido nítrico concentrado. De las soluciones así obtenidas puede recuperarse el poliacrilonitrilo evaporando el ácido nítrico o diluyéndolo este ácido con productos

10.

33976



no disolventes del poliacrilonitrilo.

- Estas soluciones se adaptan perfectamente a la transformación del poliacrilonitrilo en hilos, cintas, tubos, varillas, cerdas, películas y similares. La producción de tales soluciones tiene lugar mezclando el poliacrilonitrilo con ácido nítrico de concentración adecuada. Resulta adecuado un ácido nítrico del 68% en peso, con un punto de ebullición de 120,5°C, siendo empleado en el laboratorio, generalmente, en la forma no fumante, y pudiendo también usarse ácidos de mayor concentración. Es de destacar que la solución del poliacrilonitrilo en ácido nítrico requiere sólo poco tiempo.

- La práctica ha permitido comprobar que si se mezcla ácido nítrico de una concentración de por lo menos un 54% en peso con poliacrilonitrilo, éste se disuelve ya a la temperatura ambiente. Sin embargo, si se mezcla poliacrilonitrilo con ácido nítrico de menor concentración, el poliacrilonitrilo no se disuelve todavía a la temperatura ambiente, sino que se produce una mezcla fácilmente fluída, particularmente en forma de suspensión.

- En la operación de producción de un hilo se puede, por ejemplo, desgasar, o sea liberar, el aire o las inclusiones de gas que en la formación de la suspensión se producen en ella, siendo tal suspensión fácilmente fluída y constituyendo una mezcla en la que el poliacrilonitrilo se distribuye uniformemente en el medio de suspensión, o sea el ácido nítrico.

- Por tanto, antes de que la solución-suspensión pase a la tobera de hilatura mediante un dispositivo convencional de transporte, se calienta la suspensión (poco antes de su entrada en dicha tobera) a una temperatura suficientemente elevada para que di-

339701



cha suspensión se transforme en una solución clara hilable, dado que la solubilidad aumenta con la elevación de la temperatura.

5. Esta solución se hace pasar a la tobera de hilatura y el hilo se obtiene de forma ordinaria. El proceso de hilatura de la solución tiene lugar preferentemente en una corriente de aire caliente, y tanto los hilos como las películas o similares obtenidos pueden ser ulteriormente modificados en sus propiedades por estirado.

10. Como puede comprenderse por lo expuesto, la solución del poliacrilonitrilo en ácido nítrico es una función de la concentración del ácido nítrico empleado, así como de la temperatura. En el caso de tratarse de un ácido concentrado, se verifica ya una completa solución a la temperatura ambiente; por el contrario, en el caso de ácidos diluidos, se obtiene en primer lugar una suspensión. El aumento de temperatura convierte a esta última asimismo en solución. Se comprende que cuanto menor sea la concentración del ácido, tanto más elevada será la temperatura en que la suspensión se convierte en solución. Haciendo enfriar esta solución se obtiene una gelatina. Este hecho resulta interesante a los fines de facilitar el transporte, por cuanto la gelatina, poco antes del ulterior tratamiento del material, puede ser transformada en solución mediante el correspondiente aumento de la temperatura.

25. En la tabla que se incluye a continuación puede observarse la relación existente entre la temperatura de la solución y la concentración del ácido nítrico. La columna I proporciona el tenor del ácido en % en peso de ácido nítrico, y la columna II la temperatura en °C a la que la suspensión, obtenida en la forma descrita, de poliacrilonitrilo en ácido nítrico, se transforma en una

339761



solución.

	I	II
	46 %	98 °C
	48 %	85 °C
5.	50 %	70 °C
	52 %	55 °C
	54 %	25 °C

10. Para eliminar los cambios de color puede añadirse una determinada cantidad de urea, la necesaria para ligar los óxidos nítricos, pudiendo la misma ser añadida a más tardar después de haber tenido lugar la solución del poliacrilonitrilo.

15. En un primer ejemplo de realización del procedimiento descrito, cinco partes de poliacrilonitrilo se mezclan agitando a 20°C con treinta partes de ácido nítrico al 68% y 0,3 partes de urea. En breves instantes se obtiene una solución clara de gran viscosidad. Vertiendo la solución sobre una plancha de vidrio y evaporando el ácido nítrico en una corriente de aire a 60-100°C, se obtiene una película de aspecto de vidrio claro.

20. En un ulterior ejemplo de ejecución del propio procedimiento, cinco partes de poliacrilonitrilo son agitadas mezclando a 20°C con 50 partes de ácido nítrico al 52%, obteniéndose una suspensión; ésta es liberada mediante un proceso de desgasado, del aire y de las inclusiones de gases y conducida a una tobera de hilatura por medio de una prensa de tornillo sinfín. Poco antes de su entrada en la tobera se calienta la masa a 55°C, a cuya temperatura la suspensión se transforma en una solución. Los hilos que salen de la tobera son liberados del disolvente con la ayuda de una corriente de aire a 60-100°C y finalmente arrollados sobre una bobina. Se comprende



que los hilos pueden asimismo ser liberados del ácido nítrico de manera convencional, es decir mediante lavado y ulterior secado.

- El campo de aplicación de la presente invención se entiende que no viene rebasado por causa de diversas variaciones y modificaciones posibles en la misma. Así, por ejemplo, entran dentro del ámbito de la invención las adiciones que no se opongan a la acción disolvente del ácido nítrico y que sean eliminables con éste. Dichas adiciones pueden ser, entre otras, compuestos nítricos, bióxidos de azufre, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido bórico. Son también posibles modificaciones de los polimerizados mediante polimerización mixta o mezclas de polímeros con poliacrilonitrilo e incluso copolimerizados, o solamente estos últimos. Por tanto, la invención no se limita a cuanto queda consignado en la precedente descripción, sino que se extiende a cualquier método en el que los polímeros compuestos esencialmente por acrilonitrilo sean disueltos en ácido nítrico.
- 5.
- 10.
- 15.

- . -

N O T A

Se reivindica como objeto de la presente patente de introducción:

- 1.- Procedimiento para la obtención de soluciones de poliacrilonitrilo, que se caracteriza por el hecho de que como disolvente se utiliza ácido nítrico.
- 20.

2.- Procedimiento para la obtención de soluciones de poliacrilonitrilo, según la reivindicación anterior, que se caracteriza

33976 1



- por el hecho de que para la disolución del poliacrilonitrilo o de copolímeros que contengan esencialmente por lo menos un 85% de dicho producto, se lleva en suspensión el poliacrilonitrilo o la sustancia que lo contenga, preferentemente en forma de polvo fino, -
5. con ácido nítrico de una concentración insuficiente para disolver lo a la temperatura ambiente, elevándose la temperatura a más tar dar antes del empleo de la solución, preferentemente por encima de los 30°C, a fin de que el poliacrilonitrilo o la sustancia que lo contenga quede en solución.
10. 3.- Procedimiento para la obtención de soluciones de polia crilonitrilo, según las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza por el hecho de que la citada sustancia se disuelve a temperatura más elevada, directamente en ácido nítrico diluido.
15. 4.- Procedimiento para la obtención de soluciones de polia crilonitrilo, según las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza por el hecho de que después de haber tenido lugar por calen tamiento, la solución en ácido nítrico diluido, se enfria la solu ción y se obtiene por consiguiente una gelatina, la cual puede vol ver al estado de solución por aumento de la temperatura.
20. 5.- Procedimiento para la obtención de soluciones de po liacrilonitrilo, según las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza por el hecho de que se añade urea a más tardar después de haber tenido lugar la solución.
25. 6.- Procedimiento para la obtención de soluciones de polia crilonitrilo.

Consta la presente memoria descriptiva de siete hojas folia

339761



das numeradas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 24 de Abril de 1967

PETROFIERA, S. A.

p. a.

