

330769



PATENTE DE INTRODUCCIÓN

A favor de PETROFIBRA, S.A., de nacionalidad española, domiciliada en Barcelona, Calle Córcega 373 7º, por "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCIÓN DE OBJETOS FORMADOS A BASE DE POLIMERIZADOS DE ACRILO NITRILLO O DE SUS PRODUCTOS DE POLIMERIZACIÓN MIXTA".

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de objetos diversos, especialmente hilos, películas y similares, a base de polimerizados de acrilonitrilo o de sus productos de polimerización mixta que contengan por lo menos un

5. 80% de acrilonitrilo. Con el fin de poder recibir la forma deseada, el polimerizado o copolimerizado de acrilonitrilo debe ser tratado en solución. Es de esencial importancia que las soluciones, después de su preparación, no cambien su estabilidad durante largo tiempo. Por otra parte, es importante que las mismas puedan ser

10. bien trabajadas. En consecuencia, deben ser lo suficientemente con

339762



centradas para poderse hilar y, al mismo tiempo, no pueden tener una viscosidad demasiado elevada con el fin de que sean susceptibles de ser transportadas por conducciones tubulares con los medios usuales. En último término, el disolvente debe poder ser

5. perfectamente eliminado de tales soluciones durante el proceso de conformación o después del mismo y dejar un polimerizado prácticamente invariado.

Ha sido comprobado que el ácido nítrico es un buen disolvente para el polimerizado y copolimerizado del acrilonitrilo.

10. Los experimentos han demostrado, sin embargo, que no todas las soluciones producidas con ácido nítrico se adaptan bien a la producción de objetos de conformación determinada. Resulta importante observar las diversas condiciones necesarias para la producción de soluciones estables, relativamente concentradas y poco viscosas. Las condiciones a destacar son las siguientes: la concentración del ácido, la temperatura al añadir el ácido, el tipo y forma de la mezcla del polimerizado o copolimerizado y del ácido, y el peso molecular del polimerizado o copolimerizado.

20. Se ha comprobado que pueden producirse soluciones adecuadas para la obtención de objetos de estructura determinada, si los polimerizados o copolimerizados de acrilonitrilo se disuelven a temperaturas inferiores a los 80°, especialmente entre 0-50°, empleando el ácido nítrico en concentración del 46-68%.

25. En el ácido nítrico en las concentraciones indicadas anteriormente resultan solubles los polimerizados de acrilonitrilo, así como los copolimerizados del acrilonitrilo, que contengan por lo menos un 80% de acrilonitrilo. La polimerización con éste de cantidades menores de otras sustancias polimerizables, como por ejemplo

339762



acetato de vinilo, metacrilonitrilo, ácido acrílico y metacrílico, vinilpirrol, cloruro de vinilo, estireno, butadieno, no daña de manera notable la solubilidad del producto de polimerización mixta.

En la descripción que sigue a continuación, si no viene indicado

5. expresamente de otra manera, se entendera como polimerizado tanto el polimerizado puro del acrilonitrilo como un copolimerizado del - acrilonitrilo que contenga por lo menos un 80% de acrilonitrilo.

La estabilidad del polimerizado de poli-acrilonitrilo en solución de ácido nítrico, tal como se describe a continuación en -

10. los ejemplos aducidos, depende de manera extraordinariamente notable de la temperatura. Mientras soluciones obtenidas y conservadas a 0-30° proporcionan nuevamente después de 96 horas un polimerizado prácticamente invariable haciéndolo precipitar, las mismas soluciones, si han sido conservadas a temperaturas superiores, especialmente por encima de los 80°, presentan una variación considerable. De conformidad con la presente invención, se obtendrán en consecuencia soluciones con ácido nítrico a temperaturas inferiores a los 80°, ventajosamente entre 0 y 50° y preferentemente por debajo de los 30°, por ejemplo entre 0 y 20°, conservándose si es -
15. preciso a tales temperaturas.
- 20.

No obstante, a temperaturas superiores a 100° la estabilidad del polimerizado con respecto al ácido nítrico es todavía bastante grande para permitir la expulsión del ácido, por medio de gases muy calientes, del polimerizado que contiene disolvente, recibida ya en su forma concreta, sin notables variaciones en el mismo.

25.

En la ulterior manipulación del polimerizado a temperaturas superiores, la presencia del ácido nítrico no es perjudicial si se adoptan elevadas temperaturas sólo por breve tiempo. A 80-90° son

339762



admisibles 5-10 minutos; a 100-180°, si el ácido nítrico no ha sido expulsado deben evitarse tiempos superiores a los 2 minutos.

Se ha indicado anteriormente que para la disolución del polimerizado puede emplearse ácido nítrico en la concentración

5. de 46-68%. Ha podido comprobarse que son especialmente adecuadas concentraciones de ácido de 52-65%, por cuanto los ácidos con tenor de ácido inferior al 52% disuelven solamente a más de 54°, - esto es a una temperatura en la que la estabilidad disminuye ya notablemente. A este respecto debe naturalmente tenerse en cuenta
10. el hecho de que en el proceso industrial para el calentamiento a 55° o más, son necesarias temperaturas notablemente más elevadas de las paredes. Los ácidos con un tenor superior al 65% pueden ya actuar en sentido nitrurante sobre el polimerizado.

15. En vez de una solución solamente de ácido nítrico, se pueden emplear también mezclas de disolventes de ácido nítrico y nitrometano, pudiendo en estas mezclas de disolventes hallarse el tenor en ácido nítrico entre 15 y 95% y el tenor en nitrometano entre 85 y 5%.

20. No resulta posible una completa sustitución del ácido nítrico por nitrometano porque éste, por si solo, no disuelve los polimerizados de acrilonitrilo.

Para la producción de las soluciones pueden seguirse distintos métodos, de los que, a título de ejemplo, se describen los siguientes:

25. a) se puede por ejemplo agitar el polimerizado con ácido nítrico concentrado a más del 54%, por ejemplo el 60%, a temperaturas inferiores a los 80°, por ejemplo a 20°, hasta que tiene lugar la disolución, la cual, con grandes cargas, requiere varias horas;

339762



b) puede obtenerse más rápidamente la solución si el polimerizado pulverulento se mezcla primeramente a menos de 30°, por ejemplo entre 0 y 20°, con suficiente ácido nítrico a menos del 55%, por ejemplo entre 52 y 54%, para que se forme una suspensión fluida, la cual es ante todo degasificada, a presión oportunamente reducida, y a continuación transformada en solución por calentamiento a 50-80°, por ejemplo;

5.

c) un método de fabricación ventajosa, en el que no se precisa ningún calentamiento o únicamente un débil calentamiento, es el siguiente:

10.

A menos de 30°, preferentemente a 0-20°, se prepara una suspensión con ácido nítrico a menos del 55%, por ejemplo al 52-54% la cual es oportunamente degasificada bajo presión reducida. A continuación la suspensión es transformada en solución, efectuándose la disolución mediante el añadido de una cantidad suficiente de ácido a más del 54%, por ejemplo al 65%, para que la solución no deba ser calentada o deba serlo sólo débilmente, por ejemplo a menos de 50°.

15.

Estas formas de producción de la solución pueden llevarse a la práctica en proceso discontinuo o continuo, mediante aparatos de mezcla ordinarios.

20.

El proceso completo de producción de la solución puede eventualmente tener lugar en vacío.

Como disolvente se puede emplear, en vez del ácido nítrico, una mezcla de disolventes de ácido nítrico y nitrometano, en cualquiera de las formas de producción anteriormente descritas. Con el empleo de mezclas de nitrometano con ácido nítrico, el método de trabajo c) puede ser ventajosamente llevado a la práctica como sigue:

25.

339762



5. El polimerizado es en primer lugar tratado para obtener una suspensión con nitrometano solamente, y esta suspensión, - oportunamente después de la desgasificación de la misma en vacío, es transformada en una solución mediante el añadido de ácido nítrico con un tenor superior al 54%, por debajo de los 50°, ventajosamente entre 0 y 30°.

10. Ha podido por otra parte comprobarse que la estabilidad de los polimerizados en solución en ácido nítrico depende particularmente también del catalizador empleado en la polimerización. Los más sensibles son los polimerizados obtenidos con persulfatos y activadores que contienen azufre. Los más estables son los polimerizados obtenidos con catalizadores orgánicos, distinguiéndose entre ellos como más ventajosos los obtenidos con peróxidos de ácidos carboxílicos alifáticos. Ello se establece de la siguiente manera:

15. Empleando persulfato amónico se ha producido de la manera siguiente un poliacrilonitrilo de un peso molecular de 85.000: En un recipiente con agitador, herméticamente cerrado, han sido disueltas 5 partes de persulfato en 1000 partes de agua. El pH se ha regulado a 4 mediante la adición de ácido nítrico, el aire se ha expulsado completamente con nitrógeno o hidrógeno, y la temperatura ha sido regulada simultáneamente a $70^{\circ} \pm 1^{\circ}$. A continuación el aparato ha sido cerrado completamente con respecto a la atmósfera y la presión en el interior del recipiente se ha regulado a 0 mm. de Hg. con relación a la atmósfera por medio de un manómetro e hidrógeno. Después de todo ello, han sido introducidas en primer lugar 30 partes de acrilonitrilo. La presión ha aumentado a 220 mm. de Hg. Inmediatamente después de bajar la presión a 190 mm. de Hg.



se añaden dosis de 10 partes de acrilonitrilo hasta completar un total de 160 partes. El peso molecular medio del polimerizado, - producido en la cantidad total del polimerizado, a una presión - parcial del acrilonitrilo de 190-220 mm. de Hg., es de 85.000.

5. Este polimerizado se indica en la descripción que sigue a continuación con la referencia A.

Por otra parte, se ha producido con peróxido de acetilo un poliacrilonitrilo, también de un peso molecular medio de 85.000, - de la forma siguiente:

10. En un recipiente resistente a la presión se agitan 1200 cm³ de agua, 1 gr. de nitrato de calcio, 1 cm³ de ácido nítrico 1 N, 1 gr. de gelatina o cualquier otro coloide de protección, como por ejemplo copolímeros solubles en agua de acetato de vinilo y anhídrido maleico, 300 gr. de acrilonitrilo, 25 gr. de acetaldehído y 15. 1 gr. de peróxido de acetilo, durante 4 horas, a 75-80°, en atmósfera de hidrógeno o nitrógeno. A continuación, el acetaldehído y el acrilonitrilo sin variación, se destilan sucesivamente. El contenido del autoclave consiste en una suspensión de poliacrilonitrilo que es aislada mediante aspiración y lavado. El producto - 20. húmedo pesa 420 gr., y en estado seco 210. El mismo es finamente pulverulento y su peso específico, en general, de 0,45 a 0,55. Su peso molecular medio es aproximadamente de 85.000.

Este polimerizado se designa en la descripción que sigue a continuación con la referencia B.

25. De cada uno de los polimerizados A y B se produce una solución al 8% con ácido nítrico al 58%. Ambas soluciones se conservan a 20° y su viscosidad es medida a intervalos de tiempo iguales, - según el método de caída de esfera (véase "Analytical Chemistry",

339762



22, 565, 1950). Se tienen los siguientes tiempos de caída:

Tiempo horas	Solución A segundos	Solución B segundos
	45	46
5.	30	53
	60	54
	90	54
	120	54
	150	53
10.	180	51

La viscosidad de la solución de A (polimerizado al persulfato) desciende por tanto rápida y constantemente, mientras que la viscosidad de la solución de B (polimerización al peróxido) permanece casi constante después de un aumento inicial.

15. Con las mismas soluciones de A y de B se ha conseguido una determinación del aumento de peso de la sustancia disuelta. Se han obtenido los siguientes aumentos de peso en tantos por ciento con dependencia del tiempo:

Tiempo horas	Solución A %	Solución B %
24	0	0
48	0,3	0
72	2,7	0
120	3,9	1,1

25. Resulta que con la solución A vuelve a encontrarse un aumento de peso constante, mientras que la solución B, en correspondencia con la constancia determinada con el método de caída de esfera, se revela de nuevo prácticamente invariable.



La disminución del tiempo de caída, y por tanto la disminución de viscosidad, y el aumento de peso de la sustancia disuelta por la solución A, son atribuibles evidentemente a una parcial saponificación del grupo nitrílico.

5. La ulterior manipulación, en primer lugar la hilatura, de estas soluciones para obtener hilos, se consigue tanto más fácil y económicamente cuanto más elevado es el tenor de la solución en polimerizado. La viscosidad de la solución depende de la concentración y del peso molecular del polimerizado. Productos con un peso molecular medio superior a 90.000 poseen en solución al 10% a 20% una viscosidad tan elevada que la remoción de estas soluciones es solamente posible mediante el empleo de presiones notables, con velocidad utilizable. Productos con pesos moleculares medios de 10.000 a 90.000 son especialmente adecuados para la presente invención. Tales productos pueden ser transformados fácilmente, a temperaturas entre 0 y 30°, con ácido nítrico al 60% en soluciones al 10-20% que presentan una viscosidad de 20 a 500 poises y son todavía bien manejables.

20. Con ayuda de aparatos de mezcla que trabajan en continuo, por ejemplo con prensas de tornillo, que cuidan al mismo tiempo de la disolución y del progreso de la solución, pueden no obstante producirse y manipularse también soluciones de concentración notablemente superior. Estas soluciones son apropiadas para la producción de películas y, especialmente, de hilos. Para ello se emplean los procedimientos conocidos de hilatura en seco o húmedo.

25. Para mejorar las características mecánicas del hilo, éste puede ser estirado, aflojado y ondulado en estado seco y húmedo, en frío o caliente. Estos detalles no son objeto de la presente invención.

339762



ción.

En la hilatura el disolvente puede ser lavado sucesivamente o expulsado con ayuda de gases calientes.

- En el primer caso, como ha quedado demostrado, no es conveniente -
5. lavar sucesivamente de manera completa el ácido, porque tales hilos poseen una menor estabilidad; es mejor expeler el ácido residual por medio de gases muy calientes.

- . -

N O T A

Se reivindica como objeto de la presente patente de introducción:

10. 1.- Procedimiento para la producción de objetos a base de polimerizados de acrilonitrilo o de sus productos de polimerización mixta conteniendo al menos un 80% de acrilonitrilo, caracterizado por el hecho de que partiendo del polimerizado y de ácido nítrico como disolvente, se prepara una solución a temperaturas inferiores
15. a los 80°, ventajosamente entre 0 y 50°, manipulándose después esta solución de manera ordinaria para la obtención de objetos de estructura determinada.

- 2.- Procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado por el hecho de que como disolvente se emplea ácido nítrico con un tenor de NO_2H de 46-68%, preferentemente de 52-65%.
20. -

- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que como disolvente se emplea una solución de ácido nítrico y nitrometano, siendo el tenor de ácido nítrico en el disol

339762



vente de 15 a 95% y el tenor de nitrometano de 85% a 5%.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de emplearse polimerizados producidos con catalizadores orgánicos de polimerización, especialmente con peróxidos de ácidos alifáticos.

5.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de emplearse polimerizados con un peso molecular medio entre 10.000 y 90.000.

6.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de producirse soluciones con un tenor de polimerizado de 10 a 20% en peso.

10.

7.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que el polimerizado es primeramente mezclado con el disolvente a temperaturas en las que todavía no tiene lugar ninguna disolución o disolución notable, siendo la suspensión así producida desgasificada y transformada después en solución mediante aumento de la temperatura.

15.

8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por el hecho de que el polimerizado, preferiblemente en forma de polvo, es primeramente trabajado para obtener una suspensión con disolventes de un tenor de menos de 55% de NO_3H , y de que esta suspensión, una vez convenientemente desgasificada, viene transformada en solución por debajo de los 30° , preferentemente a $0-20^\circ$, mediante el añadido de otro disolvente con un tenor de más de un 54% en peso de NO_3H .

20.

25.

9.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que la producción de las soluciones tiene lugar en aparatos mezcladores de trabajo continuo, añadiendo



continuamente polimerizado y disolvente

339762

10.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que la producción de la solución - tiene lugar por lo menos parcialmente bajo presión disminuida.

5. 11.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que la transformación de las soluciones en objetos de formas determinadas, tiene efecto a temperaturas por encima de los 80°, realizándose la acción de calentamiento solamente durante breve tiempo, por ejemplo a 80-90° entre 10 y 5 minutos, o bien a 100-180° entre 5 y 2 minutos aproximadamente.

10. 12.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que las soluciones se trabajan para la obtención de hilos haciéndolas pasar a través de toberas de hilar y transformándolas en un baño de precipitación, siendo el ácido nítrico extraído sólo parcialmente de los hilos en el baño de precipitación, siendo posteriormente expulsado de aquéllos por - tratamiento mediante gases muy calientes.

15. 13.- Procedimiento para la producción de objetos formados a base de polimerizados de acrilonitrilo o de sus productos de polimerización mixta.
- 20.

Consta la presente memoria descriptiva de doce hojas foliadas, numeradas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 24 de Abril de 1967.

~~PERROQUIERRE S. A.~~
p.a.