

339767



PATENTE DE INTRODUCCIÓN

A favor de PETROFIBRA, S.A., de nacionalidad española, domiciliada en Barcelona, Calle Córcega, 373, 7^a, por "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACIÓN DE HILOS DE POLIMEROS DE ACRILONITRILLO.

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

- La presente invención se refiere a la fabricación de hilos según el procedimiento de hilatura en húmedo, a base de polímeros constituidos completamente o en su mayor parte de acrilonitrilo, especialmente de los que contienen un porcentaje de por lo menos un 85% de acrilonitrilo, los que a continuación vendrán designados "poliacrilonitrilo" o "polímero". Con este fin, una solución del polímero en ácido nítrico acuoso, con un tenor de NO_3H superior al 52% es hilada en un baño de precipitación, el cual está
- 5.
- 10.

339763



5. constituido igualmente por ácido que contiene menos del 50% de NO_3H . De los hilos así obtenidos, el ácido nítrico es lavado casi completamente con agua. Del agua de lavado se puede recuperar el ácido nítrico. La presente invención tiene especialmente por objeto el lavado del ácido de los hilos.

10. Se conoce ya desde mucho tiempo el empleo de ácido sulfúrico concentrado para la preparación de soluciones de poliacrilonitrilo, resultando empero - que la eliminación del ácido sulfúrico de los hilos precipitados no puede efectuarse a escala técnica. Los intentos para llevar a cabo el proceso de hilatura con este disolvente de precio económico han fracasado por la antedicha dificultad, la cual hasta el presente no ha podido ser superada como ocurre con la hilatura de soluciones de celulosa en ácido sulfúrico.

20. Ha podido ahora comprobarse que el ácido nítrico, contrariamente al ácido sulfúrico, puede ser separado completamente del acrilonitrilo coagulado de manera extraordinariamente rápida y muy ventajosamente, con una cantidad de agua sumamente pequeña.

25. Se ha comprobado en especial que ya con una cantidad de agua pequeña como la necesaria para mantener una concentración uniforme del baño de precipitación, casi todo el ácido nítrico puede ser extraído de la estructura filiforme en el baño de precipitación, y ello precisamente según un procedimiento

- 339763



to continuo, adecuado al proceso de hilatura. Este hecho tiene por consecuencia la ventaja de que prácticamente todo el disolvente es recuperado en la concentración más elevada posible con relación a las condiciones dadas, y que la estructura filiforme puede ser desacidificada rápidamente, de manera completa y sin perjuicios.

La cantidad de agua disponible o necesaria según la invención para el lavado del hilo puede ser fácilmente calculada con base en las concentraciones de la solución de hilatura y del baño de precipitación, así como con base en la cantidad de agua que es evacuada del hilo lavado hasta completa ausencia de ácido. La concentración del polímero en la solución de hilatura se halla prácticamente comprendida entre el 8% y 14%; la del NO_3H en el disolvente constituido por H_2O y NO_3H entre 52 y 65%, particularmente entre 58 y 62%; y la del baño de precipitación es inferior al 50%, particularmente del 43 al 46%. La cantidad de agua extraída del hilo lavado hasta que se produce la ausencia del ácido equivale al 500-700% del peso del hilo.

En la tabla que sigue a continuación se indica la cantidad de agua de lavado en proporción al peso de hilo seco, que debe ser empleada con base a lo que queda expuesto cuando la solución de hilatura contiene el 8, 12 y 14% de polímero. Por tanto, la concentración de NO_3H del ácido nítrico acuoso que

339763



- hilo; este es un dispositivo conocido generalmente en la técnica del ramo. Los rodillos están provistos de una capa superficial absorbente, fácilmente bañada por el agua. Esta capa superficial puede obtenerse fácilmente, por ejemplo, revistiendo los rodillos con un tejido, fieltro o aglomerado de fibras. Se han demostrado útiles a tal fin los tejidos de cloruro de polivinilo. La estructura filiforme es a continuación suministrada al par de rodillos así preparados por la parte inferior, siéndolo el agua por la superior. La gran eficacia de la superficie absorbente del agua se demuestra por las pruebas de confrontación descritas a continuación. Este dispositivo contribuye en gran manera a la desacidificación del hilo, que es rápida y completa, y extraordinaria si se tiene en cuenta que se lleva a cabo con una cantidad de agua tan sorprendentemente pequeña. El mencionado dispositivo es, como puede verse, muy simple y funciona sin perjudicar el hilo, por cuanto permite prescindir del rascador y de los dispositivos exprimidores usuales, utilizados comúnmente para eliminar el líquido del hilo.
5. Se han demostrado útiles a tal fin los tejidos de cloruro de polivinilo. La estructura filiforme es a continuación suministrada al par de rodillos así preparados por la parte inferior, siéndolo el agua por la superior. La gran eficacia de la superficie absorbente del agua se demuestra por las pruebas de confrontación descritas a continuación. Este dispositivo contribuye en gran manera a la desacidificación del hilo, que es rápida y completa, y extraordinaria si se tiene en cuenta que se lleva a cabo con una cantidad de agua tan sorprendentemente pequeña. El mencionado dispositivo es, como puede verse, muy simple y funciona sin perjudicar el hilo, por cuanto permite prescindir del rascador y de los dispositivos exprimidores usuales, utilizados comúnmente para eliminar el líquido del hilo.
10. La gran eficacia de la superficie absorbente del agua se demuestra por las pruebas de confrontación descritas a continuación. Este dispositivo contribuye en gran manera a la desacidificación del hilo, que es rápida y completa, y extraordinaria si se tiene en cuenta que se lleva a cabo con una cantidad de agua tan sorprendentemente pequeña. El mencionado dispositivo es, como puede verse, muy simple y funciona sin perjudicar el hilo, por cuanto permite prescindir del rascador y de los dispositivos exprimidores usuales, utilizados comúnmente para eliminar el líquido del hilo.
15. El mencionado dispositivo es, como puede verse, muy simple y funciona sin perjudicar el hilo, por cuanto permite prescindir del rascador y de los dispositivos exprimidores usuales, utilizados comúnmente para eliminar el líquido del hilo.
20. por cuanto permite prescindir del rascador y de los dispositivos exprimidores usuales, utilizados comúnmente para eliminar el líquido del hilo.

25. La invención se describe a continuación, a título de ejemplo, con relación al diseño esquemático adjunto.

El diseño muestra el recipiente 1 para el ácido del baño de precipitación, con la bomba 2; el baño de precipitación 3 con la tobera o hilera 4 y

339763



los dispositivos de extracción 5 y 6; los dispositivos de lavado 7 y 8, y el recipiente 9 para el agua de lavado excedente.

5. El ácido del baño de precipitación que se encuentra en 1 es conducido por la bomba 2 hacia el depósito 3 a través del conducto 10, y afluye nuevamente hacia 1 a través del tubo rebosadero. El exceso de ácido del baño de precipitación afluye por el rebosadero 12.

10. Este baño puede ser concentrado por ejemplo mediante destilación fraccionada, de manera ordinaria, para llevarlo al tenor de ácido previsto para la preparación de la solución. La cantidad de agua necesaria según la invención, es suministrada al dispositivo de lavado 7 a través del contador volumétrico 13.

15. El dispositivo 7 está constituido por dos rodillos de cloruro de polivinilo, con la bandeja colectora 14 para el líquido de lavado utilizado. Ambos rodillos se hallan revestidos de un tejido 15 de cloruro de polivinilo de aproximadamente 0,4 mm. de espesor.

20. Desde la bandeja 14 el líquido de lavado pasa a 1 a través de 11, donde se mezcla con el ácido del baño de precipitación. El dispositivo de lavado 8 es de construcción idéntica al 7. Sirve el mismo para lavar los últimos vestigios de ácido nítrico existentes en el hilo con agua abundante, dosificada por medio del contador 17. El líquido de lavado que procede de la pila 16 es recogido en el recipiente 9.

Según el procedimiento de la invención este



líquido contiene unicamente vestigios de NO_3H , por lo que puede ser seguidamente expulsado. El control del tenor de ácido nítrico en este líquido de lavado es, no obstante, importante, porque da una idea del funcionamiento del dispositivo de lavado 7.

5.

La fabricación de los hilos y el lavado del ácido nítrico se efectúan por medio del dispositivo descrito como ejemplo de la manera siguiente:

10. Se prepara de manera ordinaria una solución de hilatura constituida por 120 partes en peso de polímero y 880 partes en peso de ácido nítrico al 59%. 600 gramos de esta solución conteniendo 72 gr. de polímero, 312 gr. de NO_3H al 100% y 216 gr. de agua se hacen pasar cada hora a través de la boquilla
15. o hilera 4 que posee cien orificios de 0,4 mm. de diámetro por el baño de precipitación 3, por el que circula ácido nítrico acuoso con un tenor de $44\% \pm 0,5\%$ NO_3H a una temperatura de -2° a 6° . Unos 10 cm. después de la hilera la estructura filiforme es recibida por los dispositivos 5 y, después, por los 6, 7 y
20. 8, de la manera representada esquemáticamente en el dibujo. La velocidad del hilo en metros/minuto sobre cada uno de aquellos dispositivos viene regulada de la siguiente manera: 3,5 m. en 5, 13,0 m. en 6 y
25. 13,5 m. en 7 y 8. A la salida de 8 los hilos se someten ulteriormente en forma ordinaria, no representada en el esquema a estirado, corte, recogido etc.

Mediante el contador volumétrico 13 se su -



- ministran de manera uniforme cada hora unos 600 gr. de agua sobre el rodillo de lavado por la parte superior del mismo. La concentración del ácido del baño de precipitación es controlada constantemente por -
5. determinación del peso específico. Si la concentración asciende por encima de un tenor en NO_3H del 44,2%, se aumenta entonces un poco la cantidad de agua, por ejemplo hasta 620 gr.; si, por el contrario, la concentración desciende por debajo del 43,8%,
10. entonces la cantidad de agua se reduce algo, por ejemplo a 580 gr. De esta manera se consigue fácilmente mantener la concentración del baño de precipitación al $44 \pm 0,5\%$. A través del rebosadero 12 circulan -
15. cerca de 700 gr./hora de ácido nítrico al 44%, los cuales se envían a destilación.

- En el dispositivo de lavado 8 el hilo es lavado de manera análoga a como lo es en el dispositivo 7, pero con 1200 gr./hora de agua. El tenor de ácido nítrico en el líquido de lavado resultante, asciende cada hora en conjunto solamente a 0,9-2,0 gr.,
20. es decir el 0,29%-0,64% de la cantidad presente en la solución de polimerización. A la salida del dispositivo de lavado 8, el hilo está completamente exento de ácido nítrico, debiendo destacarse que el disolvente es recuperado de manera prácticamente cuantitativa en la concentración del baño de precipitación.
- 25.

La eficacia de la superficie absorbente dispuesta sobre los rodillos de lavado se desprende cla

339763



ramente de las siguientes pruebas de confrontación, las cuales se efectuaron de la manera antes descrita. En la prueba A el par de rodillos comprende los dos rodillos de cloruro de polivinilo, cuya superficie se ha hecho hidrorrepelente mediante una sola aplicación de aceite de siliconas. En la prueba B, los mismos rodillos han sido hechos susceptibles de ser bañados por el agua mediante un solo tratamiento con dodecil sulfonato sódico. En la prueba C, los rodillos han sido provistos de un tejido de algodón de unos 0,4 mm. de espesor (calidad de tejido a mano). En la tabla siguiente se indica la cantidad de gramos de ácido nítrico al 100% que ha sido todavía hallada en el líquido de lavado del dispositivo 9 después de la hilitatura de 600 gr. de solución por 72 gr. de hilo en el curso de una hora para cada prueba:

Prueba A	86,00 gr. NO ₃ H
" B	6,20 " "
" C	1.15 " "

20. El sorprendente resultado de la prueba C debe ser atribuido al revestimiento absorbente, el cual, evidentemente, realiza una repartición más uniforme del agua de lavado sobre el hilo.

- . -

N O T A

Se reivindica como objeto de la presente pa-

339763



tente de introducción:

1.- Procedimiento para la fabricación de hilos de polímeros de acrilonitrilo, en especial de los que contienen un porcentaje de por lo menos un 85% de acrilonitrilo, por hilado de una solución del polímero en ácido nítrico acuoso con un tenor de NO_3H superior al 52%, en un baño de precipitación acuoso que contiene menos del 50% de NO_3H , y lavando el ácido nítrico de los hilos con una cantidad de agua determinada, caracterizado por el hecho de que los hilos son lavados continuamente en contracorriente con una cantidad de agua no mayor que la necesaria para el mantenimiento de una concentración uniforme del baño de precipitación, y de que, por otra parte, el líquido de lavado resultante viene reunido al ácido del baño de precipitación, recuperándose de esta manera casi todo el disolvente en la concentración del baño de precipitación.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la estructura filiforme que contiene ácido es lavada en contracorriente con agua sobre rodillos provistos de una superficie apta para absorber el agua.

3.- Procedimiento para la fabricación de hilos de polímeros de acrilonitrilo.

339763²



Consta la presente invención de once hojas,
foliadas, numeradas y escritas a máquina por una so-
la cara.

Madrid, 24 de Abril de 1967.

~~PETROLIBRA, S. A.~~

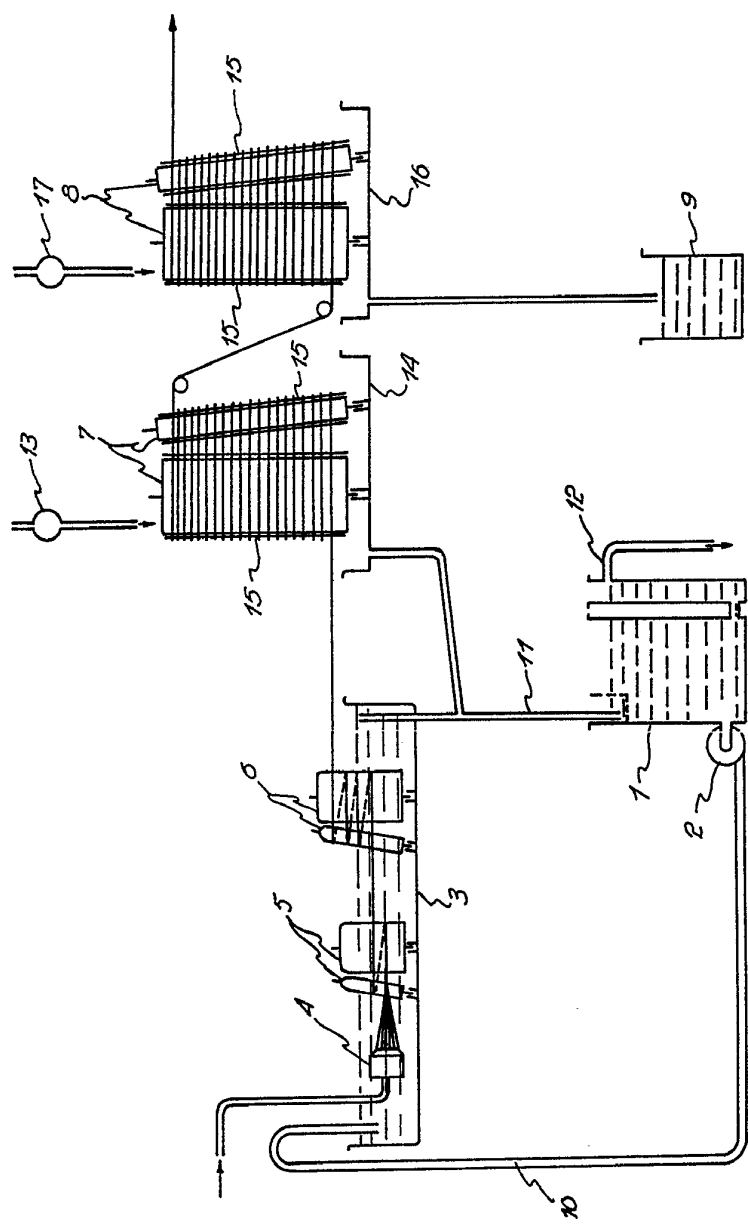
p. a.

A large, stylized handwritten signature or scribble that overlaps the text 'PETROLIBRA, S. A.' and 'p. a.'

339.763

339763

339763

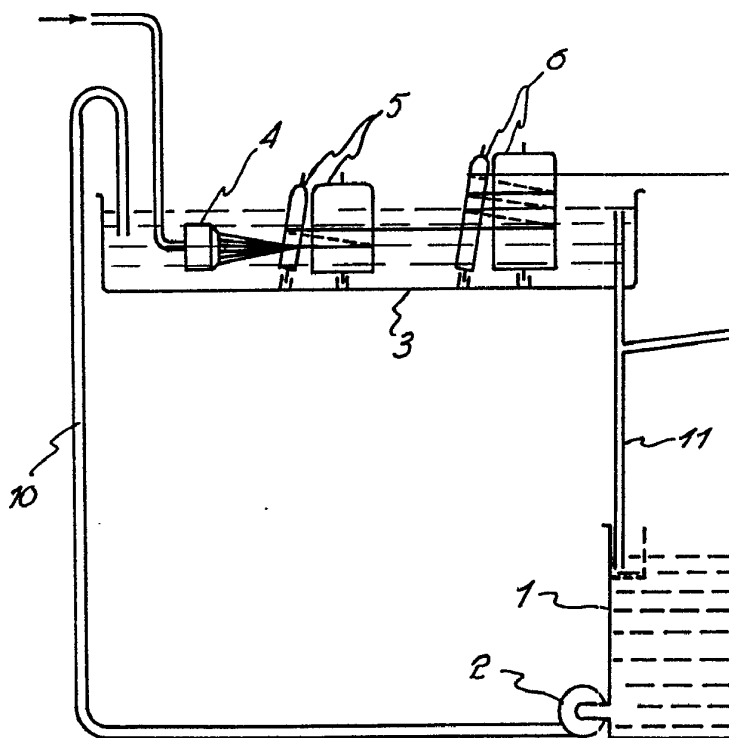


Madrid, 24 abril 1967
 PETROFIBRA, S. A.
 P.a.

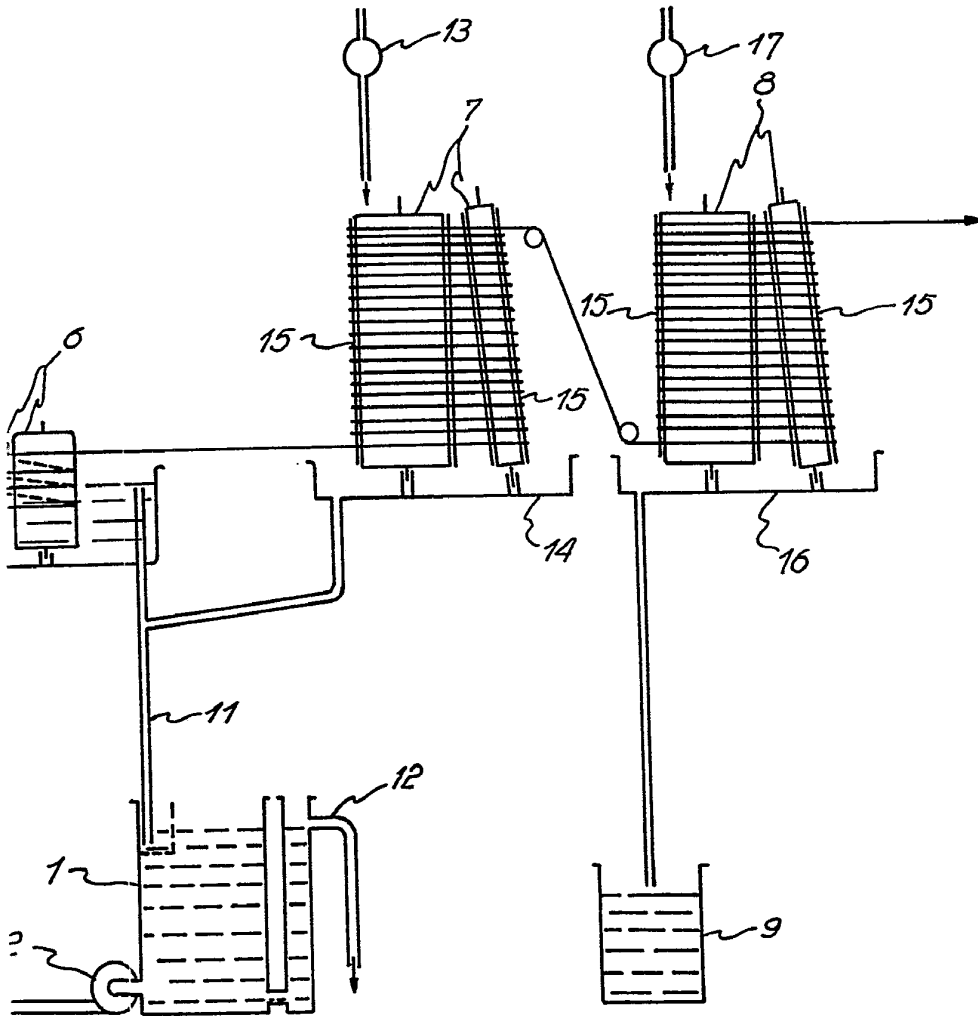
PETROFIBRA, S. A.

339.763

339763



339763



Madrid, 24 abril 1967
PETROFIBRA, S. A.
p.a.