

P.- 35.777

Pos-11262 Asahi

343049

Memoria descriptiva



para solicitar Patente de Introducción en España por 10 años

a nombre de ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA

entidad ~~de nacionalidad~~ japonesa

con domicilio en 25-1, Dojimahamadori- 1-chome, Kita-Ku,
Osaka, Japón

por: "UN METODO DE RECUPERAR Y VOLVER A UTILIZAR LOS DISOL-
VENTES PARA LA PRODUCCION DE ARTICULOS POLIACRILICOS CON-
FIGURADOS"(Clase Internacional D01f)

3.11.1967



Este invento se refiere a un método de recuperar y volver a utilizar disolventes para la producción de artículos configurados de productos de polimerización del acrilonitrilo a partir de los líquidos de coagulación residuales. Más particularmente, este invento se refiere a un procedimiento cíclico en el cual un producto de polimerización del acrilonitrilo configurado, que ha abandonado o dejado un baño de coagulación, es lavado con agua que fluye en contracorriente, y el agua utilizada es devuelta al baño, mientras que una parte del líquido de baño de coagulación es retirada y alimentada a un sistema de destilación para recuperar disolventes en forma concentrada, que son vueltos a utilizar para disolver el producto de polimerización del acrilonitrilo.

Un objeto del presente invento es crear un tratamiento eficaz y seguro de los disolventes y de la solución del baño de coagulación en un método de producir artículos configurados a partir de productos de polimerización del acrilonitrilo, incluyendo dicho método la utilización de una solución acuosa concentrada de ácido nítrico en calidad de disolvente para los productos de polimerización del acrilonitrilo, y de una solución acuosa diluída de ácido nítrico en calidad de solución de baño de coagulación para los productos de polimerización del acrilonitrilo. Otro objeto del presente invento es crear un procedimiento cíclico que comprende la recuperación de agua en la solución del baño de coagulación, el lavado del gel o coágulo configurado de productos de polimerización del acrilonitrilo que ha dejado el baño de coagulación, con el agua recuperada que fluye en contracorrien-



te, y la vuelta del agua utilizada al baño de coagulación. Todavía otro objeto del presente invento es crear un método para recuperar y volver a utilizar el ácido nítrico disolvente el cual es separado por disolución desde la solución de partida del producto de polimerización del acrilonitrilo en la solución de baño de coagulación. El otro objeto del presente invento consiste en crear un aparato para realizar los anteriores objetos. Otros objetos, características, posibilidades y ventajas abarcadas por este invento resultarán evidentes a partir de la descripción y reivindicaciones que siguen.

En los dibujos, la figura 1 muestra una vista esquemática general de un aparato para llevar a cabo o a efecto el presente invento.

Los productos de polimerización del acrilonitrilo que se pueden emplear en el presente invento incluyen poliacrilonitrilo y copolímeros e interpolímeros de acrilonitrilo con otras sustancias polimerizables, por ejemplo compuestos vinílicos o acrílicos, en los cuales al menos el 80% en peso del polímero es de acrilonitrilo. En el presente invento, los artículos configurados producidos a partir de los anteriores productos de polimerización del acrilonitrilo incluyen filamentos (monofilamentos y multifilamentos) hilos, películas, cintas, láminas, barras, tubos, etc.

El término "una solución acuosa concentrada de ácido nítrico", y expresiones similares empleadas en la presente memoria, significan que son una solución acuosa que contiene más de 53% en peso de ácido nítrico.

El término "una solución acuosa diluída de áci-

343049



do nítrico", y expresiones similares empleadas en la presente memoria, significan que son una solución acuosa que contiene menos de 50% en peso de ácido nítrico.

Ahora se ha encontrado que una resina poliacrílica que contiene al menos 80% en peso de acrilonitrilo se disuelve bien en una solución concentrada de ácido nítrico que tiene la concentración de más de 53% en peso de ácido nítrico, particularmente de 63 a 75% en peso, para producir una satisfactoria solución de hilatura. Se ha encontrado también que para someter a la antedicha solución de hilatura a la hilatura en húmedo, se utiliza satisfactoriamente, como solución de baño de coagulación, una solución de ácido nítrico que tiene la concentración de 20 a 50% en peso, preferiblemente de 30 a 35% en peso, de ácido nítrico.

Con el fin de mantener en todo momento una composición uniforme del baño de coagulación (su concentración de ácido nítrico es de 20% a 50%) en el procedimiento de hilatura en húmedo antes mencionado, es necesario diluir la solución del baño de coagulación añadiendo agua, cuya cantidad se corresponde con la de la solución de hilatura extruída a través de hileras dentro del baño de coagulación. De acuerdo con el presente invento, la adición de agua se efectúa alimentando en el baño de coagulación agua que contiene ácido nítrico. El agua se produce lavando las fibras hiladas, que han abandonado el baño de coagulación, con agua que fluye en una forma de contracorriente, con lo que la solución de baño de coagulación que acompaña a la fibra hilada se disuelve en el agua de lavado. Lo que acompaña o queda sobre la fibra hi-



lada es, generalmente, similar a la composición del baño
de coagulación. El ácido acompañante es lavado en contra-
corriente con agua, y la concentración de ácido en el agua
de lavado es menor que la del baño de coagulación. Por lo
5 tanto, si se controla la cantidad del agua que fluye en
contracorriente, el conjunto del agua de lavado puede ser
alimentado al baño de coagulación, y la composición del
baño de coagulación puede ser mantenida aproximadamente
constante. Incluso aunque el agua de lavado tenga una con-
10 centración diluída de ácido, es concentrada en el baño de
coagulación hasta llegar a su composición. Esto es debi-
do al hecho de que se crea o dispone una solución adicio-
nal de baño de coagulación, dependiendo de la cantidad ex-
truída de la solución de hilatura, al mismo tiempo que re-
15 sulta excesivo el volumen del baño de coagulación, y la
cantidad excesiva del baño de coagulación puede ser reti-
rada para ser utilizada en la recuperación de ácido ní-
trico.

En el presente invento, es también conveniente
20 utilizar agua fraccionada y condensada (destilado de ca-
bezas de la columna de destilación) procedente de la so-
lución en exceso de baño de coagulación (o el líquido re-
sidual que contiene ácido), en calidad de agua que fluye
en contracorriente, para lavar las fibras hiladas que es-
25 tán acompañadas por pequeñas cantidades de ácido nítrico.
El agua fraccionada y condensada contiene usualmente 0,2%
a 0,5% en peso de ácido nítrico, y dicho ácido nítrico
puede ser alimentado también al baño de coagulación. Este
sirve como auxiliar para la recuperación del ácido nítri-
30 co, que es un objeto principal del presente invento. Otra

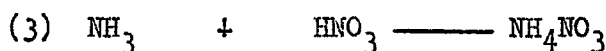
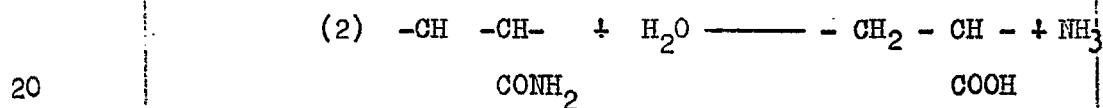
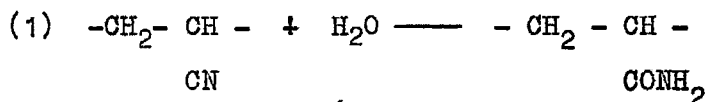
3.11.1967

- 5 - 343049



ventaja consiste en que dicho agua no incluye iones metálicos pesados tales como hierro, a causa de ser agua destilada.

5 La solución en exceso de baño de coagulación, que está compuesta principalmente por ácido nítrico y agua, contiene ocasionalmente pequeñas cantidades de impurezas, tales como polímeros de acrilonitrilo (principalmente polímeros de acrilonitrilo de más bajo grado de polimerización) que ha precipitado en el baño de coagulación al hilar, diversos iones metálicos que resultan de 10 la corrosión del aparato, y otras impurezas que estaban presentes en el producto de polimerización del acrilonitrilo de material de partida. Entre estas impurezas, los polímeros de acrilonitrilo de más bajo grado de polimerización pueden ser convertidos de acuerdo con la siguiente 15 fórmula de reacción.



Dicha conversión puede tener lugar debido al lapso o intervalo de tiempo o al aumento de temperatura. Es decir, el polímero de acrilonitrilo puede ser hidrolizado con 25 ácido nítrico y consiguientemente el componente liberado que contiene nitrógeno puede formar nitrato de amonio. Los polímeros que resultan de las reacciones de las ecuaciones (1) y (2) son solubles en agua. Sin embargo, estos



polímeros, si son calentados durante un largo período de tiempo, pueden convertirse en una sustancia degenerada, desconocida, que se deposita sobre las paredes de los recipientes o de las superficies calentadas.

5 Tal como es bien conocido para los técnicos en la materia, es muy peligroso que el nitrato de amonio sea calentado junto con una cierta sustancia orgánica (en este caso el polímero de acrilonitrilo degenerado), a causa de la gran probabilidad de explosión. Por lo tanto, en el presente método, en el que se recupera agua como destilado de 10 cabezas de la columna de destilación, y se condensa ácido nítrico hasta su concentración desde la mezcla azeotrópica con agua (aproximadamente 68%) y después se recupera, existe 15 peligro de explosión, ya que la temperatura de la caldera de intercambio de calor, es ordinariamente superior a 120°C. Ahora se indicarán las relaciones entre la proporción de concentración de ácido residual, y las cantidades 20 residuales de nitrato de amonio y de sustancia orgánica en los líquidos residuales de las colas de destilación, y la elevación del punto de ebullición.

343049

3.11.1967



Proporción de
concentración 1/50 1/100 1/150 1/200 1/250 1/300 1/400

Nitrato de amonio (% en peso) 1,4 2,3 4,2 5,1 8,0 9,7 13,2

5 Sustancia orgánica (% en peso) 1,1 1,8 1,8 3,2 4,1 4,8 5,4

Punto de ebullición (°C) 121 122 123 125 127 130 138

10 Se ha encontrado ahora que si la operación de
destilar la solución de coagulación en exceso (o ácido
residual) se realiza a una temperatura inferior a 130°C,
no existe peligro de explosión. Tal como se ha indicado
en la tabla anterior, la proporción de concentración es de
15 1/300 a 130°C, y en este caso no es tan desventajoso eco-
nómicamente desechar el líquido residual de la columna de
destilación. Correspondientemente, una de las caracterís-
ticas del presente invento consiste en crear una operación
o funcionamiento segura y económicamente ventajosa para la
20 destilación de la mezcla que contiene nitrato de amonio y
ácido nítrico.

De acuerdo con el presente método, se recupera
agua que contiene 0,2-0,5% de ácido nítrico como destilado

343049



de cabezas de la columna de destilación, y el agua es utilizada cíclicamente para la recuperación del ácido nítrico que permanece sobre las fibras hiladas y después para el ajuste de la concentración de un baño de coagulación. De esta manera, la pequeña cantidad de ácido nítrico que está contenida en el destilado de cabezas de columna de destilación es convenientemente recuperada y utilizada de nuevo. Por otra parte, el ácido nítrico que tiene dicha concentración que es aproximadamente similar a la de la mezcla azeotrópica de ácido nítrico y agua, es condensado en la parte del fondo o inferior de la columna de destilación y después es recuperado. El ácido nítrico recuperado es más puro que un ácido nítrico disponible en el comercio, y es utilizado de forma apropiada como disolvente para disolver el producto de polimerización del acrilonitrilo.

Ahora, se explicará el presente invento haciendo referencia a los dibujos anejos.

Una solución de hilatura, hecha pasar a través de una tubería de alimentación (1), es extruída a través de una hilera (2) que tiene múltiples orificios, dentro de un baño de coagulación (3). Entonces, la fibra coagulada es reunida en forma de estopa. Después las fibras son hechas pasar a través de un depósito (4), que consiste en seis etapas para la recuperación de la solución de baño de coagulación que permanece sobre las fibras hiladas, una etapa después de otra, de manera tal que las fibras son exprimidas con rodillos de compresión (5) que están dispuestos o equipan cada una de dichas etapas, y después son transferidas a la siguiente etapa. Al mismo tiempo, agua ligeramente ácida, que es el destilado de cabezas de la co-

343049



lumna de destilación, es introducida procedente del extremo (6), por el que salen las fibras, en la dirección en contracorriente con relación a las fibras. De esta manera, la concentración de ácido nítrico del agua recuperada (el
5 destilado de cabezas), aumenta gradualmente y se recupera de forma conveniente la solución de baño de coagulación que queda sobre las fibras. La solución recuperada de baño de coagulación es hecha pasar a través de una tubería (7) dentro de un depósito (8), en el que se ajusta la concentración de dicha solución de baño, y que está provisto de
10 paletas de agitación (9). La solución del baño de coagulación, que tiene una concentración ajustada, es hecha circular a través de una bomba (10), una tubería (11), el baño de coagulación (3), la tubería (12) y después el depósito (8). Al avanzar la operación de hilatura, la solución
15 en exceso de baño de coagulación es alimentada a través de una tubería descendente (13), una bomba (14) y una tubería de entrada (15) en una cierta posición o lugar de la columna de destilación (16). La columna de destilación está
20 rellena de anillos Raschig (17) en múltiples pisos, con lo cual se logra una eficacia mucho mayor en la operación de destilación. La concentración de ácido nítrico en la columna de destilación aumenta gradualmente en la dirección desde la parte superior de la columna hasta la parte inferior. En conexión con la parte superior de la columna de
25 destilación, está equipado o dispuesto un condensador de superficie (18). Agua de refrigeración es introducida por una tubería (19) dentro del condensador de superficie y es evacuada por una tubería (20). El agua condensada (ligera-
30 mente ácida) sale del condensador por una tubería (21), pero



una parte de dicho agua es devuelta de nuevo por refluj
a través de la tubería (22) a la columna de destilación.
La mayor parte de dicho agua es suministrada a través
de una tubería (23), una bomba (24) y una tubería (25)
5 al depósito (4). El condensador de superficie (26) mon-
tado en conexión con el fondo de la columna de destila-
ción, está dispuesto para la mezcla azeotrópica de áci-
do nítrico y agua.

En este condensador de superficie, el agua de
10 refrigeración es introducida por una tubería (27) y es
evacuada por una tubería (28). El ácido nítrico condensa-
do es recogido por una tubería (29) y es utilizado de
nuevo como disolvente. En una caldera de intercambio de
calor (30), se introduce vapor de agua por una tubería
15 (31) y se avacúa en forma de purga por una tubería (32).
El ácido residual calentado es hecho circular en un ciclo
que consiste en una tubería (33), la parte inferior de
la columna de destilación, y la caldera de intercambio de
calor. Si el punto de ebullición del líquido residual de
20 la columna de destilación llega a 130°C, dicho líquido
residual sería eliminado por una tubería de evacuación
(34) desde la columna de destilación, con lo que se pue-
de garantizar un trabajo seguro.

Los siguientes ejemplos describen ciertas mane-
25 ras en las que se ha aplicado el principio del invento,
pero no han de ser considerados como limitativos de su
alcance.

Ejemplo.- La solución de hilatura, preparada di-
solviendo 1 ton. de poliacrilonitrilo que tiene un grado
30 medio de polimerización de 1.100, en 7 ton. de una solu-

343049



ción que contiene 68% en peso de ácido nítrico y 0,2% en
peso de urea, fué sometida a hilatura en húmedo a través
de un baño de coagulación que contenía 31,8% en peso de
ácido nítrico y que estaba a una temperatura de 0°C, con
5 lo que se obtuvieron 15 ton. de una solución en exceso de
baño de coagulación. El análisis mostró que la solución
del baño contenía pequeñas cantidades de polímeros pre-
cipitados y disueltos, que pueden ser sustancias de bajo
grado de polimerización de acrilonitrilo bruto y pequeñas
10 cantidades de diversos iones metálicos, junto con agua y
ácido nítrico. Esta solución a ácido residual es destila-
da en una columna de destilación revestida de titanio.
El agua fraccionada y condensada, que contenía 0,2% a 0,5%
en peso de ácido nítrico, fué recuperada de la parte supe-
rior de la columna de destilación, y se obtuvieron 62% a
15 67% en peso de ácido nítrico por condensación del vapor
del fondo de la columna de destilación a través del con-
densador de superficie. En este momento, la proporción
de concentración variaba entre 1/50 y 1/300, mientras que
20 el punto de ebullición del líquido residual del fondo de
la columna de destilación se elevó desde 120°C hasta apro-
ximadamente 130°C, la sustancia resinosa poliacrílica de-
generada se depositó parcialmente sobre las paredes de la
columna de destilación, pero esta deposición fué exfoliada
25 o arrancada fácilmente lavando con 30% en peso de ácido
nítrico. Por otra parte, la estopa de las fibras hiladas
que había abandonado el baño de coagulación fué comprimi-
da o exprimida con rodillos. Esta estopa, que todavía con-
tenía 4 partes en peso de la solución del baño de coagu-
30 lación, basado en el peso de las fibras hiladas, fué car-

3.11.1967

343049



← 7 N

gada en una máquina de lavado equipada con 12 etapas o tramos de rodillos de compresión, y la estopa que correspondía a una tonelada de fibras fué lavada sucesivamente con 12 toneladas de agua, constituida por 8 ton. de la antedicha agua fraccionada más 4 ton. de agua pura adicional, que fluye en contracorriente en la dirección de la estopa. Cuando la estopa lavada con agua, en que la solución remanente de baño de coagulación había sido reemplazada con el agua de lavado, salió de la máquina de lavado, se había recuperado el 96% del ácido remanente y el hilo contenía una cantidad secundaria de ácido nítrico y 4 partes en peso de agua, basado en el peso de los hilos. De esta manera se utilizaron 12 ton. de agua para lavar 1 ton. de las fibras hiladas y de las 12 ton., 4 ton. de agua que permanecía sobre las fibras fueron transferidas a la siguiente etapa, y el resto, o las 8 ton., de agua estaban contenidas en la solución de baño de coagulación que quedaba sobre las fibras, y fueron añadidas sucesivamente al baño de coagulación. Un ácido concentrado suministrado desde la boquilla de hilatura fué diluido por la adición, con lo que la concentración de ácido nítrico del baño de coagulación fué mantenida constantemente en 31,8% en peso.

Un promedio de 65% en peso de ácido nítrico que fué fraccionado en forma de destilados de colas no contenía ninguna impureza, sino pequeñas cantidades de ácido nítrico, y fué purificado por adición de urea. Al ácido purificado se añadió ácido nítrico concentrado de nueva aportación en cantidad correspondiente a varios tantos por cientos de la pérdida por circulación del ácido, para ser utilizado de nuevo como disolvente para el producto de po-

3.11.1967



31 MAR 1968

5 limerización del acrilonitrilo. El ácido nítrico concen-
trado disponible en el comercio contiene usualmente una
cantidad secundaria de radicales sulfato e iones metáli-
cos. Dichos iones metálicos tienen algunas veces una in-
fluencia importante sobre el grado de hidrólisis de la
resina poliacrídica en la solución de hilatura. Más del
90% en peso del ácido empleado para disolver el poliacri-
lonitrilo es de ácido nítrico puro exento de sustancias
indeseables, y por lo tanto esto proporciona un grado
10 muy grande de conveniencia en la realización de la opera-
ción de hilatura.

15 Aunque el invento se ha descrito, por razones
de conveniencia, en conexión con la hilatura en húmedo
de fibras acrílicas, se ha de sobrentender que se pueden
llevar a cabo muchas realizaciones diferentes del inven-
to sin apartarse del espíritu y alcance del mismo.

- N O T A -

20 Los puntos de invención propia, no nueva, pero
no establecida, practicada ni divulgada en España que se
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Pa-
tente de Introducción por diez años son los siguientes:

- 1.- Un método de recuperar y volver a utilizar
los disolventes para la producción de artículos poliacrí-
licos configurados a partir de una solución residual de



5 baño de coagulación, en la producción de artículos configura-
gurados de productos de polimerización del acrilonitrilo
extruyendo una solución, preparada disolviendo dichos
productos de polimerización del acrilonitrilo en una solu-
10 ción acuosa concentrada de ácido nítrico, en una solución
acuosa diluida de ácido nítrico como baño de coagulación,
método que comprende lavar la masa coagulada que ha de-
jado el baño con agua que fluye en contracorriente, aña-
dir el agua de lavado al baño de coagulación, destilar
15 la solución en exceso de baño producida añadiendo el agua,
para recuperar agua como condensado de cabezas de la co-
lumna de destilación y disolvente de ácido nítrico como
colas, y disolver el agua recuperada a la antedicha ope-
ración de lavado de las fibras, y el ácido nítrico recu-
perado a la antedicha operación de disolución del produc-
to de polimerización del acrilonitrilo.

20 2.- Un método de recuperar y volver a utilizar
los disolventes para la producción de artículos poliacrí-
licos configurados a partir de una solución residual de
baño de coagulación, en la producción de artículos confi-
gurados extruyendo una solución de hilatura, preparada
disolviendo resinas poliacríticas en una solución acuosa
25 concentrada de ácido nítrico, que tiene una concentración
de más de 53% en peso de ácido nítrico, en una solución
acuosa concentrada como baño de coagulación, que tiene
una concentración de ácido nítrico menor de 50% en peso,
método que comprende lavar la solución de baño de coagula-
ción que permanece sobre las fibras hiladas que han aban-
donado el baño, con agua que fluye en contracorriente,
30 añadir el agua de lavado al baño de coagulación, destilar

22.5.1968

343049



la solución de baño en exceso producida añadiendo el
agua, para recuperar agua como condensado de cabezas de
la columna de destilación y ácido nítrico desde las colas,
y devolver el agua recuperada a la antedicha operación
5 de lavado de las fibras y el ácido nítrico recuperado
a la antedicha operación de disolución de la resina polia-
crílica.

3.- Un método según la reivindicación 2, en el
que la destilación de la solución de baño de coagulación
10 residual en una columna de destilación se realiza a una
temperatura inferior a 130°C.

4.- Un método de recuperar y volver a utilizar
los disolventes para la producción de artículos poliacrí-
licos configurados.

15 Tal y como se ha descrito en la memoria que
antecede, representado en el dibujo que se acompaña y
para los fines que se han especificado.

La presente memoria consta de dieciseis hojas
escritas a máquina por una sola cara.

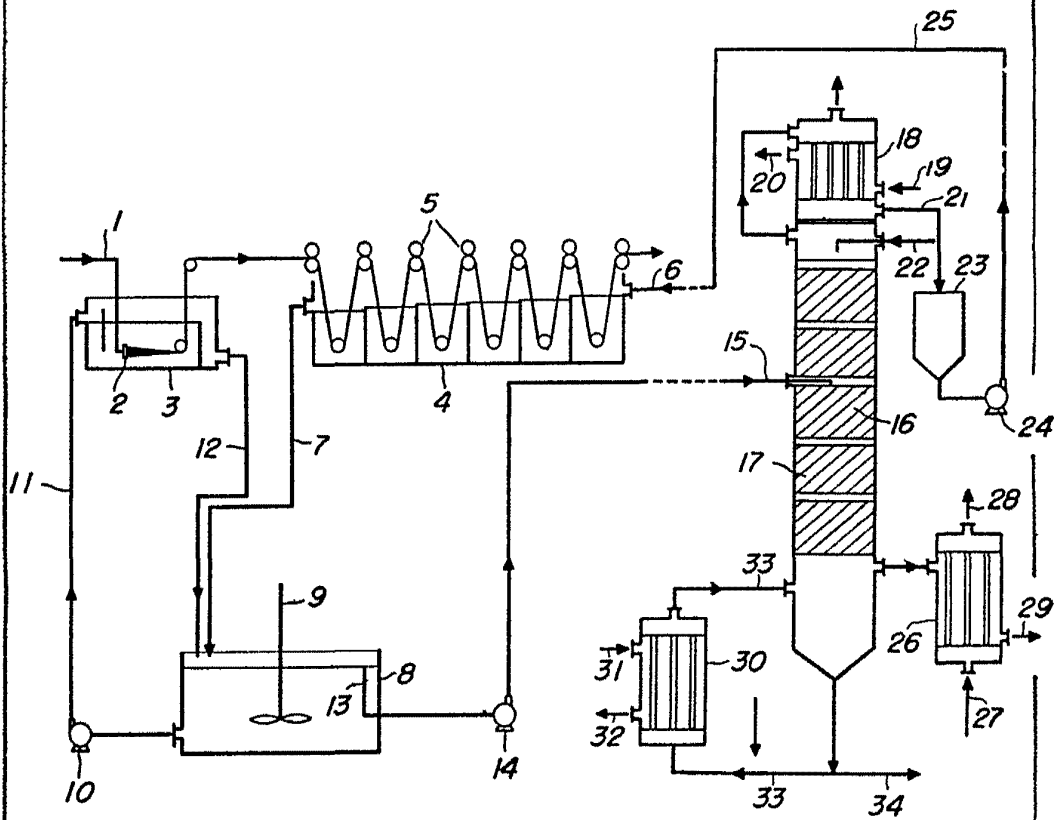
Madrid, 31 MAY. 1968

P.A.

Alberto de Eusebio
Alberto de Eusebio

343049

343049



343049

Albert J. ...