

404103

5 AGO



P.- 51.337

S.7612-Z3086
5206 Km

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.

CLASE _____

SUBCLASE _____

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

A nombre de ČESKOSLOVENSKÁ AKADEMIE VĚD

Int. Cl.²: D01D

entidad checoeslovaca

establecida en Praga, Checoslovaquia

por: "UN METODO DE PRODUCIR FIBRAS Y FILAMENTOS
ACRILICOS POR HILATURA EN HUMEDO DE POLIME
ROS Y COPOLIMÉROS DE ACRILONITRILO DISUEL-
TOS EN ACIDO NITRICO"

(Clase Internacional D01d)

404103

-5 AGO. 1974



Conforme a la invención soluciones de polímeros o copolímeros acrílicos en ácido nítrico se hilan en líquidos coagulantes que contienen nitratos en tal concentración que precipitan por enfriamiento, conteniendo simultáneamente dichos líquidos coagulantes la base respectiva o su sal con un ácido más débil que el ácido nítrico, preferiblemente con un ácido volátil tal como ácido carbónico, en cantidad suficiente para neutralizar sustancialmente el ácido nítrico introducido por la solución de hilatura. La concentración del líquido coagulante en los sistemas de coagulación se mantiene constante retirando el nitrato del líquido coagulante en una cantidad equimolecular con la del ácido nítrico introducido en el sistema de coagulación por unidad de tiempo, y añadiendo simultáneamente la cantidad de agua necesaria con objeto de compensar sus pérdidas. Preferiblemente, se añade agua en forma de parte de agua de lavado procedente del baño situado a continuación del baño de coagulación. Una parte del líquido coagulante o el líquido como un todo puede tratarse hasta obtener nitrato por evaporación del agua excesiva. En la realización preferida, la temperatura del líquido coagulante se mantiene tan alta como sea posible

26.7.72



con respecto al polímero o copolímero hilado de modo que se obtiene un gel homogéneo y simultáneamente una concentración elevada del nitrato, ventajosa para su recuperación. Además, los líquidos de lavado y estirado se mantienen a temperaturas comprendidas entre 70°C y su punto de ebullición, condensándose los vapores y utilizándose para lavar. Preferiblemente, se utilizan copolímeros de acrilonitrilo con comonomeros hidrófilos tales como acrilamida.

Es sabido que el ácido nítrico es un buen disolvente para poli(acrilonitrilo) y copolímeros de acrilonitrilo. El ácido nítrico de 65 a 72% disuelve los polímeros acrílicos ya a temperaturas comprendidas entre 0 y 20°C. Las soluciones así obtenidas se hilan en un ácido nítrico más diluido, por ejemplo de 40% en peso. Los polímeros de acrilonitrilo no pueden ser hilados en agua ordinaria o soluciones menos diluidas de ácido nítrico debido a que las fibras serían no homogéneas, débiles y no podrían estirarse con facilidad. Además, las soluciones diluidas de ácido nítrico serían económicamente desventajosas respecto a la recuperación del ácido. Por consiguiente, la concentración de ácido nítrico en el baño de coagulación se mantiene

404103



habitualmente en 40% a 45% aproximadamente y el ácido se recupera por destilación y vuelve a utilizarse. El lavado se lleva a cabo en contracorriente del modo habitual, pero es imposible recuperar la totalidad del ácido nítrico debido a que el volumen del agua de lavado diluida es demasiado grande. El agua de lavado ha de neutralizarse y verterse al sistema de alcantarillado. Con respecto a las limitaciones a la contaminación del agua este es un problema muy grave.

La recuperación del ácido nítrico en forma de nitratos neutralizando el baño de coagulación utilizado que contiene de 40 a 45% de ácido nítrico, no es económica tampoco debido a las grandes cantidades de agua a evaporar. El recuperar ácido nítrico de cantidades grandes de agua residual diluida es prácticamente imposible. Por otra parte, el mercado para nitratos en la industria de fertilizantes es amplio.

Es sabido que pueden obtenerse buenas fibras acrílicas sólo si la velocidad de coagulación de las corrientes de la solución de hilatura es suficientemente reducida con objeto de obtener geles homogéneos translúcidos que son relativamente fuertes para poder ser sometidos a estirado.



Existen varios métodos para reducir la velocidad de coagulación. Uno de ellos consiste en la concentración relativamente elevada que se ha mencionado anteriormente del disolvente del polímero en el líquido coagulante. Otro método consiste en mantener la temperatura del líquido acuoso coagulante por debajo de +2°C. Todavía otro método usa una coagulación en dos etapas, siendo el producto intermedio una fibra con propiedades semejantes al caucho, plastificada con una cierta cantidad de disolvente, que después se elimina por lavado del polímero estirado elásticamente. También se ha propuesto usar copolímeros de acrilonitrilo con como números hidrófilos tales como acrilamida de modo que entra agua en la fibra que se está formando y actúa de plastificante. Además, es sabido que incluso no disolventes para polímeros acrílicos tales como diversas sales pueden reducir la actividad de coagulación del baño de manera que se obtienen geles translúcidos fuertes. Por otra parte, era sabido que las bases fuertes hidrolizan rápidamente el grupo nitrilo a carboxilo y además, ocasionan una descoloración rápida. En el caso en que el ácido nítrico sea utilizado como disolvente para polímeros acrílicos, no podrían añadirse bases al líquido-

404103



do coagulante ya que la neutralización instantánea aumentaría extremadamente la velocidad de coagulación ocasionando de este modo heterogeneidad de la fibra que se llenaría de huecos microscópicos.

5 Es objeto de la invención un método nuevo de fabricación de fibras y filamentos acrílicos por hilatura en húmedo de soluciones en ácido nítrico de polímeros y copolímeros acrílicos, en líquidos coagulantes acuosos, en donde se mantiene
10 en el líquido coagulante una concentración relativamente alta del nitrato a recuperar como subproducto, estando presente la respectiva base o agente de neutralización en el sistema de coagulación en cantidad suficiente para neutralizar sustancialmente
15 la totalidad del ácido nítrico introducido por la solución de hilatura, circulando el líquido coagulante en el interior del sistema de coagulación, con lo que una parte del nitrato se separa, por ejemplo, enfriando y retirando los cristales precipitados o evaporando agua, se añade la cantidad
20 requerida de base o agente de neutralización, y la concentración y composición del líquido coagulante se mantienen constantes. Después se lava la fibra, se estira, se estabiliza por calor y se seca
25 del modo habitual en cualquier sucesión de operacio-



nes que se desee. Las pérdidas de agua se compensan añadiendo al sistema de coagulación, si es necesario una parte del agua de lavado siguiente.

Una parte de los nitratos o la totalidad de ellos puede recuperarse del sistema de coagulación evaporando agua, y los vapores condensados se utilizan para finalizar el lavado. Se introduce agua también con el ácido nítrico y también se forma por neutralización.

La temperatura en el sistema de coagulación se mantiene tan alta como sea posible con respecto a las propiedades de coagulación del polímero acrílico utilizado, y la concentración del nitrato se mantiene sólo ligeramente por debajo del punto de saturación para evitar la cristalización sobre la fibra o sobre las partes del sistema de coagulación donde no se desea la cristalización. Por consiguiente, la recuperación del nitrato o mediante cristalización o por evaporación de agua se hace fácil y económica.

La temperatura de los líquidos de estirado y lavado se mantiene entre 70°C y el punto de ebullición. Los vapores liberados de dichos líquidos se condensan y utilizan para el lavado final, o en sectores individuales o al término del sistema

404103

-5 AGO



total de lavado. Así pues, la aparición de aguas residuales o se disminuye sustancialmente o se evita en su totalidad, siendo los únicos productos fibras o filamentos por una parte y nitratos cristalizados, sustancialmente secos, por otra. Si es necesario puede añadirse algo de agua al último baño de lavado con objeto de compensar las pérdidas. Una materia prima adicional, además de la solución de hilatura, es la base respectiva.

10 Entre los polímeros y copolímeros acrílicos, se prefieren los copolímeros de acrilonitrilo con una cantidad secundaria de un comonomero hidrófilo tal como acrilamida y/o ácido acrílico.

15 Como base para neutralizar el ácido nítrico puede emplearse cualquier hidróxido adecuado, carbonato cálcico, urea, guanidina, hidróxido de bario, carbonato sódico, amoníaco gaseoso, sulfito sódico, acetato potásico, hidróxido de magnesio, carbonato de estroncio, etc. Una de las ventajas del método es que pueden utilizarse el mismo aparato y el mismo procedimiento para producir diversos nitratos. También es posible utilizar mezclas de bases para obtener sales mixtas o mezclas de sales, en especial sales no explosivas y



-5 AGO 1977

mezclas que contienen diversos cationes, por ejemplo, nitratos mixtos de sodio y calcio, urea-nitratos de calcio y potasio, nitratos de amonio y calcio, etc, todos ellos útiles como fertilizantes.

Otra ventaja del método es el uso de un sistema cerrado que elimina las aguas residuales diluidas. La temperatura relativamente alta de todos los líquidos utilizados mejora la eficacia del lavado y proporciona cantidades suficientes de agua condensada para el lavado final. Los nitratos recuperados del sistema de coagulación obtenidos o por enfriamiento y cristalización, o por evaporación y cristalización, o también por simple evaporación a sequedad, o por una combinación de ambas medidas, se separan por los medios habituales, por ejemplo filtración, centrifugación o similar.

Es sorprendente que en soluciones de nitrato muy concentradas templadas e incluso calientes la base, aún cuando se encuentre en forma de hidróxido, no evita la formación de fibras de gel incoloras y bien estirables. La neutralización es completa incluso si el exceso de la base en el líquido coagulante es pequeño. Preferiblemente, las aguas madres recirculadas después de separar parte

404103



de los nitratos del líquido coagulante y añadir base de nueva aportación, se llevan al baño de hilatura cerca del lugar donde la fibra coagulada sale de éste, con objeto de facilitar la separación total del ácido.

Las temperaturas relativamente elevadas en el sistema de coagulación hacen posible la recuperación del resto de los monómeros, en particular acrilonitrilo, si la polimerización se llevó a cabo en ácido nítrico. Además, el enfriamiento del líquido coagulante que circula puede llevarse a cabo por medio de agua de acometida a temperatura ambiente, sin enfriamiento costoso a baja temperatura.

Las temperaturas aumentadas hasta el punto de ebullición son ventajosas no sólo porque es más fácil la producción de nitratos sólidos sino porque también se obtiene una cantidad suficiente de agua pura condensada para el lavado final, de modo que la adición de agua procedente del exterior se limita a compensar las pérdidas del sistema, que, como un todo, está cerrado para que pueda eliminarse la presencia de aguas residuales. El procedimiento puede automatizarse para cualquier nitrato o mezcla de nitratos en particular ajustan-



404103

do las condiciones óptimas de concentración, temperatura, velocidad de arrastre, etc. Los límites dentro de los que pueden variarse dichas condiciones son lo suficientemente amplios para que puedan producirse de este modo incluso fibras de poli(acrilonitrilo) puro, aunque son preferidos los copolímeros de acrilonitrilo con una cantidad secundaria de otros monómeros tales como acrilamida, metacrilamida, vinil-piridina, ácido metacrílico, ácido acrílico, metacrilonitrilo, ácido etilén-sulfónico y sus sales solubles etc. Son muy adecuados los copolímeros en bloque obtenidos por polimerización de acrilonitrilo en ácido nítrico e hidrólisis subsiguiente en la solución ácida homogénea así obtenida, como se describe en la Solicitud de Patente española pendiente No. 404.102.

El calor retirado del sistema de coagulación por enfriamiento de la parte recirculada del líquido es contrarrestado al menos parcialmente por el calor de neutralización de modo que es baja la cantidad de energía necesaria para mantener en un nivel constante la temperatura de líquido de coagulación. Incluso es posible ajustar las condiciones de la hilatura para que no sea necesario calentar exteriormente en absoluto el líquido

404103

5 AGO



coagulante. La cantidad de base añadida así como la cantidad de nitrato separada del sistema han de ser equimoleculares con la cantidad del ácido nítrico introducido. Simultáneamente, la cantidad de agua ha de mantenerse en un nivel constante. Los dispositivos de regulación de hoy en día hacen posible mantener las condiciones de hilatura dentro de límites muy estrechos.

Con objeto de evitar la precipitación de cristales de nitrato sobre las fibras o los filamentos en el líquido coagulante, la concentración y temperatura del mismo se escogen en la región situada por encima de los valores con los que el nitrato comienza a separarse. Aún cuando esta región puede ser bastante amplia, englobando todas las soluciones insaturadas de líquido, en la práctica está limitada por dos requisitos obvios: La concentración de nitrato no debe ser demasiado baja, ya que de otro modo la velocidad de coagulación sería demasiado elevada y la fibra sería heterogénea y, además, la concentración de nitrato ha de ser lo suficientemente elevada para asegurar la fácil cristalización por enfriamiento y la evaporación económica de agua, si es necesario. Como regla, el líquido coagulante para el comienzo se



produce preparando solución saturada de nitrato a una temperatura que es, al menos, unos 5° más baja que la temperatura de servicio, añadiendo la base para la neutralización y calentando la solución a la temperatura de servicio. La diferencia más apropiada entre las temperaturas de saturación y servicio depende del nitrato a obtener y de las otras condiciones de hilatura. Con la mayor frecuencia está comprendida entre 7 y 15°C aproximadamente.

Además del circuito para separar el nitrato, puede ser ventajoso disponer otro circuito para recuperar impurezas volátiles, en particular impurezas de acrilonitrilo, si la polimerización se llevó a cabo directamente en el ácido nítrico utilizado. La separación de impurezas volátiles puede mejorarse haciendo disminuir la presión, aumentando la temperatura o haciendo borbotear un gas inerte a través del líquido coagulante recirculado. Si se usa un carbonato para neutralizar el ácido nítrico, el dióxido de carbono liberado arrastra compuestos volátiles que pueden separarse de él por enfriamiento o por sorción, si se desea. El dióxido de carbono así obtenido puede utilizarse posteriormente como gas inerte para polimerización, fijación por calor y desecación. Ya que la

404103

-5



pureza del líquido coagulante es más importante
que la del nitrato, puede ser ventajoso recupe-
rar todos los nitratos por evaporación de agua
sólamente, sin recircular las aguas madres des-
pués de la cristalización. Aún mejor, una parte
5 del nitrato puede separarse en cristales enfria-
do con agua de la acometida, siendo transforma-
das luego las aguas madres en fertilizantes por
evaporación a sequedad. Con ello, la acumula-
10 ción de impurezas en el líquido coagulante puede
evitarse en su totalidad.

La expresión "sistema de coagulación"
significa no sólo el propio baño de coagulación
sino también los circuitos secundarios para la
15 recuperación de los nitratos y de los componen-
tes volátiles, así como todos los dispositivos
para separar los nitratos, añadir bases y también
los dispositivos de medida y regulación así como
otros instrumentos y accesorios, necesarios para
20 llevar a cabo el procedimiento.

La expresión "base" significa en esta
Memoria cualquier compuesto capaz de neutralizar
el ácido nítrico en soluciones acuosas, y también
en particular las sales metálicas de ácidos débi-
25 les, solubles o insolubles en agua.



La neutralización puede llevarse a cabo en cualquier lugar del sistema de coagulación, por ejemplo también en un circuito separado a través del cual se bombea el líquido coagulante. En tal

5 circuito, puede guardarse en exceso una "base" insoluble, en el sentido anterior de esta expresión, preferiblemente en forma granulada o nodulizada, o en fragmentos mayores. Las partículas pequeñas de la base son arrastradas entonces al líquido coa-

10 gulante. En otras palabras, no es necesario que la neutralización tenga lugar uniformemente, siendo a veces el valor del pH del líquido coagulante diferente en distintos lugares del sistema de coagulación. Además, no es necesario que la "base" ten

15 ga reacción alcalina tal como se define por el valor del pH. Un filtro lleno con tal "base" insoluble en agua, por ejemplo, piedra caliza, puede disponerse también antes del dispositivo para la recuperación del nitrato, para evitar la presencia

20 de ácido nítrico libre en el nitrato. Como es bien sabido, la higroscopicidad del nitrato cálcico dihidratado disminuye si algo de carbonato cálcico pulverulento cubre la superficie de los cristales. Este efecto se consigue fácilmente en el procedi-

25 miento presente cuando se usa como "base" piedra

404103

-5



caliza molida y se suspende en un exceso del líquido coagulante.

5 Cuando se recircula el baño ácido de coagulación a través de un filtro lleno con un carbonato metálico, el gas liberado puede utilizarse para bombear el líquido coagulante por medio de una bomba Mammot o de trompa de aire.

10 El dispositivo para llevar a cabo el método de la invención está diseñado, preferiblemente, de modo que todos los parámetros importantes puedan ajustarse dentro de límites suficientemente amplios para que puedan obtenerse como sub-
15 productos diversos nitratos en la misma instalación. Los parámetros más importantes son la temperatura, la concentración de los compuestos químicos, la velocidad de arrastre la sección transversal total de los orificios de la hilera, la
20 concentración del polímero en la solución de hilatura, el título del hilo o haz de fibras, la relación de estirado, la viscosidad de la solución de hilatura, etc. La velocidad de arrastre y la longitud del recorrido en los baños se escogen de tal
25 manera que todo el ácido nítrico se neutraliza y sustancialmente todos los iones inorgánicos se eliminan por lavado antes del secado.



La sucesión de los baños puede cambiarse, si se desea, de modo que el baño caliente de estirado puede disponerse inmediato al sistema de coagulación, como se indica en el dibujo que se acompaña, o entre dos baños de lavado, o también como el último baño antes de la estabilización por calor y desecación.

El sistema de lavado puede tener varias etapas, siendo constante también la concentración de nitrato en cada etapa. Si el título y velocidad de estirado exceden la capacidad del sistema de lavado, ha de añadirse más agua de nueva aportación y una parte correspondiente del líquido coagulante, o, si se desea, del primer líquido de lavado, puede separarse por reposo y tratarse por evaporación del exceso de agua. Como el agua condensada se recircula al final del sistema de lavado, esta medida es muy eficaz.

El método de la invención es adecuado también para la fabricación de fibras y filamentos rizados de dos componentes, con la hilera sumergida o sin sumergir. A este propósito, pueden usarse con ventaja dos soluciones del mismo polímero, parcialmente hidrolizadas a diferentes temperaturas. Desde luego, también es posible usar dos co-

404 103

-5



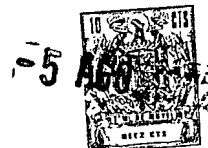
polímeros diferentes, uno que contenga, por ejemplo, 10% de etilénsulfonato sódico y el otro que contenga 10% de acrilato de etilo, siendo el resto acrilonitrilo.

5 El método de la invención se ilustra mediante los Ejemplos siguientes y el dibujo esquemático anejo. Todos los tantos por ciento son en peso, si no se indica de otra manera.

10 Ejemplo 1

Se preparó la solución de hilatura disolviendo 160 g de acrilonitrilo (que contenía no más de 2,5% de agua y no contenía inhibidores de polimerización) en 835 g de ácido nítrico incoloro de 63%. En esta solución se disolvieron 0,8 g de urea y 1,5 ml de solución acuosa al 10% de persulfato amónico. Después de una corta desaireación en el vacío de una trompa de agua, la solución se llenó en pipetas de 200 ml y se dejó en reposo, sin acceso de oxígeno ni de luz actínica, durante 132 horas a 18°C. La solución viscosa transparente del poliacrilonitrilo parcialmente hidrolizado se sometió a extrusión por medio de una bomba de hilatura 3, llena con aceite de parafina 4, desde la pipera 1 a través de la hilera 2, al líquido coagulante 5. Entre la hilera y el líquido coagulante había un es

404103



5 pacio de aire de 60 mm de longitud. La solución de
coagulación estaba constituida por una solución
acuosa a 28°C que contenía 220 g de nitrato de
urea y 30 g de urea libre en 1000 ml. El sistema
de coagulación comprendía además la válvula 12, el
refrigerador 13, el filtro de tambor 14, la bomba
para las aguas madres 15, el calentador 16, el
aparato para añadir urea 17, la tubería 18, la cu-
chilla 19 y el transportador de nitrato de urea hú-
medo 20. El filamento se arrastró a la velocidad
de 30 m/minuto y se estiró en el baño caliente de
lavado 6, provisto del fondo de calentamiento 7,
a 98 - 99°C, hasta el 50% de su longitud hilada.
El agua condensada de los vapores en la superfi-
cie interna de la cubierta 11, se condujo sobre
el haz de fibras que salía del baño de estirado,
también en parte sobre el rodillo situado entre el
sistema de coagulación y el baño de estirado. El
haz de fibras se arrastró entonces bajo tensión
a través del sistema de lavado 8, provisto del
fondo de calentamiento 7'. La temperatura era la
misma que en el baño de estirado. De modo semejan-
te, los vapores del agua de lavado condensados en
la superficie interior de la cubierta 11' y el con-
densado se utilizaron para el lavado final y la di-

404103

-5



lución del líquido de lavado que había sido llevado en contracorriente al baño de estirado y desde allí al sistema de coagulación.

5 El haz de fibras se secó sobre la parte 9, y se estabilizó por calor en la parte 10, de un par de cilindros giratorios con ejes no paralelos de modo que el haz de fibras se movía en una línea helicoidal a través de la cámara, que se había cargado con dióxido de carbono caliente
10 (temperatura inicial 150°C) en contracorriente. El diámetro de los cilindros estaba ligeramente disminuido hacia su extremo para que las fibras pudieran relajarse parcialmente durante la estabilización. La relación de estirado podría cambiarse
15 se cambiando las revoluciones del cilindro de arrastre. (Algunos detalles, como por ejemplo un tornillo propulsado en el refrigerador 13, que evita la obstrucción por cristales de nitrato de urea, no se muestran en el dibujo esquemático, pero
20 para los expertos en la técnica tales precauciones son obvias. Tales detalles obvios no se reivindican como parte de la invención).

Una parte del nitrato de urea, equimolecular con la cantidad de ácido nítrico, se retiró
25 del sistema de coagulación, siendo recirculada la



totalidad de las aguas madres después de haberse
añadido la cantidad equimolecular de urea.

Ejemplo 2.

5 Se repitió el Ejemplo 1 en la misma ins-
talación, con la excepción de que las aguas madres
se evaporaron a sequedad en lugar de recircularlas.
Los vapores acuosos así obtenidos se condensaron
y alimentaron al sistema de lavado. Como resultado,
10 la producción de fibra por unidad de tiempo pudo
aumentarse de modo correspondiente. El nitrato de
urea cristalino podría utilizarse como tal, y las
aguas madres evaporadas y secas podrían utilizarse
como fertilizante. Se añadió urea de nueva aporta-
15 ción directamente al baño de coagulación.

Ejemplo 3.

 La solución de hilatura según el Ejemplo
1 se hiló en un líquido coagulante preparado satu-
20 rando agua con nitrato amónico a 35°C, aumentando
su temperatura a 45°C y añadiendo 2% en volumen de
amoníaco acuoso concentrado. La parte recirculada
del líquido coagulante se enfrió a +15°C, se sepa-
ró el nitrato amónico cristalino precipitado, y se
25 llevó amoníaco gaseoso al líquido coagulante en una

404103



5 cantidad equimolecular con el ácido nítrico de la
solución de hilatura. La cantidad de agua introdu-
cida en el sistema de coagulación con la solución
de hilatura y formada por neutralización, era apro-
ximadamente igual a la arrastrada con el haz de
fibras y el nitrato amónico húmedo, de modo que el
nivel y la concentración del líquido coagulante
permanecían casi constantes durante un largo perío-
do de tiempo sin regulación.

10

Ejemplo 4.

Se preparó un copolímero de acrilonitri-
lo con acrilamida, polimerizando 5 partes en peso
de acrilonitrilo con 2 partes de acrilamida en 93
15 partes de agua exenta de oxígeno, utilizando un
iniciador redox que constaba de partes iguales de
metabisulfito potásico y persulfato amónico (0,1 %
en peso de la mezcla de monómeros de cada uno). El
copolímero precipitado se filtró, se lavó con agua
20 caliente y se secó a 40°C a presión reducida. El
copolímero pulverizado se disolvió, mientras se
agitaba, en ácido nítrico incoloro del 70%, al que
se había añadido con anterioridad 0,5% de urea, pa-
ra obtener una solución al 10%. La solución visco-
25 sa se desaireó y se hiló, utilizando el aparato

26.7.72



descrito en el Ejemplo 1. El líquido coagulante es
taba constituido por solución acuosa de nitrato
potásico, saturada a 24°C, y calentada a 30°C. La
solución se alcalinizó después con 1% de hidróxi-
do potásico sólido hasta un pH comprendido entre
11 y 12. El tratamiento posterior fué el mismo que
en el Ejemplo 1. El subproducto, nitrato potásico
cristalino, contenía, solamente, indicios de álca-
li libre.

Ejemplo 5

Se preparó la solución de hilatura se-
gún el Ejemplo 1, con la excepción de que las hi-
leras tenían una abertura de 1 mm y la solución
se mantuvo allí a + 13°C durante 144 horas. La su-
perficie de la solución de polimerización se cu-
brió con una capa de aceite de parafina blanco
para impedir el acceso de oxígeno. Como líquido
coagulante se empleó una solución de nitrato cálcico,
saturada a 20°C y calentada después a 48 -
50°C, en la que se mantuvo una suspensión de car-
bonato cálcico precipitado en exceso respecto al
ácido nítrico introducido con la solución de hila-
tura. Se preparó una suspensión espesa de carbona-
to cálcico utilizando como medio una parte de agua

404103

-5



de lavado procedente del primer baño y se mezcló con agitación en el líquido coagulante. Los cristales de nitrato cálcico dihidratado contenían sobre su superficie carbonato cálcico pulverizado que hizo disminuir la hidrocopicidad. El enfriamiento y la cristalización se efectuaron continuamente de tal manera que algunos cristales se encontraban siempre presentes en la zona de cristalización. A una velocidad de arrastre de 18 m/minuto, se obtuvo una fibra resistente, parecida a un gel translúcido, que después de ser estirado en la relación de 1 : 5,8, de secar bajo tensión y estabilizar por calor en dióxido de carbono a 170°C con una relajación de 15%, tenía una resistencia a la tracción de 5 g/den., un alargamiento en la rotura de 27% y una sorción de equilibrio en agua de 8,5% en peso. Después de 10 minutos en agua a 95°C la fibra encogió menos del 5% de su longitud en seco. Cuando el nivel del baño de coagulación aumentó, el líquido rebosado se trató por evaporación para obtener un fertilizante.

Ejemplo 6

Un copolímero preparado por copolimerización por precipitación de 95 partes de acrilonitrilo

404103

-5 AGO. 1972



lo con 5 partes de acrilato de n-butilo en agua, utilizando un iniciador redox, se filtró con succión, se lavó, se secó en vacío a 40°C y se pulverizó. Se disolvieron 15 partes del copolímero a 5 35°C, mientras se agitaba, en 85 partes de ácido nítrico incoloro del 65%, que contenía 0,5 partes de urea. La solución homogeneizada se hiló en un líquido coagulante, preparado saturando agua con 10 nitrato cálcico a 30°C y aumentando después la temperatura a 60°C. El líquido coagulante se recirculó a través de un filtro lleno de piedra caliza triturada, de tamaño de granos superior a 1 mm, y provisto de una válvula de purga. Desde el filtro, la solución neutralizada se condujo a través de 15 una zona de cristalización enfriada, a través de una centrífuga en funcionamiento continuo y de retorno al baño de coagulación. En el fondo del baño de estirado y lavado se mantuvo una capa de mármol granulado para neutralizar una pequeña cantidad del ácido arrastrada por el haz de fibras a 20 partir del baño de coagulación. Desde los baños de lavado y estirado el líquido que rebosó se hizo pasar en contracorriente al baño de coagulación.

Se obtuvieron resultados similares con 25 soluciones de coagulación que contenían nitrato só-

404103



dico con bicarbonato sódico añadido, nitrato bá-
rico con hidróxido bárico, nitrato de guanidina
con guanidina, y otras. En lugar de los copolíme-
ros de acrilonitrilo-acrilamida puestos como ejem-
5 plo, pueden utilizarse copolímeros de acrilonitri-
lo con una cantidad secundaria de vinil-piridina,
metacrilamida, etilén-sulfonato sódico, metacri-
lonitrilo, ácido acrílico, acrilatos de alcohol
y metacrilatos de alcohol con alcoholes de C₁ a
10 C₄, acrilatos de glicoles y metacrilatos de gli-
col, estireno y otros monómeros capaces de copo-
limerizarse con acrilonitrilo, disueltos en áci-
do nítrico de concentración comprendida entre 50
y 72%, aproximadamente. La sorción en equilibrio
15 de agua de la fibra orientada, secada y estabili-
zada por calor está comprendida habitualmente en-
tre 1 y 20%. Soluciones menos viscosas, es decir
soluciones menos concentradas o soluciones de po-
límeros de magnitud molecular inferior, en ácido
20 nítrico, podrían hilarse fácilmente también a par-
tir de hileras totalmente sumergidas en el baño de
coagulación.

La presente solicitud que corresponde a
la presentada en Checoeslovaquia, con fecha 22 de
25 Junio de 1.971, bajo el Número PV 4609-71, se acco-

404103

-5



ge a los beneficios del Artículo 51 del vigente
Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

- REIVINDICACIONES -

10

15 -Los puntos de invención, propia y nueva,
que se presentan para que sean objeto de esta soli-
citud de Patente de Invención en España por VEINTE
años, son los siguientes:

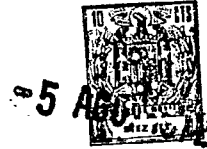
20 1.- Un método de producir fibras y fila-
mentos acrílicos por hilatura en húmedo de políme-
ros y copolímeros de acrilonitrilo disueltos en
ácido nítrico, en el que la solución de hilatura
se hila en un líquido coagulante que contiene un
25 nitrato o nitratos y el agente o agentes neutrali-
zantes respectivos en una cantidad suficiente para
neutralizar el ácido nítrico introducido con la so-

26.7.72

- 27 -



404103



lución de hilatura en el sistema de coagulación,
en donde el nivel del líquido y la concentración
del nitrato y el agente neutralizante se mantie-
nen constantes separando parte del nitrato y añá-
5 diendo el agente neutralizante en el grado en que
se introduce el ácido nítrico, y simultáneamente
se retira o añade parte de agua, estirándose lue-
go la fibra o filamento y lavándose a contracor-
riente y estabilizándose por calor, condensándo-
10 se el agua evaporada durante el procedimiento y
utilizándose para lavar.

2.- Un método según la reivindicación
1, en el que la concentración de nitratos se man-
tiene constante en los líquidos de estirado y la
15 vado añadiendo agua, al final, al sistema de la-
vado y moviendo los líquidos de lavado y estirado
en contracorriente hasta llegar al sistema de coa-
gulación.

3.- Un método según la reivindicación
1, en el que una parte del líquido coagulante se
20 separa del sistema de coagulación para mantener
el volumen en un nivel constante y se trata para
obtener nitrato y condensado de agua, utilizándose
esta última para lavar.

25 4.- Un método según la reivindicación

26.7.72





1, en el que la temperatura de los líquidos de es-
tirado y lavado se mantiene entre 70°C y el punto
de ebullición, condensándose los vapores y utili-
zándose para lavar.

5 5.- Un método según la reivindicación
1, en el que el polímero acrílico hilado es un co-
polímero de acrilonitrilo con acrilamida.

10 6.- Un método según la reivindicación
1, en el que se usa una mezcla de agentes neutra-
lizantes, resultando un subproducto de nitrato no
explosivo.

7.- Un método según la reivindicación
1, en el que se usa un carbonato metálico como agen-
te para neutralizar ácido nítrico.

15 8.- Un método según la reivindicación 7,
en el que se conduce el líquido coagulante a tra-
vés de un filtro que contiene un carbonato metáli-
co insoluble, y el dióxido de carbono liberado se
utiliza como gas inerte en la etapa de polimeriza-
ción y/o de estabilización por calor.

20 9.- Un método según la reivindicación
6, en el que el dióxido de carbono liberado en el
filtro de carbonato metálico se utiliza en una bom-
ba Mammot o de trompa de aire para bombear el lí-
quido coagulante recirculado.

26.7.72

- 29 -

404 103

-5



10.- Un método de producir fibras y filamentos acrílicos por hilatura en húmedo de polímeros y copolímeros de acrilonitrilo disueltos en ácido nítrico.

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

10 Esta Memoria consta de treinta hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, -5 AGO. 1972

P.A.

Alberio de Elizaburu
Por Deber.

26.7.72/RTA.-



404103

404103

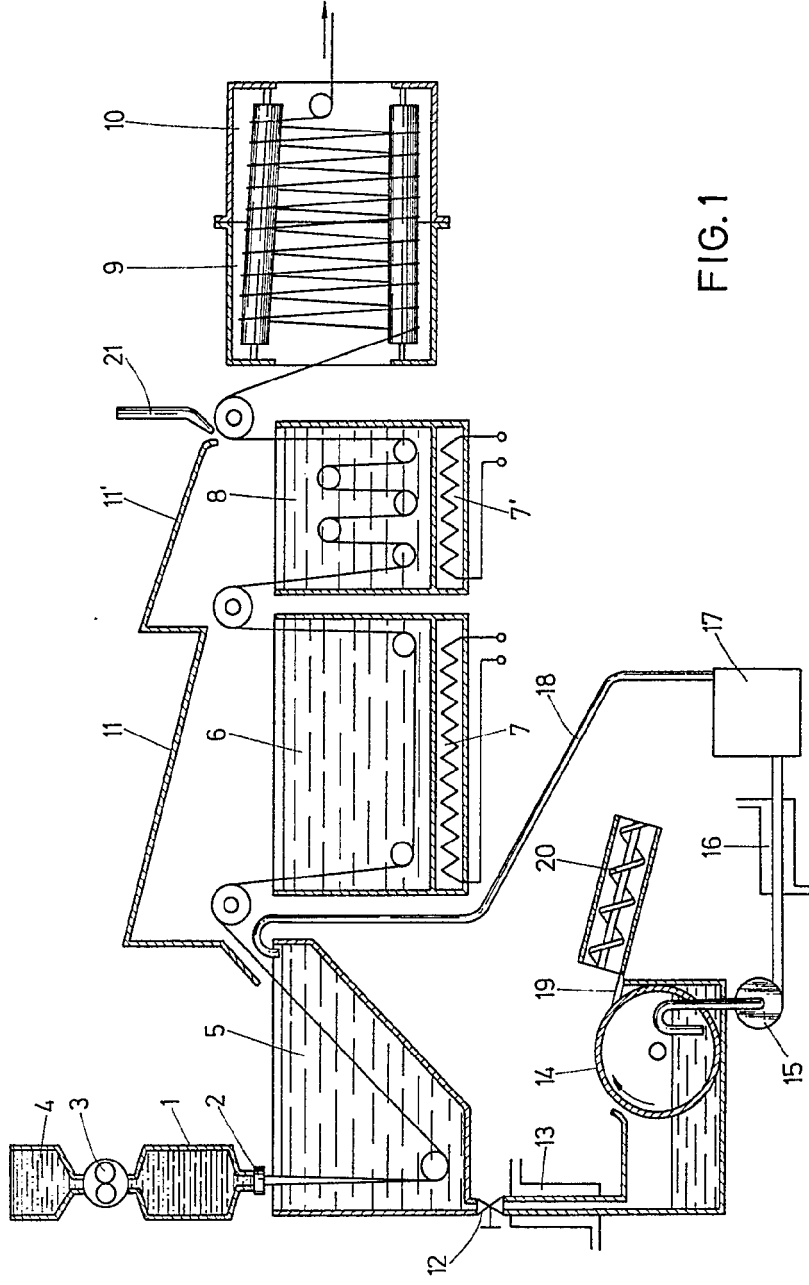
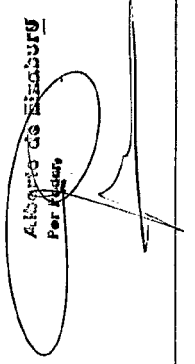
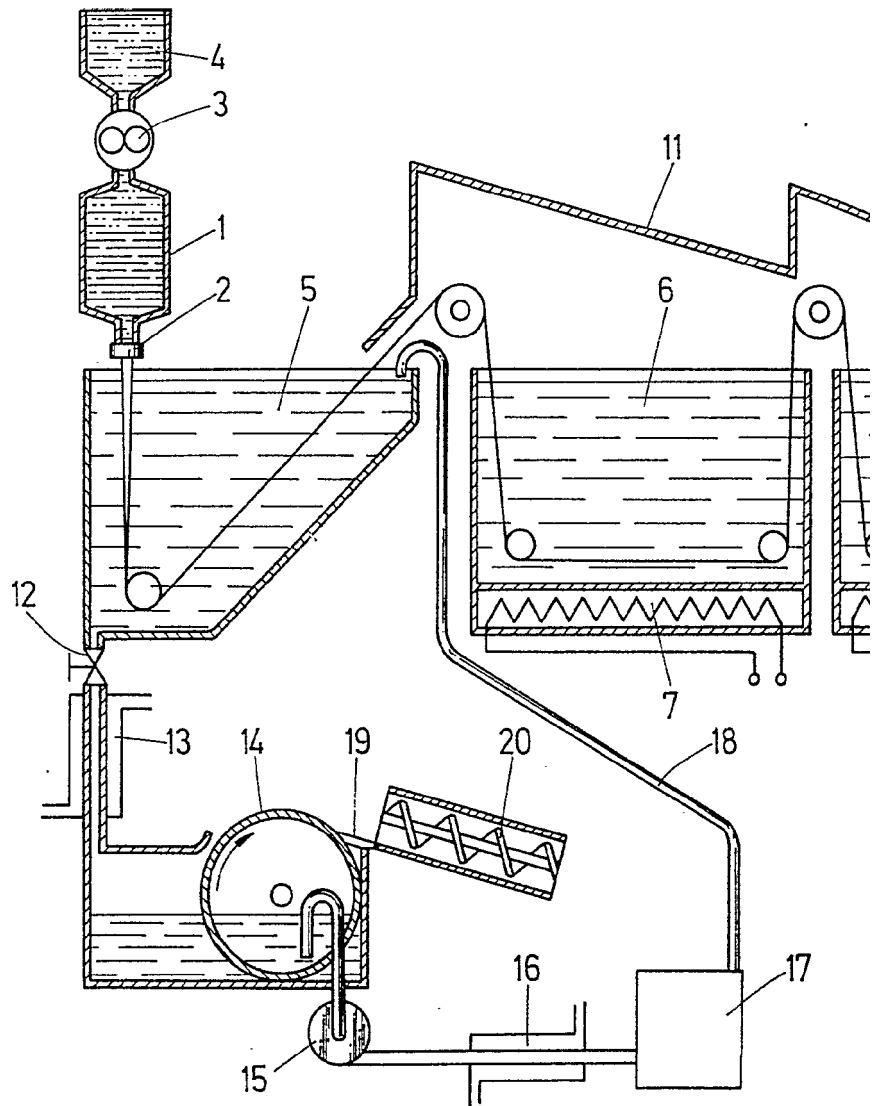


FIG.1

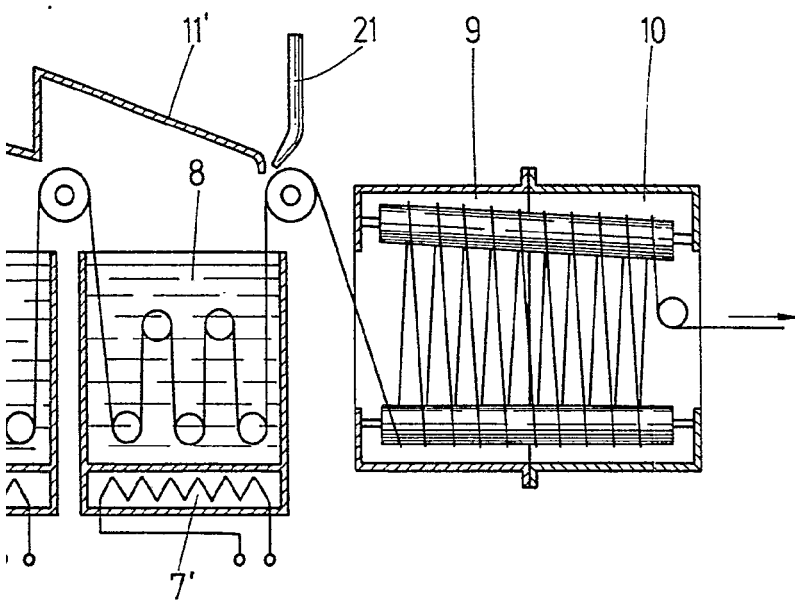
Alberto de Szaburg
Patenteur



404103



404103



17

FIG. 1

Alberto de Elizaburu
Per Ruda,