

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

⑩ ES	⑪	1451670	⑬ AI
	⑫		
	⑭	FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INVENCION

①⑥ PRIORIDADES		
①⑦ NUMERO	①⑧ FECHA	①⑨ PAIS
①④ FECHA DE PUBLICIDAD	①① CLASIFICACION INTERNACIONAL	①② PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B01D; C08F // D06B	
①③ TITULO DE LA INVENCION		
Procedimiento para purificar un disolvente de fibras acrílicas		
①⑤ SOLICITANTE (ES)		
AMERICAN CYANAMID COMPANY.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Berdan Avenue Township of Wayne, Estado de New Jersey, EE.UU. de A.		
①⑥ INVENTOR (ES)		
Masahiko Ozaki, Shigeru Nakazima..		
①⑦ TITULAR (ES)		
①⑧ REPRESENTANTE		
GOMEZ-ACEBO.		

La presente invención se relaciona con un procedimiento para purificar un disolvente de fibra acrílica que contiene impurezas o una solución acuosa del mismo. Más particularmente, la invención se relaciona con un procedimiento para purificar una solución disolvente de fibra acrílica, que comprende alimentar un disolvente de fibra acrílica, que contiene impurezas, o una solución acuosa del mismo, a una capa rellena de un polímero consistente en uno o más tipos de monómeros de la clase de ésteres conteniendo al menos un doble enlace polimerizable y al menos una unidad de óxido de etileno esencialmente para una molécula, o un polímero consistente en tales monómeros y uno o más tipos de monómeros que contienen al menos un doble enlace polimerizable para una molécula, para hacer que dicha capa atrape las impurezas y disolvente de la fibra, pasar un eluyente a través de dicha capa cargada eluyendo de este modo las impurezas junto con el eluyente, y pasar otra cantidad del eluyente separando con ello un eluado que contiene disolvente de fibra.

En el proceso de producción de la fibra, que incluye una polimerización, disolución e hilatura como etapas, varios tipos de compuestos orgánicos e inorgánicos se utilizan generalmente como catalizadores de la polimerización, agentes anti-colorantes, agentes mejoradores de la capacidad de tejido, pigmentos, tintes, agentes quelantes metálicos, agentes dispersantes, plastificantes, agentes absorbentes de rayos ultravioleta, agentes de transferencia de cadena, ignífugos, sinérgicos ignífugos, agentes antiestáticos, agentes suavizantes, agentes evitadores de la deterioración, etc. La totalidad o parte de éstos compuestos, como tales o después de haberse descompuesto o cambiado a otros compuestos mediante reacción con compuestos

coexistentes, se disuelven o van a parar al disolvente de la fibra, contaminando de éste modo a dicho disolvente. Por otra parte, y entre los polímeros formadores de fibras, los polímeros de bajo peso molecular forman una de las causas de la contaminación del disolvente. Con el fin de que el disolvente de la fibra así contaminado por diversas impurezas pueda volverse a reutilizar en el proceso de producción, ha sido necesario someter el disolvente de la fibra, que contiene impurezas, a un proceso de purificación adecuado, después de su recuperación.

Entre los disolventes de fibra, los inorgánicos no pueden ser purificados mediante destilación, al contrario que los disolventes orgánicos, de modo que se utilizan exclusivamente procesos de purificación complicados tales como filtración por adsorción, filtración por precipitación, recristalización etc. Mediante el proceso de filtración por adsorción, empleando carbón activo, tal y como se describe en la patente USA No. 2.871.093, no pueden recuperarse impurezas ionizables. Igualmente, el proceso de filtración por precipitación, que utiliza una diferencia en solubilidad, solamente puede separar impurezas que tienen un bajo grado de solubilidad. En adición, el proceso de recristalización sufre varios defectos tales como la separación imperfecta de impurezas, la permanencia de una gran cantidad de disolvente orgánico en el líquido madre y la baja proporción de recuperación, haciendo estos defectos que el proceso sea impracticable.

En la purificación de disolventes orgánicos, se utiliza normalmente la destilación. Sin embargo, en este proceso puede provocarse una pérdida de disolvente mediante la descomposición del disolvente per se. Adicionalmente, el proceso posee un defecto ya que se puede consumir una gran cantidad de energía

debido al elevado punto de ebullición del disolvente o debido a la contaminación de compuestos azeotrópicos. Por consiguiente, ha llegado a ser necesario el empleo de procesos de purificación que sean menos costosos y más eficaces.

5 A la luz de la situación de la técnica, se ha llevado a cabo un gran estudio para eliminar dichos defectos. Como resultado, se ha encontrado que en la cromatografía líquida que utiliza un agente de relleno de un polímero consistente en una o más clases de monómeros de tipo éster que contienen al menos un doble enlace polimerizable y al menos una unidad de 10 óxido de etileno esencialmente para una molécula, o un polímero consistente en tales monómeros y 1 ó más tipos de monómeros que contienen al menos un doble enlace polimerizable para una molécula, los disolventes de fibras exhiben un comportamiento peculiar hacia dicho agente de relleno en comparación con los com- 15 puestos orgánicos, compuestos inorgánicos y polímeros de bajo peso molecular.

 Mediante la aplicación de éste descubrimiento a la purificación de disolventes de fibras que contienen impurezas orgánicas e inorgánicas, se ha encontrado que las impurezas orgánicas o inorgánicas que coexisten en el disolvente de la 20 fibra, se pueden separar con una elevada eficacia.

 La presente invención se ha conseguido teniendo en cuenta este descubrimiento.

25 El objeto principal de la presente invención, por lo tanto, consiste en proporcionar un procedimiento excelente para la purificación de un disolvente de fibra acrílica que contiene impurezas.

 Un objeto de la presente invención es propor-

cionar un proceso que permitirá una separación fácil y perfecta de las impurezas de un disolvente de fibra que contiene dichas impurezas, sin recurrir a operaciones tales como recristalización, filtración, destilación, etc.

5 Otro objeto de la presente invención consiste en limitar diversas reacciones secundarias que pueden ocurrir en el proceso de purificación hasta llevarlas a un valor mínimo y evitar la descomposición y desnaturalización del disolvente de la fibra, purificando con ella el disolvente con una elevada eficacia.

10

Otros objetos de la presente invención serán evidentes a partir de la siguiente explicación concreta de la invención.

15 Los objetos antes citados de la presente invención se pueden conseguir alimentando un disolvente de fibra acrílica que contiene impurezas o una solución acuosa del mismo a una capa rellena de un polímero consistente en una o más clases de monómeros de tipo éster que contienen al menos un doble enlace polimerizable y al menos una unidad de óxido de etileno esencialmente para una molécula, o un polímero consistente en tales monómeros y uno o más tipos de monómeros que contienen al menos un doble enlace polimerizable para una molécula, para hacer que

20 dicha capa atrape las impurezas y disolvente de fibra, tras lo cual se pasa un eluyente a través de la capa rellena eluyendo de éste modo las impurezas junto con el eluyente y a continuación se pasa una cantidad adicional del eluyente separando con ello un eluado que contiene disolvente de fibra.

25

En la presente invención, cuando un disolvente de fibra que contiene impurezas tales como compuestos de bajo peso molecular de polímeros formadores de fibras y compuestos

30

orgánicos o inorgánicos mezclados en el disolvente, se alimenta a dicha capa rellena para hacer que la misma atrape las impurezas y el disolvente de fibra, pasándose a continuación un eluyente a través de dicha capa rellena, en primer lugar se eluyen las impurezas que incluyen polímeros de bajo peso molecular, etc, y a continuación se eluye el disolvente de la fibra. Por lo tanto, y una vez eluidas las impurezas junto con el eluyente, se separa y recoge el eluado que contiene disolvente de fibra. De éste modo, el disolvente de fibra puede purificarse fácilmente con una elevada eficacia.

El fenómeno de eluir más tarde el disolvente de la fibra que las impurezas coexistentes, se supone que no solamente se debe a la diferencia entre los tamaños de las moléculas de soluto, sino también que es un resultado de una interacción complicada entre dicha diferencia y el poder de adsorción del agente de relleno.

En la práctica de la presente invención y como un procedimiento más concreto, se emplea (1) un procedimiento en el cual se obtiene de antemano la curva de elución de una columna rellena con el agente de relleno consistente en el polímero anteriormente especificado, y el eluado se separa sobre la base de la curva así obtenida en función del tiempo de elución o de la cantidad de eluado, o (2) un procedimiento en el cual se analizan consecutivamente los solutos del eluado mediante un método analítico adecuado y a continuación el eluado, que contiene soluto deseado, se separa directamente por referencia a los resultados analíticos. Como medios para analizar las concentraciones de los respectivos componentes del eluado, resultan adecuados los análisis no destructivos tales como la determinación de la intensidad de adsorción de rayos ultravioleta, con-

ductividad eléctrica, índice de refracción, calor diferencial, concentración de ión-hidrógeno, grado de coloración, etc. Según requiera las circunstancias, pueden utilizarse en combinación dos o más métodos analíticos. Tras llevar a cabo éstos análisis, se pueden utilizar ventajosamente análisis de flujos.

Los polímeros especificados, empleados como agentes de relleno de la presente invención, son polímeros consistentes en una o más clases de monómeros de tipo éster que contienen al menos un doble enlace polimerizable y al menos una unidad óxido de etileno ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-$) esencialmente para una molécula, o polímeros consistentes en tales monómeros y uno o más tipos de monómeros que contienen al menos un doble enlace polimerizable para una molécula, y los polímeros son hidrofílicos e insolubles en el disolvente de fibra y eluyentes y, si se desea, pueden existir reticulaciones en los mismos. Como monómeros de tipo éster que componen dichos polímeros, se utilizan preferiblemente productos de adición de óxido de etileno de ácidos monocarboxílicos insaturados alifáticos, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, etc.; ácidos dicarboxílicos insaturados alifáticos tales como ácido itacónico, ácido maleico, fumárico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido glutacónico, etc., o ésteres de de etilenglicol de estos ácidos. Como ejemplos concretos de tales polímeros se pueden mencionar los polímeros consistentes en (met)acrilato de etilenglicol y di(met)acrilato de etilenglicol, polímeros consistentes en (met)acrilato de polietilenglicol y di(met)acrilato de etilenglicol, polímeros consistentes en (met)acrilato de etilenglicol y di(met)acrilato de polietilenglicol, polímero consistentes en di(met)acrilato de etilenglicol y éster de ácido (met)acrílico, polímeros consistentes en di(met)acrilato de polietilenglicol y

éster de ácido (met)acrílico, polímeros consistentes en (met)-acrilato de (poli)etilenglicol y divinilbenceno, polímeros consistentes en (met)acrilato de polietilenglicol, acrilonitrilo y (met)acrilato de (poli)etilenglicol, etc.

5 Los disolventes de fibra que pueden purificados según el proceso de esta invención, incluyen los disolventes ya bien conocidos para las fibras acrílicas, tales como dimetilformamida, dimetilacetamida, dimetilsulfóxido, carbonato de etileno, gamma-butirolactona, soluciones acuosas de cloruro de zinc, soluciones acuosas de ácido nítrico, soluciones acuosas de tiocianatos, etc. Entre estos disolventes, los orgánicos se pueden purificar en una amplia gama de formas, es decir desde un estado anhidro hasta soluciones acuosas. En el caso de sales inorgánicas tales como tiocianatos o mezclas de las mismas, se
10 utiliza una solución acuosa en una concentración generalmente por encima del 0,1 %, con preferencia superior al 10 % y más convenientemente por encima del 30 %. En el caso de ácidos inorgánicos, tal como ácido nítrico, se utiliza una solución acuosa a un pH superior a 1 excepcionalmente para evitar la desnaturalización de la capa rellena.
15
20

 La cantidad de disolvente de fibra que contiene impurezas, que ha de alimentarse a una columna rellena con el polímero específico según esta invención, deberá ser de 1 a 30%, con preferencia de 3 a 15 %, basado en el volumen de la columna, por cada vez. En adición, cuando dicho disolvente de fibra y un eluyente se alimentan a la columna alternativamente, a intervalos de tiempo prescritos, y de un modo continuo, fluirá
25 alternativamente un eluado que contiene las impurezas y un eluado que contiene disolvente de fibra purificado por la salida de la columna, a intervalos de tiempo prescritos y tam-
30

bién de un modo continuo. Por consiguiente, mediante la distribución del eluado según cada sección, puede conseguirse fácilmente la separación de las impurezas.

5 Como eluyentes a utilizar en esta invención, pueden mencionarse agua o disolventes polares que tienen un bajo punto de ebullición, tales como alcohol y acetona. Sin embargo, y desde un punto de vista de distribución de residuos y economía, se utiliza normalmente agua como eluyente. Dichos
10 eluyentes se pueden ajustar al pH que se requiera. Igualmente, en ciertos casos puede emplearse una mezcla de dos o más eluyentes.

La cantidad de eluyente necesaria para eluir las impurezas atrapadas por la columna, depende del tipo de agente de relleno introducido en la columna, de la densidad
15 de empacado, del volumen de la columna, de la cantidad del disolvente de fibra que contiene impurezas a introducir en la columna, del tipo de impurezas y de la temperatura del eluyente y, por lo tanto, resultará difícil limitar dicha cantidad de un modo definitivo. De cualquier modo, la cantidad viene
20 decidida por los medios analíticos empleados en cada caso. La velocidad de flujo del eluyente deberá variarse en función del tipo de agente de relleno a utilizar, de la densidad de empacado, de la temperatura del eluyente y de las propiedades del disolvente de fibra que contiene impurezas y, también,
25 será difícil de limitarla de forma precisa. En general, sin embargo, se utiliza un valor que oscila entre 0,1 a 10 ml/cm² minuto, preferiblemente 0,5 a 5 ml/cm² minuto. Igualmente, la temperatura del eluyente o la temperatura del líquido en la columna depende de las propiedades de la solución disolvente
30 de fibra que contiene impurezas, de las características de la

columna, etc. y resulta difícil limitarla de un modo preciso, aunque se utiliza a una temperatura comprendida generalmente entre 0 y 100°C, con preferencia entre 15 y 70°C.

5 Dicho proceso de purificación según la invención puede aplicarse ampliamente a la purificación de disolventes de fibra que contienen impurezas generadas o recuperadas o subproducidas en la síntesis de los disolventes de fibra y en la producción de fibras, filamentos, películas, pulpa sintética, etc.

10 Los disolventes de fibra a recuperar contienen impurezas tales como polímeros de bajo peso molecular, polímeros solubles en agua, sales inorgánicas (cloruro sódico, cloruro cálcico, nitrato sódico, compuestos sulfoxi inorgánicos tal como sulfato sódico, etc.), acrilonitrilo o sus derivados
15 (sodio- β -sulfopropionitrilo, succinonitrilo, adiponitrilo, β , β' -oxidipropionitrilo, etc.), ácido acrílico, ácido metacrílico, ésteres de estos ácidos, acrilamida, N-metilolacrilamida, otros monómeros vinílicos, compuestos de azufre orgánicos, compuestos de fósforo orgánicos, compuestos de aminas
20 orgánicas y sus sales, agentes dispersantes, plastificantes, óxidos metálicos blancos, agentes antiestáticos, agentes mejoradores de la capacidad de teñido, agentes absorbentes de rayos ultravioleta, tintes, pigmentos, compuestos de quelación metálicos, etc. Estas impurezas son responsables de diversos inconvenientes tales como disminución de solubilidad del polímero, incremento de la viscosidad de la solución de hilatura, taponamiento de los filtros e hileras, rotura de filamentos, daños de la calidad de los artículos textiles u otros (disminución de blancura o transparencia, variación de la capacidad de
25 teñido, etc.). Mediante la aplicación de la operación de puri-
30

ficación según la presente invención, dichas impurezas se pueden eliminar y, por lo tanto, los inconvenientes antes mencionados pueden ser eliminados de un modo total.

5 A la hora de poner en práctica el proceso de esta invención, es necesario tener en cuenta su economía. Por lo tanto, las condiciones operativas practicables deberán ser establecidas con vistas principalmente a disminuir la cantidad de disolvente de fibra que entre en las impurezas que contiene el eluyente. De este modo, no siempre es necesario reducir la
10 cantidad de impurezas del disolvente de fibra, sino que es suficiente mantener las impurezas en una cantidad dentro de la gama en la que no interfiera con el objeto de utilización de dicho disolvente.

15 Puesto que el disolvente de fibra así purificado ha sido diluido a 1/5-1/10 aproximadamente con el eluyente durante la operación de purificación, puede reutilizarse después de su paso a través de un proceso para la separación del eluyente del disolvente o de un proceso para concentrar el disolvente (normalmente se utiliza la destilación pero, bajo ciertas
20 condiciones, puede emplearse la osmosis inversa).

Los siguientes ejemplos se ofrecen para entender mejor la presente invención y no intentan de modo alguno limitar el alcance de la misma. Todas las partes y porcentajes en el texto anterior y en los siguientes ejemplos se ofrecen en
25 peso a menos que se diga lo contrario.

EJEMPLO 1

Un polímero reticulado de dimetacrilato de etilenglicol y dimetacrilato de polietilenglicol (Merckogel PGM-2000, diámetro de partículas 65-100 μ , E. Merck & Co., Inc.)
30 que había sido hinchado con agua, se introduce en una columna

que tiene un diámetro interno de 15 mm y una longitud de 26 cm, de modo que el volumen de vacío entre las partículas de gel sea de 12 ml. Mientras se mantiene la columna a 30°C, se alimentan dos partes de una solución acuosa de sulfato sódico de una concentración del 5 % a la columna por su parte superior, para hacer que la capa de relleno atrape al sulfato sódico. A continuación, se pasa agua pura a 30°C, como eluyente, a través de la columna, a una velocidad de 0,59 ml/cm² minuto. El eluado de la columna se conduce a un refractómetro diferencial para trazar la curva de elución mostrada en la Figura 1. En adición, y de modo similar, se trazan las curvas de elución mostradas en la figura para soluciones acuosas al 5 % de cloruro sódico y nitrato sódico y para una solución acuosa al 45 % de tiocianato sódico, respectivamente. A partir de la figura 1, puede apreciarse que se necesitan 33 minutos para eluir las diversas impurezas incluyendo sulfato sódico contenidas en dos partes de la solución acuosa de tiocianato.

Tomando como base la información así obtenida, se alimentan respectivamente a la columna antes citada dos partes de una solución acuosa al 45 % de tiocianato sódico conteniendo, como impurezas, 5 % de sulfato sódico, cloruro sódico y nitrato sódico, para causar que la capa de relleno atrape las impurezas y tiocianato sódico. Se alimenta entonces agua pura a 30°C a la columna a una velocidad de 0,59 ml/cm² minuto, durante un periodo de 33 minutos, para eluir todas las impurezas. A continuación, se pasa otra cantidad de agua pura, a la misma velocidad de flujo, separándose y recogiendo un eluado que contiene tiocianato sódico.

De este modo, se obtiene una solución acuosa de tiocianato sódico que no contiene impurezas.

EJEMPLOS 2 a 6

Después de alimentar a la misma columna del ejemplo 1, por su parte superior, 2 partes de las soluciones de disolvente de fibra que contienen impurezas, como se muestran en la Tabla 1, se sigue el mismo procedimiento del ejemplo 1 excepto que la velocidad de flujo es de 0,6 ml/cm² minuto, para preparar las respectivas curvas de elución. A partir de las curvas de elución así obtenidas, se encuentra que se necesitan respectivamente 33, 32, 21, 23 y 33 minutos respectivamente para eluir las impurezas contenidas en las soluciones disolventes de fibra.

Tomando como base la información así obtenida, las soluciones disolventes de fibra que contienen las impurezas mostradas en la Tabla 1, se someten a un tratamiento de purificación del mismo modo que en el ejemplo 1. En cada caso, se obtiene una solución disolvente de fibra libre de impurezas.

Tabla 1

<u>Ejemplo</u>	<u>Solución disolvente de fibras</u>	<u>Impurezas</u>
2	Solución acuosa al 5 % de tiocianato sódico	Poli(etilenglicol) 600, Poli(etilenglicol) 6000 y etilenglicol, en concentración de 0,1, respectivamente
3	Solución acuosa 1N de ácido nítrico	Sulfato sódico y β -sulfopropionitrilo sódico, en concentración de 1 %, respectivamente
4	Solución acuosa al 5 % de cloruro de zinc	Sulfato sódico en concentración de 1 %
5	Solución acuosa al 40% de dimetilformamida	Sulfato sódico en concentración de 1 %
6	Solución acuosa al 43% de dimetilsulfóxido	Sulfito sódico en concentración de 1 %.

EJEMPLO 7

Partículas (50-200 μ) de un polímero consistente en metacrilato de polietilenglicol (23 moles), dimetacrilato de polietilenglicol (14 moles) y acrilonitrilo, en una relación de 30:2:68, se hinchan con agua y se introducen en una columna de 15 mm de diámetro interior y 30 cm de longitud, de modo que el volumen de vacíos entre las partículas de gel sea de 27 mm. A continuación, y del mismo modo que en el ejemplo 1, se alimentan a la columna una solución acuosa mezclada de sulfato sódico, cloruro sódico y nitrato sódico en una concentración de 0,5 %, respectivamente, y una solución acuosa de tiocianato sódico con una concentración del 20 %, y se obtienen las curvas de elución. Se encuentra que son necesarios 41 minutos para separar las impurezas antes citadas contenidas en la solución acuosa de tiocianato sódico.

Tomando como base la información así obtenida, la solución acuosa de tiocianato sódico conteniendo las impurezas a las concentraciones antes citadas, se somete al tratamiento de purificación, obteniéndose una solución acuosa de tiocianato sódico que no contiene impurezas.

La figura 1 muestra las curvas de elución obtenidas en los ejemplos.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para purificar un disolvente de
fibras acrílicas, que contiene impurezas, caracterizado porque
comprende alimentar un disolvente de fibra acrílica que con-
tiene impurezas o una solución acuosa del mismo, a una capa de
relleno de un polímero consistente en una o más clase de monó-
meros de tipo éster que contiene al menos un doble enlace poli-
merizable y al menos una unidad óxido de etileno esencialmente
10 para una molécula, o de un polímero consistente en tales monó-
meros y uno o más tipos de monómero que contienen al menos un
doble enlace polimerizable para una molécula, para hacer que
dicha capa coja las impurezas y disolvente de fibra; pasar un
eluyente a través de dicha capa de relleno, eluyendo así las
impurezas junto con el eluyente; y pasar otra cantidad del elu-
yente para separar con ello al eluado que contiene disolvente
15 de fibra.

2.- Procedimiento para purificar un disolvente de
fibras acrílicas, tal y como queda sustancialmente descrito en
la presente Memoria.

20 Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina
por una sola cara.

Madrid, 25 AGO. 1977

AMERICAN CYANAMID COMPANY.

J. M. GOMEZ ACEVEDO Y COMPA
p. p. Eduardo Alejandro Celis López