

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



(19) ES	(11) NUMERO 451165	(10) A1
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 2 SET. 1976	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
----------------------------------	------------	-----------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(41) CLASIFICACION INTERNACIONAL B29C	(42) PATENTE DE I.A. QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(64) TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA MODELAR POR FUSION POLIMEROS DE ACRILONITRILLO

(71) SOLICITANTE (S)

AMERICAN CYANAMID COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Berdan Avenue, Township of Wayne, Estado de New Jersey, EE.UU. de A.

(72) INVENTOR (ES)

KENJI ODAWARA., SYOICHI TAKEUCHI

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

GOMEZ-ACEBO

La presente invención se refiere a un procedimiento para modelar por fusión polímeros de acrilonitrilo. Mas particularmente, la invención se refiere a un proceso en el que una composición formada por un polímero de acrilonitrilo, agua y un monómero de acrilonitrilo se calienta a presión para formar una fusión unifásica, y la mezcla resultante se modela en cualquier forma deseada.

Por lo general, la temperatura de fusión del acrilonitrilo se fija en aproximadamente 320° C. No obstante, cuando se calientan polímeros de acrilonitrilo, ocurre descomposición térmica antes de la fusión y, en consecuencia, ha sido considerado como extremadamente difícil, si no imposible, producir artículos modelados tales como fibras, películas, artículos moldeados, etc., empleando procedimientos de modelado por fusión.

Con el fin de impedir que ocurra la descomposición térmica mientras se modela por fusión un polímero de acrilonitrilo mantenido en un grado suficiente de fluidez para conseguir su maniobrabilidad, se han propuesto varios procedimientos. Un método, por ejemplo, emplea un polímero de acrilonitrilo con buena estabilidad térmica que ha sido preparado utilizando un catalizador organo-metálico especial. No obstante, este procedimiento es extremadamente limitado, por el hecho de que necesita una técnica especial de polimerización y no es práctico en escala industrial.

Otro procedimiento propuesto emplea un polímero de acrilonitrilo en unión de agua como sustancia plastificante. Aunque este procedimiento proporciona una fusión, la temperatura de la fusión es suficientemente elevada como para hacer muy difícil el modelado por fusión. En este procedimiento, la fusión no es adecuadamente estable desde el punto de vista térmi-

mico, con el resultado de que los productos sales coloreados en una medida inconveniente.

5 Existe, en consecuencia, la necesidad de un procedimiento de modelado por fusión para los polímeros de acrilonitrilo que no necesite técnicas especiales para la preparación del polímero, evite la coloración indeseada de los productos que se obtienen, proporcione fusiones a temperaturas inferiores y evite por lo demás los inconvenientes de la técnica anterior.

10 Según la presente invención, se proporciona un procedimiento para modelar por fusión un polímero de acrilonitrilo, caracterizado por preparar una mezcla uniforme de un 30 a un 90 % en peso de un polímero de acrilonitrilo, un 1 a un 56 % en peso de agua y un 2 a un 63 % en peso de monómero de acrilonitrilo, dando estos porcentajes un total del 100 %, calentar dicha mezcla a presión al menos autógena para proporcionar una fusión en una sola fase y modelar el material fundido en cualquier forma deseada.

15 Empleando tanto agua como monómero de acrilonitrilo en unión del polímero de acrilonitrilo, se ha comprobado inesperadamente que la temperatura de fusión y la viscosidad del material fundido se reducen por debajo de los valores obtenidos, utilizando agua o monómero de acrilonitrilo sólo con el polímero de acrilonitrilo. En consecuencia, no sólo mejoran notablemente la moldeabilidad sino que también mejora la estabilidad térmica. En consecuencia, se pueden obtener fácilmente productos modelables con un elevado y conveniente valor comercial debido a su reducida coloración.

25 El término "Polímero de acrilonitrilo" tal y como se emplea en la presente invención, es un término genérico para los homopolímeros y copolímeros de acrilonitrilo que contienen
30

al menos un 40 % en peso de acrilonitrilo y el resto de uno o mas compuestos de vinilo copolimerizables con ellos. Entre los comonómeros apropiados se incluyen, por ejemplo, los ésteres de los ácidos acrílico y metacrílico; la acrilamida y sus derivados; los haluros de vinilo, los haluros de vinilideno; los ésteres de vinilo, tal como el acetato de vinilo; la piridina de vinilo; y sus mezclas. Además, estos polímeros de acrilonitrilo pueden contener grupos ionizables tales como los grupos de ácido sulfónico, grupos de ácido carboxílico, grupos de ácido fosfórico y sus sales.

Para preparar la mezcla uniforme de ingrediente, es necesario mezclar uniformemente de un 30 a un 90 % en peso, preferentemente de un 50 a un 85 % en peso de uno de los polímeros de acrilonitrilo anteriormente descritos, de un 1 a un 56 % en peso, preferentemente de un 2 a un 32 % en peso, de agua, y de un 2 a un 63 % preferentemente de un 4 a un 36 % en peso, de acrilonitrilo. Si se emplea menos de aproximadamente un 30 % en peso de polímero de acrilonitrilo, la mezcla no formará una fusión en una sola fase después de calentamiento posterior a presión. Igualmente, si se emplean mas de aproximadamente el 90 % de polímero de acrilonitrilo en la mezcla, hay un descenso insuficiente de la temperatura de fusión del polímero de acrilonitrilo y se deterioran las propiedades físicas del producto modelado resultante. Además, si las proporciones de monómero de acrilonitrilo y agua se encuentran fuera de la gama especificada, es difícil proporcionar a la fusión la fluidez deseada, como ocurre cuando se utiliza mas del 90 % de polímero de acrilonitrilo.

En la preparación de la mezcla que hay que fundir no hay ninguna limitación en cuanto al procedimiento de mezcla

que se siga, a condición de que se obtenga una mezcla uniforme. No obstante, se prefiere generalmente emplear un procedimiento en que el monómero de acrilonitrilo se disuelve o dispersa primero en agua y a continuación se añade el polímero de acrilonitrilo a la combinación de acrilonitrilo y agua.

Una vez preparada la mezcla uniforme tal como se ha descrito, se alimenta a un dispositivo apropiado de modelado por fusión, donde se calienta para proporcionar una masa fundida bajo al menos presión autógena y se moldea para obtener el producto deseado. En este momento, la temperatura se mantendrá por encima de unos 100° C., preferentemente dentro de la gama de 110 a 220° C., según la composición particular empleada. Si la temperatura está por debajo de unos 100° C., la fluidez de la masa fundida es insuficiente y es muy difícil el moldeo continuo. Si la temperatura es superior a unos 220° C., la mezcla toma un color demasiado fuerte y queda seriamente disminuido el valor comercial del producto. Para realizar la fusión, es necesario emplear al menos presión autógena, como hemos indicado y, en general, la presión se encontrará entre unos 3 y 50 kg/cm². El uso de la presión dentro de la gama preferida da lugar a masas fundidas de mejor fluidez.

La masa fundida, cuando se obtiene adecuadamente como se ha descrito anteriormente, se modela después en la forma deseada. El término "forma" se pretende que incluya artículos moldeados, películas, así como filamentos. Puede emplearse cualquier método convencional de modelado. Por ejemplo, para modelar artículos moldeados son apropiados los métodos de moldeo por compresión, moldeo en dos fases, moldeo por inyección y moldeo por extrusión. Para modelar en película, son adecuados el procedimiento de rodillos calandrades, el procedimiento de

troquel en T, el procedimiento de inflación y similares; y para filamentos, puede utilizarse el hilado semi-fundido, el hilado fundido y similares. Además, se puede someter la película obtenida a tratamiento de orientación por estiramiento monoaxial o biaxial o someter los filamentos a estirado, secado, tratamiento térmico de relajación, rizado mecánico y cualquier otro procedimiento de elaboración de los empleados convencionalmente.

Los artículos moldeados obtenidos, tales como artículos moldeados, películas, filamentos, etc., poseen las propiedades físicas deseadas asociadas al polímero de acrilonitrilo seleccionado y no tienen prácticamente ninguna coloración. En consecuencia, la novedad del procedimiento respecto a su acción y efecto lo hace muy valioso en comparación con los procedimientos convencionales.

La invención se ilustrará mas completamente con los ejemplos que siguen, en los que todas las partes y porcentajes se dan en peso, salvo que se especifique de otro modo.

EJEMPLOS 1-10

Se empleó un copolímero de acrilonitrilo con un 90 % de acrilonitrilo y un 10 % de acrilato de metilo. Se prepararon composiciones del copolímero, agua y monómero de acrilonitrilo en los preparados que se dan en la Tabla I. Cada composición se situó en una probeta resistente a la presión a través de la cual pueda verse el interior, calentándose el interior de la cubeta u observándose las características de fusión de la composición. La composición se enfrió posteriormente y se retiró de la cubeta para evaluar el color del artículo moldeado (la estabilidad térmica de la masa fundida). En la Tabla I se dan las temperaturas de fusión de las composiciones de polímero de

acrilonitrilo y el color del artículo moldeado obtenido por observación.

5 A efectos comparativos, se prepararon dos composi
ciones mas de copolímero de acrilonitrilo. Una estaba formada
por 60 partes del copolímero anteriormente citado y 40 partes
de agua. La otra consistía en 80 partes del citado copolímero y
20 partes de agua. Para comparaciones adicionales, se prepara
10 ron dos composiciones mas de polímero de acrilonitrilo. Una con
sistía en 60 partes del citado copolímero y 40 partes de monóme
ro de acrilonitrilo. Se observó tal como se ha dicho anterior
mente el comportamiento a la fusión de las cuatro composiciones
comparativas, y sus resultados se dan también en la Tabla I.

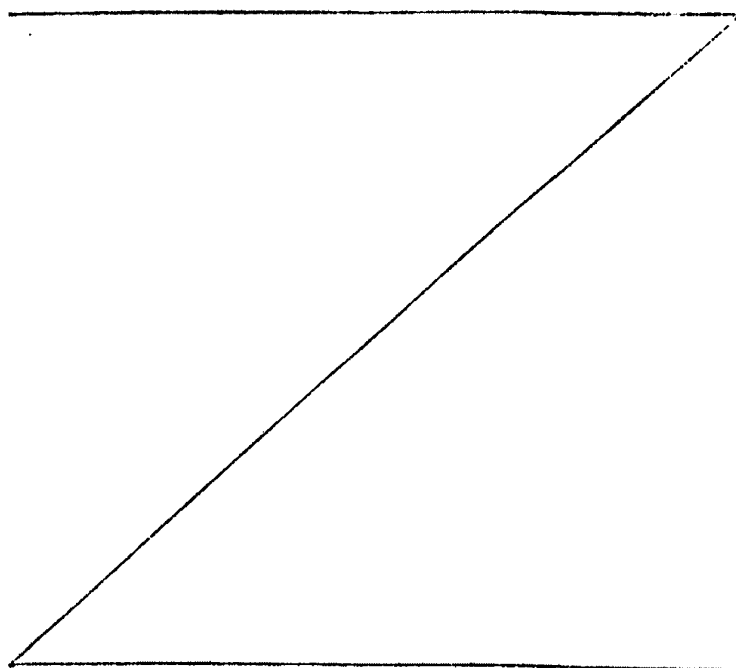


TABLA I

Ejemplo	Composición			Temperatura de fusión (° C.)	Cloro ⁽¹⁾
	Polímero de acrílonitrilo (%)	Agua (%)	Monómero de acrílonitrilo (%)		
1	60	32	8	137	0
2	60	24	16	125	0
3	60	16	24	116	0
4	60	8	32	113	0
5	60	4	36	127	0
6	80	16	4	148	0
7	80	12	8	143	0
8	80	8	12	143	0
9	80	4	16	141	0
10	80	2	18	143	0
Comp. A	60	40	--	152	X
Comp. B	80	20	--	153	X
Comp. C	60	--	40	180	X
Comp. D	80	--	20	180	X

Nota: ⁽¹⁾ 0 = No coloreado; X = Coloreado

5 Por los resultados que se dan en la Tabla I, puede verse fácilmente que las composiciones que contienen copolímero de acrilonitrilo, agua y monómero de acrilonitrilo tiene temperaturas de fusión inferiores a las que contienen copolímero de acrilonitrilo, agua solamente, o copolímero de acrilonitrilo y monómero de acrilonitrilo únicamente. Además, las composiciones de la invención no sufren ninguna decoloración, mientras que las de los ejemplos comparativos se decoloran.

EJEMPLO 11

10 La composición del ejemplo 4 se introdujo en un aparato de hilado por fusión probador de flujo del tipo de pistón (Tipo 103, fabricado por Shinadzu Seisahusho Ltd.) y se calentó bajo presión autógena. La masa fundida se mantuvo a 1400 C. y se hiló por fusión a través de unas toberas de hilatura de 15 0,5 mm. de diámetro cada una, a una presión de extrusión de 45 kg/cm², utilizando una relación de tiro (estirado hacia abajo) de 2. Durante la extrusión, no ocurrió ninguna rotura importante de los filamentos, permitiendo un hilado continuo. Las propiedades físicas de la fibra obtenida fueron similares a las de 20 las fibras acrílicas convencionales, y la fibra poseía una blanca cura excelente.

EJEMPLOS 12-16

25 El copolímero de acrilonitrilo empleado estaba formado por un 81 % de acrilonitrilo y un 19 % de acrilato de metilo. Siguiendo el procedimiento del ejemplo 1 anterior, se observó el comportamiento en la fusión del copolímero a las diversas proporciones del copolímero, el agua y el monómero de acrilonitrilo que se dan en la Tabla II, que indica igualmente

los resultados.

A efectos de comparación, se realizaron pruebas utilizando el copolímero sólo con agua y utilizando el copolímero sólo con monómero de acrilonitrilo. Las composiciones y resultados se dan en la Tabla II.

5

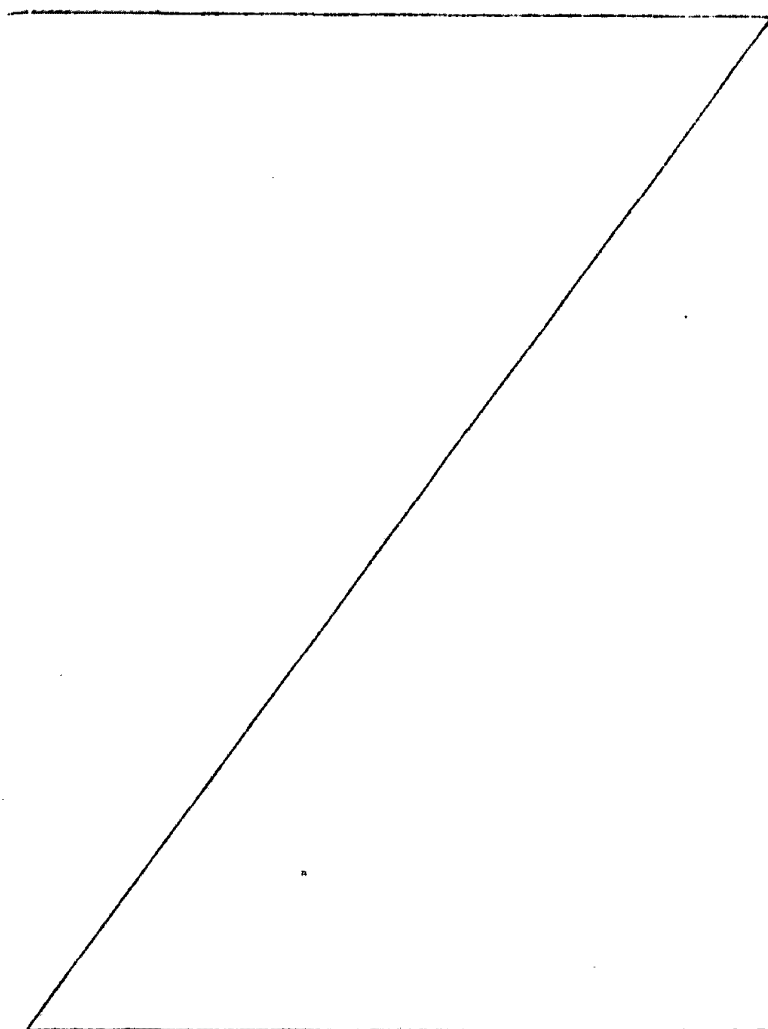


TABLA II

<u>Ejemplo</u>	<u>Copolímero de acrí-</u> <u>lonitrilo (%)</u>	<u>Agua</u> <u>(%)</u>	<u>Monómero de acrí-</u> <u>lonitrilo (%)</u>	<u>Temperatura de</u> <u>fusión (° C.)</u>	<u>Color</u> ⁽¹⁾
12	60	32	8	114	0
13	60	24	16	102	0
14	60	16	24	96	0
15	60	8	32	104	0
16	60	4	36	109	0
Comp. E	60	40	--	133	X
Comp. F	60	--	40	180	X

Nota: (1) Véase Tabla I

Los resultados indicados en la Tabla II muestran de nuevo que las composiciones de la presente invención tienen temperaturas de fusión inferiores y mejor color con relación a las composiciones comparativas.

5

EJEMPLO 17

La composición del ejemplo 14 se hiló por fusión siguiendo el procedimiento del Ejemplo 11. En la extrusión no ocurrió ninguna rotura de filamentos y se obtuvo un hilado continuo.

10

EJEMPLO 18

La composición del ejemplo 14 se introdujo en un aparato convencional del modelado por inflación y se extruyó a 140° C. para formar una película de unas 200 micras de espesor. La película obtenida carecía totalmente de decoloración, lo cual aumentaba notablemente su valor comercial.

15

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

20

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para modelar por fusión polímeros de acrilonitrilo, caracterizado porque comprende preparar una mezcla uniforme de un 30 a un 90 % en peso de un polímero de acrilonitrilo, de 1 a un 56 % en peso de agua y de un 2 a un 63 % en peso de monómero de acrilonitrilo, dando dichos porcentajes un total del 100 %; calentar dicha mezcla a la mínima presión autógena para proporcionar una masa fundida en una sola fase y modelar la masa fundida en la forma deseada.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el moldeo se hace en forma de filamento.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el moldeo se hace en forma de película.

4.- Procedimiento para modelar por fusión polímeros de acrilonitrilo, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 13 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

25 AGO. 1977

AMERICAN CYANAMID COMPANY.



M. GOMEZ ACEBO Y POMBO
p. p. Firmado: Alejandro Calle López