



ESPAÑA

-9 JUN. 1978

**CONCEDIDA**

19 ES

11

NUMERO

453.487

10 A3

21

FECHA DE PRESENTACION

19-11-1976

22

P.- 64.465

Case F-2271 B

**PATENTE DE INTRODUCCION**

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

FC 20 OCT. 1978

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL <i>B29B 1/02, B29B 1/08, B29B 1/10</i>
------------------------	--

54 TITULO DE LA INVENCIÓN	<b>Int. Cl.<sup>3</sup> B29B 1/02, C08J 5/02, C08F 220/44</b>
"UN PROCEDIMIENTO PARA EL MOLDEO POR FUSION DE POLIMEROS DE ACRILONITRILLO"	

56 PATENTE EXTRANJERA U OTRA FUENTE DE INFORMACION	Japón, 3 de Marzo de 1975, Nº 26283/75
--	--

71 SOLICITANTE (S)	JAPAN EXLAN COMPANY LIMITED
--------------------	-----------------------------

DOMICILIO DEL SOLICITANTE	25-1, Dojima Hamadori 1-chome, Kita-ku, Osaka, Japón
---------------------------	--

72 INVENTOR (ES)	
------------------	--

73 TITULAR (ES)	
-----------------	--

74 REPRESENTANTE	DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ
------------------	---------------------------------

TGG.

La presente invención se refiere a un procedimiento para el moldeo por fusión de polímeros de acrilonitrilo. Más particularmente, la invención se refiere a un procedimiento para el moldeo por fusión de polímeros de acrilonitrilo, notablemente mejorado en la aptitud para el tratamiento de moldeo, en el que se calientan un polímero de acrilonitrilo, agua y acrilonitrilo a una presión establecida previamente para fundirle y el fundido se configura en la forma deseada.

En general, se admite que el punto de fusión de los polímeros de acrilonitrilo es aproximadamente de 320°C. Pero cuando se calientan polímeros de acrilonitrilo, tiene lugar en realidad descomposición térmica antes de que los polímeros fundan, y, por consiguiente, se ha considerado que es sustancialmente difícil producir artículos configurados tales como fibras, películas, etc. empleando medios de moldeo por fusión.

Por tanto, para evitar que ocurra tal descomposición térmica y moldear por fusión un polímero de acrilonitrilo manteniendo al mismo tiempo la fluidez necesaria para la aptitud para el tratamiento de moldeo, se han propuesto diversos procedimientos. Por ejemplo, se conocen métodos de moldeo por fusión de polímeros de acrilonitrilo que tienen buena estabilidad térmica preparados usando un catalizador metálico orgánico, y métodos semejantes. No obstante, estos métodos de moldeo por fusión están considerablemente limitados ya que requieren el empleo de un procedimiento de polimerización particular, o semejante. Así pues, cualquiera de estos métodos ha hecho prácticamente imposible su utilización a escala industrial.

Otro método se propone en la Publicación de la Solicitud de Patente Japonesa (sin examinar) Nº 49839/1973, en donde se moldea por fusión un polímero de acrilonitrilo usando agua como sustancia plastificante. Sin embargo, este método no es satisfactorio para hacer disminuir ventajosamente el punto de fusión del polímero de acrilonitrilo y por consiguiente hace extremadamente difícil el moldeo por fusión. Además, el fundido no tiene la suficiente estabilidad térmica y el artículo configurado obtenido finalmente es coloreado, lo cual es un defecto fatal.

A la vista de tal situación, se efectuó un estudio intensivo para eliminar estos defectos que acompañan a tales técnicas convencionales. Como resultado se ha encontrado que, mezclando un polímero de acrilonitrilo con una cantidad previamente establecida de acrilonitrilo juntamente con agua que es una sustancia plastificante, su efecto plastificante se intensifica sinérgicamente, con lo que la aptitud para el moldeo por fusión del polímero de acrilonitrilo aumenta notablemente sin perjudicar las propiedades físicas del artículo final. Este descubrimiento condujo a la presente invención.

Un objeto principal de la presente invención es proporcionar una técnica de moldeo por fusión de un polímero de acrilonitrilo, que es excelente en aptitud de tratamiento por moldeo.

Otro objeto principal de la invención es proporcionar un procedimiento industrial de moldeo por fusión que permite obtener un producto configurado, cuya coloración está considerablemente disminuida y que tiene un alto valor comercial, partiendo de un fundido de un polímero de acrilonitrilo.

nitrito que tiene una fluidez excelente.

Otros objetos de la presente invención se harán evidentes de la descripción concreta que figura a continuación.

5                    Los objetos de la presente invención citados se consiguen eficazmente calentando una composición de un polímero de acrilonitrilo, obtenida mezclando uniformemente 30 - 90 por ciento en peso de un polímero de acrilonitrilo, 1 - 56 por ciento en peso de agua y 2 - 63 por ciento en peso de acrilonitrilo, para fundirla bajo la presión autógena o superior, y configurar el fundido en la forma deseada.

15                    Según la presente invención, mezclando un polímero de acrilonitrilo con una cantidad previamente establecida de acrilonitrilo juntamente con agua, que es un plastificante, es posible disminuir las características reológicas del fundido, tales como el punto de fusión y la viscosidad en fusión, mediante el denominado "efecto de rodamiento a bolas" (que hace que las sustancias plastificantes difundan y se introduzcan entre las moléculas de polímero de acrilonitrilo con lo que se limita la interacción entre ellas facilitándose el flujo por deslizamiento), aun cuando el agua añadida está en una cantidad reducida en comparación con los procesos convencionales. Así pues, no sólo la aptitud para el moldeo resulta notablemente mejorada sino que también la estabilidad térmica mejora grandemente, con lo que es posible obtener artículos configurados de alto valor comercial, mejorados en gran manera en lo que respecta a la coloración, es decir que tienen un alto grado de blancura.

30                    La expresión polímeros de acrilonitrilo a que

se hace referencia en la presente invención es una expresión genérica para homopolímeros de acrilonitrilo y copolímeros de acrilonitrilo, que contienen por lo menos 40 por ciento en peso de acrilonitrilo, que resultan de la copolimerización de acrilonitrilo con un compuesto vinílico (por ejemplo ésteres de ácidos acrílico o de ácido metacrílico; acrilamida y sus derivados; haluros de vinilo, haluros de vinilideno; ésteres vinílicos tales como acetato de vinilo; vinilpiridina), y mezclas de estos polímeros. Asimismo pueden ser usados estos polímeros de acrilonitrilo que contienen además, como grupos ionizables, grupos hidrófilos tales como grupos de ácidos sulfónicos, grupos carboxilo, grupos de ácido fosfórico y sus grupos de sus sales.

Para preparar una composición de un polímero de acrilonitrilo de la presente invención, es necesario mezclar uniformemente de 30 a 90 por ciento en peso, preferiblemente de 50 a 85 por ciento en peso, de uno de los polímeros de acrilonitrilo antes citados, de 1 a 56 por ciento en peso, preferiblemente de 2 a 32 por ciento en peso, de agua, y de 2 a 63 por ciento en peso, preferiblemente de 4 a 36 por ciento en peso, de acrilonitrilo. Cuando la proporción de mezcla del polímero de acrilonitrilo es inferior al 30 por ciento en peso, no se forma una fase uniforme entre el polímero de acrilonitrilo, el agua y el acrilonitrilo, y por consiguiente incluso después de fundir la mezcla, es difícil preparar un fundido uniforme. Por otra parte, una proporción de mezcla superior a 90 por ciento del polímero de acrilonitrilo no es deseable ya que tal proporción de mezcla falla en hacer disminuir eficazmente el punto de

fusión del polímero y perjudica las propiedades físicas del artículo configurado final. Asimismo, cuando las proporciones de mezcla de acrilonitrilo y agua, las sustancias plastificantes, se separan de los intervalos antes citados, se hace difícil mejorar la fluidez del fundido constituido por la composición de polímero de acrilonitrilo, como en el caso en que la proporción de mezcla del polímero de acrilonitrilo exceda de 90%.

En la preparación de la composición de polímero de acrilonitrilo, no hay limitación especial respecto al método de mezclado del polímero de acrilonitrilo, el agua y el acrilonitrilo, y el método puede ser seleccionado libremente entre métodos de mezclado conocidos. Sin embargo, para obtener uniformidad de mezcla, es deseable adoptar un método en el que el acrilonitrilo se disuelva o disperse en agua con antelación para preparar una mezcla y después se mezcla el polímero de acrilonitrilo con la mezcla.

La composición de polímero de acrilonitrilo así obtenida se lleva después a un aparato adecuado de moldeo por fusión para producir el artículo configurado deseado, y se funde por calentamiento bajo la presión autógena o superior. En este punto, la temperatura de calentamiento para la composición del polímero de acrilonitrilo se mantiene en más de 100°C, preferiblemente entre 110° y 220°C. Cuando la temperatura de calentamiento es inferior a 100°C, la fluidez de la composición de polímero de acrilonitrilo es insuficiente, con el resultado de que el tratamiento continuo de configuración se hace difícil. Por otra parte, cuando se adopta una temperatura demasiado alta, la composición de polímero de acrilonitrilo es sumamente coloreada y esto perjudica el valor comercial del artículo configu-

rado final. Al fundir la composición del polímero de acrilonitrilo, es necesario llevar a cabo la fusión bajo la presión autógena o superior, según se ha indicado anteriormente, pero preferiblemente bajo una presión comprendida entre 3 y 50 kg/cm<sup>2</sup>. Adoptando una condición de presión tal, puede mejorarse adicionalmente la fluidez de la composición de polímero de acrilonitrilo.

La composición de polímero así fundida se configura después en la forma deseada. La expresión forma deseada, tal y como se emplea en la presente invención, es una expresión genérica para bloques tridimensionales, es decir, plásticos, películas bidimensionales y filamentos monodimensionales. Como técnicas para la configuración en una forma deseada, puede emplearse directamente cualquier técnica convencional. Por ejemplo, pueden seleccionarse libremente para usar como técnicas de configuración para plásticos, moldeo por compresión; como técnicas para la configuración de películas, método de calandrado, método de la matriz T, o método de inflación; y como técnicas para la formación de filamentos, hilado en estado semi-fundido, o hilado en fusión. En la producción de fibras acrílicas mediante extrusión del fundido a través de orificios de una boquilla de hilar, es preferible usar como atmósfera para el hilado una atmósfera húmeda caliente o una atmósfera seca caliente (bajo presión normal o aumentada). Más particularmente, es preferible que el fundido sea extruido a través de orificios de boquilla de hilar en una atmósfera de vapor de agua sin saturar o saturado o sobrecalentado, a una temperatura comprendida entre aproximadamente 50° y aproximadamente 200°C, más preferiblemente entre

aproximadamente 80° y aproximadamente 140°C, con objeto de mejorar la capacidad de hilado. Después de la extrusión las fibras pueden ser sometidas a los tratamientos usuales tales como secado, tratamiento térmico de relajación, rizado mecánico, etc.

Los artículos configurados tales como plásticos, películas, filamentos, etc. obtenidos mediante el procedimiento de la presente invención, retienen las propiedades físicas generales y están sustancialmente desprovistos de coloración. Por tanto, en la unicidad de su acción y efecto, el procedimiento de la presente invención debe ser valorado en alto grado como muy por encima del nivel de las técnicas convencionales.

Seguidamente se proporcionan ejemplos de práctica para explicar el procedimiento de la presente invención más concretamente, pero la extensión de la invención no viene limitada en modo alguno por la descripción de los ejemplos. Todas las partes y los tantos por ciento de los ejemplos son en peso, a menos que se especifique de otro modo.

#### Ejemplo 1

Se mezclaron un copolímero de acrilonitrilo constituido por 90% de acrilonitrilo y 10% de acrilato de metilo, agua y acrilonitrilo en las proporciones de mezcla mostradas en la Tabla 1 para preparar composiciones de polímeros de acrilonitrilo. Cada composición se colocó en una cubeta resistente a la presión a través de la cual podía observarse el interior, y después la cubeta se cerró hermé-

ticamente. A continuación la cubeta se calentó desde el exterior y se observó el comportamiento en la fusión de la composición de polímero de acrilonitrilo. Una vez frío el fundido se retiró de la cubeta para juzgar la coloración del artículo moldeado (la estabilidad térmica del fundido).  
5 Los puntos de fusión de las composiciones de polímero de acrilonitrilo y la coloración de los artículos moldeados se indican en la Tabla 1.

Como ejemplos comparativos se prepararon dos tipos de composiciones de polímeros de acrilonitrilo, una obtenida a partir de 60 partes del copolímero de acrilonitrilo antes citado y 40 partes de agua, y la otra obtenida de 80 partes de dicho copolímero de acrilonitrilo y 20 partes de agua; y dos tipos de composiciones de polímeros de acrilonitrilo, una obtenida a partir de 60 partes del copolímero de acrilonitrilo antes citado y 40 partes de acrilonitrilo, y la otra obtenida de 80 partes de dicho copolímero de acrilonitrilo y 20 partes de acrilonitrilo, y se observó su comportamiento en la fusión usando la cubeta antes citada. Los puntos de fusión de las composiciones de polímero de acrilonitrilo y la coloración de los artículos moldeados, obtenidos mediante la observación, también se indican en la Tabla 1.  
10  
15  
20

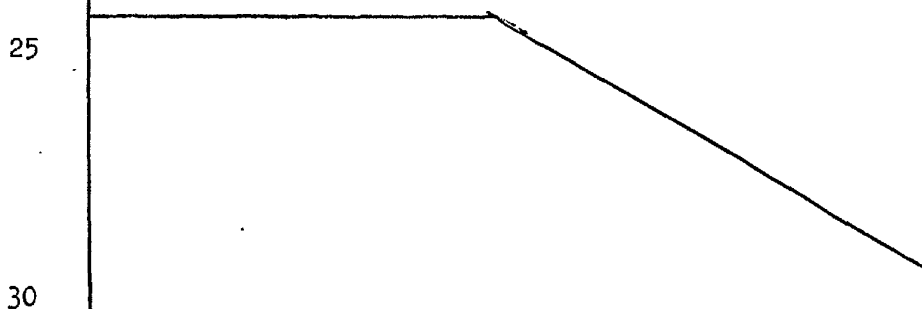


Tabla 1

Composiciones de polí- mero de acrilonitrilo			Puntos de fu- sión de las composiciones de polímero de acrilonitrilo	Coloración de los artículos configurados
Polí- mero de acri- lo- nitri- lo (%)	Agua (%)	Acri- loni- trilo (%)	(°C)	0 : no coloreados X : Coloreados
60	32	8	137	0
60	24	16	125	0
60	16	24	116	0
60	8	32	113	0
60	4	36	127	0
80	16	4	148	0
80	12	8	143	0
80	8	12	143	0
80	4	16	141	0
80	2	18	143	0
60	40	-	152	X
80	20	-	153	X
60	-	40	>180	X
80	-	20	>180	X

Presente in-  
venciónEjemplos com-  
parativos.

25

De los resultados que se indican en la Tabla 1, puede apreciarse con facilidad que, en el caso de las composiciones de polímero de acrilonitrilo que contienen en la mezcla agua y acrilonitrilo, sus puntos de fusión habían descendido notablemente en comparación con las que sólo contienen agua o acrilonitrilo, y además que los ar-

30

tículos configurados obtenidos no se habían coloreado.

Además, la composición de polímero de acrilonitrilo mostrada en la Tabla 1, obtenida mezclando uniformemente 60 partes del copolímero de acrilonitrilo, 8 partes de agua y 32 partes de acrilonitrilo, se llevó a un aparato de hilado en fusión, ensayador de flujo, de tipo Plunger (tipo 301; producido por Shimadzu Seisakusho Ltd.) y se calentó bajo la presión autógena para fundir. El fundido mantenido a 140°C fue hilado en fusión a través de orificios de una bocuilla de hilar, cada uno de los cuales tenía un diámetro de 0,5 mm, manteniéndose la relación de estirado en 2 veces, bajo una presión de extrusión de 45 kg/cm<sup>2</sup>. En virtud de la composición de la cantidad prescrita de acrilonitrilo, no tuvo lugar rotura sustancial de los filamentos en el momento de la extrusión, lo que permitió la continuación de una operación de hilado estable. Las propiedades físicas de la fibra sintética acrílica obtenida finalmente no eran en modo alguno inferiores a las de las fibras sintéticas acrílicas ordinarias. Además, las fibras tenían una blancura excelente.

#### Ejemplo 2

Se prepararon composiciones de polímero de acrilonitrilo mezclando un copolímero de acrilonitrilo constituido por 81% de acrilonitrilo y 19% de acrilato de metilo, agua y acrilonitrilo en proporciones de mezcla tales como las mostradas en la Tabla 2, y en la misma operación del Ejemplo 1, se observó el comportamiento en la fusión de las composiciones de polímero de acrilonitrilo.

Los puntos de fusión de las composiciones de polímero de acrilonitrilo y la coloración de los artículos moldeados (la estabilidad térmica de los fundidos), obtenidos por las observaciones, se indican en la Tabla 2.

5                    Además, como ejemplos comparativos, se prepararon dos tipos de composiciones de polímero de acrilonitrilo, uno obtenido a partir de 60 partes del copolímero de acrilonitrilo antes citado y 40 partes de agua, y el otro obtenido de 60 partes de dicho copolímero de acrilonitrilo y 40 partes de acrilonitrilo. Estas composiciones de polímero fueron observadas para apreciar su comportamiento en la fusión en la misma operación del Ejemplo 1. Los resultados obtenidos de la observación se indican en la Tabla 2.

15

20

25

30

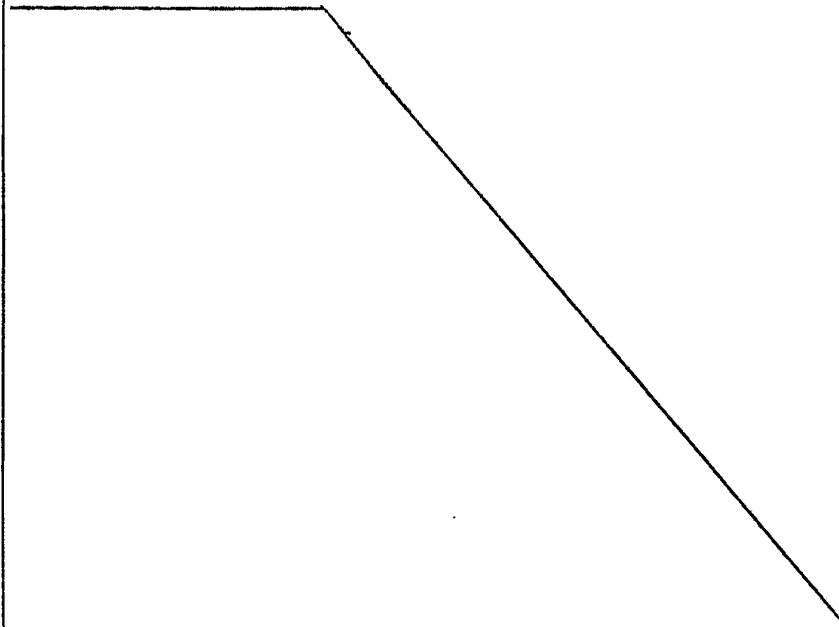


Tabla 2

Composiciones de polí- mero de acrilonitrilo			Puntos de fusión de las composi- ciones de polí- mero de acrilo- nitrilo	Coloración de los artículos configurados	
Polí- mero de acrilo- nitrilo (%)	Agua (%)	Acri- loni- trilo (%)	(°C)	0 : no colo- reados  X : Colorea- dos	
Presente invención	60	32	8	114	0
	60	24	16	102	0
	60	16	24	96	0
	60	8	32	104	0
	60	4	36	109	0
Ejemplos comparativos	60	40	-	133	X
	60	-	40	>180	X

20 De los resultados de la Tabla 2, puede apreciarse con claridad que en el caso de las composiciones de polímero de acrilonitrilo recomendadas en la presente invención, sus puntos de fusión habían descendido notablemente en comparación con el del copolímero de acrilonitrilo y agua, o el del copolímero de acrilonitrilo y acrilonitrilo, y además no tuvo lugar coloración de los artículos configurados obtenidos.

25 Además de ello, la composición de polímero de acrilonitrilo, mostrada en la Tabla 2, obtenida mezclando  
30 60 partes del copolímero de acrilonitrilo, 16 partes de

1 agua y 24 partes de acrilonitrilo, se hiló en fusión bajo  
las mismas condiciones que en el Ejemplo 1. En virtud de  
la composición de la cantidad prescrita de acrilonitrilo,  
no tuvo lugar rotura de los filamentos durante la extruc-  
5 sión, lo que permitió la continuación de un hilado estable.  
Las propiedades físicas y la blancura de la fibra sintéti-  
ca obtenida finalmente eran excelentes.

Además, la composición de polímero de acriloni-  
trilo empleada en el hilado en fusión antes citado, se car-  
10 gó a un aparato de moldeo por inflación conocido y se ex-  
truyó a 140°C formando una película que tenía un espesor  
de aproximadamente 200  $\mu$ . La película obtenida finalmente  
no presentaba coloración alguna, lo que aumentaba notable-  
mente su valor comercial.

15

#### REIVINDICACIONES

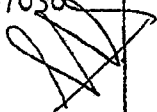
20

Los puntos de invención propia, no nueva, pero  
25 no establecida, practicada ni divulgada en España, que se  
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente  
de Introducción, por DIEZ años, son los que se recogen en  
las reivindicaciones siguientes:

30

1ª.- Un procedimiento para el moldeo por fusión  
de polímeros de acrilonitrilo, caracterizado porque se

07038



1 disuelve o dispersa en agua primeramente acrilonitrilo pa-  
ra obtener un material acuoso, se pone en contacto unifor-  
memente después el material acuoso mencionado con un polí-  
5 mere de acrilonitrilo para obtener una composición de polí-  
mero de acrilonitrilo que contiene de 30 a 90 por ciento  
en peso del polímero de acrilonitrilo, de 1 a 56 por cien-  
to en peso de agua y de 2 a 63 por ciento en peso de acrilonitrilo, se calienta seguidamente dicha composición de po-  
límere de acrilonitrilo a una temperatura comprendida en-  
10 tre 110 y 220°C y a una presión igual a la presión autóge-  
na o superior, específicamente a una presión comprendida  
entre 3 y 50 kg/cm<sup>2</sup>, y finalmente se configura la masa fun-  
dida en la forma deseada de filamentos.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación  
15 1ª, en la que la composición de polímero de acrilonitrilo  
se obtiene mezclando 50 a 85 por ciento en peso de un polí-  
mero de acrilonitrilo, 2 a 32 por ciento en peso de agua  
y 4 a 36 por ciento en peso de acrilonitrilo.

3ª.- Un procedimiento para el moldeo por fusión  
20 de polímeros de acrilonitrilo.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-  
cede y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 10. MAR 1978  
P.A.

Alberto de Elizaburu  
Por Poder

30  
07038