



ESPAÑA

(10) ES	(11) NUMERO	(10) A I
	(21) 455.736	
	(22) FECHA DE PRESENTACION	
	8-2-1977	

PATENTE DE INVENCION

P.- 65.110  
Case F-2283 E

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
14496/76	12-2-76	Japón
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	DOLF	
(54) TITULO DE LA INVENCION		
"UN PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA PRODUCIR FIBRAS SINTETICAS ACRI LICAS"		
(71) SOLICITANTE (S)		
JAPAN EXLAN COMPANY		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
25-1, Dojima Hamadori 1-chome, Kita-ku, Osaka, Japón		
(72) INVENTOR (ES)		
Akira Sugiura, Toshiyuki Kobashi y Masahiko Ozaki		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE		
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ		

1 La presente invención se refiere a un procedimiento  
mejorado para producir fibras sintéticas acrílicas. Más par-  
ticularmente, la invención se refiere a un procedimiento que  
comprende producir una composición polímera de acrilonitrilo  
5 homogénea en un estado sustancialmente fundido por polimeri-  
zación de acrilonitrilo exclusivamente o de una mezcla de  
monómeros constituida principalmente por acrilonitrilo, en  
presencia de una pequeña cantidad de agua a una presión y  
una temperatura particulares a fin de alcanzar una conver-  
10 sión predeterminada; y extruir después dicha composición a  
través de orificios de hilado en una atmósfera particular,  
produciéndose así, de una manera industrialmente ventajosa,  
fibras sintéticas acrílicas notablemente mejoradas en sus  
propiedades de fibras.

15 Está admitido generalmente que el punto de fusión  
de los polímeros de acrilonitrilo es aproximadamente 320°C.  
Pero en la realidad, cuando se calienta un polímero de acri-  
lonitrilo, tiene lugar una descomposición térmica antes de  
fundirse el mismo, y por esta razón se ha considerado difí-  
20 cil en la práctica llevar a cabo su hilado en estado de fu-  
sión.

En los años recientes, se han hecho varias propues-  
tas para suprimir tal descomposición térmica a fin de hilar  
en estado de fusión satisfactoriamente los polímeros de  
25 acrilonitrilo. Un método conocido, por ejemplo, consiste en  
utilizar un catalizador organometálico para producir un polí-  
mero de acrilonitrilo que tiene una estabilidad térmica sa-  
tisfactoria e hilar después dicho polímero en estado de fu-  
sión. Sin embargo, estos métodos tienen limitaciones consi-  
30 derables por el hecho de que los mismos requieren el empleo

1 de un procedimiento de polimerización particular o cosa se  
mejante. Así, cualquiera de estos métodos ha hecho prácti-  
camente imposible la realización en escala industrial.

5 Otro método ha sido propuesto en la Solicitud de  
Patente Japonesa publicada Nº 49839/1973, en el que un poli-  
mero de acrilonitrilo se hila en estado de fusión utilizan-  
do agua como sustancia plastificante. Este método, sin em-  
bargo, no es suficientemente satisfactorio para obtener ver-  
tajosamente un punto de fusión más bajo del polímero y esto  
10 hace que sea extremadamente difícil el hilado en estado de  
fusión. Además, este método implica un defecto grave consis-  
tente en que la masa fundida no posee una estabilidad tér-  
mica suficiente, y por esta razón la fibra finalmente obte-  
nida está coloreada indeseablemente. Asimismo, al extruir  
15 la masa fundida en el aire a través de los orificios de hi-  
lado, una gran cantidad de la sustancia plastificante (agua)  
se evapora instantáneamente. Esto da lugar a una frecuente  
rotura del hilo en la etapa de hilado, impidiendo así la  
continuación de un hilado estable. Ulteriormente, puesto  
20 que en los filamentos finalmente obtenidos queda un gran  
número de burbujas de aire o poros, existe la desventaja  
de que la fibra tiene propiedades físicas extremadamente  
bajas. Adicionalmente, como la solidificación de las super-  
ficies de los filamentos extruidos transcurre con rapidez  
25 a causa de la evaporación instantánea del plastificante,  
los filamentos no pueden hacerse finos por estirado. Por  
esta razón, este método implica una dificultad en la pro-  
ducción de fibras que tengan una finura adecuada para uso  
textil.

30 Además, la Solicitud de Patente Japonesa publicada

1    Nº 97683/1975 ha propuesto un método que comprende polimerizar una mezcla constituida por componentes de reacción para formar un polímero de acrilonitrilo, agua en una cantidad comprendida entre 0,25 y 4 veces la cantidad de dichos componentes de reacción y un iniciador, a una presión igual al menos a la presión autogenerada a una temperatura comprendida entre 120° y 215°C; separar la cantidad en exceso de agua y de los componentes de reacción del producto de polimerización; y extruir el hidrato de polímero de acrilonitrilo así obtenido (masa fundida) que es sustancialmente el mismo que la masa fundida de la Solicitud de Patente Japonesa publicada Nº 49839/1973 arriba mencionada. Sin embargo, este método no es todavía suficientemente satisfactorio para resolver los problemas implicados en la Solicitud de Patente Japonesa publicada Nº 49839/1973 arriba mencionada.

          Teniendo presente una tal situación de la técnica anterior, los autores de la presente invención han realizado un estudio intensivo para vencer estas desventajas. Como resultado de ello, se ha encontrado que, cuando el acrilonitrilo aisladamente o una mezcla de monómeros constituida principalmente por acrilonitrilo se polimeriza en presencia de una pequeña cantidad específica de agua a una presión y una temperatura específicas, mientras que se controla la proporción de conversión de polimerización (proporción de polimerización) del o de los monómeros de tal manera que esté comprendida dentro de un intervalo específico, el producto de polimerización (constituido por un polímero de acrilonitrilo, monómero o monómeros que no han reaccionado y agua asimismo sin reaccionar) así obteni

1 do forma un fluido homogéneo (masa fundida) que exhibe una  
fluidez semejante a la de la masa fundida de los poliésteres  
o las poliamidas, y que el fluido homogéneo se puede  
5 obtener en una condición de polimerización a temperatura  
baja y posee fluidez a temperaturas considerablemente bajas  
cuando se le compara con el hidrato de polímero de acrílonitrilo  
considerado en la Solicitud de Patente Japonesa publicada N.º 49837/1973 ó N.º 97683/1975, formándose el  
10 fluido homogéneo en un intervalo amplio de concentración  
de la mezcla plastificante compuesta del o de los monómeros  
y agua.

Se ha encontrado adicionalmente que cuando un tal  
fluido homogéneo de polímero de acrílonitrilo (masa fundida)  
se extruye a través de orificios de hilado usuales en  
15 una atmósfera caliente y húmeda, es factible la extrusión  
a temperaturas considerablemente más bajas en comparación  
con la extrusión del hidrato de polímero de acrílonitrilo  
que se describe en la Solicitud de Patente Japonesa publicada  
N.º 49839/1973 ó N.º 97683/1975, con el resultado de  
20 que se suprime toda formación de espuma debida a la evaporación  
instantánea de los plastificantes y se suprime también la  
generación de poros en la fibra, facilitándose así el hilado  
en estado de fusión del polímero de acrílonitrilo, pudiendo  
obtenerse una fibra sintética acrílica mejorada en propiedades  
25 físicas y en blancura, con una eficiencia de producción elevada.

El objeto principal de la presente invención es, por consiguiente,  
producir, con una alta eficiencia de producción, una fibra sintética  
acrílica que tiene propiedades de fibra mejoradas, utilizando la  
30 técnica de hilado en

1 estado de fusión.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento industrial de hilado en estado de fusión que dará lugar a una fibra sintética acrílica que tiene un  
5 alto valor comercial, cuya alteración de color se ha reducido notablemente y que contiene una pequeña cantidad de poros.

Otro objeto de la presente invención es producir, con una susceptibilidad de hilado satisfactoria, una fibra  
10 sintética acrílica que tiene propiedades de fibra desecables por un procedimiento de hilado en estado de fusión simplificado y que economiza energía.

Otros objetos de la presente invención resultarán evidentes a partir de la descripción concreta siguiente, la cual se hará haciendo referencia en parte al dibujo que  
15 se adjunta, en el que la Fig. 1 es un diagrama de fases triangular que muestra las composiciones de la composición polímera de acrilonitrilo en estado sustancialmente fundido utilizada en la presente invención. En dicho diagrama  
20 P = Polímero y M = monómero.

Tales objetos de la presente invención se alcanzan eficazmente por extrusión de una composición polímera de acrilonitrilo transparente y homogénea a través de orificios de hilado usuales en una atmósfera caliente y húmeda,  
25 la cual composición polímera se obtiene por polimerización de acrilonitrilo exclusivamente o una mezcla de monómeros constituida principalmente por acrilonitrilo y al menos un monómero etilénicamente insaturado diferente como el componente restante, en un sistema en el que está presente agua  
30 en una cantidad comprendida dentro del intervalo que va de

1 3 a 30 por ciento en peso basada en el peso total del o  
de los monómeros y el agua, a una presión igual al menos a  
la presión autogenerada, a temperaturas superiores a 80°C  
de tal modo que del 45 al 90 por ciento en peso de dicho(s)  
5 monómero(s) se convierte en un polímero, la cual composi-  
ción polímera está constituida por el polímero resultante  
y una mezcla plastificante compuesta de monómero(s) y agua  
que no han reaccionado, y está fundida de modo sustancial-  
mente uniforme y posee fluidez.

10 Aunque no se ha dado todavía una explicación clara  
del fenómeno de la fusión del polímero de acrilonitrilo pro-  
ducido en las condiciones particulares de tales presión y  
calor, se supone que la fuerza cohesiva debida a la inter-  
acción entre los grupos  $-C\equiv N$  de las cadenas moleculares del  
15 polímero de acrilonitrilo está notablemente debilitada por  
una acción plastificante sinérgica del agua y el o los mo-  
nómeros sin reaccionar que quedan en el producto de polime-  
rización, y ello hace que la fusión del producto de polime-  
rización resultante sea extremadamente fácil. El efecto  
20 plastificante sinérgico del o de los monómeros sin reaccio-  
nar y del agua sobre el polímero de acrilonitrilo es nota-  
blemente mayor en comparación con el caso del agua exclusi-  
vamente o del o los monómeros exclusivamente. En consecuen-  
cia, la masa fundida viene a tener un punto de fusión no-  
25 tablemente más bajo. Esto conduce a un aumento en la esta-  
bilidad térmica de la masa fundida, lo cual hace posible  
la producción ventajosa de una fibra sintética acrílica que  
tiene una elevada calidad comercial, la cual está altamente  
mejorada en color; en otros términos, que tiene un alto  
30 grado de blancura.

1           Incluso con una tal masa fundida, cuando se utiliza  
za aire ordinario a la temperatura ambiente como atmósfera  
de hilado, se presentan diversas dificultades en el hilado  
en escala industrial; por ejemplo, la evaporación rápida  
5 de los plastificantes en la masa fundida da lugar a la for-  
mación de textura vesicular de los filamentos extruidos,  
lo cual puede ser causa de la rotura del hilo; un aumento  
notable de viscosidad es ocasionado por la elevación de  
concentración y la caída de temperatura de la masa extruida,  
10 de tal modo que sólo se obtiene una proporción extensión-de-  
formación muy baja en comparación con polímeros formadores  
de fibras tales como poliamidas, poliésteres, etc. usados  
para el hilado usual en estado de fusión, y esto hace que  
sea difícil producir filamentos finos; etc. En la presente  
15 invención, por consiguiente, es necesario utilizar una at-  
mósfera caliente y húmeda como atmósfera de hilado. Por ex-  
trusión de la masa fundida a través de orificios de hilado  
en una atmósfera caliente y húmeda, se suprimen la evapora-  
ción rápida de los plastificantes y la caída de temperatura  
20 de la masa fundida. Esto suprime adicionalmente la elevación  
de la viscosidad de la masa fundida extruida, mejorando así  
la relación extensión-deformación de la fibra hilada. De  
acuerdo con ello, como el adelgazamiento de los filamentos  
extruidos por deformación por estirado se consigue de modo  
25 más satisfactorio, los filamentos se pueden ajustar de tal  
modo que tengan una finura adecuada para las aplicaciones  
deseadas. Además, la formación de textura vesicular de los  
filamentos extruidos se puede reducir notablemente, con el  
resultado de que se proporcionan propiedades físicas franca-  
mente excelentes a la fibra final.  
30

1 El procedimiento de polimerización particular empleado en la presente invención es aplicable a la polimerización de acrilonitrilo solamente o de una mezcla de monómeros  
5 constituida principalmente por acrilonitrilo (preferiblemente no inferior a aproximadamente 75 por ciento en peso) y al menos un compuesto etilénicamente insaturado diferente como el componente restante. Entre dichos compuestos etilénicamente insaturados diferentes que son los componentes copolímeros, pueden mencionarse compuestos insaturados conocidos como copolimerizables con acrilonitrilo, por ejemplo haluros de vinilo y haluros de vinilideno tales como cloruro de vinilo, bromuro de vinilo, cloruro de vinilideno, etc ; ácidos carboxílicos insaturados tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido itacónico,  
10 co, etc. y sus sales; ésteres de ácido acrílico tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de octilo, acrilato de metoxietilo, acrilato de fenilo, acrilato de ciclohexilo, etc ; ésteres de ácido metacrílico tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, metacrilato de octilo, metacrilato de metoxietilo, metacrilato de fenilo, metacrilato de ciclohexilo, etc; cetonas insaturadas tales como metil-vinil-cetona, fenil-vinil-cetona, metil-isopropenil-cetona, etc ; ésteres vinílicos tales como formiato de vinilo,  
15 nilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, benzoato de vinilo, etc ; éteres vinílicos tales como éter metil-vinílico, éter etil-vinílico, etc; acrilamida y sus compuestos de sustitución alcoholados; ácidos sulfónicos insaturados tales como ácido vinil-sulfónico, ácido alil-sulfónico, ácido metalil-sulfónico, ácido p-estil

1 reno-sulfónico, etc, y sus sales; estireno y sus compuestos  
de sustitución con alcohol o halógeno tales como  $\alpha$ -meti-  
lestireno, cloroestireno, etc; alcohol alílico y sus éste-  
res y éteres; compuestos vinílicos básicos tales como vi-  
5 nilpiridina, vinilimidazol, metacrilato de dimetilaminoeti-  
lo, etc; aldehidos insaturados tales como acroleína, meta-  
croleína, etc; nitrilos insaturados tales como metacriloni-  
trilo, cianuro de vinilideno, etc; compuestos vinílicos re-  
ticulables tales como metacrilato de glicidilo, N-metilola-  
10 crilamida, metacrilato de hidroxietilo, divinilbenceno, dia-  
crilato de etilenglicol, etc.

En el procedimiento de polimerización de acuerdo  
con la presente invención en que se utiliza un tal monóme-  
ro o mezcla, es necesario que esté presente agua en una  
15 cantidad comprendida entre 3 y 30 por ciento en peso, pre-  
feriblemente entre 6 y 20 por ciento en peso, basada en la  
cantidad total de los monómeros y el agua que constituyen  
el sistema de polimerización. Si la cantidad de agua presen-  
te en el sistema de polimerización es menor que 3 por cien-  
20 to en peso, la fusión del polímero de acrilonitrilo será  
muy difícil. El polímero adquiere una apariencia como la de  
la polimerización en masa, dando como resultado un políme-  
ro terroso heterogéneo. Por otra parte, cuando la cantidad  
de agua en el sistema de polimerización es demasiado gran-  
25 de habrá dificultad para obtener una masa fundida homogénea,  
acompañada de problemas adicionales tales como una producti-  
vidad baja. Es necesario que el sistema de polimerización  
se mantenga a una presión superior a la presión autogenera-  
da, es decir a una presión mayor que la presión de vapor  
30 generada en las condiciones de polimerización. Asimismo,

1 es necesario emplear como temperatura de polimerización una  
temperatura superior a 80°C, preferiblemente superior a  
100°C, y más preferiblemente superior a 120°C. El empleo  
de una temperatura excesivamente alta que exceda de 250°C  
5 como temperatura de polimerización, causará deterioros en  
la calidad del polímero resultante, tales como descomposi-  
ción y alteraciones del color. Adicionalmente, una tal tem-  
peratura implica problemas en lo que concierne a los costes  
de energía y las operaciones industriales. Por el contrario,  
10 una temperatura de polimerización menor que 80°C hará que  
la fusión del polímero resultante sea extremadamente difí-  
cil.

Para obtener la masa fundida del polímero de acri-  
lonitrilo de la presente invención en tales condiciones de  
15 polimerización, es necesario continuar la polimerización  
hasta que la conversión en polímero (esto es, la proporción  
de polimerización) del o de los monómeros suministrados al  
sistema de polimerización alcanza 45 a 90 por ciento en pe-  
so, preferiblemente 50 a 80 por ciento en peso. Solamente  
20 alcanzando una tal conversión, puede obtenerse un producto  
de polimerización que tenga una composición incluida dentro  
del trapecio definido por las líneas que unen los puntos  
A, B, C y D en la Fig. 1, en cuyas condiciones se puede  
lograr un polímero transparente y homogéneo, fluido y en  
25 estado sustancialmente fundido. Por el contrario, cuando  
la conversión no alcanza el 45%, la mezcla plastificante  
constituida por el monómero o monómeros y el agua es exce-  
siva para el polímero producido, lo que da como resultado  
la existencia de una gran cantidad de la mezcla plastifi-  
30 cante que no tiene interacción alguna con el polímero. Y

1 viceversa, una conversión que exceda del 90% da como resul-  
tado la existencia de polímero que no tiene interacción  
alguna con la mezcla plastificante. En ambos casos, no se  
5 forma una masa fundida homogénea, y si se hila en estado  
de fusión un tal producto de polimerización, no pueden ob-  
tenerse fibras que tengan propiedades de fibra satisfacto-  
rias, debido a la formación de textura vesicular, formación  
de poros y diversos problemas en el hilado tales como la  
10 rotura del hilo. Adicionalmente, cuando la cantidad de agua  
presente en el sistema de polimerización se ajusta a un  
valor comprendido entre 6 y 20% y al mismo tiempo la con-  
versión se mantiene entre 50 y 80%, el producto de polimeri-  
zación así obtenido constituye una composición de masa fun-  
15 dida más deseable (la porción del trapecio definido por las  
líneas que unen los puntos a, b, c y d en la Fig. 1) y por  
tanto es posible aumentar adicionalmente la capacidad de  
hilado en la etapa subsiguiente de hilado en estado de fu-  
sión y mejorar todavía más las propiedades de la fibra ob-  
tenida.

20 La polimerización de acuerdo con la presente inven-  
ción se lleva a cabo en un sistema cerrado o en un aparato  
de polimerización equipado con un medio de puesta a presión  
adecuado para mantener una presión superior a la presión de  
vapor generada en el sistema de polimerización en las con-  
25 diciones de polimerización (la presión autogenerada), gene-  
ralmente de aproximadamente 2 a 3 atmósferas o mayor. Para  
la presión de polimerización, se puede utilizar cualquier  
presión que sea superior a la presión de vapor arriba cita-  
ta (la presión autogenerada). Por ejemplo, es posible la  
30 operación de polimerización de acuerdo con la presente in-

1 vención a una presión elevada superior a las 100 atmósfe-  
ras, o incluso superior a 1000 atmósferas. No obstante, es  
adecuado polimerizar generalmente a una presión comprendi-  
da entre aproximadamente 3 atmósferas y aproximadamente 50  
5 atmósferas.

En cuanto a los medios iniciadores de la polimeri-  
zación a utilizar en la presente invención, pueden utilizarse  
se todos los métodos conocidos, por ejemplo la polimeriza-  
ción de tipo radical utilizando agentes generadores de radi-  
cales tales como peróxidos, compuestos azoicos, etc; foto-  
10 -polimerización directa bajo irradiación con rayos ultravio-  
leta o polimerización foto-sensibilizada en presencia de un  
foto-sensibilizador; y polimerización bajo irradiación con  
rayos  $\gamma$ . Tales métodos de polimerización se describen con  
mayor detalle en las solicitudes de patente de los mismos  
15 autores presentadas como Solicitudes de Patente Japonesa  
Nos. 92911/1974 y 134516/1975, y la presente invención pue-  
de llevarse a la práctica ventajosamente en las condicio-  
nes descritas en estas solicitudes de patente anteriores.

20 La masa fundida homogénea del polímero de acriloni-  
trilo obtenida de acuerdo con tales condiciones de polime-  
rización se mantiene deseablemente tal como se encuentra  
después de la polimerización a una presión superior a la  
presión autogenerada y a una temperatura no inferior a 100°C,  
25 preferiblemente entre 110°C y 220°C, con objeto de rebajar  
la viscosidad de la masa fundida y mejorar adicionalmente  
su comportamiento en la fusión, para mejorar de este modo  
la operabilidad en su etapa de hilado y exaltar las propie-  
dades de la fibra obtenida.

30 La composición polímera de acrilonitrilo homogénea

1 en estado sustancialmente fundido se extruye después a tra-  
vés de orificios de hilado usuales. En la presente inven-  
ción, es necesario utilizar, para la atmósfera de hilado  
en el momento del hilado, una atmósfera caliente y húmeda  
5 de vapor de agua insaturado o saturado, o vapor sobrecalen-  
tado. Por el contrario, cuando se utiliza aire caliente se-  
co como atmósfera de hilado, la mezcla plastificante compues-  
ta de agua y monómero(s) contenida en la masa fundida se  
evapora con rapidez en el momento del hilado, con lo que no  
10 sólo se ocasiona un grave inconveniente en la etapa de adel-  
gazamiento por estirado después del hilado, sino que además  
la fibra final contiene muchas burbujas de aire que rebajan  
las propiedades físicas de la fibra en gran proporción. Por  
esta razón, no es deseable el uso de aire caliente seco.

15 La atmósfera caliente y húmeda empleada en la presente in-  
vención se mantiene deseablemente por lo general a una pre-  
sión incrementada o a la presión ordinaria (presión atmos-  
férica). Especialmente, el uso de una atmósfera caliente y  
húmeda a la presión atmosférica está altamente recomendado  
20 desde el punto de vista de la separación mejor posible de  
los plastificantes de la fibra hilada, la facilidad del ajust-  
te de la atmósfera de hilado y la mejora en la operación  
continua de hilado. Por lo que concierne a la temperatura  
de la atmósfera de hilado caliente y húmeda de acuerdo con  
25 la presente invención, es deseable mantenerla a una tempe-  
ratura generalmente superior a 50°C e inferior a 200°C, pre-  
feriblemente entre 80° y 140°C. Si la temperatura de la at-  
mósfera de hilado es demasiado alta, es probable que tenga  
lugar una evaporación rápida del agua y el o los monómeros  
30 que actúan como plastificantes, de tal modo que el adelga-

1 zamamiento de la fibra por estirado no se consigue eficazmen-  
mente, y además existe riesgo de que la fibra se vuelva po-  
rosa. Por esta razón, no es deseable una temperatura dema-  
siado alta.

5 Subsiguientemente, la fibra así hilada se somete a  
post-tratamientos conocidos, por ejemplo estirado, secado  
termotratamiento relajante, tratamiento para el desarrollo  
del rizado mecánico, etc., a fin de producir la fibra sin-  
tética acrílica deseada.

10 Así, de acuerdo con la presente invención, en lo  
que se diferencia de los procedimientos de hilado en estado  
de fusión conocidos para polímeros de acrilonitrilo, es po-  
sible suministrar ventajosamente el producto de polimeriza-  
ción directamente al hilado en estado de fusión, sin separar  
15 el agua o el monómero o monómeros que no han reaccionado  
del producto de polimerización. Además, se eliminan diver-  
sas dificultades de hilado tales como formación de espuma,  
rotura del hilo, la formación de poros, etc, de tal modo  
que la eficiencia en la operación continua y en la produc-  
20 tividad se mejoran notablemente. Asimismo, la fibra sinté-  
tica acrílica así obtenida retiene las propiedades de fibra  
generales y al propio tiempo está sustancialmente exenta  
de color. Por consiguiente, la presente invención podría  
evaluarse como situada muy por encima del nivel técnico  
25 convencional en la peculiaridad de su acción y efecto.

La presente invención se explicará más concretamen-  
te más adelante en esta memoria por vía de ejemplos, pero  
al alcance de la invención no está limitado en modo alguno  
por estos ejemplos. Todas las partes y los porcentajes en  
30 los ejemplos están expresados en peso a no ser que se indi

1 que otra cosa.

### Ejemplo 1

5 A una mezcla de monómeros constituida por 90% de acrilonitrilo y 10% de acrilato de metilo, se añadieron 1% de peróxido de di-terc-butilo como catalizador y 1,5% de bencilamina como retardador de la polimerización (ambos basados en la mezcla de monómeros), y se disolvieron. Después de ello, se suministraron 83 partes de esta solución de monómeros y 12 partes de agua a un extrusor de tipo de pistón. Después que la porción vacía del extrusor se reemplazó con nitrógeno gaseoso, el extrusor se cerró herméticamente, y bajo la presión autogenerada, se calentó su contenido a 120°C, con un ritmo de subida de temperatura de 2°C/minuto, y se mantuvo a esta temperatura. El producto así obtenido se extruyó luego a través de orificios de hilado que tenían un diámetro de 0,1 mm en atmósferas de hilado calientes y húmedas a la presión atmosférica como se muestra en la Tabla 1. El fenómeno de la evaporación rápida del agua y los monómeros que no habían reaccionado durante el hilado no se observó, y fue posible continuar un hilado estable. Se observó a partir de la fibra hilada que la polimerización había alcanzado una relación de polimerización de 76% y que se había formado un polímero de acrilonitrilo que tenía un peso molecular de 54100. La capacidad de hilado de la fibra extruida (evaluada por la proporción de estirado y la velocidad de enrollado) se muestra en la Tabla 1. La relación de estirado se representa en esta memoria por la proporción de velocidad de enrollado/velocidad de extrusión. A medida que aumenta este valor, puede aumentarse así la proporción de estirado.

10  
15  
20  
25  
30

1 Para comparación, se repitieron los experimentos  
 arriba mencionados, empleando aire caliente seco como atmós-  
 fero de hilado. Los resultados se dan juntos en la Tabla 1.  
 Como se vé, la capacidad de hilado era extremadamente defi-  
 5 ciente, y las fibras tenían una baja resistencia mecánica a  
 causa de una severa formación de espuma.

Por los resultados que se muestran en la Tabla 1,  
 se comprende claramente que la capacidad de hilado en esta-  
 do de fusión se mejora acusadamente por la utilización de  
 10 un medio caliente y húmedo como atmósfera de hilado. Además,  
 las propiedades físicas de la fibra sintética acrílica ob-  
 tenida finalmente de acuerdo con el procedimiento de la pre-  
 sente invención no son en modo alguno inferiores a las de  
 la fibra sintética acrílica producida por el procedimiento  
 15 de hilado en húmedo usual.

Tabla 1

Evaluación de la capacidad de hilado

<u>Atmósfera de hilado (a la presión atmosférica)</u>	<u>Proporción de estirado</u>	<u>Velocidad de enrollado (m/min)</u>
<u>Invención :</u>		
Vapor saturado a 100°C	4,5	110
Vapor sobrecalentado a 110°C	4,7	112
Vapor sobrecalentado a 120°C	5,0	121
Vapor sobrecalentado a 130°C	4,9	119
<u>Comparación :</u>		
Aire caliente seco a 110°C	2,1	55
Aire caliente seco a 120°C	2,3	60
Aire caliente seco a 130°C	2,3	61

Ejemplo 2

1 En una mezcla de monómeros constituida por 90% de  
acrilonitrilo y 10% de acrilato de metilo, se disolvió 1%  
de peróxido de hidrógeno como catalizador. La solución de  
5 monómero así obtenida y agua se suministraron con la rela-  
ción de 8:2 al mismo extrusor de tipo de pistón empleado  
en el Ejemplo 1. Una vez que la porción vacía del extrusor  
se reemplazó con nitrógeno gaseoso, se calentó el conteni-  
do a 120°C a la presión autogenerada y se mantuvo a esta  
10 temperatura durante 30 minutos para completar la polimeri-  
zación. El producto de polimerización así obtenido se ex-  
truyó luego a través de orificios de hilado que tenían un  
diámetro de 0,1 mm en vapor sobrecalentado a 120°C a la  
presión atmosférica. La fibra resultante se sometió a un  
15 estirado de 3,5 veces la longitud inicial y luego a un es-  
tirado secundario de 5 veces su longitud en la misma atmós-  
fera, y finalmente se enrolló a la velocidad de 390 m/minu-  
to.

20 Durante el hilado, no se observó inconveniente al-  
guno de evaporación instantánea del agua y los monómeros  
que no habían reaccionado. No se presentó problema alguno  
tal como rotura del hilo, y se consiguió un hilado muy es-  
table, de tal como que se obtuvo una fibra uniforme. La fi-  
nura de la fibra enrollada era 3,2 deniers/filamento. El  
25 peso molecular era 49600 y la proporción de polimerización  
fue 79%. Las propiedades de fibra y el color de fibra de la  
fibra así obtenida no fueron en ningún caso inferiores a  
las de la fibra sintética acrílica producida por el proce-  
dimiento de hilado en húmedo usual.

30 Por el contrario, cuando el producto de polimeriza-

1 ción arriba mencionado se extruyó en una atmósfera de hilado  
caliente y seca a 120°C, un estirado de 1,6 veces y un  
estirado secundario de 4 veces fueron los límites máximos  
posibles, y la velocidad de hilado final fue sólo de 140  
5 m/minuto, siendo el denier tan denso como 9 deniers/filamento.  
Se obtuvo una fibra muy irregular que tenía un aspecto  
espumoso a causa de la evaporación instantánea de los plas-  
tificantes durante el hilado. Las propiedades de fibra eran  
también muy deficientes.

### 10 Ejemplo 3

En una mezcla de monómeros constituida por 90% de  
acrilonitrilo y 10% de acrilato de metilo, se disolvió 0,6%  
de peróxido de benzoilo como catalizador. La solución de  
monómeros así obtenida y el agua se suministraron con la  
15 relación de 75:25 al mismo extrusor de tipo de pistón que  
en el Ejemplo 1. Una vez que la porción vacía del extrusor  
se reemplazó con nitrógeno gaseoso, el contenido se calen-  
tó a esta temperatura durante 60 minutos para completar la  
polimerización. El producto de polimerización así obtenido  
20 se extruyó luego a través de orificios de hilado que tenían  
un diámetro de 0,1 mm en atmósferas de hilado a la presión  
atmosférica como se muestra en la Tabla 2. Cuando se utili-  
zó vapor saturado a 100°C como atmósfera de hilado, se ob-  
servó un aumento notable de la capacidad de hilado, y la  
25 fibra así obtenida estaba completamente "aplastada" y era  
transparente, poseyendo un lustre satisfactorio. Se observó,  
a partir de la fibra extruida, que la polimerización había  
alcanzado una relación de polimerización de 70% y que se  
había formado un polímero de acrilonitrilo que tenía un pe-  
30 so molecular de 60000.

Tabla 2

Evaluación de la capacidad de hilado

Atmósfera de hilado	Proporción de estirado	Velocidad de enrollado (m/minuto)	Finura de la fibra individual (denier)
---------------------	------------------------	-----------------------------------	--

Invencción:

Vapor de agua saturado a 100°C

4,6

115

11

Comparación:

Aire a la temperatura ambiente

2,3

60

22

Ejemplo 4

En una mezcla de monómeros constituida por 92% de acrilonitrilo y 8% de acrilato de metilo, se disolvió 0,5% de peróxido de terc-butilo como catalizador. Esta solución de monómero y agua se suministraron luego continuamente por medio de una bomba dosificadora a la proporción de 88:12 a un autoclave, de 700 ml de capacidad, equipado con un agitador, y de esta manera se llevó a cabo una polimerización continua a la presión autogenerada. Controlando la temperatura de reacción en el autoclave a 130°C y controlando la velocidad de suministro de la mezcla de la solución de monómero y agua de tal manera que el tiempo de retención medio en el autoclave fuese de 30 minutos, se obtuvo una masa fundida de polímero que tenía un peso molecular de 48000. La proporción de polimerización en este momento era de 72%.

La masa fundida de polímero así obtenida se extruyó por medio de una bomba de engranajes a través de orificios de hilado que tenían un diámetro de 0,1 mm en atmósferas de hilado como se muestra en la Tabla 3. En el caso de utilizar una atmósfera caliente y húmeda como atmósfera de

1 hilado de acuerdo con la presente invención, no se observó  
 el fenómeno de la evaporación rápida de los plastificantes  
 a partir del producto extruido, y fue posible continuar un  
 hilado estable. Asimismo, se observó un aumento notable de  
 5 la capacidad de hilado, y la fibra tenía propiedades acep-  
 tables como fibra textil.

Por el contrario, en el caso del ejemplo comparati-  
 vo, no sólo no pudo contarse con el aumento de la capacidad  
 de hilado, sino que además se obtuvo sólo una fibra irregu-  
 10 lar y quebradiza que tenía una apariencia acusadamente es-  
 ponjosa.

Tabla 3

		Evaluación de la Capacidad de Hilado	
		Proporción de estirado	Velocidad de enrollado (m/minuto)
15	<u>Atmósfera de hilado</u>		
<u>Invención:</u>			
	Vapor de agua saturado a 100°C	4,6	110
	Vapor de agua sobrecalentado a 120°C	5,0	122
20	Vapor de agua a presión, 110°C	5,5	135
	Vapor de agua a presión, 120°C	6,0	141
<u>Comparación:</u>			
	Aire seco caliente a 110°C	2,2	55
	Aire seco caliente a 120°C	2,4	58

25 Ejemplo 5

En una mezcla de monómeros constituida por 92% de acrilonitrilo y 8% de acrilato de metilo, se disolvieron 1,8% de peróxido de hidrógeno y 0,5% de ácido tioglicólico. La solución así obtenida y el agua se suministraron a una  
 30 proporción de 85:15 al mismo extrusor de tipo de pistón en

pleado en el Ejemplo 1. Una vez que la porción vacía del extrusor se reemplazó con nitrógeno gaseoso, el contenido se calentó a 110°C, con una velocidad de elevación de la temperatura de 2°C/minuto, y se mantuvo a esta temperatura durante 60 minutos para completar la polimerización. Subsiguientemente, el contenido, tal como se encontraba, se calentó adicionalmente a 130°C a un ritmo de 2°C/minuto, y se extruyó luego a través de orificios de hilado que tenían un diámetro de 0,1 mm en las atmósferas de hilado que se muestran en la Tabla 4. Cuando se utilizó vapor sobrecalentado a 140°C como la atmósfera de hilado, se observó un aumento notable de la capacidad de hilado. Adicionalmente, la fibra obtenida estaba totalmente "aplastada" y era totalmente transparente, teniendo un lustre satisfactorio. La fibra no era en ningún aspecto inferior a la fibra sintética acrílica producida por el procedimiento de hilado en húmedo usual. La relación de polimerización era 75%, y el peso molecular era 43000.

Tabla 4Evaluación de la Capacidad de Hilado

<u>Atmósfera de hilado</u>	<u>Proporción de Velocidad de enrollado estirado (m/min)</u>	
----------------------------	--	--

Invencción:

Vapor de agua sobrecalentado, 140°C	5,1	121
-------------------------------------	-----	-----

Comparación:

Aire caliente seco, 140°C	2,4	59
---------------------------	-----	----

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un procedimiento mejorado para producir fibras sintéticas acrílicas, caracterizado por extraer, a través de orificios de hilado en una atmósfera caliente y húmeda, una composición polimérica de acrilonitrilo homogénea en un estado sustancialmente fundido que se obtiene por polimerización de acrilonitrilo solo o de una mezcla de monómeros constituida por acrilonitrilo como componente principal y al menos un monómero etilénicamente insaturado diferente como componente restante, en un sistema en el que está presente agua en una cantidad comprendida dentro del intervalo que va desde 3 a 30 por ciento en peso basado en el peso total del o de los monómeros y el agua, a una presión igual al menos a la presión autogenerada, a temperaturas superiores a 80°C, de tal modo que del 45 al 90 por ciento en peso de dicho o dichos monómeros se convierte en un polímero.

2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª en el que la cantidad de agua en el sistema de polimerización es de 6 a 20% en peso basada en la cantidad total del monómero o monómeros y agua.

3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª en el que la polimerización se lleva a cabo a una temperatura superior a 100°C.

4ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª ó 3ª en el que la polimerización se lleva a cabo a una temperatura superior a 120°C.

1 5ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª en el que la polimerización se lleva a cabo hasta que la conversión del monómero o monómeros en polímero alcanza del 50 al 80% en peso.

5 6ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª en el que la presión en el momento de la polimerización es de 3 a 50 atmósferas.

10 7ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª en el que, después de la polimerización, el producto de la polimerización se mantiene a una temperatura no inferior a 100°C.

15 8ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª ó 7ª en el que, después de la polimerización, el producto de la polimerización se mantiene a una temperatura de 110 a 220°C.

9ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª en el que la atmósfera caliente y húmeda tiene una temperatura de 50 a 200°C.

20 10ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª ó 9ª en el que la atmósfera caliente y húmeda tiene una temperatura de 80 a 140°C.

11ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, 9ª ó 10ª en el que la atmósfera caliente y húmeda se halla a la presión atmosférica.

25 12ª.- Un procedimiento mejorado para producir fibras sintéticas acrílicas.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con

1 los fines que se han especificado.

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

Madrid, 08.MAR.1977

P.A.

5

Alberto de Elzaburu  
Por Pedro *Arle*

10

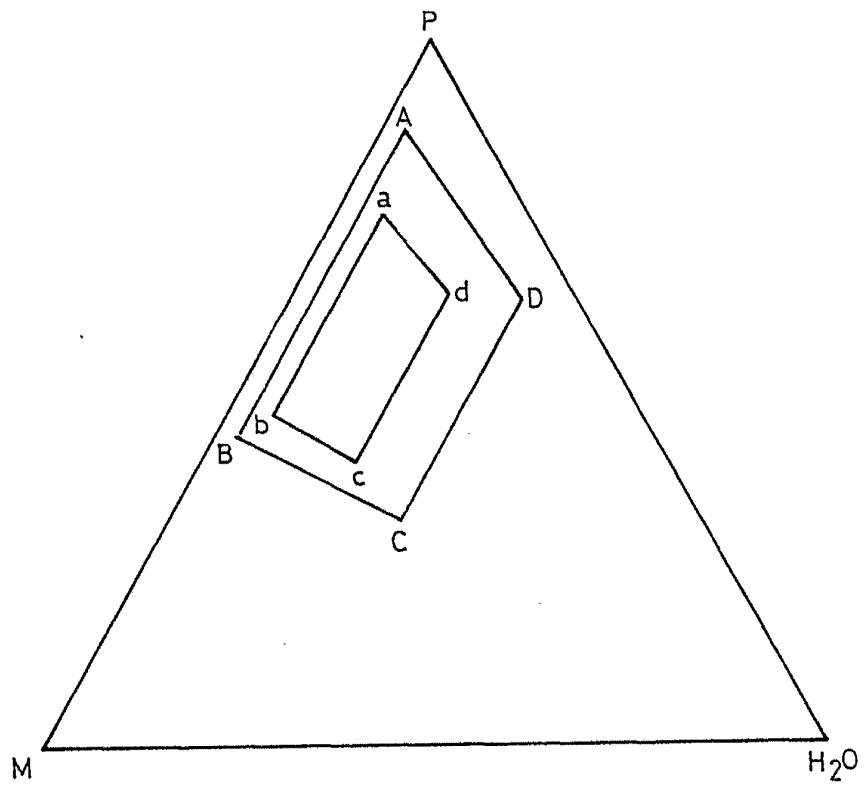
15

20

25

CR. 30

FIG.-1



Alberto de Elizaburu  
Por Pedro