



ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO	10 A 1
21	464.222	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	17-11-1977	

**PATENTE DE INVENCION**

**20 NOV. 1978**

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

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
139164/76	18-11-1976	Japón
148172/76	8-12-1976	"

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	DOIF	

54 TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA PRODUCIR FIBRAS ACRILICAS SINTETICAS"

71 SOLICITANTE (S)
JAPAN EXLAN COMPANY LIMITED (Case No. F-2326 C)

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

72 INVENTOR (ES)
Masaaki Fujimatsu y Akira Sugiura

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
DON OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ (P.-67.438)

**POOR QUALITY**

Fundamentos de la invención- Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para producir fibras sintéticas acrílicas. Más específicamente, la invención se refiere a un procedimiento para producir fibras sintéticas acrílicas en el que una composición homogénea de polímero de acrilonitrilo en estado sustancialmente fundido, obtenida fundiendo por calor una composición de polímero de acrilonitrilo compuesta por una mezcla de un polímero de acrilonitrilo (30-90% en peso), agua (1,56% en peso) y acrilonitrilo (2-63% en peso), bajo presión prescrita (abreviada en lo sucesivo como fundido A de polímero de acrilonitrilo), o una composición homogénea de polímero de acrilonitrilo obtenida polimerizando acrilonitrilo, o una mezcla de monómeros compuesta principalmente por acrilonitrilo, en presencia de agua, bajo una presión y calor especificados, hasta una relación prescrita de polimerización (abreviada en lo sucesivo como fundido B de polímero de acrilonitrilo), se extruye a una atmósfera específica, y las fibras extruídas se someten a un tratamiento de secado-compactación y tratamiento térmico, con lo que se perfecciona notablemente la aptitud para el hilado, y se producen fibras acrílicas de propiedades de fibra (especialmente transparencia) notablemente perfeccionadas en las fibras finales.

- Descripción de la técnica anterior

30 Se reconoce generalmente que el punto de fusión de los polímeros de acrilonitrilo es aproximadamente 320°C. Sin embargo, en la realidad, cuando se calienta un

polímero de acrilonitrilo, tiene lugar la descomposición térmica antes de que funda, y por tanto se ha considerado difícil en la práctica efectuar su hilado en fundido.

5 En años recientes se han propuesto varios métodos para suprimir tal descomposición térmica, para hilar en fundido los polímeros de acrilonitrilo con éxito, aunque estos métodos aún no han llegado a investigaciones sobre la producción de fibras prácticas para uso en textiles y equipamiento de habitaciones. Un método conocido, 10 por ejemplo, es el uso de un catalizador organometálico para producir un polímero de acrilonitrilo que tiene buena estabilidad térmica, e hilar luego en fundido dicho polímero. Sin embargo, estos métodos están considerablemente limitados, ya que requieren usar un procedimiento de poli 15 merización concreto, o algo similar. Así, cualquiera de estos métodos ha hecho sustancialmente imposible su práctica a escala industrial.

Otro método está propuesto en la solicitud de patente japonesa KOKAI nº 49839/1973, en la que un polímero-hidrato de acrilonitrilo se hila en fundido usando 20 agua como sustancia plastificante. Sin embargo, este método no es lo bastante satisfactorio para obtener ventajosamente un punto de fusión rebajado del polímero-hidrato, y esto hace extremadamente difícil el hilado en fundido. 25 Además, este método implica un defecto fatal en el sentido de que el fundido no tiene suficiente estabilidad térmica, y por tanto las fibras finalmente obtenidas, si se pueden obtener, están indeseablemente coloreadas. Además, por extrusión del fundido al aire a través de orificios de 30 hilado se evapora instantáneamente gran cantidad de la

sustancia plastificante (agua). Esto origina frecuente rotura del hilo en la etapa de hilado, estorbando así a la continuación de un hilado estable. Además, dado que en las fibras obtenidas queda gran número de burbujas de aire o huecos, las propiedades físicas de las fibras finales disminuyen mucho, o las fibras finales, cuando se someten a un tratamiento de ebullición (por ejemplo tratamiento de tinción), perderán fácilmente su transparencia, concretamente presentarán el llamado "comportamiento de re-estructura". Esto disminuye seriamente su valor comercial. Además, dado que la solidificación de las superficies de los filamentos extruídos transcurre rápidamente, debido a la evaporación instantánea del plastificante, los filamentos no se pueden hacer finos ventajosamente, por ejemplo por estirado. Por tanto, este método implica una dificultad para producir fibras que tengan una finura adecuada para uso textil.

Aunque las dificultades técnicas antes mencionadas, que tienen lugar inmediatamente después del hilado en fundido, aún están sin resolver, se están haciendo intentos de remediar los defectos de las fibras debidos a tales dificultades técnicas, en las etapas del procedimiento de producción de fibras después del hilado (por ejemplo la etapa de secado-compactación y etapa de tratamiento térmico), como medio de perfeccionar el procedimiento de hilado en fundido para polímeros de acrilonitrilo, que causan diversas dificultades, como se ha mencionado antes. Sin embargo, siempre que se usen las condiciones habituales de secado, compactación y tratamiento térmico, no se elimina el antes mencionado "comportamiento de re-es

estructura", y la situación actual es que aún no se han obtenido fibras acrílicas de propiedades de fibra satisfactorias.

5 Así, es evidente que el procedimiento de hilado en fundido, que emplea la composición usual de polímero de acrilonitrilo (un sistema mixto de polímero de acrilonitrilo y agua), implica diversos problemas sin resolver en las etapas del procedimiento de producción, hasta la producción de las fibras finales.

10 Descripción de la invención

Bajo estas circunstancias, los autores de la presente invención repitieron investigaciones sistemáticas para superar tales defectos, que acompañan a las técnicas usuales. Como resultado, han hallado que por uso del fundido A de polímero de acrilonitrilo o fundido B de polímero de acrilonitrilo como material de partida, y combinando la etapa de extrusión de cualquiera de dichos fundidos, a través de orificios de hilado ordinarios, a una atmósfera de calor húmedo, y las etapas de someter las fibras extruídas a tratamiento de secado-compactación y tratamiento térmico bajo unas condiciones específicas, se puede efectuar la extrusión a una temperatura notablemente menor, en comparación con la extrusión del polímero-hidrato de acrilonitrilo de la solicitud de patente japonesa KOKAI nº 49839/1973, y por tanto se puede hilar en fundido fácilmente el polímero de acrilonitrilo, al tiempo que se suprime la generación de burbujas de aire o huecos debida a la evaporación instantánea de plastificante, y además se pueden obtener fibras sintéticas acrílicas de propiedades físicas y blancura perfeccionadas en las fi-

15  
20  
25  
30

bras finales, con gran eficacia de producción. La presente invención se basa en este descubrimiento.

5 El principal objeto de la presente invención es producir fibras sintéticas acrílicas que tienen propiedades de fibra mejoradas, con gran eficacia de producción, por una técnica de hilado en fundido.

10 Otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento industrial de hilado en fundido, para obtener fibras sintéticas acrílicas que tienen gran valor comercial, con coloreación notablemente suprimida.

Otros objetos de la presente invención se harán evidentes por la siguiente descripción concreta.

15 Los anteriores objetos de la presente invención se pueden alcanzar eficazmente extruyendo fundido A de polímero de acrilonitrilo o polímero B de acrilonitrilo, a través de orificios de hilado, al aire; secando compactando las fibras extruídas, en una atmósfera de calor húmedo mantenida a una temperatura de termómetro seco por encima de 120°C y una temperatura de termómetro húmedo por encima de 80°C, y luego tratando térmicamente las fibras en una atmósfera de calor seco o húmedo, dentro del intervalo de temperatura de 200 a 290°C.

25 No se entiende completamente el porqué un fundido homogéneo (fundido A de polímero) que tiene fluidez puede ser obtenido calentando la composición de polímero según la presente invención, bajo presión. Sin embargo, como se menciona en la patente de los EE.UU. 2.855.444, el agua no es disolvente de los polímeros de acrilonitrilo, sino que tiene un efecto plastificante so-

30

bre dichos polímeros. Además, como se menciona en Kobunshi Kagaku (Química de altos polímeros), vol. 19, nº 202, páginas 135-136, y Kobunshi Kagaku, vol. 23, nº 253, páginas 289-294, el agua se adsorbe de manera orientada en los polímeros de acrilonitrilo. Estos hechos condujeron a los autores de la presente a suponer que el agua, particularmente a altas temperaturas, se orienta a grupos nitrilo del polímero y aumenta la fluidez del polímero, ayudando así a que el polímero forme un fundido homogéneo. En lo que se refiere al acrilonitrilo, no tiene efecto sustancial de plastificación de los polímeros de acrilonitrilo, pero cuando está presente en una composición de polímero de acrilonitrilo, junto con una cantidad prescrita de agua, da un punto de fusión de dicha composición notablemente disminuido, y sirve para proporcionar un fundido homogéneo de baja viscosidad. Por tanto, la estabilidad térmica (estabilidad a la descoloración) del fundido se perfecciona notablemente. Así, se pueden producir ventajosamente fibras sintéticas acrílicas que están muy mejoradas, en color (concretamente son muy blancas), y que tienen alto mérito comercial.

Además, aunque aún no se ha dado una explicación clara al fenómeno de fusión del fundido B de polímero de acrilonitrilo, producido bajo condiciones concretas de presión y calor, se supone que la fuerza de cohesión debida a la interacción entre los grupos  $-C\equiv N$  de las cadenas moleculares del polímero de acrilonitrilo se debilita notablemente por acción plastificante sinérgica del agua y monómero(s) sin reaccionar que quedan en el producto de polimerización. El efecto plastificante sinérgico

de los monómeros sin reaccionar y agua, sobre el polímero de acrilonitrilo, es notablemente mayor en comparación con el caso de agua solo o monómero(s) solo. En consecuencia, el fundido llega a tener un punto de fusión notablemente disminuído. Esto tiene como resultado un aumento de la estabilización térmica del fundido, permitiendo así la producción ventajosa de fibras sintéticas acrílicas que tienen gran mérito comercial, que tienen un color muy mejorado; en otras palabras, que tienen alto grado de blancura.

Incluso con tales dos clases de fundidos, siempre que se use como atmósfera de hilado el aire usual, a temperatura ambiente, en la etapa de hilado, y las condiciones usuales de secado-compactación y tratamiento térmico, en las etapas de tratamiento posterior, habrá diversas dificultades en la práctica a escala industrial: por ejemplo, la rápida evaporación del plastificante del fundido origina la formación de espuma en los filamentos extruídos, lo que constituye una causa de rotura del hilo; se causa un notable aumento de la viscosidad por la elevación de concentración y caída de temperatura en el fundido extruído, de manera que solo se obtiene una proporción de deformación por extensión muy baja, en comparación con polímeros formadores de fibras tales como poliamidas, poliésteres, etc, usados para el hilado usual en fundido, y esto hace difícil producir filamentos finos; y además los huecos generados en las fibras extruídas (fibras de gel) no se hunden completamente, o incluso si se hunden los huecos (en otras palabras, incluso si las fibras de gel llegan a ser transparentes en la etapa de secado-compactación), los huecos volverán a aparecer fácilmente

te en el tratamiento de ebullición, etc, de las fibras  
finales, disminuyendo así marcadamente la transparencia  
de las fibras (el antes mencionado "comportamiento de re-  
-estructura"). Por tanto, en la presente invención es de-  
5 seable usar una atmósfera de calor húmedo, a presión at-  
mosférica, como atmósfera de hilado, y es necesario, en  
lo que se refiere a las condiciones de tratamiento poste-  
rior, efectuar el tratamiento de secado-compactación y  
tratamiento térmico a temperaturas prescritas. Extruyen-  
10 do el fluido homogéneo (fundido) a través de orificios de  
hilado a una atmósfera de calor húmedo, a presión atmos-  
férica, se puede suprimir la rápida evaporación del plas-  
tificante y la caída de temperatura del fundido. Esto su-  
prime además la elevación de la viscosidad del fundido  
15 extruído, mejorando así la proporción de deformación por  
extensión de las fibras extruídas. Además, eligiendo con-  
diciones concretas de tratamiento posterior, resulta po-  
sible suprimir notablemente la reaparición de huecos en  
las fibras extruídas (concretamente suprimir el "comporta-  
20 miento de re-estructura"). En consecuencia, se pueden dar  
excelentes propiedades físicas a las fibras finales.

#### Descripción de realizaciones preferidas

##### -Preparación de polímero A de acrilonitrilo

En lo que se refiere a la presente inven-  
25 ción, el término "polímeros de acrilonitrilo" usado para  
producir el fundido A de polímero de acrilonitrilo según  
la presente invención es un término genérico para los ho-  
mopolímeros de acrilonitrilo, y los copolímeros de acri-  
lonitrilo que contienen al menos 40% en peso de acriloni-  
30 trilo, en los que el acrilonitrilo está copolimerizado

con un compuesto vinílico, por ejemplo un éster de ácido acrílico, éster de ácido metacrílico, acrilamida o un derivado de ella, haluro de vinilo, haluro de vinilideno, acetato de vinilo o vinilpiridina, etc, y mezclas de tales polímeros. También se pueden usar polímeros de acrilonitrilos en los que se han introducido como grupos ionizables grupos hidrófilos, tales como grupos ácido sulfónico, grupos carboxilo, grupos ácido fosfórico, y sus grupos de sales.

Es necesario que el polímero A de acrilonitrilo esté compuesto por 30-90% en peso de polímero de acrilonitrilo (preferiblemente 50-85% en peso), 1-56% en peso de agua (preferiblemente 2-32% en peso) y 2-63% en peso de acrilonitrilo (preferiblemente 4-36% en peso). Si la proporción del polímero de acrilonitrilo es menos que 30% en peso, el polímero de acrilonitrilo, el agua y el acrilonitrilo no formarán una fase homogénea y, por tanto, incluso por calentamiento, se hace difícil la preparación de un fundido homogéneo. Por otra parte, si la proporción del polímero de acrilonitrilo es mayor que 90% en peso, es imposible conseguir eficazmente una caída del punto de fusión del polímero, y se perjudica a las propiedades físicas de las fibras finales. Además, si las cantidades de acrilonitrilo y agua, sustancias plastificantes, se desvían de los intervalos antes mencionados, es difícil mejorar la fluidez del fundido A de polímero de acrilonitrilo, como en el caso en que la proporción de polímero de acrilonitrilo excede del 90% en peso.

30

En la preparación de la composición de po-

límnero de acrilonitrilo para obtener fundido A de polímero de acrilonitrilo, no hay limitación concreta sobre el método de mezcla del polímero de acrilonitrilo, agua y acrilonitrilo, y se puede seleccionar cualquier método de entre los medios de mezcla conocidos. Sin embargo, un método deseable es formar un líquido mezclado, disolviendo o dispersando acrilonitrilo en agua de antemano, y mezclar luego el polímero de acrilonitrilo con el líquido mezclado.

La composición de polímero de acrilonitrilo para producir polímero A de acrilonitrilo se suministra luego a un aparato de hilado en fundido, y luego se funde por calentamiento bajo una presión igual a o por encima de la presión autógena. La temperatura de calentamiento de la composición de polímero de acrilonitrilo, en este momento, se mantiene deseablemente a una temperatura por encima de 100°C, preferiblemente dentro del intervalo de 110 a 220°C. Si la temperatura de calentamiento para preparar el fundido A de polímero de acrilonitrilo es menor que 100°C, su fluidez es insuficiente y por tanto se hace difícil el hilado continuo del fundido. Por otra parte, si se emplea una temperatura demasiado alta el fundido de polímero de acrilonitrilo se colorea mucho, con el resultado de que se pierde el mérito comercial de las fibras finales. Como se ha mencionado antes, es necesario fundir la composición de polímero de acrilonitrilo bajo una presión igual a o por encima de la presión autógena, y es preferible efectuar la fusión usando una presión entre 3 y 50 kg/cm<sup>2</sup>. Empleando tales condiciones de presión se hace posible aumentar la fluidez del fundido A de po-

límerno de acrilonitrilo.

Como método preferido para obtener polímero A de acrilonitrilo, se puede emplear un método que comprende calentar la mezcla de polímero, agua y acrilonitrilo una vez hasta aproximadamente 180°C, y disminuir luego la temperatura hasta aproximadamente 120°C. Por este método se puede obtener un fundido homogéneo, transparente.

- Preparación del fundido B de polímero de acrilonitrilo

El procedimiento concreto de polimerización empleado para obtener fundido B de polímero de acrilonitrilo, según la presente invención, es aplicable a la polimerización de acrilonitrilo solo, o de una mezcla de monómeros compuesta principalmente por acrilonitrilo (preferiblemente no menos de 75% en peso) y al menos un compuesto diferente etilénicamente insaturado como el resto. Entre dichos compuestos diferentes etilénicamente insaturados que son componentes copolímeros se pueden mencionar los compuestos insaturados conocidos 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, 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 ci-

clohexilo, etc; cetonas insaturadas tales como metil-vinil-cetona, fenil-vinil-cetona, metil-isopropenil-cetona, etc; ésteres vinílicos tales como formato de vinilo, 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 con alcohol; ácidos sulfónicos insaturados tales como ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido p-estireno-sulfónico, etc, y sus sales; estireno y sus compuestos de sustitución con alcohol o halógeno, tales como  $\alpha$ -metilestireno, cloroestireno, etc; alcohol alílico y sus ésteres y éteres; compuestos básicos de vinilo tales como vinilpiridina, vinilimidazol, metacrilato de dimetilamino etilo, etc; aldehidos insaturados tales como acroleína, metacroleína, etc; nitrilos insaturados tales como metacrilonitrilo, cianuro de vinilideno, etc; y compuestos vinílicos reticulables tales como metacrilato de glicidilo, N-metilolacrilamida, metacrilato de hidroxietilo, divinilbenceno, diacrilato de etilén-glicol, etc.

En el procedimiento de polimerización según la presente invención, usando tal mezcla de monómeros, es necesario que haya agua presente en cantidad de 3 a 30 por ciento en peso, preferiblemente de 6 a 20 por ciento en peso, basado en la cantidad total de monómeros y agua que forman el sistema de polimerización. Si la cantidad de agua presente en el sistema de polimerización es menor que 3 por ciento en peso, la fusión del polímero de acrilonitrilo se hará muy difícil. El polímero adopta una apariencia como en la polimerización en masa, teniendo co-

mo resultado un polímero heterogéneo que se desmenuza. Por otra parte, cuando la cantidad de agua en el sistema de polimerización es demasiado grande, habrá dificultades para obtener un fundido homogéneo, acompañadas por más perjuicios, tal como una productividad baja. Es necesario que el sistema de polimerización se mantenga bajo presión igual a o por encima de la presión autógena, concretamente bajo una presión igual a o por encima de la presión de vapor generada bajo las condiciones de polimerización. Además, es necesario emplear como temperatura de polimerización una temperatura por encima de 80°C, preferiblemente por encima de 100°C, más preferiblemente por encima de 120°C. El uso de una temperatura demasiado alta, que exceda de 250°C, como temperatura de polimerización, causará deterioros en la calidad del polímero resultante, tales como descomposición y descoloración. Además, tal temperatura implica problemas de costes de energía y operaciones industriales. Por otra parte, una temperatura de polimerización menor que 80°C hará extremadamente difícil la fusión del polímero resultante.

Para obtener el fundido B de polímero de acrilonitrilo (fluido homogéneo) de la presente invención, bajo tales condiciones de polimerización, es necesario continuar la polimerización hasta que la relación de conversión a polímero (es decir, la relación de polimerización) del (de los) monómero(s) suministrado(s) al sistema de polimerización llegue a 45 a 90 por ciento en peso, preferiblemente 50 a 80 por ciento en peso. Alcanzando tal relación de polimerización se puede obtener un fluido polímero transparente y homogéneo, en estado sustancialmen-

te fundido. Por otra parte, si la relación de polimerización no alcanza el 45%, la mezcla plastificante consistente en monómero(s) y agua es demasiado para el polímero producido, teniendo como resultado la existencia de gran cantidad de la mezcla plastificante que no tiene interacción con el polímero. A la inversa, una relación de polimerización mayor que 90% tiene como resultado la existencia de polímero que no tiene interacción con la mezcla plastificante. En ambos casos no se forma un fundido homogéneo, y si tal producto de polimerización se hila en fundido no se pueden obtener fibras que tengan propiedades de fibra satisfactorias, debido a diversas dificultades de hilado, tales como formación de espuma, formación de huecos y rotura del hilo.

La polimerización según la presente invención se efectúa en un sistema cerrado o en un aparato de polimerización provisto de medios adecuados para puesta a presión, para mantener una presión igual a o por encima de la presión de vapor generada en el sistema de polimerización bajo las condiciones de polimerización (presión autógena), generalmente 2 a 3 atmósferas o más. En cuanto a la presión de polimerización, se puede usar cualquier presión que sea igual a o esté por encima de la presión de vapor antes mencionada (presión autógena). Por ejemplo, bajo una alta presión, por encima de 100 atmósferas, o incluso por encima de 1000 atmósferas, la operación de polimerización según la presente invención es posible. Sin embargo, es adecuado polimerizar generalmente bajo una presión entre aproximadamente 3 y aproximadamente 50 atmósferas.

Como medios de iniciación de polimerización usados en la presente invención, se pueden usar todos los métodos conocidos, por ejemplo polimerización por radicales, usando agentes generadores de radicales, tales como peróxidos, compuestos, azo, etc; fotopolimerización directa bajo irradiación por rayos ultravioleta, o polimerización fotosensibilizada en presencia de un fotosensibilizador; y polimerización bajo irradiación con rayos  $\gamma$ . Tales métodos de polimerización están descritos en más detalle en las solicitudes de patente, de los mismos autores que la presente, presentadas como solicitud de patente de los EE.UU. serie nº 604043 y 738699, y la presente invención se puede efectuar bajo las condiciones descritas en esas solicitudes de patente anteriores.

El fundido B de polímero de acrilonitrilo, homogéneo, obtenido según tales condiciones de polimerización, se puede suministrar al hilado inmediatamente después de la polimerización, pero deseablemente se mantiene como queda tras la polimerización, bajo una presión por encima de la presión autógena, a una temperatura por encima de 100°C, preferiblemente entre 110 y 220°C, para disminuir la viscosidad del fundido y mejorar más su comportamiento en el hilado, perfeccionando así la aptitud para operación en su etapa de hilado, y para elevar las propiedades de la fibra obtenida. Si la temperatura de calentamiento del fundido B de polímero de acrilonitrilo (fluido homogéneo) es menos que 100°C, su fluidez es insuficiente, y el hilado continuo en fundido se hace difícil. Por otra parte, cuando se emplea una temperatura demasiado alta, el fundido B de polímero está muy coloreado.

con el resultado de que se pierde el mérito comercial de las fibras finales.

- Extrusión del fundido A o B de polímero de acrilonitrilo

5 El fundido A o B de polímero de acriloni-  
trilo, homogéneo en estado sustancialmente fundido, así  
producido, se extruye luego a través de orificios de hila-  
do usuales. En la presente invención es necesario usar co-  
mo atmósfera de hilado, en el momento del hilado, una at-  
mósfera de calor húmedo de vapor de agua insaturado o sa-  
10 turado, o vapor de agua recalentado. Por otra parte, cuan-  
do se usa aire seco caliente como atmósfera de hilado, la  
mezcla plastificante compuesta por agua y monómero(s),  
contenida en el fundido, se evapora rápidamente en el mo-  
mento del hilado, de manera que no solo se causa un serio  
15 inconveniente en la etapa de adelgazamiento por estirado  
tras hilar, sino que también las fibras finales contie-  
nen muchas burbujas, que disminuyen las propiedades físi-  
cas de las fibras en gran medida. Por tanto, el uso de  
aire seco caliente no es deseable. La atmósfera de calor  
20 húmedo empleada en la presente invención se mantiene de-  
seablemente, en general, bajo presión aumentada o pre-  
sión ordinaria (presión atmosférica). Especialmente, el  
uso de una atmósfera de calor húmedo bajo presión atmos-  
férica se recomienda mucho desde el punto de vista de la  
25 mejor eliminación posible de los plastificantes de las  
fibras hiladas, facilidad de ajuste de la atmósfera de  
hilado, y perfeccionamiento de la operación continua de  
hilado. En lo que respecta a la temperatura de la atmós-  
fera de hilado con calor húmedo, según la presente inven-  
30 ción, es deseable mantenerla a una temperatura en general

por encima de 50°C y por debajo de 200°C, preferiblemente entre 80 y 140°C. Si la temperatura de la atmósfera de hilado es demasiado alta, es susceptible de tener lugar una evaporación rápida de agua y monómero(s) que actúan como plastificantes, de manera que el adelgazamiento de las fibras por estirado no se consigue eficazmente, y además hay riesgo de que las fibras se hagan porosas. Por tanto, una temperatura demasiado alta no es deseable.

- Tratamiento posterior de las fibras extruídas

En la práctica de la presente invención es importante que las fibras sintéticas acrílicas así hiladas, tras ser sometidas a un tratamiento de estirado si es necesario, se sometan a tratamiento de secado-compactación en una atmósfera de calor húmedo, mantenida a una temperatura de termómetro seco por encima de 120°C y a una temperatura de termómetro húmedo por encima de 80°C. Luego, tras operación de estiramiento si es necesario, las fibras se someten a tratamiento térmico en atmósfera de calor seco o de calor húmedo, entre 200 y 290°C, para producir las fibras finales. Si el tratamiento de secado-compactación y el tratamiento térmico se efectúan desviándose de las anteriores condiciones, volverán a aparecer huecos en las fibras finales a causa del tratamiento de ebullición, etc, y es difícil obtener fibras sintéticas acrílicas de buena calidad. En cuanto a la atmósfera de calor húmedo empleada para el tratamiento de secado-compactación y tratamiento térmico, se puede usar el vapor de agua usual, insaturado o saturado o recalentado. Sin embargo, usando vapor de agua recalentado para el tratamiento térmico, los objetos de la presente invención

se pueden alcanzar ventajosamente.

Las fibras sintéticas acrílicas producidas según el procedimiento de la presente invención (concretamente el procedimiento para producir fibras acrílicas que combina el fundido de polímero de acrilonitrilo y las condiciones específicas para hilado y tratamientos posteriores) conservan las propiedades generales de fibra (por ejemplo resistencia y alargamiento) que no son inferiores a las de las fibras sintéticas acrílicas producidas por el procedimiento usual de hilado en húmedo, y no están sustancialmente coloreadas. Además, las fibras no presentan inconvenientes de transparencia (desarrollo de color) tras el tratamiento de tinción. Así, se puede decir que la presente invención supera con mucho al nivel de la técnica anterior en peculiaridad de su acción y efecto.

Para explicar el procedimiento de la presente invención más concretamente, se exponen a continuación unos ejemplos, pero la invención no está limitada en modo alguno por la descripción de estos ejemplos. Todas las partes y los tantos por ciento en los ejemplos son en peso, a no ser que se indique otra cosa.

La transparencia tras ebullición, y las cualidades del hilo de las fibras finales, se midieron por los siguientes métodos respectivamente.

(1) Transparencia

Las fibras sintéticas acrílicas finalmente obtenidas se hierven durante 30 minutos. Luego se cortan las fibras en longitudes de 2 mm. Se dispersan 105 mg de las fibras cortadas en un líquido ajustado a un índice de refracción de 1,506, mezclando ftalato de dimetilo (1,512)

y etanol (1,362). Una cantidad prescrita de dispersión se pone en una cuba de medida, de 1 cm de longitud, 1 cm de anchura y 1 cm de altura. Se proyecta un rayo de luz de 420  $m\mu$ , perpendicularmente a la superficie de la cuba. La transparencia se evalúa por el tanto por ciento de transmisión.

(2) Las cualidades del hilo se determinan según JIS L-1074 (1966).

#### Ejemplo 1

Una composición de polímero de acrilonitrilo, preparada mezclando uniformemente 60 partes de un polímero de acrilonitrilo compuesto por 91,3% de acrilonitrilo y 8,7% de acrilato de metilo, 28 partes de acrilonitrilo y 12 partes de agua, se suministró a un aparato de hilado en fundido para ensayo de flujo (producido por Shimadzu Seisakusho, Ltd., tipo 301 de pistón). La temperatura de la composición de polímero se elevó luego hasta 175°C bajo presión autógena, a una velocidad de subida de temperatura de 2°C/min, y luego se disminuyó hasta 125°C. Esta temperatura se mantuvo constante para fundir la composición de polímero y formar un fundido A de polímero. Después, el fundido A de polímero se extruyó a través de orificios de hilado, cada uno de 0,1 mm de diámetro y 0,1 mm de longitud, a una atmósfera de vapor de agua a presión atmosférica. El resultado fué que no hubo fenómeno de evaporación rápida de los plastificantes en la extrusión, y se pudo continuar un hilado estable. La aptitud para hilado, concretamente la proporción de estirado y velocidad de recogida, de las fibras extruídas fueron 4,7 y 112 m/min, respectivamente. Después, las fibras extruí-

das se sometieron al tratamiento de secado-compactación, como se muestra en la Tabla 1, y se produjeron 10 clases de fibras finales (A a j).

5 La transparencia tras ebullición, el desarrollo de color y las cualidades de hilo de cada una de las fibras sintéticas acrílicas así obtenidas, se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

Muestra nº	Temp. de extru- sión (°C)	Condiciones de secado- compactación		Condiciones de trata- miento térmico		Transpa- rencia ebu- llición (%)	Desarrollo de color	Calidades del hilo		
		Atmósfe- ra	Temp. (S/H)*	Atmós- fera	Temp. x tiempo			Denier	Resis- tencia (g/d)	Alarga- miento (%)
A	125	Vapor de agua re- calentado	140/100	Calor seco	280x30 seg	44,3	Bueno	4,7	3,4	34
B	"	"	"	Vapor de agua re- calenta- do	280x30 seg	40,8	Bueno	4,9	3,2	38
C	"	"	"	Calor seco	190x2 min	6,7	Bastante bueno	7,1	3,2	33
D	"	"	"	-	-	2,6	Deficiente	-	-	-
E	"	"	"	Vapor de agua satu- rado a presión	140x10 min	1,5	Deficiente	7,8	2,5	29
F	"	Vapor de agua calor húmedo	130/82	Calor seco	250x60 seg	42,4	Bueno	4,3	3,6	38
G	"	"	"	"	180x2 min	5,2	Bastante bueno	7,0	3,8	36
H	"	"	"	Vapor de agua sa- rado a presión	140x10 min	1,2	Deficiente	7,9	2,8	33
I	"	"	125/65	Calor seco	280x30 seg	3,8	Deficiente	8,4	3,6	37
J	"	"	"	Vapor de agua reca- lentado	"	2,9	Deficiente	8,4	3,5	40

\* S/H = temperatura de termómetro seco/temperatura de termómetro húmedo

Por los resultados de la Tabla 1 se entien-  
de claramente que las fibras sintéticas acrílicas produci-  
das según la presente invención (muestras n.º A, B y F) su-  
primen el "comportamiento de re-estructura" notablemente,  
5 y, por tanto, cuando se tiñen con tintes catiónicos ordi-  
narios, las fibras dan un desarrollo de color perceptible-  
mente perfeccionado, en comparación con las fibras usua-  
les, y además sus cualidades de hilo no son perjudicadas.  
Además, se ve por la Tabla 1 que dichas fibras se pueden  
10 hacer más delgadas en denier que las fibras obtenidas por  
el procedimiento usual de hilado en fundido. Este hecho  
muestra que las fibras sintéticas acrílicas producidas se-  
gún la presente invención se pueden usar adecuadamente  
para fines textiles y de equipamiento de habitaciones.

#### Ejemplo 2

Una composición de polímero de acriloni-  
trilo obtenida mezclando uniformemente 55 partes de un po-  
límico de acrilonitrilo, consistente en 90% de acriloni-  
trilo y 10% de acrilato de metilo, 31,5 partes de acriloni-  
trilo y 13,5 partes de agua, se suministró al mismo apa-  
20 rato de hilado usado en el Ejemplo 1. La temperatura de  
la composición de polímero se elevó hasta 180°C a veloci-  
dad de 2°C/min, y luego se disminuyó hasta 120°C. Esta tem-  
peratura se mantuvo constante para fundir la composición  
de polímero y formar un fundido A de polímero. Luego se  
25 extruyó el fundido A de polímero a través de los mismos  
orificios de hilado usados en el Ejemplo 1, a una atmós-  
fera de vapor de agua a presión atmosférica. La proporción  
de estiramiento y la velocidad de recogida en este momen-  
30 to fueron 4,8 y 120 m/min, respectivamente. Después, las

5 fibras extruídas así obtenidas se sometieron a tratamiento de secado compactación durante 15 minutos, en vapor de agua recalentado cuya temperatura de termómetro seco y temperatura de termómetro húmedo fueron 140°C y 100°C, respectivamente. Tras haber estirado las fibras a 4 veces la longitud original, en calor seco a 165°C, las fibras se siguieron tratando con vapor de agua recalentado a 250°C durante 30 segundos, para preparar las fibras sintéticas acrílicas finales. La transparencia y el desarrollo de color de las fibras así obtenidas se evaluaron en la Tabla 2.

10

15 Para comparación, se preparó una composición de polímero de acrilonitrilo mezclando uniformemente 82 partes de un polímero de acrilonitrilo, consistente en 90% de acrilonitrilo y 10% de acrilato de metilo, y 18 partes de agua. La composición de polímero se suministró al mismo aparato usado en el Ejemplo 1. La temperatura de la composición de polímero se elevó hasta 180°C a velocidad de 2°C/min, y mientras se mantenía a esta temperatura la composición de polímero se extruyó a través de los mismos orificios de hilado usados en el Ejemplo 1, a vapor de agua a presión atmosférica. Las fibras extruídas así obtenidas se sometieron al mismo tratamiento de secado compactación y tratamiento térmico que en el Ejemplo 2, para producir las fibras finales. La evaluación de la transparencia y del desarrollo de color en las fibras sintéticas acrílicas así obtenidas, tras ebullición, también se muestra en la Tabla 2.

20

25

30

Tabla 2

	<u>Transparencia de las fibras finales tras ebullición</u>	<u>Desarrollo de color</u>	
5	Presente invención	35,1%	Bueno
	Comparación	1,0%	Deficiente

10 Por los resultados de la Tabla 2 es evidente que las fibras sintéticas acrílicas producidas combinando el polímero A de acrilonitrilo prescrito y el hilado, tratamiento de secado-compactación y tratamiento térmico bajo condiciones concretas, tienen una transparencia satisfactoria (concretamente se suprime el comportamiento de re-estructura), y el desarrollo de color se perfecciona mucho en comparación con el de las fibras sintéticas acrílicas obtenidas por el procedimiento usual de hilado en fundido.

Ejemplo 3

20 A una mezcla de monómeros compuesta 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 polimerización, y se disolvieron en ella. Luego se suministraron 88 partes de esta solución de monómeros, y 12 partes de agua, a un extrusor del tipo de pistón. La temperatura de esta mezcla se elevó hasta 120°C a velocidad de 2°C/min, bajo presión autógena, y luego se mantuvo la mezcla constantemente a esta temperatura durante 60 minutos, para que polimerizase. El fundido B de polímero de acrilonitrilo así obtenido se extruyó a una atmósfera de vapor de agua a pre-

25

30

5 sión atmosférica, por orificios de hilado, cada uno de los cuales tenía un diámetro de 0,1 mm. El resultado fué que en el hilado no hubo fenómeno de evaporación rápida de las sustancias plastificantes (agua y acrilonitrilo sin reaccionar), y se pudo continuar un hilado estable. En las 10 fibras extruídas se observó que la polimerización se consiguió con una relación de polimerización de 76%, y el polímero de acrilonitrilo resultante tenía un peso molecular de 54.100. La aptitud para hilado de las fibras extruídas, concretamente la proporción de estirado y la velocidad de recogida, fueron 5,2 y 113 m/min, respectivamente. Luego se sometieron las fibras así obtenidas a tratamiento de secado-compactación y tratamiento térmico, bajo las 15 condiciones que se muestran en la Tabla 3, y se produjeron 10 clases de fibras finales (K a T).

La transparencia, el desarrollo de color y las cualidades de hilo de cada una de las fibras sintéticas acrílicas así obtenidas, se muestran en la Tabla 3.

20

25

30

Tabla 3

Muestra nº	Temp. de extrusión (°C)	Condiciones de secado-compactación		Condiciones de tratamiento térmico		Transparencia tras ebullición (%)	Desarrollo de color	Calidades del hilo		
		Atmósfera	Temp.* (S/H)	Atmósfera	Temp. x tiempo			Denier	Resistencia (g/d)	Alargamiento (%)
K	120	Vapor de agua recalentado	140/100	Calor seco	250x30 seg	43,4	Bueno	4,6	3,4	34
L	120	"	"	Vapor de agua recalentado	260x30 seg	39,8	Bueno	4,7	3,2	38
M	120	"	"	Calor seco	180x 2 min	6,4	Bastante bueno	7,0	3,0	33
N	120	"	"	-	-	2,1	Deficiente	-	-	-
O	120	"	"	Vapor de agua saturado a presión	140x10 min	1,7	Deficiente	7,8	2,5	31
P	120	Vapor de agua recalentado	130/82	Calor seco	240x60 seg	41,8	Bueno	4,2	3,5	39
Q	120	"	"	"	180x 2 min	4,9	Bastante bueno	7,0	3,8	36
R	120	"	"	Vapor de agua saturado a presión	140x10 min	1,3	Deficiente	3,0	2,8	33
S	120	"	125/70	Calor seco	270x30 seg	3,7	Deficiente	8,4	3,6	37
T	120	"	"	Vapor de agua recalentado	"	3,0	Deficiente	3,5	3,5	40

\* S/H = temperatura de termómetro seco/temperatura de termómetro húmedo

Por los resultados de la Tabla 3 se entien  
de claramente que las fibras sintéticas acrílicas (mues-  
tras n.º K, L y P) producidas combinando el fundido B de  
polímero de acrilonitrilo y el hilado, tratamiento de se-  
5 cado-compactación y tratamiento térmico bajo condiciones  
concretas, suprimen notablemente el comportamiento de re-  
estructura, y por tanto, cuando se tiñen con tintes ca-  
tiónicos ordinarios, las fibras dan un desarrollo de co-  
lor perceptiblemente perfeccionado, en comparación con  
10 las fibras usuales, y sus cualidades de hilo no están per-  
judicadas. Además, se ve por la Tabla 3 que dichas fibras  
se pueden hacer más delgadas en denier que las fibras pro-  
ducidas por hilado en fundido seguido por tratamiento de  
secado-compactación y tratamiento térmico, que se desvían  
15 de las condiciones del procedimiento de la presente inven-  
ción. Este hecho muestra que las fibras sintéticas acrí-  
licas producidas según la presente invención se pueden  
usar adecuadamente para fines textiles y de equipamiento  
de habitaciones.

20

25

30

1

5

REIVINDICACIONES

10

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:

15

1ª.- Un procedimiento mejorado para producir fibras acrílicas sintéticas, caracterizado por fundir una composición de polímero de acrilonitrilo compuesta por 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, bajo una presión igual a o por encima de la presión autógena, extruir el fundido a través de orificios de hilado, al aire, para formar fibras; secar-compactar las fibras extruidas, en una atmósfera de calor húmedo mantenida a una temperatura de termómetro seco por encima de 120°C y a una temperatura de termómetro húmedo por encima de 80°C; y tratar luego térmicamente las fibras en atmósfera de calor seco o calor húmedo, entre 200°C y 290°C.

25

30

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que se usa una composición de polímero de acrilonitrilo que contiene 50-85 por ciento en peso de un polímero de acrilonitrilo.

12088

1                   3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª o reivindicación 2ª, en el que se usa un polímero de acrilonitrilo que contiene más de 40 por ciento en peso de acrilonitrilo.

5                   4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª o reivindicación 3ª, en el que se usa un polímero de acrilonitrilo que contiene más de 90 por ciento en peso de acrilonitrilo.

10                  5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que se usa una composición de polímero de acrilonitrilo que contiene 2-32 por ciento en peso de agua.

                  6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que se usa una composición de polímero de acrilonitrilo que contiene 4-36 por ciento en peso de acrilonitrilo.

15                  7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la presión igual a o por encima de la presión autógena es 3-5 kg/cm<sup>2</sup>.

                  8ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la temperatura de fusión es por encima de 100°C.

20                  9ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la temperatura de fusión es 110 a 220°C.

                  10ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la atmósfera de hilado se mantiene en estado de calor húmedo.

25                  11ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la temperatura de la atmósfera de hilado con calor húmedo es 50-200°C.

                  12ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la temperatura de la atmósfera de hilado con calor húmedo es 80-140°C.

30

12088

1

13ª.- UN PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA PRODUCIR  
FIBRAS ACRILICAS SINTETICAS.

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

5

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

Madrid, 16. AGO. 1978

P.A.

10

Oscar de Elzaburu  
Foy Pozar.



15

20

25

30

12088

jga