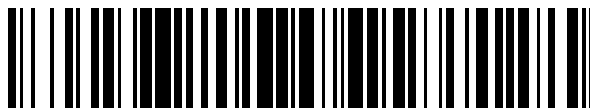


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 577 880**

21 Número de solicitud: 201431881

51 Int. Cl.:

B29C 47/12 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

19.12.2014

43 Fecha de publicación de la solicitud:

19.07.2016

Fecha de la concesión:

28.02.2017

45 Fecha de publicación de la concesión:

07.03.2017

56 Se remite a la solicitud internacional:

PCT/ES2015/070898

73 Titular/es:

TORRES MARTINEZ, Manuel (100.0%)
Alhóndiga nº4-4º Izda
31002 PAMPLONA (Navarra) ES

72 Inventor/es:

TORRES MARTINEZ, Manuel

74 Agente/Representante:

VEIGA SERRANO, Mikel

54 Título: **Procedimiento de fabricación de filamentos de poliacrilonitrilo y cabezal de extrusión para realizar dicho procedimiento.**

57 Resumen:

Procedimiento de fabricación de filamentos de poliacrilonitrilo y cabezal de extrusión para realizar dicho procedimiento, comprendiendo la preparación de una solución de polímero poliacrilonitrilo y el paso de dicha solución a través de una placa extrusora (9) que determina la formación de filamentos, estando definida entre la placa extrusora (9) y una placa flotante (15) que está unida a un sistema vibrador (17), una cámara central (14) que está rodeada por una cámara periférica (12) en la que se introduce a presión la solución de polímero, para pasar a la cámara central (14) a través de unos pequeños conductos radiales (13) que aceleran el material, siendo sometida dicha solución de polímero en la cámara central (14), a una vibración, antes de pasar a través de la placa extrusora (9).

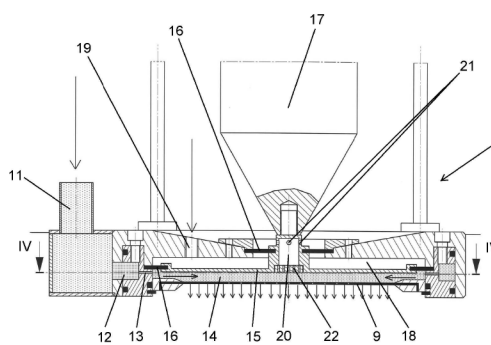


Fig. 3

ES 2 577 880 B1

DESCRIPCION**PROCEDIMIENTO DE FABRICACIÓN DE FILAMENTOS DE POLIACRILONITRILO Y
CABEZAL DE EXTRUSIÓN PARA REALIZAR DICHO PROCESAMIENTO**

5

Sector de la técnica

La presente invención está relacionada con la fabricación de filamentos de poliacrilonitrilo (PAN), que es el principal precursor para la fabricación de fibra de carbono, proponiendo un procedimiento y un cabezal con los que realiza una extrusión de formación de filamentos de poliacrilonitrilo con aplicación de una vibración, facilitando con ello la extrusión del material en unas condiciones que mejoran la formación y las características de los filamentos que se obtienen.

15 **Estado de la técnica**

El proceso de fabricación de filamentos de poliacrilonitrilo (PAN), que es el principal precursor de la fibra de carbono, cuenta en general con una fase de polimerización, un tratamiento del producto para convertir al polímero PAN en granza, la preparación de una solución y una fase de hilado. En la fase de hilado se realiza una extrusión del material de la solución preparada, formándose filamentos, los cuales pasan después por una etapa de coagulación, para formar con ellos cintas o "tows" que pasan por una o varias etapas de estirado, una etapa de lavado, una etapa de secado, para recogerse finalmente en un bobinado.

25

El polímero PAN se forma partiendo del monómero acrilonitrilo (AN), por polimerización de radicales libres en suspensión acuosa; empleándose, para obtener un polímero precipitado, un disolvente en el que el polímero sea soluble; pudiendo contener el polímero, opcionalmente, otros componentes, además del AN, como ácido acrílico o ácido itacónico, aunque si el polímero PAN se va a utilizar como precursor de fibra de carbono, es conveniente que la presencia de dichos otros componentes se reduzca lo máximo posible. Sin embargo, la adición de dichos componentes ofrece mayor procesabilidad en etapas futuras y es necesaria.

35 De acuerdo con el actual estado de la técnica, los filamentos de polímero se pueden fabricar mediante varios métodos de hilado, como el hilado fundido ("melt spinning") o extrusión del

polímero fundido; el hilado en seco (“dry spinning”) o extrusión de la solución formada por el polímero y el disolvente en un entorno dónde, al circular aire caliente, el disolvente se evapora y el polímero se solidifica; el hilado en húmedo (“wet spinning”) o extrusión de la solución formada por el polímero y un líquido, que puede ser orgánico o inorgánico, en el interior de un medio de coagulación; o el hilado jet-seco (“dry-jet wet spinning”) o extrusión de la solución de polímero en un espacio de aire, seguido por un baño de coagulación, con el objetivo de favorecer la orientación de las moléculas antes de la coagulación. De entre todos los cuales métodos, el hilado en húmedo o “wet spinning” y el hilado jet-seco o “dry-jet wet spinning”, son los más utilizados en la industria.

Todos los métodos precedentes implican bombear la solución de polímero a través de unos pequeños orificios que se encuentran en una placa denominada “spinneret”, de manera que al pasar la solución de polímero por dichos orificios se forman los filamentos de poliacrilonitrilo aún sin coagular. El diámetro de los orificios de extrusión suele estar comprendido entre 40 y 60 micras, mientras que los filamentos que se obtienen tras la extrusión, presentan habitualmente un diámetro de entre 60 y 120 micras. Una de las razones de que los filamentos tengan un diámetro mayor que el de los orificios en los que se forman, es que tras la extrusión el polímero se expande adquiriendo una geometría de “cebolla”, que hace que el diámetro final sea mayor.

El proceso de hilado en húmedo de filamentos de PAN comienza disolviendo el polímero PAN en un disolvente polar, tal como dimetilformamida o tiocianato de sodio acuoso, siendo típicamente la proporción del polímero PAN de entre 10% y 30% en peso. El peso molecular del polímero PAN se encuentra en el rango 70000-200000, escogiéndose de manera que se obtenga una viscosidad que proporcione un buen compromiso entre el estiramiento y las propiedades finales de la fibra.

La coagulación es el proceso que tiene lugar una vez que la solución de polímero ha pasado a través de la extrusión que forma los filamentos, quedando normalmente tensionados los filamentos en el interior del medio de coagulación, para obtener una alineación molecular. El medio de coagulación contiene, normalmente, una mezcla de disolvente (el mismo que el de disolución del PAN) y de un no disolvente (generalmente agua), de manera que empleando una concentración de solvente adecuada y una temperatura baja, se obtienen filamentos de polímero PAN en estado de gel, cuyas moléculas pueden orientarse fácilmente mediante estiramiento; mientras que, en función de la velocidad de coagulación, los filamentos adquieren una geometría u otra, debiendo ser la

velocidad de formación de los mismos lenta para obtener una adecuada geometría circular.

El estirado del polímero tiene como principal objetivo orientar lo máximo posible la estructura fibrilar en la dirección longitudinal de los filamentos, lo cual aumenta la rigidez y resistencia mecánica a tracción de los filamentos resultantes, ya que en el estirado aumenta la cristalinidad de la estructura molecular. Es necesario, por lo tanto, aplicar una tensión en la fabricación de los filamentos, con fin de estirarlos para conseguir una orientación adecuada de las moléculas de la fibra.

De acuerdo con dichos conceptos existen diversas soluciones conocidas de fabricación de filamentos de polímero PAN, entre las que, por ejemplo:

La patente EP 1961847 describe un proceso de producción de filamentos de polímero PAN, que comprende un hilado del polímero, bien húmedo o bien jet-seco, con al menos dos fases de estiramiento.

La Patente GB 737222 describe un método de extrusión de una solución de polímero PAN para la obtención de filamentos, realizándose la extrusión en un medio de evaporación, a lo largo del cual los filamentos viajan y van perdiendo su contenido en disolvente, pasando después por varias fases de estirado.

La Patente GB 936758 describe un método y un aparato para realizar un hilado húmedo de filamentos de polímero PAN, tras un proceso de extrusión del polímero a través de una hiladora de 100 orificios, con un ratio de extrusión de 3,1 cc/min.

La Patente WO 2013/050777 describe un método de obtención de un polímero PAN basado en el uso de un organogel como precursor, conteniendo no sólo poliácilonitrilo sino también un polímero nucleofílico, y un proceso de hilado jet-seco; en donde el polímero PAN es sometido a dos procesos de estiramiento, uno durante la coagulación y otro tras el secado pasando por unos rodillos y bloques calentadores.

La Patente US 2013/0264733 describe un método de fabricación de filamentos de polímero PAN, con un proceso de estirado en caliente mediante rodillos, tras el secado, sustituyendo el estirado habitual en cámara de vapor sobrecalentado.

La Patente WO 2013/014576 describe un método de fabricación de filamentos de polímero

PAN, que comprende una primera etapa de hilado del polímero PAN y una segunda etapa de oxidación/carbonización de la fibra, que se realizan en línea de manera continuada, siendo baja la velocidad de la primera etapa, para acoplar la fibra correctamente a la segunda etapa de oxidación/carbonización.

5

Ninguna de estas soluciones incorpora, sin embargo, un sistema capaz de reducir las presiones necesarias en la extrusión, de facilitar la eliminación de microburbujas presentes en la masa del polímero que se extrude, y de favorecer la orientación de las moléculas en la dirección del eje de los filamentos que se obtienen de la extrusión. Y, por otro lado, en todas esas soluciones se requieren más de una fase de estirado de los filamentos de poliacrilonitrilo, siendo por tanto procesos complejos y costosos.

10

Objeto de la invención

De acuerdo con la presente invención se proponen un procedimiento y un cabezal para la fabricación de filamentos de poliacrilonitrilo (PAN), mediante extrusión del polímero PAN, con aplicación de una vibración sobre el polímero a extrudir, el cual se introduce a la fase de extrusión en flujo laminar a través de un paso de aceleración que favorece la orientación de las moléculas en la dirección de la extrusión.

20

El cabezal de extrusión posee una placa extrusora provista con orificios calibrados para formar filamentos al pasar el polímero a través de los orificios, determinando, entre dicha placa extrusora y una placa flotante sujeta mediante membranas elásticas y unida a un dispositivo vibrador, una cámara que comunica, a través de una distribución de pequeños conductos radiales, con una cámara periférica en la que desemboca una entrada de introducción de una solución del polímero a presión.

25

Se obtiene así un sistema en el que la vibración que se aplica sobre la solución de polímero en la cámara previa a la placa extrusora, determina, por un lado, que las partículas más pesadas del material se desplacen en dirección opuesta al foco vibrador, mientras que las partículas de menos peso, como las burbujas de aire, se desplazan hacia el foco vibrador, lo cual determina que las burbujas de aire se separen del material del polímero, facilitando la eliminación de dichas burbujas de aire, de manera que el material resultante con el que se forman los filamentos al pasar por la placa extrusora, presenta menos defectos por aire contenido en su interior.

35

Y, por otro lado, la vibración facilita el paso de la solución de polímero a través de la placa extrusora, reduciendo la presión necesaria, lo cual determina una mejora en los filamentos que se obtienen de la extrusión, ya que se expansionan menos a la salida de los orificios de extrusión tras encontrarse comprimidos en la etapa previa, manteniendo un diámetro más
5 semejante al de dichos orificios de extrusión.

Adicionalmente, la vibración favorece también la alineación de las moléculas del polímero en la dirección del eje de los filamentos que resultan de la extrusión, lo cual es uno de los objetivos principales del estirado de los filamentos, permitiendo por lo tanto reducir el
10 número de estiramientos necesarios. Para conseguir esta mejora en la orientación de las moléculas, la vibración previamente ayuda a preparar la estructura de la solución de material polímero, desmadejando sus moléculas.

Los orificios de la placa extrusora presentan un diámetro entre 100 y 120 micras, con el cual
15 se requiere una menor presión para la extrusión con vibración y además se reduce la expansión de los filamentos al salir de dichos orificios de extrusión, favoreciendo con ello también que las moléculas del material precursor permanezcan bien orientadas, sin sufrir desviaciones al expandirse el filamento. De manera adicional, el sistema de vibración mejora la homogeneidad de la mezcla en toda la masa de la solución de polímero y, por tanto, entre
20 los filamentos producidos, lo cual permite obtener secciones más homogéneas en los filamentos.

El paso de la solución de polímero a través de la placa extrusora se realiza a una velocidad alta, mejorando así la eficiencia de la línea de producción, a la vez que dicha velocidad alta
25 favorece también el alineamiento de las moléculas y el estiramiento del polímero; reduciéndose como consecuencia los costes y aumentando la productividad.

Por lo tanto, con el procedimiento y el cabezal de la invención, se obtienen unas características que hacen a este sistema ventajoso para la fabricación de filamentos de
30 poliacrilonitrilo mediante extrusión de una solución de polímero, adquiriendo vida propia y carácter preferente respecto de los sistemas convencionales de la misma aplicación.

Descripción de las figuras

La figura 1 muestra una línea de fabricación de filamentos de poliacrilonitrilo, con el sistema
35 de fabricación de filamentos objetos de la invención.

La figura 2 muestra una vista en sección ampliada de la fase de fabricación de filamentos de poliacrilonitrilo, según la invención.

La figura 3 es una vista en sección ampliada del cabezal de fabricación de filamentos de poliacrilonitrilo, según la invención.

La figura 4 es una vista según la sección IV-IV indicada en la figura anterior.

Descripción detallada de la invención

10

El objeto de la invención se refiere a un sistema de formación de filamentos (1) de poliacrilonitrilo (PAN), para la fabricación de cintas o "tows" (2) con los filamentos (1) de poliacrilonitrilo, en una instalación, como la de la figura 1, que comprende, una fase (3) de formación y coagulación de los filamentos (1), una o más fases (4) de estirado de las cintas o "tows" (2) que se forman a partir de los filamentos (1), una o más fases (5) de lavado, una fase (6) de secado, y un bobinado (7) de recogida de las cintas o "tows" (2) obtenidas.

Previamente a la formación de los filamentos (1) se prepara una solución del polímero PAN, la cual se introduce a presión en un cabezal (8), en donde haciendo pasar la solución de polímero a través de una placa extrusora (9) se forman los filamentos (1), los cuales pasan a continuación por un medio de coagulación (10) en donde se juntan para formar, con un conjunto de filamentos (1), una cinta o "tow" (2), como se observa en la figura 2.

El cabezal (8) posee una entrada (11) por la que se introduce a presión la solución de polímero PAN, la cual llega a una cámara periférica (12) desde la que a través de unos pequeños conductos radiales (13) entra en una cámara central (14) definida entre la placa extrusora (9) y una placa flotante (15) que está sujeta mediante membranas elásticas (16) y que está unida a un sistema vibrador (17), preferentemente por ultrasonidos, mediante un dispositivo piezoeléctrico formado por un sonotrodo de alta frecuencia, sin que esta realización sea limitativa.

Por encima de la placa flotante (15) queda definida además una cámara de contrapresión (18), a la cual se introduce aire a presión a través de una entrada (19); estando unido el sistema vibrador (17) a la placa flotante (15) en la zona media, en donde dicha placa flotante (15) determina un hueco (20) comunicado con el exterior a través de orificios (21), entre cuyo hueco (20) y la cámara central (14) va dispuesto un filtro (22).

Con ello así la solución de polímero PAN que se introduce a presión por la entrada (11), llega a la cámara periférica (12), por la cual se distribuye, pasando a través de los conductos radiales (13) a la cámara central (14), desde donde sale a través de la placa extrusora (9) que está provista con una distribución de orificios (23) calibrados, de entre 100 y 120 micras de diámetro, los cuales determinan la formación de los filamentos (1).

El sistema vibrador (17) produce un accionamiento vibratorio de la placa flotante (15), la cual ejerce en la cámara central (14) una acción sobre el material de la solución de polímero, que hace que las microburbujas de aire de dicho material se separen hacia el foco vibrador, siendo eliminadas, junto con una parte del disolvente de la solución, a través del filtro (22), el cual permite el paso de las burbujas de aire y del disolvente, pero no del material del polímero.

Además, la vibración permite reducir la presión necesaria para extrudir la solución de polímero a través de los orificios (23) de la placa extrusora (9); y favorece la alineación de las moléculas del material en la dirección axial de los filamentos (1) que se forman. En tanto que, la presión de la cámara de contrapresión (18) compensa la presión del material fluido de la solución, reduciendo la carga del sistema vibrador (17).

Por otro lado, la placa extrusora (9) es de una configuración plana, lo cual favorece que la presión sea la misma en toda la superficie de extrusión, que es un requisito importante para que el caudal del material que se extrude sea homogéneo y que los filamentos (1) resultantes sean de unas características iguales.

Y por otra parte, el sistema de vibración permite aumentar la homogeneidad de concentraciones en la solución de polímero, lo que lleva a una mayor homogeneidad en el material extruido por cada uno de los orificios (23), implicando que cada uno de los filamentos (1) contenga la misma cantidad de polímero y que, una vez tratados, las secciones de los filamentos (1) generados sea más homogéneas.

Los conductos radiales (13) determinan además una aceleración del material en el paso desde la cámara periférica (12) hasta la cámara central (14), lo cual determina un flujo laminar del material hacia la zona media de dicha cámara central (14), en unas condiciones que, a su vez, favorecen la eliminación de las microburbujas de aire y la alineación de las moléculas del material en la dirección de formación de los filamentos (1) a través de la placa extrusora (9).

Preferentemente se prevé la utilización de un método de hilado jet-seco en vertical, con el cual los filamentos (1) que se forman se enfrían en el paso por un espacio de aire (24) previo al medio de coagulación (10), relajándose las elevadas tensiones que se generan en el paso por los orificios (23) de extrusión. Y por otra parte, se consigue que el material que
5 pasa por los orificios (23) de extrusión tenga mayor concentración de polímero, obteniéndose filamentos (1) de mejores propiedades.

En el medio de coagulación (10) se determina la forma final de la sección de los filamentos (1), dependiendo de la velocidad de proceso, de manera que, para obtener una adecuada
10 sección circular, la velocidad tiene que ser lenta; en tanto que en el medio de coagulación (10) el material extruido queda sometido a tensiones que favorecen la alineación de las moléculas.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento de fabricación de filamentos de poliacrilonitrilo, comprendiendo la
 5 preparación de una solución de polímero poliacrilonitrilo y el paso de dicha solución a través
 de una placa extrusora (9) que determina la formación de filamentos (1), los cuales se
 introducen en un medio de coagulación (10), caracterizado porque el material de la solución
 de polímero a extrudir se somete, antes del paso de extrusión a través de la placa extrusora
 (9), a una vibración que se aplica mediante una placa flotante (15) unida a un sistema
 10 vibrador (17), pasando dicho material de la solución de polímero, a la zona de vibración
 previa a la extrusión, por unos conductos radiales (13) que determinan una aceleración del
 material.

2.- Procedimiento de fabricación de filamentos de poliacrilonitrilo, de acuerdo con la primera
 15 reivindicación, caracterizado porque la vibración que se aplica al material de la solución de
 polímero, se realiza preferentemente por ultrasonidos, mediante un dispositivo
 piezoeléctrico formado por un sonotrodo de alta frecuencia.

3.- Procedimiento de fabricación de filamentos de poliacrilonitrilo, de acuerdo con la primera
 20 reivindicación, caracterizado porque sobre la placa flotante (15) se aplica una presión de
 contrapresión que compensa la presión del material fluido de la solución de polímero.

4.- Cabezal de extrusión para realizar el procedimiento de las reivindicaciones anteriores,
 comprendiendo una entrada (11) para introducir a presión una solución de polímero
 25 poliacrilonitrilo y una placa extrusora (9) provista con orificios (23) calibrados, para
 determinar la formación de filamentos (1) de la solución de polímero, haciendo pasar esa
 solución a través de dicha placa extrusora (9), caracterizado porque entre la placa extrusora
 (9) y una placa flotante (15) queda definida una cámara central (14), alrededor de la cual se
 halla definida una cámara periférica (12) en la que desemboca la entrada (11), estando
 30 comunicada dicha cámara periférica (12) con la cámara central (14) a través de unos
 pequeños conductos radiales (13), mientras que unido a la placa flotante (15) va dispuesto
 un sistema vibrador (17).

5.- Cabezal de extrusión, de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado porque la placa
 35 flotante (15) está sujeta mediante membranas elásticas (16).

- 6.- Cabezal de extrusión, de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado porque por encima de la placa flotante (15) se halla definida una cámara de contrapresión (18) provista con una entrada (19) para introducir en ella aire a presión.
- 5 7.- Cabezal de extrusión, de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado porque el sistema vibrador (17) está unido a la placa flotante (15) en la zona media, en donde dicha placa flotante (15) determina un hueco (20) que comunica con el exterior a través de orificios (21), entre cuyo hueco (20) y la cámara central (14) va dispuesto un filtro (22).
- 10 8.- Cabezal de extrusión, de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado porque los orificios (23) de la placa extrusora (9) poseen un diámetro entre 100 y 120 micras.

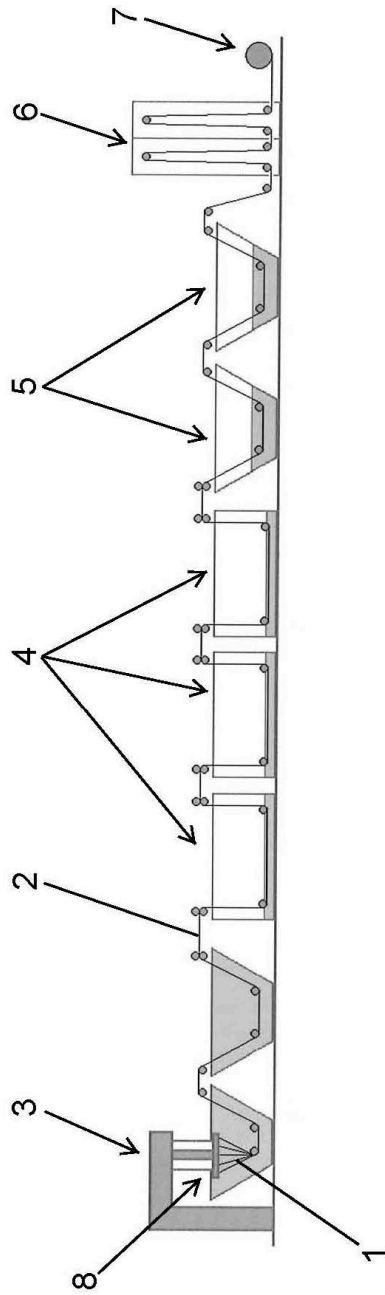


Fig. 1

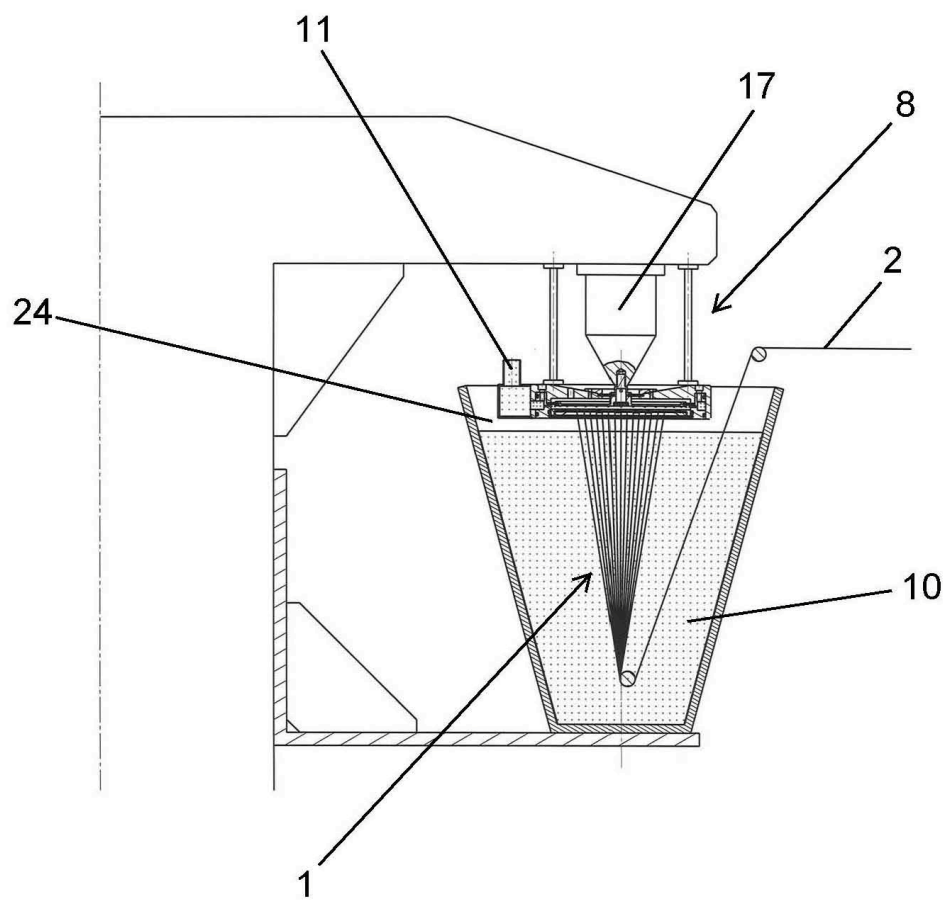


Fig. 2

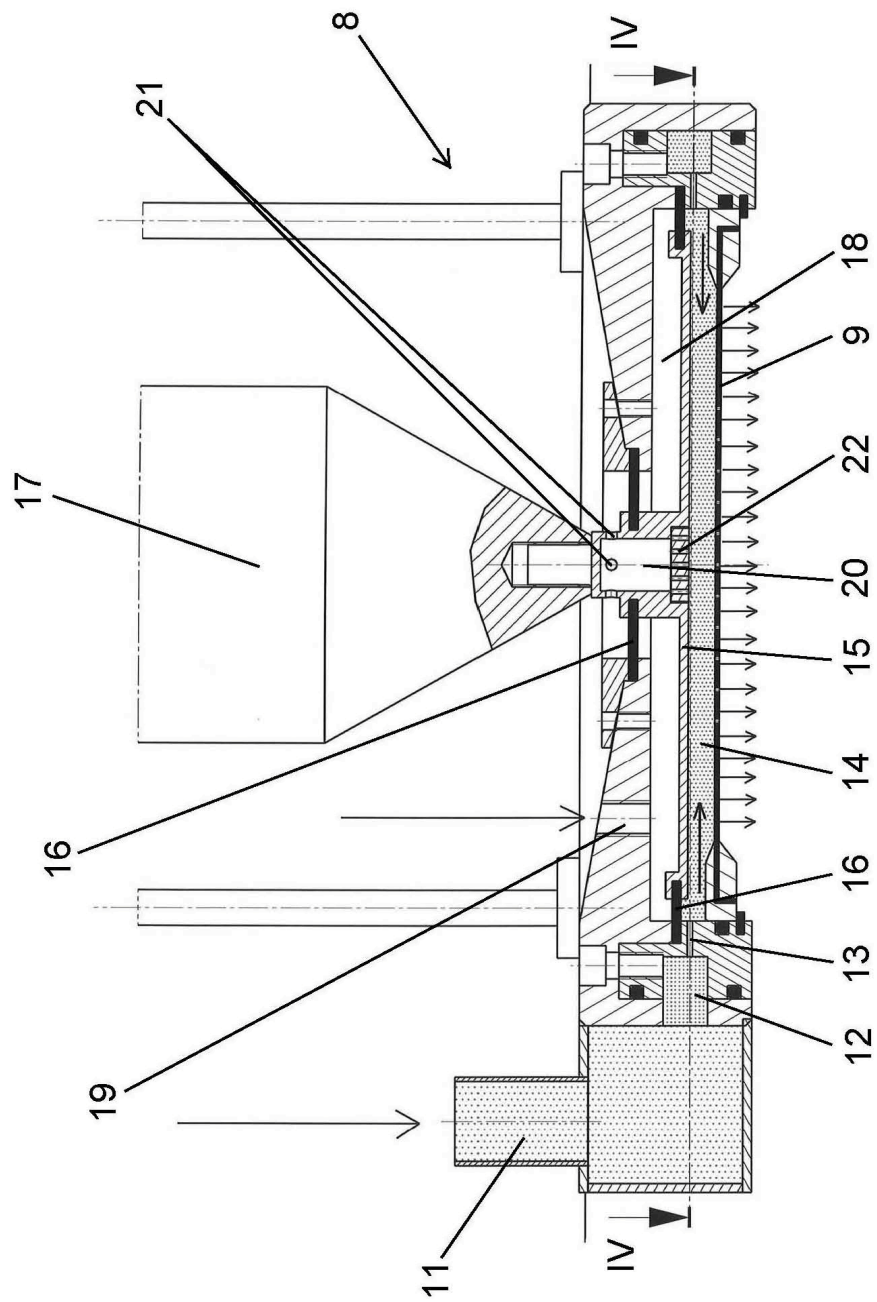


Fig. 3

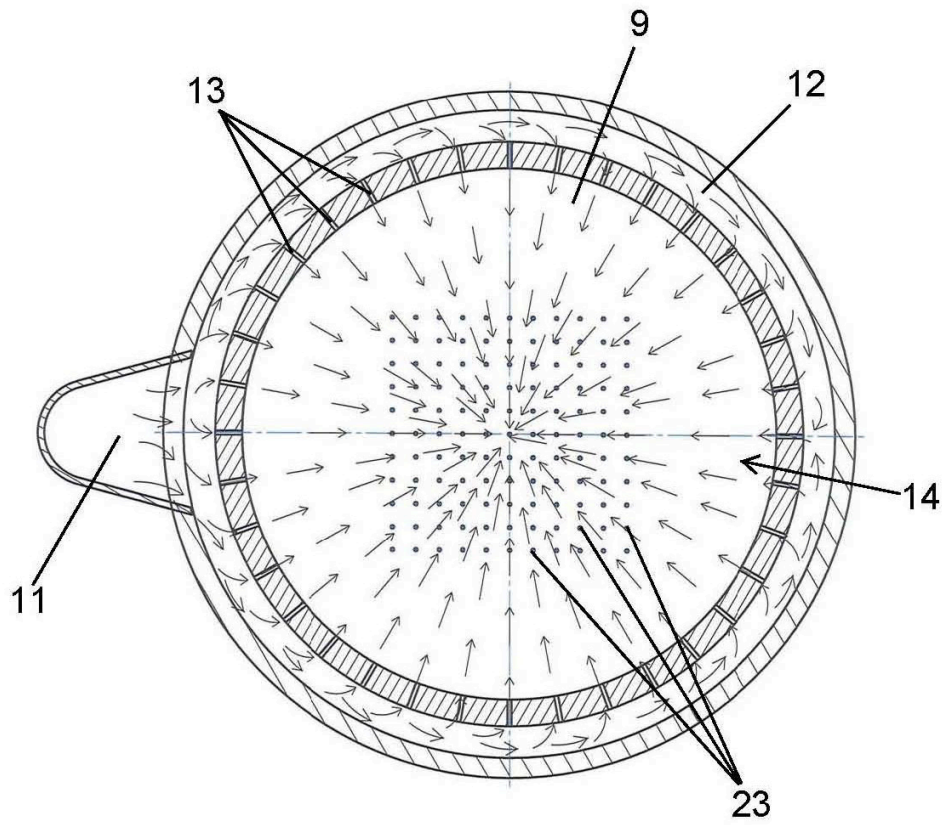


Fig. 4