

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 599 806**

51 Int. Cl.:

D01D 1/02 (2006.01)

D01D 5/06 (2006.01)

D01F 6/18 (2006.01)

D01F 1/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.01.2015** **E 15150618 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.09.2016** **EP 2894243**

54 Título: **Proceso para la fabricación de fibras acrílicas**

30 Prioridad:

10.01.2014 IT MI20140027

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

03.02.2017

73 Titular/es:

MONTEFIBRE MAE TECHNOLOGIES S.R.L.
(100.0%)

Via Gabriele Rossetti, 9
20145 Milan, IT

72 Inventor/es:

FRANCALANCI, FRANCO;
GOZZO, PIERLUIGI;
MARINETTI, MASSIMO y
PROSERPIO, ROBERTO

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 599 806 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso para la fabricación de fibras acrílicas

La presente invención se refiere a un proceso para la fabricación de fibras acrílicas, en particular a un proceso para la preparación de una solución de hilatura para la fabricación de fibras acrílicas.

- 5 Más específicamente, la presente invención queda dentro del sector relacionado con la fabricación de fibras acrílicas, que contempla la preparación de polímeros a partir de acronitrilo o de copolímeros compuestos principalmente de acronitrilo (90-99% en peso con respecto al peso total del polímero) y de uno o varios comonómeros en una cantidad comprendida generalmente del 1 al 10 % en peso con respecto al peso total del polímero.
- 10 Los comonómeros preferidos son moléculas neutras de vinilo, tales como acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acetato de vinilo, acrilamida y compuestos análogos, o moléculas que llevan uno o varios grupos ácidos, tales como ácido acrílico, ácido itacónico, grupos de estireno sulfonado y compuestos análogos, u otros comonómeros que pueden impartir diferentes características físicoquímicas al material.
- 15 Los polímeros y copolímeros preparados de este modo son sometidos a continuación a hilatura para producir fibras que se recogen en hilazas, adecuadas para ser transformadas posteriormente en productos manufacturados por medio de diversas técnicas de procesamiento, para usos tanto textiles como técnicos.
- 20 Son tipos particulares de fibras acrílicas las fibras utilizadas como "precursores" para fibras de carbono: éstas son copolímeros de alto peso molecular de acronitrilo y uno o varios comonómeros seleccionados entre los descritos anteriormente, en una cantidad comprendida generalmente entre el 1 y el 5 % en peso con respecto al peso total del polímero.
- Las fibras de carbono se obtienen a continuación mediante un tratamiento térmico adecuado de estas fibras "precursoras" basadas en poliacrilonitrilo.
- Están disponibles varios procesos industriales disponibles para la preparación de fibras acrílicas, que utilizan diferentes procedimientos de polimerización e hilatura.
- 25 El estado de la técnica se puede subdividir y esquematizar como sigue:
- A. Procesos discontinuos (dos etapas).
- En los procesos discontinuos de dos etapas, el polímero se fabrica generalmente en suspensión acuosa, se aísla y se disuelve a continuación en un disolvente adecuado para ser hilado y transformado en fibra, o en fibra precursora en el caso de fibras de carbono. Los disolventes utilizados más habitualmente para la preparación de la solución de hilatura son: dimetilacetamida (DMAC), dimetilformamida (DMF) y una solución acuosa de tiocianato de sodio (NaSCN).
- 30 B. Procesos continuos (una etapa)
- En los procesos continuos, por una parte, la polimerización tiene lugar en un disolvente y la solución así obtenida se utiliza directamente en el proceso de hilatura sin el aislamiento intermedio del polímero. Los disolventes más ampliamente utilizados en estos procesos son: dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO), solución acuosa de cloruro de zinc (ZnCl_2) y solución acuosa de tiocianato de sodio (NaSCN).
- 35 Los procesos discontinuos tienen considerables ventajas desde un punto de vista operativo: las dos etapas de polimerización e hilatura son de hecho independientes, los monómeros iniciales no tienen que ser purificados, y las trazas de impurezas y los monómeros que no han reaccionado se pueden separar fácilmente del polímero en forma de polvo. El DMSO es un disolvente particularmente interesante, gracias a su capacidad de formar soluciones con una elevada concentración de polímeros, a su baja toxicidad y a su fácil recuperación y reciclaje, además de la ausencia de fenómenos de corrosión asociados con su utilización.
- 40 En la literatura se dan a conocer varios ejemplos en los que se han llevado a cabo procesos discontinuos, a escala de laboratorio, preparando soluciones de hilatura disolviendo polímeros y copolímeros de acronitrilo en DMSO: sin embargo, no se conocen procesos industriales para la fabricación de fibras en dos etapas, es decir de manera discontinua, que exploten tanto las ventajas de la polimerización en suspensión acuosa como también las ventajas de la hilatura de una solución de polímeros en DMSO. Esta clase de proceso sería extremadamente útil, dado que estaría caracterizado por una alta eficiencia y un reducido impacto ambiental.
- 45 Sin embargo, no es un proceso fácil de implementar; de hecho, la capacidad disolvente óptima del DMSO, ya a temperatura ambiente, provoca la disolución parcial de la superficie de las partículas de polímero en forma de polvo, con la subsiguiente tendencia de las mismas a adherirse entre sí formando aglomerados insolubles y geles que son difíciles de disolver (tal como se describe en el documento US 4.403.055), lo que imposibilita un funcionamiento correcto y económico de un proceso industrial de esta clase.
- 50

De hecho, la utilización de DMSO como disolvente de polímeros basados en poliacrilonitrilo para soluciones de hilatura en procesos discontinuos tiene el inconveniente considerable de conducir a la formación de geles y aglomerados insolubles y, por consiguiente, a la obstrucción de los filtros de la planta en tiempos muy rápidos, lo que no es compatible con el funcionamiento correcto de una línea de producción industrial.

5 Es conocido por los expertos en la materia que una manera eficiente de limitar la disolución de un polímero en un disolvente es funcionar a bajas temperaturas (por ejemplo, temperaturas comprendidas entre -5°C y 10°C) en la fase de mezclado del polímero en polvo con el disolvente líquido. En el caso de DMSO, este recurso no se puede utilizar debido al elevado punto de fusión del DMSO (18,5°C) que, por consiguiente, es sólido a la temperatura ambiente del entorno.

10 Otra manera de reducir la magnitud de la disolución inicial del polímero, descrita en la memoria US 4.403.055, consiste en añadir agua al DMSO para reducir su capacidad disolvente con respecto al polímero. De hecho, la memoria US 4.403.055 describe la formación de una suspensión polimérica a temperatura ambiente en una mezcla de DMSO y agua, que contiene por lo menos el 6% en peso de agua. Esta suspensión se calienta a continuación a 88 °C, el agua añadida se remueve mediante evaporación al vacío, y la solución se concentra hasta el valor deseado evaporando el DMSO. Sin embargo, este proceso tiene diversos inconvenientes y contraindicaciones, que consisten principalmente en los tiempos muy largos necesarios para llevar a cabo la adición lenta del polímero en polvo al disolvente bajo agitación: la memoria US 4.403.055 indica un tiempo de aproximadamente 90 minutos en el ejemplo 1, que es incompatible con una aplicación industrial, y asimismo en la necesidad de eliminar una cantidad importante de agua mediante calentamiento al vacío, lo que de nuevo requiere largos periodos de tiempo. Además de requerir muchísimo tiempo, evidentemente estos funcionamientos implican asimismo elevados costes energéticos.

Por lo tanto, el objetivo de la presente invención es encontrar un proceso para la fabricación de fibras acrílicas que supere los inconvenientes de los procesos del estado de la técnica.

Descripción detallada de la invención

25 Por lo tanto, el objetivo de la presente invención se refiere a un proceso para la preparación de una solución de hilatura homogénea para la fabricación de fibras acrílicas, que comprende las siguientes etapas:

i) preparación de una suspensión homogénea mezclando un homopolímero o copolímero de acrilonitrilo en polvo con una mezcla de DMSO/agua en una cantidad comprendida entre 94,5/5,5 y 97/3% m/m a una temperatura comprendida entre 5°C y 10°C, preferentemente una mezcla de DMSO/agua 95/5 a una temperatura de 5 °C, llevándose a cabo dicha mezcla en un tiempo comprendido entre 5 y 30 minutos, mediante pulverizar un flujo de disolvente DMSO/agua sobre un flujo de homopolímero o copolímero de acrilonitrilo en polvo, desagregado y premezclado;

ii) calentar la suspensión homogénea de la etapa i) hasta una temperatura comprendida entre 70°C y 150°C en un tiempo comprendido entre 0,5 y 30 minutos, hasta la disolución completa del homopolímero o copolímero y la formación de una solución homogénea.

35 La solución de hilatura homogénea obtenida al final del proceso según la presente invención carece de geles y residuos no disueltos, y se puede alimentar directamente a la línea (aparato) de hilatura o a un depósito de almacenamiento.

Por lo tanto, la presente invención permite obtener una solución de homopolímeros o copolímeros de acrilonitrilo, carente de geles y sin la formación de aglomerados insolubles, que reduce la capacidad disolvente del DMSO en la primera fase de contacto entre el polímero en polvo y el disolvente. Se obtiene de ese modo la formación de una suspensión homogénea (pasta), que se transforma a continuación en una solución homogénea, carente de geles y de material no disuelto, calentando la propia suspensión. Por lo tanto, el proceso según la presente invención permite integrar fácilmente las dos etapas de polimerización e hilatura.

45 Además, la fase i), llevada a cabo pulverizando un flujo de disolvente DMSO/agua sobre un flujo de homopolímero o copolímero de acrilonitrilo en polvo, disgregado y premezclado, permite una distribución particular del disolvente en el polímero que se tiene que obtener, lo que facilita la imbibición intensa del polvo con el disolvente, impidiendo la formación de conglomerados que son difíciles de dispersar y disolver y, al mismo tiempo, optimizando la formación de una suspensión fina y homogénea.

En la presente descripción, el término polímero se refiere, en general, tanto a homopolímeros obtenidos a partir de acrilonitrilo como a copolímeros obtenidos a partir de acrilonitrilo y de uno o varios comonómeros adicionales.

En particular, los polímeros son polímeros de alto peso molecular, que tienen MW_n comprendido entre 80.000 y 200.000, o son polímeros de peso molecular medio, que tienen MW_n comprendido entre 40.000 y 55.000.

En el proceso según la presente invención, la mezcla preferida en la etapa i) es una mezcla de DMSO/agua 95/5% m/m, con un punto de congelación próximo a 5 °C, habiendo demostrado esta temperatura ser óptima asimismo para obtener suspensiones poliméricas que pueden suministrar buenas soluciones de hilatura.

La mezcla de DMSO/agua en la proporción, según la presente invención, de 97/3 a 94,5/5,5, es asimismo un buen disolvente para homopolímeros y polímeros de acrilonitrilo, y por consiguiente puede proporcionar soluciones de hilatura que tienen características reológicas análogas a las soluciones polímeras obtenidas con los disolventes conocidos en las técnicas de hilatura de fibras acrílicas y precursores acrílicos para fibras de carbono.

Otra ventaja del proceso según la presente invención reside en la cantidad específica de agua introducida en la solución alimentada a continuación al proceso de hilatura: el porcentaje de agua presente en el proceso para la preparación de la solución homogénea para la fabricación de fibras acrílicas según la presente invención es, de hecho, absolutamente compatible con las tecnologías de hilatura de fibras acrílicas, de acuerdo con la tecnología de hilatura tanto seca como húmeda, o con la tecnología DJWS (dry jet wet spinning, hilatura húmeda con chorro seco o cámara de aire), y por consiguiente no es necesario eliminar el agua de la solución destinada a la hilatura.

Esta operación, es decir la eliminación del agua, se puede realizar en cualquier caso si se tiene que obtener una solución homogénea, carente de agua o con un contenido de humedad reducido. Además, la presencia de pequeños porcentajes de agua en las soluciones de hilatura para fibras acrílicas facilita la compatibilización de la misma solución con el baño de coagulación, es decir la hace más similar a la solución de este baño cuando se forma la fibra. En el caso de hilatura húmeda, se considera que este fenómeno de compatibilización de la solución con el baño de coagulación mejora las características de las condiciones de coagulación, lo que conduce a una fibra carente de burbujas y vacíos; estas características son particularmente ventajosas en la fabricación de precursores para fibras de carbono o fibras textiles que tienen buen brillo y estructura compacta.

El proceso para la preparación de la solución de hilatura homogénea para la fabricación de fibras acrílicas según la presente invención, contempla preferentemente la preparación de polímeros, tales como homopolímeros iniciados a partir de acrilonitrilo o copolímeros compuestos principalmente de acrilonitrilo (90 al 99% en peso con respecto al peso total del polímero) o uno o varios otros comonómeros en una cantidad generalmente comprendida entre el 1 y el 10% en peso con respecto al peso total del polímero.

Los comonómeros preferidos son tanto compuestos neutros de vinilo, tales como acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acetato de vinilo, acrilamida y productos similares, como asimismo compuestos que llevan uno o varios grupos ácidos, tales como ácido acrílico, ácido itacónico, estirenos sulfonados y productos similares, u otros comonómeros que puedan impartir diferentes características físicoquímicas al material.

Son tipos particulares de fibra acrílica las fibras "precursoras" para fibras de carbono: éstas son copolímeros de alto peso molecular (MW_n 80.000 a 200.000) de acrilonitrilo (90 al 99% en peso con respecto al peso total del copolímero) y uno o varios comonómeros, seleccionados a partir de los descritos anteriormente, en una cantidad comprendida generalmente entre el 1 y el 5% en peso con respecto al peso total del copolímero.

Otro objetivo de la presente invención se refiere asimismo a un aparato para la preparación de la solución de hilatura homogénea para la fabricación de fibras acrílicas, según la presente invención. Dicho aparato comprende una zona de entrada para alimentar el polvo de polímero o copolímero, dotada de deflectores y a continuación de la cual hay una cámara o mezclador estático, equipado con toberas de pulverización para alimentar el disolvente, distribuidas en una circunferencia a 120° entre sí y situadas a cuatro niveles diferentes en el interior de dicha cámara o mezclador.

De hecho, en una realización de la presente invención, la etapa i) para mezclar el polímero en forma de polvo con el disolvente en frío se puede efectuar convenientemente con la utilización del equipo descrito en la figura 1.

La matriz de polímero agregado, procedente de 1, inicialmente se desagrega y se premezcla mediante un sistema de deflectores internos 2, antes de ser sometida a pulverización con el flujo de disolvente. El disolvente es pulverizado contra el flujo de polímero por medio de doce toberas de pulverización 3, distribuidas sobre una circunferencia a 120° entre sí y situadas a cuatro niveles diferentes en el interior de una cámara o mezclador estático 4 (tres pulverizadores para cada nivel).

La presión del disolvente en el colector de suministro de los pulverizadores se mantiene a 2,5 a 3,5 bar_{abs} para obtener una mezcla homogénea del flujo de polímero con el flujo de disolvente.

El aparato descrito en la presente memoria es particularmente ventajoso para la preparación de la suspensión polimérica de la etapa i) del proceso según la presente invención: de hecho, la distribución particular del disolvente en el polímero facilita la imbibición intensa del polvo con el disolvente, impidiendo por lo tanto la formación de aglomerados que son difíciles de dispersar y disolver y, al mismo tiempo, optimizando la formación de una suspensión fina y homogénea.

La suspensión mantenida a baja temperatura (por ejemplo, a 5 °C) permite una imbibición completa de las partículas poliméricas en el disolvente, permitiendo asimismo la penetración del disolvente en el interior de los gránulos de polímero, disolviendo uniformemente por lo tanto el polímero e impidiendo la formación de geles que son difíciles de disolver.

De hecho, se sabe que dado que estos geles no se pueden dispersar fácilmente en una matriz de viscosidad elevada, tal como las soluciones de hilatura, son difíciles de atacar. En particular, estos geles pueden resistir partículas polímeras no disueltas en su interior, formando una solución de hilatura de baja calidad. La suspensión

homogénea obtenida de este modo al final de la etapa i) se puede transformar a continuación en una solución homogénea (denominada asimismo "mezcla") que carece de geles y residuos no disueltos, dispuesta para la hilatura.

5 Una de las maneras de efectuar la disolución de la suspensión y su transformación en mezcla puede comprender alimentar la suspensión a un intercambiador de calor, que aumenta rápidamente la temperatura de la suspensión desde 5°C hasta 110°C, produciendo una solución homogénea, carente de geles y residuos no disueltos, que se puede alimentar directamente a la máquina de hilatura. Puede ser adecuada la presencia de mezcladores estáticos o dinámicos que pueden facilitar la homogeneización y disolución de la suspensión.

10 Las operaciones de disolución de la suspensión y su transformación en mezcla se pueden llevar a cabo asimismo de manera discontinua, llevando a cabo un calentamiento gradual de la masa en conjunto, manteniendo la suspensión bajo agitación con rotores adecuados que pueden manejar las variaciones en viscosidad del medio que se está disolviendo.

La solución de hilatura o mezcla obtenida de este modo puede ser utilizada inmediatamente para alimentar una línea de hilatura adecuada o se puede almacenar en depósitos calientes.

15 La proporción de "disolvente-agua" utilizada en el proceso según la presente invención se puede obtener mezclando las proporciones correctas de disolventes líquidos puros (DMSO/agua) o se puede obtener mediante la destilación parcial de disolvente diluido (DMSO) o añadiendo el polímero húmedo al disolvente puro, conteniendo la cantidad correcta de agua que puede proporcionar una solución a la concentración deseada.

20 En este último caso, la refrigeración de la mezcla se realiza al mismo tiempo que la dilución del disolvente, por ejemplo en un distribuidor que pueda enfriar la mezcla, permitiendo de ese modo la formación de una suspensión polimérica homogénea.

Al enfriarse, la suspensión mantenida bajo agitación alcanzará la proporción correcta de disolvente/agua, permitiendo una imbibición homogénea del polímero con la solución de DMSO/agua a la concentración deseada.

25 Se ha observado que la presencia de agua en el polímero limita la agresión del disolvente DMSO no enfriado sobre el polímero antes de descender la temperatura y, gracias a su mayor densidad debida a la presencia de agua, la dispersión del polímero "húmedo" es más fácil que la dispersión del polímero seco.

Ejemplos

Se proporcionan a continuación algunos ejemplos de realización del proceso según la presente invención, junto con algunos ejemplos comparativos, con propósitos ilustrativos pero no limitativos de la propia invención.

30 Ejemplo 1

Disolución de un copolímero acrílico de alto peso molecular ($MW_n = 75.000$ a 100.000) compuesto de acrilonitrilo (96% en peso con respecto al peso total del polímero) y del par acrilato de metilo - ácido itacónico (4% en peso con respecto al peso total del polímero).

El polímero se dispersó en una solución de DMSO/agua 95/5 mantenida a una temperatura de 5 °C.

35 La disolución del polímero en la solución con disolvente se realizó en una línea industrial para la fabricación de soluciones de hilatura de polímeros acrílicos. La línea se componía de:

un silo de almacenamiento de polímero acrílico;

una unidad de dosificación de "pérdida de peso" en continuo del flujo de polímero;

40 una torre prismática (tal como se ha descrito anteriormente haciendo referencia a la figura 1) para mezclar el polímero con el disolvente;

un depósito de recogida de la suspensión disolvente-polímero (pasta);

una bomba de engranajes para transferir la pasta;

un intercambiador de banco de tubos para formar la solución de hilatura (mezcla);

un mezclador estático para homogeneizar la mezcla;

45 un intercambiador refrigerador para estabilizar la temperatura de la mezcla;

un depósito para la desaireación de la mezcla a temperatura atmosférica;

una bomba de engranajes para transferir la mezcla;

una batería de filtros prensa con telas selectivas de 40 μm para eliminar posibles partículas no disueltas;
 una batería de filtros prensa con telas selectivas de 15 μm para eliminar posibles partículas no disueltas;
 un depósito para la desaireación de la mezcla al vacío;
 un depósito para almacenar la mezcla antes de la hilatura;

- 5 una bomba de engranajes para transferir la mezcla a la fase de hilatura;
 un intercambiador de banco de tubos para calentar la mezcla antes de la hilatura;
 una batería de filtros prensa con telas selectivas de 5 μm para eliminar posibles partículas no disueltas.

El proceso de disolución del polímero en la solución con disolvente se llevó a cabo en las siguientes condiciones:

caudal del polímero, 250 kg/h a temperatura ambiente;

- 10 caudal de la solución con disolvente (DMSO/agua 95/5), 1.050 kg/h mantenido a $T = 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ con la utilización de un grupo de refrigeración;

temperatura de la solución saliendo del intercambiador calentador: $88\text{ }^{\circ}\text{C}$;

temperatura de la solución saliendo del intercambiador refrigerador: $70\text{ }^{\circ}\text{C}$.

La mezcla producida está caracterizada por una viscosidad a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ de aproximadamente 25 Pa·s (250 poise).

- 15 La medición de la viscosidad se verificó utilizando tanto un viscosímetro rotacional "ROTOVISCO" Haake con un rotor cilíndrico MCV2 que tiene una celda regulada por termostato, como un viscosímetro Hoppler, controlando el tiempo de caída de una bola de acero en la solución polimérica que tuvo una viscosidad de 45 Pa·s (450 poise) a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

- 20 La calidad de la solución de hilatura obtenida está determinada por la ausencia de impurezas, tales como partículas de polímero no disueltas y geles. Estas impurezas se recogen en los orificios de las hileras, comprometiendo la calidad de la fibra producida.

El procedimiento para determinar la calidad de la solución de hilatura es la prueba de filtrabilidad.

La prueba consiste en determinar la tasa de obstrucción en un tamaño de poro estándar (SEFAR-Nytal 5 μm) de la mezcla a examen.

- 25 En la práctica, la prueba de filtrabilidad se lleva a cabo en aparatos que comprenden (ver la figura 2):

un depósito de almacenamiento de la mezcla 3' con una camisa de termorregulación 4';

una bomba de engranajes de dosificación 6';

un intercambiador de calor 7' de tubo encamisado alimentado con vapor a 0,4 ate (longitud 1.400 mm, volumen 90 ml);

- 30 un intercambiador de calor 8' de tubo encamisado alimentado con agua a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ para la termorregulación de la mezcla;

un manómetro 9';

un bloque filtrante 10' (SEFAR-Nytal de 5 μm de tamaño de poro).

- 35 La figura 2 indica asimismo el motor con 1', el agitador con 2' y el motor de la bomba de dosificación con unidad de servo-engranaje de tipo "stober", con 5'.

La solución de hilatura se almacenó en el depósito a una temperatura de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. La mezcla se calentó a continuación por medio de vapor a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ con un caudal de la bomba igual a 27 ml/min (tiempo de permanencia, 3,3 minutos). Posteriormente, la mezcla se enfrió a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ por medio del intercambiador conectado con el baño de agua regulado por termostato. La mezcla enfriada pasó a continuación a través del bloque filtrante, donde un manómetro reveló la presión. La velocidad de obstrucción del filtro se evaluó mediante el aumento en la presión como ΔP en ate/h.

- 40

En el presente ejemplo, se comprobó que el aumento en ΔP en el equipo de control fue igual a 0,4 ate/h. En una situación industrial, este aumento de presión corresponde a condiciones de funcionamiento correcto de la línea: de hecho, este valor prevé un bloqueo del sistema mediante la obstrucción del filtro prensa con un tamaño de poro de 5 μm , después de 150 horas (6,25 días); por lo tanto, un valor de 150 horas indica una garantía de continuidad de la hilatura, en condiciones óptimas.

- 45

La solución de polímero y disolvente obtenida de este modo se alimentó a una línea de hilatura para precursores de fibras de carbono.

Durante el proceso de hilatura, las hilas, sumergidas en un baño de coagulación compuesto de una mezcla de agua y DMSO, generaron una fibra perfectamente redonda, compacta y sin vacíos. La fibra obtenida de este modo se sometió a lavados con agua desionizada para eliminar el disolvente residual, se estiró en varias etapas en agua hirviendo hasta unas 8 veces su longitud inicial; se secó en rodillos calientes y se recogió en bobinas. Las hilas obtenidas están compuestas de fibras con un diámetro de aproximadamente 12 micras, una tenacidad media de 56 cN/Tex y un alargamiento de rotura de aproximadamente el 17%, medido en un dinamómetro Instron 5542 con una celda de 10N según el procedimiento ASTM D-3822, demostrando ser adecuadas para su transformación en fibras de carbono.

Ejemplo 2 (comparativo)

Disolución de un copolímero acrílico de alto peso molecular ($MW_n = 75.000$ a 100.000) compuesto de acrilonitrilo (96% en peso con respecto al peso total del polímero) y del par acrilato de metilo - ácido itacónico (4% en peso con respecto al peso total del polímero).

El polímero se dispersó en DMSO al 100% mantenido a una temperatura de 20 °C.

La disolución del polímero en la solución con disolvente se realizó en la misma línea industrial utilizada en el ejemplo 1.

Las condiciones de la disolución del polímero en la solución con disolvente fueron las siguientes:

caudal del polímero 250 kg/h a temperatura ambiente;

caudal del disolvente (DMSO 100%), 1.000 kg/h mantenido a $T = 20$ °C con la utilización de una unidad de refrigeración;

temperatura de la solución a la salida del intercambiador calentador: 88 °C;

temperatura de la solución a la salida del intercambiador refrigerador: 70 °C.

La viscosidad de la mezcla producida, medida con un viscosímetro rotacional como en el ejemplo 1, a 70 °C, es igual a 26 Pa·s (260 poise).

El aumento de ΔP con la prueba de filtrabilidad demostró ser igual 4,2 ate/h. Este aumento en la presión corresponde a la obstrucción total del filtro prensa con tamaño de poro de 5 μm cada 14,3 horas; por lo tanto, este valor indica una hilatura perturbada por la presencia de grandes cantidades de impurezas en la mezcla, y es incompatible con una funcionalidad correcta en la línea de producción.

En cualquier caso, la solución se alimentó a la máquina de hilatura descrita en el ejemplo 1.

El producto demostró ser difícil de transformar, revelando numerosas roturas en los filamentos en el baño de coagulación y la imposibilidad de experimentar un estiramiento en agua caliente superior a 4 veces la longitud inicial. Estas dificultades impidieron la posibilidad de reunir cantidades de fibra acabada suficientes para probar sus características como precursora para fibra de carbono.

Ejemplo 3

Disolución de un copolímero acrílico de peso molecular medio para uso textil ($MW_n = 40.000$ -55.000) compuesto de acrilonitrilo y acetato de vinilo (93/7 en peso con respecto al peso total del polímero).

El polímero se disolvió en una solución de DMSO/agua 95/5 mantenida a una temperatura de 5 °C.

La mezcla producida de este modo está caracterizada por una viscosidad a 80 °C de aproximadamente 19,8 Pa·s (198 poise). La medición de la viscosidad se realizó utilizando un viscosímetro rotacional "ROTOVISCO" Haake con un rotor cilíndrico MCV2 que tiene una celda regulada por termostato, y utilizando asimismo un viscosímetro Hoppler, controlando el tiempo de caída de una bola de acero en la solución polimérica que tuvo una viscosidad de 41 Pa·s (410 poise) a 50 °C.

La disolución del polímero en la solución con disolvente se realizó en una línea industrial para la fabricación de una solución de hilatura para polímeros acrílicos, la misma que se utilizó en el ejemplo 1.

Las condiciones para la disolución del polímero en la solución con disolvente fueron las siguientes:

caudal del polímero, 250 kg/h a temperatura ambiente;

caudal de la solución con disolvente (DMSO/agua 95/5) 976 kg/h mantenido a $T = 5$ °C con la utilización de un grupo de refrigeración;

temperatura de la solución a la salida del intercambiador calentador: 85°C;

temperatura de la solución a la salida del intercambiador refrigerador: 70 °C.

En este ejemplo, se comprobó que el aumento en ΔP en la prueba realizada por el aparato de la figura 2 fue de 0,28 ate/h. Este aumento en la presión corresponde a la obstrucción total del filtro prensa con telas de 5 μm cada 214 horas, igual a 8,9 días, un valor aceptable para la funcionalidad de la línea de producción.

La solución de polímero y disolvente producida de este modo fue alimentada a una línea de hilatura para fibras textiles; las hileras, sumergidas en un baño de coagulación compuesto de una mezcla de agua/disolvente, generaron fibras sin vacíos. Las fibras se lavaron en agua desionizada, se estiraron hasta aproximadamente 5 veces la longitud inicial, se secaron en rodillos calientes y se enrollaron en una engarzadora. Las bandas de fibra recogidas en hilazas (haces de fibra) de aproximadamente 110 g/m (Ktex) fueron sometidas a cocción al vapor para obtener fibras con un cómputo de 3,3 dtex, una tenacidad igual a aproximadamente 28 cN/tex y un alargamiento de rotura igual a aproximadamente el 35%, medido en un dinamómetro Instron 5542 con una celda de 10N según el procedimiento ASTM D-3822. Una fibra con estas características ha demostrado ser adecuada para su transformación en productos finales con ciclos textiles típicos de fibras acrílicas.

Ejemplo 4 (comparativo)

Disolución de un copolímero acrílico de peso molecular medio para uso textil ($MW_n = 40.000-55.000$) compuesto de acrilonitrilo y acetato de vinilo (93/7 en peso con respecto al peso total del polímero).

El polímero se disolvió en DMSO al 100 %, mantenido una temperatura de 20 °C.

La disolución del polímero en la solución con disolvente se realizó en la misma línea industrial utilizada en el ejemplo 1.

Las condiciones de la disolución del polímero en la solución con disolvente fueron las siguientes:

caudal del polímero, 250 kg/h a temperatura ambiente;

caudal del disolvente (DMSO 100%), 976 kg/h mantenido a $T = 20\text{ °C}$ con la utilización de un grupo de refrigeración;

temperatura de la solución a la salida del intercambiador calentador: 85°C;

temperatura de la solución a la salida del intercambiador refrigerador: 70 °C.

En el presente ejemplo, el aumento en ΔP con la prueba de filtrabilidad es igual a 2,7 ate/h. Este aumento en la presión corresponde a la obstrucción total del filtro prensa con telas de 5 μm cada 22,2 horas: este valor es completamente incompatible con el funcionamiento correcto de líneas de producción industrial.

Ejemplo 5

Disolución de un (homo-)polímero acrílico de alto peso molecular ($MW_n = 140.000-160.000$) para usos técnicos de alto rendimiento, compuesto solamente de acrilonitrilo (100% en peso).

El polímero se disolvió en una solución de DMSO/agua 95/5 mantenida a una temperatura de 5 °C.

Las condiciones para la disolución del polímero en la solución con disolvente fueron las siguientes:

caudal del polímero, 250 kg/h a temperatura ambiente;

caudal de la solución con disolvente (DMSO/agua 95/5), 1.785 kg/h mantenido a $T = 5\text{ °C}$ con la utilización de un grupo de refrigeración;

temperatura de la solución a la salida del intercambiador calentador: 100°C;

temperatura de la solución a la salida del intercambiador refrigerador: 85°C.

La mezcla producida, con un bajo contenido de agua residual, está caracterizada por una viscosidad a 70 °C de 23 Pa·s (230 poise), mediante un viscosímetro rotacional "ROTOVISCO" Haake con un rotor cilíndrico MCV2 que tiene una celda regulada por termostato.

La calidad de la solución polimérica se evaluó con el aparato descrito en la figura 2 y demostró ser análoga a la producida con la utilización de dimetilacetamida como disolvente, presentando un aumento de presión igual a 0,56 ate/h. En la línea de producción considerada, este aumento de presión corresponde a la obstrucción del filtro prensa con telas de 5 μm cada 107 horas, igual a 4,4 días; este valor es una garantía suficiente de continuidad de la hilatura en buenas condiciones.

Se llevó a cabo asimismo una prueba comparativa con DMSO al 100%: el aumento en ΔP con la prueba de filtrabilidad presentó un valor igual a 3,2 ate/h. Éste es un valor inaceptable, que corresponde al bloqueo de los filtros, es decir, que supera las condiciones de funcionamiento de los filtros en tiempos muy cortos.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para preparar una solución de hilatura homogénea para la fabricación de fibras acrílicas, que comprende las etapas siguientes:
 - 5 i) preparación de una suspensión homogénea mezclando un homopolímero o copolímero de acrilonitrilo en polvo con una mezcla de DMSO/agua en una cantidad comprendida entre 94,5/5,5 y 97/3 % m/m a una temperatura comprendida entre 5°C y 10°C, preferentemente una mezcla de DMSO/agua 95/5 a una temperatura de 5 °C, llevándose a cabo dicha mezcla en un tiempo comprendido entre 5 y 30 minutos, mediante pulverizar un flujo de disolvente DMSO/agua sobre un flujo de homopolímero o copolímero de acrilonitrilo en polvo, desagregado y premezclado;
 - 10 ii) calentar la suspensión homogénea de la etapa i) a una temperatura comprendida entre 70°C y 150°C en un tiempo comprendido entre 0,5 y 30 minutos, hasta la disolución completa del homopolímero o copolímero y la formación de una solución homogénea.
2. Proceso según la reivindicación 1, en el que el copolímero de acrilonitrilo consiste en acrilonitrilo en una cantidad comprendida entre el 90 y el 99% en peso con respecto al peso total del copolímero, y uno o varios comonómeros en una cantidad comprendida entre el 1 y el 10% en peso con respecto al peso total del copolímero.
3. Proceso según una o varias de las reivindicaciones anteriores 1 a 2, en el que los comonómeros se seleccionan entre compuestos neutrales de vinilo tales como acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acetato de vinilo, acrilamida; compuestos que llevan uno o varios grupos ácidos tales como ácido acrílico, ácido itacónico, estirenos sulfonados.
4. Proceso según una o varias de las reivindicaciones anteriores 1 a 3, en el que los polímeros son polímeros de alto peso molecular, estando dicho peso molecular MWn comprendido entre 80.000 y 200.000.
5. Proceso según una o varias de las reivindicaciones anteriores 1 a 3, en el que los polímeros son polímeros de peso molecular medio, estando dicho peso molecular MWn comprendido entre 40.000 y 55.000.
6. Proceso según una o varias de las reivindicaciones anteriores 1 a 5, en el que la solución homogénea obtenida al final de la etapa ii) se envía a un depósito de almacenamiento.
7. Proceso según una o varias de las reivindicaciones anteriores 1 a 5, en el que la solución homogénea obtenida al final de la etapa ii) se alimenta a la siguiente etapa de hilatura.
8. Aparato para la preparación de una solución de hilatura homogénea para la fabricación de fibras acrílicas según una o varias de las reivindicaciones anteriores 1 a 7, comprendiendo dicho aparato una zona de entrada (1) para alimentar el polvo de polímero o copolímero, con un sistema de deflexión (2), a continuación del cual está dispuesta una cámara o un mezclador estático (4) equipado con toberas de pulverización (3) para el suministro del disolvente, distribuidas sobre una circunferencia a 120° entre sí y situadas a cuatro niveles diferentes en el interior de esta cámara o mezclador (4).
9. Aparato según la reivindicación 8, en el que la presión del disolvente en el colector de entrada de las toberas se mantiene entre 2,5 y 3,5 bar_{abs}.

