

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 772 847**

(51) Int. Cl.:

D01D 1/02 (2006.01)

D01F 6/18 (2006.01)

D01F 6/38 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.03.2018 E 18162055 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.11.2019 EP 3375915**

(54) Título: **Procedimiento de producción de fibras acrílicas**

(30) Prioridad:

16.03.2017 IT 201700029200

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

08.07.2020

(73) Titular/es:

**MONTEFIBRE MAE TECHNOLOGIES S.R.L.
(100.0%)
Via Gabriele Rossetti, 9
20145 Milan, IT**

(72) Inventor/es:

**FRANCALANCI, FRANCO;
MARINETTI, MASSIMO y
PROSERPIO, ROBERTO**

(74) Agente/Representante:

GARCÍA GONZÁLEZ, Sergio

ES 2 772 847 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

Procedimiento de producción de fibras acrílicas

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento simplificado para la producción de fibras acrílicas; en particular, a un procedimiento para la preparación de una solución de hilado para la producción de fibras acrílicas.
- 10 Más específicamente, la presente invención cae dentro del área relacionada con la producción de fibras acrílicas, que proporciona la preparación de polímeros a partir de acrilonitrilo o copolímeros compuestos principalmente de acrilonitrilo (90-99% p/p con respecto al total peso del polímero) y uno o más de otros comonómeros en una cantidad que genéricamente varía de 1 a 10% en peso con respecto al peso total del polímero.
- 15 Los comonómeros preferidos son, bien, moléculas vinílicas neutras tales como acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acetato de vinilo, acrilamida y análogos, o moléculas que tienen uno o más grupos ácidos tales como ácido acrílico, ácido itaconíco, estirenos y análogos sulfonados, u otros comonómeros capaces de impartir diferentes características fisicoquímicas al material.
- 20 Los polímeros y copolímeros preparados de este modo se someten a hilado para producir fibras que se recogen en haces de filamentos y que son adecuadas para ser transformadas posteriormente en artículos fabricados con diferentes técnicas de procesamiento, tanto para uso textil como técnico.
- 25 Los tipos particulares de fibra acrílica también son fibras "preursoras" para la fibra de carbono: estos son copolímeros de acrilonitrilo de alto peso molecular y uno o más comonómeros, seleccionados de los descritos anteriormente, en una cantidad que genéricamente varía de 1 a 5% en peso con respecto al peso total del polímero. Las fibras de carbono se obtienen luego mediante un tratamiento térmico adecuado de estas fibras "preursoras" a base de poliacrilonitrilo.
- 30 Existen varios procedimientos industriales para la preparación de fibras acrílicas, que utilizan diferentes procedimientos de polimerización e hilado.
- El estado de la técnica se puede dividir y esquematizar de la siguiente manera:
- A. Procedimientos discontinuos (procedimientos de dos etapas)
- 35 En los procedimientos discontinuos (por lotes) de dos etapas, el polímero se produce genéricamente en suspensión acuosa, aislado y posteriormente disuelto en un solvente adecuado para ser hilado y transformarse en fibra, o fibra precursora, en el caso de las fibras de carbono. Los solventes más utilizados para la preparación de la solución para hilado son: dimetilacetamida (DMCA), dimetilformamida (DMF), una solución acuosa de tiocianato de sodio (NaSCN) y, por último, como se describió recientemente en la patente EP2894243B1, mezclas de dimetilsulfóxido (DMSO) con cantidades variables de agua.
- B. Procedimientos continuos (procedimientos de una etapa)
- 45 En procedimientos continuos, por el contrario, la polimerización tiene lugar en un solvente y la solución obtenida de este modo se usa directamente durante el hilado sin el aislamiento intermedio del polímero. Los solventes más utilizados en este procedimiento son: dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO), una solución acuosa de cloruro de zinc ($ZnCl_2$) y una solución acuosa de tiocianato de sodio (NaSCN).
- 50 Los procedimientos discontinuos ofrecen ventajas significativas desde el punto de vista de la gestión: las dos etapas de polimerización e hilado son, de hecho, independientes y las trazas de impurezas y monómeros no reaccionados se pueden separar fácilmente del polímero mediante lavado y filtración, antes de la etapa de hilado.
- 55 Por consiguiente, los procedimientos de este tipo se usan mucho más ampliamente en la práctica industrial para la producción de fibras acrílicas y representan una proporción sustancial de los procedimientos de producción de precursores para las fibras de carbono.
- 60 Los procedimientos discontinuos proporcionan, industrialmente, una etapa de secado del polímero obtenido de la polimerización en suspensión acuosa, realizándose dicho secado usando secadores de banda o de lecho fluidizado. El polímero en forma de polvo se transporta a los silos en los que se almacena hasta el momento de su uso. Con el fin de preparar la solución para hilado (solución de acetato), el polímero en forma de polvo se mezcla íntimamente con el solvente con modos adecuados para obtener soluciones libres de grumos y geles. Después de la filtración, la solución de acetato finalmente se envía a la máquina de hilado. El procedimiento anterior de acuerdo con el estado de la técnica se describe esquemáticamente en la Figura 1.

Las etapas para aislar, secar y transportar el polímero en forma de polvo, así como la etapa para preparar la solución para hilado, implican equipos complejos y costosos que requieren atención particular en términos de seguridad, ya que en el procedimiento están presentes polvos finos y potencialmente explosivos. Además, estas etapas del procedimiento también son extremadamente desventajosas desde el punto de vista energético debido a la presencia de unidades de secado, que genéricamente operan con aire caliente o nitrógeno, y transportan unidades del polímero en forma de polvo.

El objetivo de la presente invención es, por lo tanto, encontrar un procedimiento para la producción de fibras acrílicas que supere los inconvenientes de los procedimientos del estado de la técnica, reduzca los costes de producción y simplifique todo el procedimiento de preparación de la solución para hilado, en particular utilizando la tecnología de polimerización en suspensión acuosa, pero eliminando la etapa de secado del polímero, su transporte a los silos de almacenamiento y la posterior etapa de preparación de la solución para hilado a partir de polvos.

15 Descripción detallada de la invención

El objeto de la presente invención, por lo tanto, se refiere a un procedimiento para la preparación de una solución para hilado homogénea para la producción de fibras acrílicas, que comprende:

20 i) una etapa de preparación de una suspensión acuosa de homopolímero o copolímero de acrilonitrilo por polimerización de los monómeros en suspensión acuosa, eliminación de los monómeros sin reaccionar, filtración y lavado de la suspensión acuosa obteniendo una torta de filtración,

25 estando dicho procedimiento caracterizado por las siguientes etapas:

25 ii) la torta de filtración que comprende polímero y agua en una proporción que varía de 40/60 a 60/40 en peso, preferentemente en una proporción en peso igual a 1:1, se dispersa en una cantidad de dimetilsulfóxido (DMSO) y posiblemente agua que varía de 2 a 6 veces el peso de la torta, dicho DMSO está a una temperatura que varía de 5 a 10 °C y con la posible adición de agua en una cantidad que varía de 0 a 10% en peso con respecto al peso total de DMSO y agua;

30 iii) la dispersión de polímero en agua y DMSO, obtenida en la etapa ii), se somete a una etapa de evaporación llevada a cabo a una temperatura que varía de 40 a 80 °C, durante un tiempo que varía de 3 a 60 minutos, a una presión que varía de 1,3 a 5,5 KPa.

35 La torta de filtración alimentada a la etapa ii) es la pasta de agua/polímero recogida por el filtro, es decir, obtenida de acuerdo con los procedimientos conocidos por los expertos en la técnica, por filtración en un filtro rotativo de la dispersión o suspensión acuosa que proviene de la etapa de polimerización, después de la eliminación de los monómeros sin reaccionar, filtración y lavado.

40 La etapa iii), en el que la dispersión de polímero en agua y DMSO obtenida al final de la etapa ii) se somete a una etapa de evaporación, se puede llevar a cabo en un aparato capaz de evaporar la mayor parte del agua junto con una cierta cantidad de solvente, en tiempos cortos y a temperatura y presión reducidas, como se describe con mayor detalle a continuación.

45 Una realización simplificada del procedimiento, objeto de la presente invención, se describe esquemáticamente en la Figura 2.

La solución para hilado homogénea obtenida al final del procedimiento de acuerdo con la presente invención está libre de residuos de gel y no disueltos, y puede alimentarse directamente a la línea de hilado o a un tanque de almacenamiento.

50 Por lo tanto, la presente invención permite obtener una solución de homopolímeros o copolímeros de acrilonitrilo, libres de gel y sin la formación de aglomerados insolubles, manteniendo las ventajas relacionadas con la polimerización en suspensión acuosa, pero eliminando las etapas peligrosas y costosas para secar el polímero, transportando el polímero en forma de polvo a los silos de almacenamiento y posterior redisolución en solvente para el hilado. Por lo tanto, el procedimiento de acuerdo con la presente invención permite que las dos etapas de polimerización e hilado se integren de una manera simplificada y económica.

55 Además, la etapa ii), realizada mediante la mezcla de DMSO acuoso con el polímero húmedo, permite obtener una distribución particular del solvente sobre el polímero, lo que facilita la imbibición íntima del polvo con el solvente, evitando la formación de conglomerados que son difíciles de dispersar y solubilizar y, al mismo tiempo, optimizar la formación de una suspensión fina y homogénea, como se describe en el documento de patente EP 2894243.

En la presente descripción, el término polímero se refiere en general a ambos homopolímeros obtenidos a partir de acrilonitrilo y también a copolímeros a partir de acrilonitrilo y uno o más de otros comonómeros.

En particular, los polímeros son polímeros de alto peso molecular, con un peso molecular que varía de 80,000 a 5 200,000 Da, o polímeros de peso molecular medio, con un peso molecular que varía de 40,000 a 55,000 Da.

En el procedimiento de acuerdo con la presente invención, la torta de filtración alimentada a la etapa ii) es una pasta de polímero y agua que tiene una composición que varía de 40/60 a 60/40 en peso de los dos componentes, que está a una temperatura que varía de aproximadamente 50-60 °C. Una mezcla de polímero y 10 agua en una proporción de 1:1 es aún más preferida.

En la etapa ii) del procedimiento de acuerdo con la presente invención, el DMSO se usa a una temperatura que varía de 5 a 10 °C, preferentemente igual a 10 °C, posiblemente con la adición de agua en una cantidad que varía de 0 al 10%, preferentemente del 2 al 8%, incluso más preferentemente del 3 al 7% en peso con respecto 15 al peso total de DMSO y agua. La torta de filtración se dispersa en una cantidad de dimetilsulfóxido (DMSO) y posiblemente agua, que varía de 2 a 6 veces, preferentemente de 3 a 5 veces, el peso de la torta obtenida al final de la etapa i). Bajo estas condiciones, el DMSO no muestra ninguna característica del solvente hacia el polímero, pero, al entrar en contacto con las partículas sólidas, también dentro de los mismos gránulos de 20 polímero, las imbuye de manera homogénea, permitiendo la disolución de las partículas sólidas en la etapa de evaporación iii) posterior (calentamiento y concentración), con la formación de una solución para hilado homogénea, libre de grumos y/o geles poliméricos no disueltos difíciles de dispersar y solubilizar.

La etapa de evaporación iii) se lleva a cabo a una temperatura que varía de 40 a 80 °C, preferentemente de 50 a 25 70 °C, durante un tiempo que varía de 3 a 60 minutos, preferentemente de 10 a 40 minutos, a una presión en el intervalo de 1,3 a 5,5 KPa, preferentemente de 1,3 a 2,7 KPa.

Como se indicó anteriormente, la etapa de evaporación iii) permite que la mayor parte del agua se evapore junto con una cierta cantidad de DMSO, en tiempos cortos y a una temperatura y presión reducidas: la combinación de condiciones de temperatura, presión y tiempo dentro de los intervalos indicados anteriormente, deben ser tales 30 que aseguren que se obtenga una evaporación igual al 35-70% en peso de la etapa iii) con respecto al peso de la dispersión que alcanza la etapa iii) y una solución para hilado homogénea que contenga del 16 al 25% en peso de polímero, del 1 al 4% en peso de agua y del 74 al 80% en peso de DMSO.

La etapa de evaporación de la dispersión/suspensión de polímero, agua y DMSO se puede llevar a cabo 35 convenientemente en un aparato adecuado para la concentración de la suspensión calentando a presión reducida. Dicho aparato puede ser un evaporador de película delgada (TFE) o un polimerizador horizontal del tipo utilizado para la producción de PET (finalizador) o una amasadora y mezcladora (soplador), que operan a una temperatura que varía entre 40 y 80 °C y una presión que varía de 1,3 a 5,5 KPa.

Una ventaja adicional del procedimiento de acuerdo con la presente invención reside en la cantidad específica de 40 agua contenida en la solución que, posteriormente, se alimenta a la etapa de hilado: el porcentaje de agua presente en el procedimiento de preparación de la solución homogénea para la producción de fibras acrílicas de acuerdo con la presente invención es, de hecho, absolutamente compatible con las tecnologías de hilado de fibras acrílicas, ya sea de acuerdo con la tecnología de hilado en seco o húmedo o con la tecnología DJWS 45 (hilado en húmedo por chorro seco o espacio de aire) y, por lo tanto, no es necesario eliminar completamente el agua de la solución destinada al hilado.

Esta operación, es decir, la eliminación de agua, se puede efectuar en cualquier caso si se va a obtener una 50 solución homogénea libre de agua, o con un contenido de humedad reducido. Además, la presencia de pequeños porcentajes de agua en las soluciones para hilado para fibras acrílicas, facilita la compatibilización de la solución con el baño de coagulación, lo que conduce a una fibra libre de vacuolas y grietas. Estas características son particularmente ventajosas en la producción de precursores para fibras de carbono o fibras textiles que tienen un buen brillo y una estructura compacta.

El procedimiento para la preparación de la solución para hilado homogénea para la producción de fibras acrílicas de acuerdo con la presente invención comprende preferentemente la preparación de polímeros, tales como homopolímeros a partir de acrilonitrilo o copolímeros compuestos predominantemente de acrilonitrilo (90-99% en peso con respecto al peso total del polímero) y uno o más de otros comonómeros en una cantidad que genéricamente varía del 1 al 10% en peso con respecto al peso total del polímero. 55

Los comonómeros preferidos son compuestos vinílicos neutros tales como acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acetato de vinilo, acrilamida y similares, y también compuestos que contienen uno o más grupos ácidos tales como ácido acrílico, ácido itacónico, estirenos sulfonados y similares, u otros comonómeros capaces de conferir diversas características fisicoquímicas al material.

Los tipos particulares de fibra acrílica son fibras "precursoras" para fibra de carbono: estos son copolímeros de acrilonitrilo de alto peso molecular (80,000-200,000 Da) (90-99% en peso con respecto al peso total del copolímero) y uno o más comonómeros, seleccionados entre los descritos anteriormente, en una cantidad que genéricamente varía del 1 al 5% en peso con respecto al peso total del copolímero.

5 La solución para hilado o solución de acetato obtenida de este modo se puede usar inmediatamente para alimentar una línea de hilado apropiada o puede almacenarse en tanques calentados.

10 Como se indicó anteriormente, para ilustrar el procedimiento de acuerdo con el estado de la técnica, se hará referencia al esquema de planta descrito en la Figura 1 en el que el polímero que proviene del reactor de polimerización 1 en forma de suspensión en agua, después del tratamiento en una columna de extracción 2 para eliminar los monómeros sin reaccionar, se lava y se filtra en un filtro de vacío rotativo 3. El polímero en forma de polvo se transporta a los sitios de almacenamiento 14, a través de una unidad de secado 12, que genéricamente funciona con aire caliente o nitrógeno, y posteriormente a través de la línea 13. El solvente se alimenta por medio de un husillo u otro dispositivo de transporte 15 a un elemento de mezcla 16, al que también llega el polímero desde el sitio de almacenamiento 14.

15 En el mezclador 16, el polímero en forma de polvo se dispersa en el solvente y la suspensión de polímero obtenida de este modo se alimenta a un tanque de almacenamiento 17 y se transforma en una solución para 20 hilado por medio del intercambiador 18. La solución se envía luego a una batería de prensas de filtro 19, con paños de selectividad de 40 µm a 5 µm para la eliminación de partículas no disueltas. La solución de acetato obtenida de este modo se alimenta, a través de la línea 20, a la línea de hilado o al tanque de almacenamiento (no mostrado en la Figura 1).

25 Con el fin de ilustrar una realización del procedimiento de acuerdo con la presente invención, a continuación, se hace referencia al esquema de planta representado en la Figura 2, en el que el procedimiento puede llevarse a cabo de modo continuo o discontinuo, preferentemente de modo continuo.

30 El polímero procedente del reactor de polimerización 1 en forma de suspensión en agua, después del tratamiento en una columna de separación 2 para eliminar los monómeros sin reaccionar, se lava y se filtra en un filtro de vacío rotativo 3, lo que resulta en una torta compuesta de polímero y agua que pasa de la etapa i) a la etapa ii) del procedimiento de acuerdo con la presente invención. De acuerdo con el objeto de la etapa ii) del procedimiento de acuerdo con la presente invención, la torta se transfiere luego a un tanque agitado 4 en el que la mezcla que consiste en DMSO y agua, mantenida a una temperatura de 10 °C, se alimenta a través de la línea 35 5. La suspensión resultante se mantiene bajo agitación a 10 °C durante 15 minutos y luego se alimenta a un evaporador 6, operando a una presión de 2 KPa (15 mmHg) con una temperatura en la salida igual a 70 °C para llevar a cabo la etapa iii) del procedimiento de acuerdo con la presente invención.

40 La mayor parte del agua y parte del DMSO se recuperan a través de una unidad de recuperación de solvente 7, mientras que la solución que contiene polímero, agua y DMSO se alimenta a través de la línea 8, en sucesión, a:

- un intercambiador de calor de haz de tubos 9;
- un mezclador estático para homogeneización (no mostrado en la Figura 2);
- una batería de prensas de filtro con paños de selectividad que varían progresivamente de 40 µm a 5 µm para eliminar cualquier partícula no disuelta, indicada con el número 10.

45 La solución para hilado homogénea obtenida de este modo se alimenta, a través de la línea 11, a la línea de hilado o a un tanque de almacenamiento (no mostrado en la Figura 2).

50 Ejemplos

Algunas realizaciones del procedimiento de acuerdo con la invención se proporcionan a continuación con fines ilustrativos, pero no limitativos.

55 Ejemplo 1

Disolución de un copolímero acrílico de alto peso molecular (MW = 75,000-100,000) que consiste en acrilonitrilo (96% en peso con respecto al peso total del polímero) y el par de acrilato de metilo - ácido itacónico (4% en peso con respecto al peso total del polímero).

60 El polímero procedente del reactor de polimerización en forma de suspensión en agua, después del tratamiento en una columna de extracción para la eliminación de los monómeros sin reaccionar, se lavó y filtró en un filtro de vacío rotativo proporcionando una torta que consiste en polímero (57% en peso) y agua (43% en peso).

65 Se transfirieron 70 kg de esta torta a un tanque agitado y se añadieron 400 kg de una mezcla que consiste en

5 DMSO (93%) y agua (7%) mantenida a una temperatura de 10 °C. La suspensión resultante se mantuvo bajo agitación a 10 °C durante 15 minutos y luego se alimentó a un evaporador de película delgada (descripción de TFE) que opera a una presión de 2 KPa (15 mmHg), con una temperatura de salida igual a 70 °C. Se recuperaron y condensaron 254 kg de un líquido que consistía en agua y DMSO, y se enviaron a la unidad de recuperación de solvente, y se obtuvieron 216 kg de una solución, que contenía 40 kg de polímero, 4,2 kg de agua y 171,8 kg de DMSO. Esta solución fue luego alimentada, en sucesión, a:

- un intercambiador de calor de haz de tubos;
- un mezclador estático para homogeneización;
- 10 - una batería de prensas de filtro con paños de selectividad que varían progresivamente de 40 µm a 5 µm para eliminar cualquier partícula no disuelta.

15 La solución de acetato producida de este modo se caracteriza por una viscosidad a 70 °C de 320 poises. La viscosidad se midió por medio de un viscosímetro rotativo Haake "ROTOVISCO" con un rotor MCV2 y una célula termostatizada.

20 La calidad de la solución para hilado obtenida está determinada por la ausencia de impurezas tales como partículas de polímero y geles no disueltos. Estas impurezas se vuelven más espesas en los orificios de la hilera de extrusión, lo que pone en peligro la calidad de la fibra producida.

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

La prueba consiste en determinar la tasa de obstrucción en un paño estándar (SEFAR-Nytal 5 µm) de la solución de acetato bajo examen.

30 En la práctica, la prueba de filtrabilidad se lleva a cabo en equipos que comprenden (véase la Figura 3):

- un tanque de preparación de la suspensión o tanque de almacenamiento de la solución de acetato (3') con una camisa de regulación de termostato (4');
- una bomba de engranajes para dosificación (6');
- un intercambiador de calor de tubo revestido (7') alimentado con una solución de glicol/agua (longitud 1,400 mm, volumen 90 ml)
- un intercambiador de calor de tubo revestido (8') alimentado con agua a 50 °C para la regulación del termostato de la solución de acetato;
- 35 - un manómetro (11');
- un bloque de filtro (12') (paño SEFAR-Nytal 5 µm).

40 La Figura 3 también indica el motor con 1', el agitador con 2' y el motor de la bomba dosificadora equipada con un servo adaptador del tipo "stober", con 5'.

45 La solución para hilado se alimentó al tanque 3' y luego se calentó por medio de una mezcla de glicol/agua a 70 °C a través del intercambiador 7' con un caudal de la bomba de 27 cm³/min (tiempo de residencia de 3,3 min). La solución de acetato se enfrió luego a 50 °C por medio del intercambiador conectado al baño de agua termostático 8'. La solución de acetato enfriada luego pasó a través del bloque de filtro, en el que se detectó la presión por medio del manómetro. La tasa de obstrucción del filtro se evaluó mediante el aumento de presión como ΔP en KPa/h.

50 En el presente ejemplo, el aumento de ΔP en el equipo de control resultó ser igual a 40,53 KPa/h. Este aumento de presión corresponde, en una situación industrial, a corregir las condiciones de operación de la línea; este valor, de hecho, proporciona un bloqueo del sistema debido a la obstrucción del filtro prensa con paños de 5 µm, después de 150 h (6,25 días); por lo tanto, un valor de 150 horas es un índice de garantía de continuidad de hilado en condiciones óptimas.

55 La solución de polímero en solvente obtenida de este modo se alimentó a una línea de hilado para precursores de fibras de carbono.

60 Durante el procedimiento de hilado, las hileras de extrusión, sumergidas en un baño de coagulación que consiste en una mezcla de agua y DMSO, generaron una fibra compacta, perfectamente redonda, libre de grietas. La fibra obtenida de este modo se lavó con agua desionizada para eliminar el solvente residual, se estiró en varias etapas en agua hirviendo durante aproximadamente 8 veces la longitud inicial, se secó sobre rodillos calientes y se recogió en carretes. Los haces de filamentos obtenidos están compuestos de fibras con un diámetro de aproximadamente 12 micrómetros (igual a un título de aproximadamente 1 dtex), una tenacidad promedio de 60 cN/Tex y un alargamiento final de aproximadamente 15%, medido en un dinamómetro de células 10N Instron 5542 de conformidad con el procedimiento ASTM D-3822, demostrando ser adecuado para ser transformado en fibras de carbono.

Ejemplo 2

Disolución de un copolímero acrílico de peso molecular medio ($MW_n = 40,000-55,000$) para uso textil, compuesto de acrilonitrilo y acetato de vinilo (93/7 en peso con respecto al peso total del polímero).

5 El polímero procedente del reactor de polimerización en forma de suspensión en agua, después del tratamiento en una columna de extracción para la eliminación de los monómeros sin reaccionar, se lavó y filtró en un filtro de vacío rotativo proporcionando una torta que consiste en polímero (49% en peso) y agua (51% en peso).

10 Se transfirieron 100 kg de esta torta a un tanque agitado y se añadieron 300 kg de una mezcla que consiste en DMSO (93%) y agua (7%) mantenida a una temperatura de 10 °C. La suspensión resultante se mantuvo bajo agitación a 10 °C durante 15 minutos y luego se alimentó a un evaporador de película delgada que opera a una presión de 2 KPa (15 mmHg), con una temperatura de salida igual a 70 °C. Se recuperaron 167 kg de un vapor compuesto de agua y DMSO, que, después de la condensación, se envió a la unidad de recuperación de solvente. Se obtuvieron 233 kg de una solución, que contenía 49 kg de polímero, 5,8 kg de agua y 178,2 kg de DMSO.

15 La solución de acetato producida de este modo se caracteriza por una viscosidad a 70 °C de aproximadamente 280 poises.

20 La solución para hilado obtenida está libre de impurezas, tales como partículas de polímero y geles no disueltos.

25 El procedimiento utilizado para medir la viscosidad es el mismo que el indicado en el Ejemplo 1 y el procedimiento para determinar la calidad de la solución para hilado es el ensayo de filtrabilidad, como se describe en el Ejemplo 1.

30 En este ejemplo, el aumento de ΔP en la prueba efectuada en el equipo de la Figura 3 resultó ser igual a 25,33 KPa/h. Este aumento de presión corresponde a la obstrucción completa de la prensa de filtros con paños de 5 μm cada 272 horas, igual a 11,3 días, un valor aceptable desde el punto de vista operativo de la línea de producción.

35 La solución de polímero en solvente producido de este modo se alimentó a una línea de hilado para fibras textiles; las hileras de extrusión, sumergidas en un baño de coagulación que consiste en una mezcla de agua/solvente, generan fibras libres de grietas. Las fibras se lavaron en agua desionizada, se estiraron durante aproximadamente 5 veces la longitud inicial, se secaron sobre rodillos calientes y se rizaron en una máquina prensadora. Las tiras de fibra recolectadas en los haces de filamentos (haces de fibras) de aproximadamente 110 g/m (Ktex) se sometieron a vapor para obtener fibras con un denier de 3,3 dtex, una tenacidad igual a aproximadamente 28 cN/tex y un alargamiento final igual a aproximadamente 35%, medido en un dinamómetro de células 10N Instron 5542 de conformidad con el procedimiento ASTM D-3822. Una fibra con estas características demostró ser adecuada para transformarse en artículos fabricados con ciclos textiles típicos de fibra acrílica.

40 La Tabla 1 a continuación indica los datos numéricos para otras tres pruebas de producción de una solución para hilado, realizadas de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 1.

45

Tabla 1

Prueba	Torta		Solvente		Peso total	Solución de acetato producida			Evaporado	
	Polímero kg	Agua kg	DMSO kg	Agua kg		Polímero kg	Agua kg	DMSO kg	Agua kg	DMSO kg
3	200 57,1%	150 42,9%	1860 93,0%	140 7%	2350	200 15,7%	12 0,9%	1058 83,3%	278 25,7%	802 74,3%
4	200 51,9%	185 8,1%	1400 93,3%	100 6,7%	1885	200 16,7%	40 3,3%	960 80,0%	245 35,8%	440 64,2%
5	200 48,8%	210 51,2%	1900 95,0%	100 5%	2410	200 18,7%	40 3,7%	830 77,6%	270 20,1%	1070 79,9%

65

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de una solución para hilado homogénea para la producción de fibras acrílicas, que comprende:
 - 5 i) una etapa de preparación de una suspensión acuosa de homopolímero o copolímero de acrilonitrilo a través de la polimerización de monómeros en suspensión acuosa, eliminación de los monómeros sin reaccionar, filtración y lavado de la suspensión acuosa, obtención de una torta de filtración,
 - 10 estando dicho procedimiento **caracterizado por** las siguientes etapas:
 - ii) la torta de filtración que comprende polímero y agua en una proporción que varía de 40/60 a 60/40 en peso, preferentemente en una proporción en peso igual a 1:1, es dispersada en una cantidad de dimetilsulfóxido (DMSO) y posiblemente agua que varía de 2 a 6 veces el peso de la torta, dicho DMSO está a una temperatura que varía de 5 a 10 °C y con la posible adición de agua en una cantidad que varía de 0 a 10% en peso con respecto al peso total de DMSO y agua;
 - 15 iii) la dispersión de polímero en DMSO y agua, obtenida en la etapa ii), es sometida a una etapa de evaporación, llevada a cabo a una temperatura que varía de 40 a 80 °C, preferentemente de 50 a 70 °C, durante un tiempo que varía de 3 a 60 minutos, preferentemente de 10 a 40 minutos, a una presión que varía de 1,3 a 5,5 KPa, preferentemente de 1,3 a 2,7 KPa.
 - 20
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la torta de filtración alimentada en la etapa ii) es una pasta de polímero y agua en una proporción que varía de 40/60 a 60/40 en peso, preferentemente en una proporción en peso igual a 1:1, que está a una temperatura de 50-60 °C.
- 25
3. El procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones precedentes, en el que en la etapa ii), el DMSO está a una temperatura igual a 10 °C.
- 30
4. El procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones precedentes, en el que en la etapa ii) se agrega agua al DMSO en una cantidad que varía del 2 al 8%, incluso más preferentemente del 3 al 7% en peso con respecto al total peso de DMSO y agua.
- 35
5. El procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones precedentes, en el que en la etapa ii), la torta de filtración se dispersa en una cantidad de dimetilsulfóxido (DMSO) y posiblemente agua, que varía de 3 a 5 veces el peso de la torta obtenida al final de la etapa i).
- 40
6. El procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones precedentes, en el que se obtiene un evaporado igual al 35-70% en peso con respecto al peso de la dispersión alimentada a la etapa iii) a partir de la etapa de evaporación iii), junto con una solución para hilado homogénea que contiene del 16 al 25% en peso de polímero, del 1 al 4% en peso de agua y del 74 al 80% en peso de DMSO.
- 45
7. El procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones precedentes, en el que el copolímero de acrilonitrilo está compuesto de acrilonitrilo en una cantidad que varía del 90 al 99% en peso con respecto al peso total del copolímero y uno o más comonómeros en una cantidad que varía del 1 al 10% en peso con respecto al peso total del copolímero.
- 50
8. El procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones precedentes, en el que los comonómeros se seleccionan de compuestos de vinilo neutros, tales como acrilato de metilo, metilacrilato de metilo, acetato de vinilo, acrilamida; compuestos que contienen uno o más grupos ácidos tales como ácido acrílico, ácido itacónico, estirenos sulfonados.
9. El procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones precedentes, en el que los polímeros son polímeros de alto peso molecular, variando dicho alto peso molecular de 80,000 a 200,000 Da, o polímeros de peso molecular medio, variando dicho peso molecular medio de 40,000 a 55,000 Da.

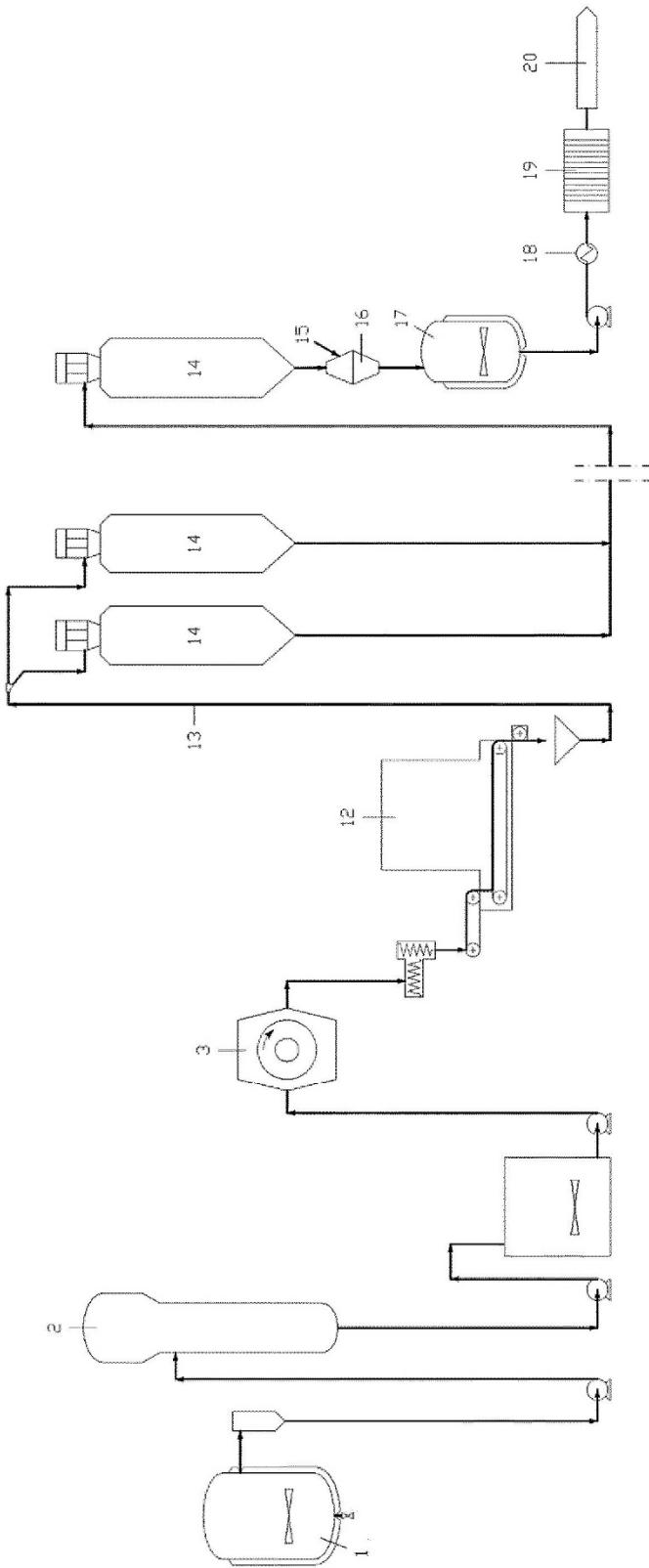


FIG. 1

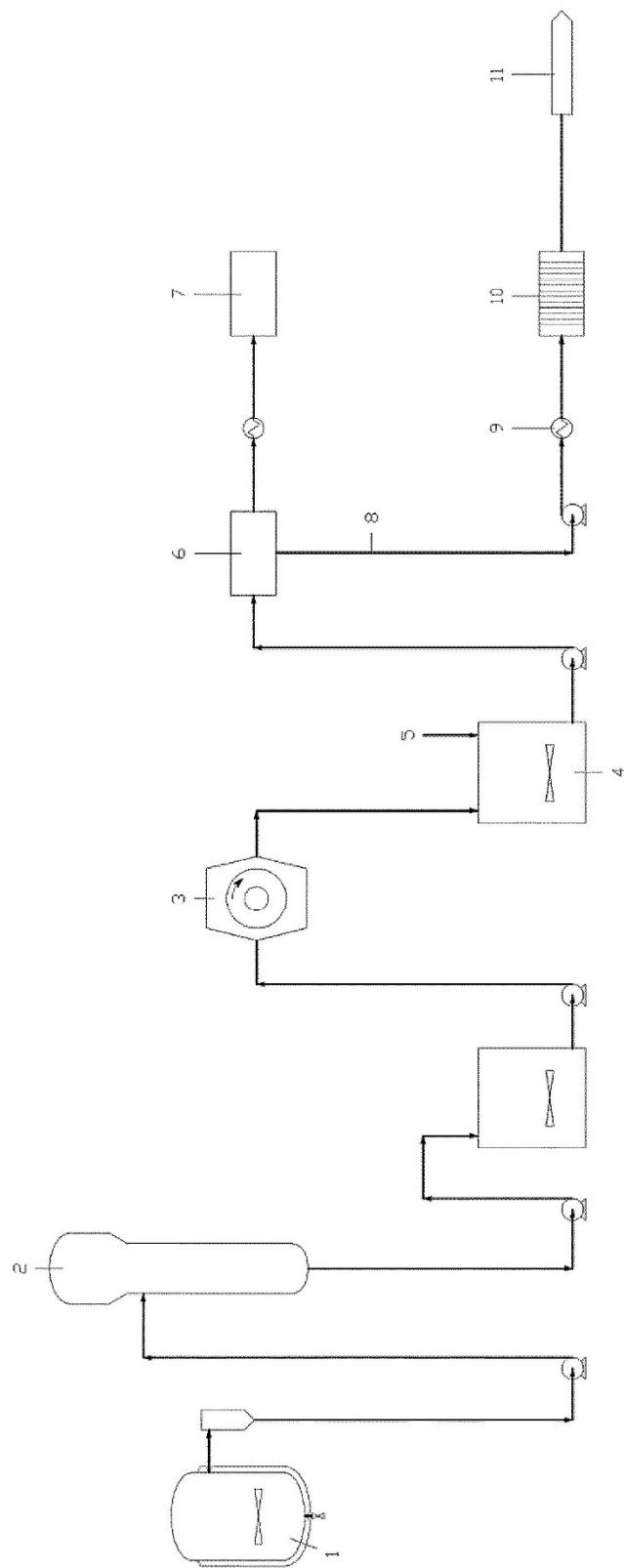


FIG. 2

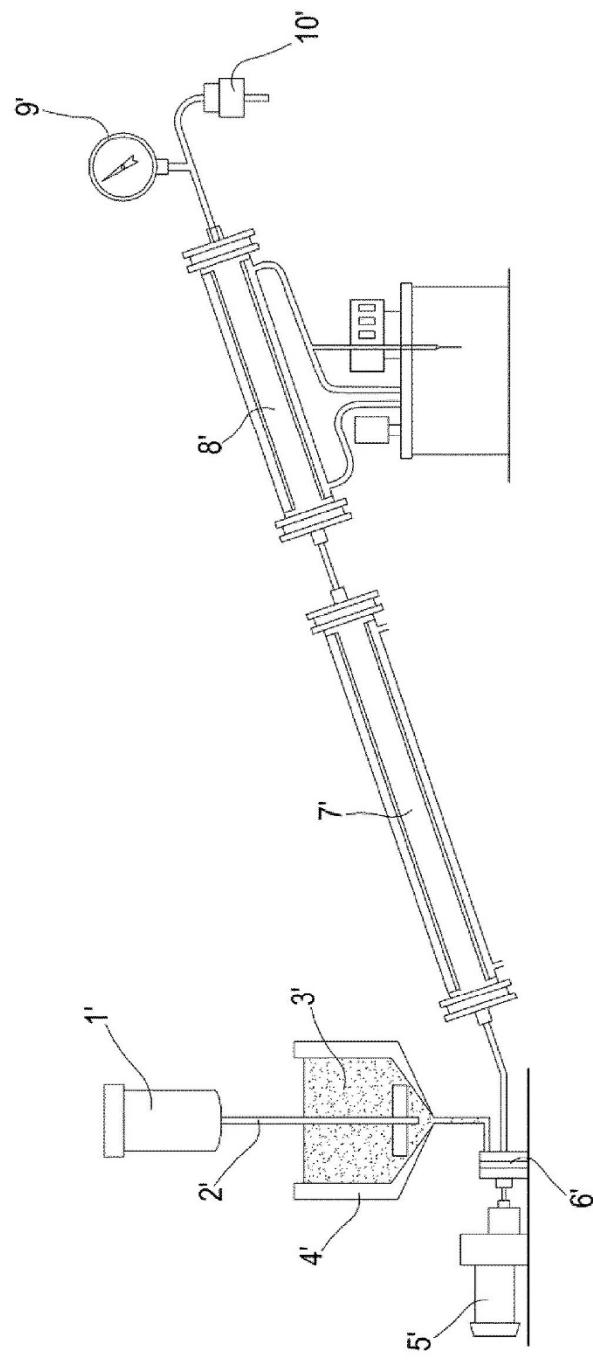


FIG. 3