



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

**Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării**

(21) Nr. cerere: **95-01901**

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(22) Data de depozit: **01.11.1995**

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(30) Prioritate:

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(41) Data publicării cererii:

BOPI nr.

(87) Publicare internațională:
Nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
30.08.2004 BOPI nr. **8/2004**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 84987

(45) Data eliberării și publicării brevetului:
BOPI nr.

(71) Solicitant: **AMALINEI IULIA, PIATRA-NEAMȚ, JUDEȚUL NEAMȚ, RO**

(73) Titular: **AMALINEI IULIA, PIATRA-NEAMȚ, JUDEȚUL NEAMȚ, RO**

(72) Inventatori: **AMALINEI IULIA, PIATRA-NEAMȚ, JUDEȚUL NEAMȚ, RO**

(74) Mandatar:

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A FIBRELOR ACRILICE**

(57) **Rezumat:** Invenția se referă la un procedeu de obținere a firelor acrilice destinate prelucrării în industria textilă, constând în filarea unei compoziții formate din 18...28% copolimer cu viscozitatea relativă de 1, 25...1, 5, 10...25% apă și 47...72% etilencarbonat, într-o baie de coagulare apoasă ce conține 20...38% etilencarbonat la temperatura de 40...75°C, etirarea cablului polifilamentar format la un raport de 1/5...1/8, post coagularea într-o baie cu concentrația de 5...25% etilencarbonat, cu

10...15% sub concentrația din baia de coagulare, apoi spălat, avivat, uscat, încrețit și tăiat. Copolimerul acrilic, utilizat, este obținut dintr-un amestec cu 91, 5...95, 5 acrilonitril și 4, 5...8, 5 comonomeri, care, după filtrare, este spălat cu 4...15 părți apă la o parte polimer și uscat până la o parte apă la 1...99 părți polimer.

Revendicări: 2

RO 111116 B1



Invenția se referă la un procedeu de obținere a fibrelor acrilice, destinate prelucrării în industria textilă.

Sunt cunoscute procedeele de obținere a fibrelor acrilice prin filarea umedă din solvenți organici, dar care prezintă dezavantaje fie în privința nivelului scăzut al calității și al costurilor de fabricație ridicate, ca în cazul utilizării solventului etilencarbonat, fie gradului avansat de toxicitate la solvenții cu grupări aminice: dimetilformamida, la care, din motive ecologice, s-au fixat limite reduse de noxe admisibile în obținerea, prelucrarea și utilizarea fibrelor filate din acești solvenți.

Se știe că sub 1% din totalul capacităților de producție instalate utilizează drept solvent etilencarbonat, cu toate că acesta, în raport cu alți solvenți organici, prezintă însemnate avantaje, prin aceea că se sintetizează relativ simplu, din materii prime ușor accesibile, are un preț de cost scăzut, nu dă produse de degradare colorate, nu este coroziv și are un grad foarte redus de toxicitate, dar toate acestea au fost depășite de dezavantajele datorate calității scăzute și costurilor de fabricație ridicate.

Este cunoscut un procedeu de obținere a fibrelor acrilice, filate umed prin coagulare, etirare umedă, spălare și tratare a cablului, uscare sub tensiune și termoetirare, folosind ca solvent etilencarbonat, dar care prezintă dezavantajul neuniformității caracteristicilor.

Problema pe care o rezolvă invenția este stabilirea compoziției, masei moleculare și protecției necesare polimerului, împotriva degradării termooxidative, a procedurii de dizolvare și de filare din solvent etilencarbonat, astfel încât să se obțină o fibră de calitate îmbunătățită, cu un grad optim și constant de plastifiere și, deci, cu o stabilitate îmbunătățită la tratament umidotermic, cu un consum de colorant redus, cu proprietăți fizico-mecanice și de prelucrabilitate ridicate, având costuri de fabricație scăzute.

Procedeu de obținere a fibrelor acrilice, conform prezentei invenții, constând în producerea copolimerului acrilic, formarea soluției de filare, filare, coagulare, etirare, postcoagulare, spălare, avivare, uscare și încrețire, înlătură dezavantajele menționate prin aceea că, pentru producerea copolimerului acrilic, se supune polimerizării în suspensie un amestec de 91,5...95,5% acrilonitril și 4,5...8,5% comonomeri, copolimerul, după îndepărtarea monomerilor nereacționați, fiind suspus spălării într-o singură fază, cu un raport polimer/apă de 1/1...1/15 și, în final, operației de uscare pentru un raport apă/polimer de 1/1...1/99, compoziția de filare conținând 18...28% copolimer acrilic, cu masa moleculară de 25.000, cu viscozitatea relativă de 1,25...1,59 și 72...82% solvent format din apă și etilencarbonat în raport de 1/3...1/9, astfel încât conținutul de apă din soluția de filare să fie de 10...25%, filarea are loc într-o baie de coagulare apoasă, ce conține 20...38% etilencarbonat, cu o întindere pozitivă la filieră de 20...50%, viteza de preluare fiind de 8...15 m/min, fibra gel formată fiind supusă unei etirări în două faze, la raport total de 1/5...1,8, și apoi postcoagulată într-o baie apoasă, ce conține etilencarbonat, cu 10...15% sub concentrația din baia de coagulare, la temperatura de maxim 60°C, urmată de spălarea în băi apoase cu un grad de turbulență intensificat, la temperatura de 60...80°C, uscarea tensionată pe galeți încălziiți, la temperatura de 120...160°C, stabilizarea prin fixarea continuă, în a doua parte a uscătorului, cu o reducere a vitezei de 8...20%, cu umiditatea relativă a aerului de 60...90%, care circulă în echicurent cu cablu, încrețirea și ambalarea sub formă de fibră scurtă sau cablu.

Autoarea a stabilit că diferențele de calitate și costul de fabricație dintre fibrele filate din etilencarbonat și cele filate din alți solvenți organici se datorează proprietăților superioare de solvenți și de plastifiant pe care le are etilencarbonatul, dar care nu au fost cunoscute și valorificate în cadrul procedurii de fabricație cunoscut.

Autoarea a pornit de la faptul că proprietatea de solvent poate fi pusă în evidență prin determinarea densității energiei de coeziune, fiind cunoscut că valorile egale pentru polimer și solvent asigură o capacitate maximă de gonflare a polimerului în solventul respectiv.

Etilencarbonat	$e_s = 237 \text{ cal/cm}^3$	50
Dimetilformamida	$e_s = 147 \text{ cal/cm}^3$	
Dimetilacetamida	$e_s = 123 \text{ cal/cm}^3$	
Poliacrilonitril	$e_s = 237 \text{ cal/cm}^3$	
Proprietatea de plastifiant a fost pusă în evidență comparând valorile constante dielectrice, valorile mai mari indicând o capacitate mai mare de plastifiere.		55
Dimetilformamida	$\epsilon_{25} = 36,7 (5)$	
Dimetilacetamida	$\epsilon_{25} = 38,0 (5)$	
Dimetilsulfoxid	$\epsilon_{25} = 45,0 (6)$	
Etilencarbonat	$\epsilon_{40} = 89,12 (7)$	
	$\epsilon_{36} = 90,8 (8)$	60
Autoarea a reușit astfel să obțină fibre cu caracteristici superioare, valorificând proprietățile specifice, de solvent și plastifiant, ale polimerului acrilic, pe care le are etilencarbonatul.		
Invenția prezintă următoarele avantaje:		
- îmbunătățește calitatea fibrei în privința creșterii stabilității la tratamente umidotermice, creșterii gradului de saturare cu coloranți, ridicării randamentului tinctorial și, prin aceasta, face posibilă reducerea cu 30...50% a consumului de colorant la vopsire, macrostructura compactă cu suprafața lucioasă necesită un consum redus de substanțe de avivare antistatizare, fibra având proprietăți fizico-mecanice și de prelucrabilitate ridicate;		65
- reduce costurile de fabricație prin diminuarea consumurilor specifice de materii prime, solvent, energie, utilități și manoperă.		70
Se dau în continuare trei exemple de realizare a invenției și un exemplu comparativ.		
Exemplul 1. Polimerul se obține prin procedeul de polimerizare în suspensie a unui amestec de monomeri alcătuit din 93,5% acrilonitril și 6,5% acetat de vinil, cu o valoare a masei moleculare de 53.000 și viscozitatea relativă de 1,46. Suspensia, după stripare, este filtrată, iar polimerul spălat și uscat, cu un conținut de umiditate de 1,3%, este dizolvat în etilencarbonat cu concentrația de 84%, pentru a obține o soluție de filare, ce conține 16,5% polimer, 11% apă și 72,5% etilencarbonat, care, după dezaerare și filtrare, este filată la temperatura de 85°C, prin filiere cu 20.000 orificii și diametrul de 60μ, într-o baie apoasă de coagulare, ce conține 18% etilencarbonat la temperatura de 50°C. Cablul de filamente preluat cu viteza de 10 m/min este etirat în două faze succesive, spălat în băi apoase cu concentrația de până la 3% etilencarbonat și temperatura de 60 și 80°C, avivat, uscat pe galeți încălzite la temperatura de 140...180 °C, apoi etirat, încrețit și tăiat, putând fi livrat ca fibră scurtă sau netăiat, sub formă de cablu continuu.		75
Regimul de viteze pe linie este următorul:		80
Etirare grup I 10 m/min, grup II 19,5 m/min, grup III 42,5 m/min, spălare 42,5 m/min, uscare grup I 43 m/min, grup II 45 m/min, grup III 48 m/min, etirare finală grup I 70 m/min, grup II 74 m/min.		85
Fibra obținută are următoarele caracteristici: titlul 2,53 den, tenacitate 3,2 gf/den, rezistență 8 gf, alungire 22%, contracție 14,5% grad de saturare cu colorant 1,96, stabilitate la tratamente umidotermice la nivelul fibrei etalon, randament tinctorial bun, cu consum de colorant redus cu 20%.		90
Exemplul 2. Polimerul se obține prin polimerizare în suspensie a unui amestec de monomer conținând 93,5 acrilonitril, 6,5 acetat de vinil și 0,5% metilsulfonat de sodiu, având viscozitatea relativă 1,43.		95
După separarea monomerilor nereacționați, prin stripare cu abur, filtrare, spălare cu un raport polimer/apă 1/12 și uscare până la un raport apă/polimer 1/99, polimerul se dizolvă într-un solvent ce conține 86% etilencarbonat și 14% apă, soluția având o viscozitate de 120 P, la o concentrație de 18,8% polimer și la temperatura de 80°C.		

100 Soluția este filată prin filiere cu 20.000 orificii, cu diametrul de 70 μ , într-o baie de coagulare ce conține 18% etilencarbonat la 52°C. Cablul de filamente este supus etirării cu următorul regim de viteze pe linie: etirare grup I 10 m/min, grup II 19,5 m/min, grup III 42 m/min, spălare 42,5 m/min, uscare grup I 43 m/min, grup II 45 m/min, etirare grup I 70 m/min, grup II 74 m/min.

105 Cablul nefixat obținut este alimentat direct la convertor, iar pala voluminoasă obținută prezintă următoarele caracteristici:

110 titlu 2,98 den, tenacitate 2,86 gf/den, rezistență 8,52 gf, alungire 26,5, contracție 16,5%, ondulații 4/cm, grad de alb 74/8%, lungime de aderență 33,7 cm, uniformitate Uster 2,2%, gramaj 20,1 g/m, lungime medie 99, 4 mm, grad de saturare 2,4, consum colorant cu 30% mai mic, stabilitate la tratamente umidotermice și grad de luciu comparativ cu al fibrelor etalon.

Exemplul 3. Se alimentează în reactorul de polimerizare un amestec de monomeri conținând 94% acrilonitril și 6% acetat de vinil, copolimerul obținut, cu viscozitate relativă de 1,35 după separarea monomerilor nereacționați, fiind filtrat și spălat cu un raport de polimer/apă de 1/6, introdus la dizolvare cu un raport apă/polimer de 1/1,25, solventul etilencarbonat având un conținut de 5% apă. Soluția de filare, cu un conținut de 20% polimer, 17% apă și 63% etilencarbonat, este obținută prin omogenizarea componentelor într-un amestecător intensiv, dizolvarea, dezaerarea cu un regim controlat de timp, temperatură și de presiune, este filtrată și filată la temperatura de 90°C, într-o baie de coagulare ce conține 21% etilencarbonat și 79% apă la temperatura de 50°C. Cablul este preluat cu o viteză de 10 m/min, etirat la un raport de 1/7, în două faze succesive, postcoagulat într-o baie apoasă cu concentrația de 12% etilencarbonat la temperatura de 60°C, după care este spălat în băi apoase, cu circulație intensificată, avivat și uscat pe galeții încălziți la temperatura de 120...160°C, cu o umiditate relativă a aerului de 80%, în a doua parte fibra fiind stabilizată prin termofixare pe uscător. În final, fibra este încrețită și tăiată, sau cablul continuu poate fi destinat direct producției de pale. Regimul de viteze este următorul:

Pentru fibra contractabilă: etirare grup I 10,6 m/min, grup II 21,2 m/min, grup III 42,5 m/min, spălare 41,5, uscare grup I 41,5 m grup II 37,5 m/min, etirare grup I m/min, grup II 75,5 m/min.

130 Pentru fibra necontractabilă: etirare grup I 10,6 m/min, grup II 38,0 m/min, grup III 85,0 m/min, spălare I 82,5 m/min, uscare I 82,5 m/min, uscare II 75 m/min, etirare I 75 m/min, etirare II 75 m/min.

135 Pentru recuperarea etilencarbonatului, 3/4 din soluția apoasă, având concentrația de 25%, este trimisă la faza de recuperare prin cristalizare, unde la temperatura de -2,5°C se formează un eutectic, din care se separă cristalele de etilencarbonat ce conțin 5% apă, care sunt topite și reciclate în dizolvare, iar soluția mumă ce conține 10% etilencarbonat este reintrodusă în faza de post coagulare; 1/3 din soluția de filare rămâne a fi recuperată prin procedeul clasic de concentrare prin evaporarea apei.

140 Fibrele obținute au următoarele caracteristici de calitate: fibra contractabilă, titlu 2,59 den, rezistență 7,7 gf, tenacitate 2,98 gf/den, alungire 22%, contracție 18,4%, ondulații 3,7/cm, grad de alb 75,7.

Fibra necontractabilă: titlu 3,04 den, rezistență 6,9 gf, tenacitate 2,87 gf7den, alungire 29,5%, contracție 2,3%, grad de alb 73/4%, ondulații 3,8%.

145 Fibra obținută are un grad de saturare cu colorant de 3,19 consumul de colorant la vopsire este cu 40% mai mic, are o bună stabilitate la tratamente umidotermice și un grad de lucru similar cu al fibrelor etalon; costurile de fabricație sunt de 20% mai mici.

Exemplu comparativ. Prin procedeul de polimerizare în suspensie se obține un copolimer dintr-un amestec de 90,2% acrilonitril și 9,8% acetat de vinil, având viscozitatea relativă de 1,62. După separarea monomerilor nereacționați, suspensia de polimer este separată de soluția mumă prin filtrare, polimerul este spălat în două faze succesive, cu apă la temperatura de 80°C și, după filtrare pe filtre rotative, este uscat în curent de aer cald cu

temperatura de 120...140°C. Polimerul care conține 1,5% apă este pus în contact cu o soluție apoasă de etilen, având concentrația de 86% și temperatura de 80°C, într-un amestecător prevăzut cu un agitator planetar. Soluția de filare este filtrată în două etape, înainte și după dezaerare, separarea aerului din soluția de filare se realizează într-o coloană de curgerea peliculară, la temperatura de 90°C și depresiunea de 500 torr. 155

Soluția de filare având concentrația de 16,5% polimer, cu o viscozitate dinamică de 118 P și o temperatură de 75°C, este filată prin filiere cu 30.000 orificii având diametrul de 75μ. Baia de coagulare are temperatura de 52°C și o concentrație de 19% etilencarbonat, iar baia de spălare temperatura de 60°C, concentrația de etilencarbonat crescând progresiv până la 2...3%. Se lucrează cu următorul regim de viteze: etirare grup I 10 m/min, grup II 20 m/min, grup III 35 m/min, spălare 36 m/min, uscare grup I 40 m/min, grup II 44 m/min, grup III 48 m/min, etirare finală grup I 54 m/min, grup II 56 m/min. Cablul contractabil obținut este alimentat direct la converterele de rupere, pentru transformarea în pale. 160

Fibra obținută are următoarele caracteristici: titlu 2,41 den, rezistență 7,8 gf, tenacitate 2,8 gf/den, alungire 21,3%, contracție 16,9%, grad de saturare cu colorant 2,03, încrețiri 3,9/cm, stabilitate redusă la tratamente umidotermice, grad de luciu scăzut și consum de colorant ridicat datorită randamentului tinctorial scăzut. 165

Revendicări 170

1. Procedeu de obținere a fibrelor acrilice destinate prelucrării în industria textilă, constând în producerea copolimerului acrilic, formarea soluției de filare, filare, coagulare, etirare, spălare, avivare, uscare și încrețire a cablului filamentar, **caracterizat prin aceea că**, pentru producerea copolimerului acrilic, se supune polimerizării în suspensie un amestec de 91,5...95,5% acrilonitril și 4,5...8,5% comonomeri, copolimerul după îndepărtarea monomerilor nereacționați fiind suspus spălării într-o singură fază, cu un raport polimer/apă de 1/1...1/15 și, în final, operației de uscare pentru un raport apă/polimer de 1/1...1/99, compoziția de filare conținând 10...25% apă în soluție, filarea are loc într-o baie de coagulare apoasă, ce conține 20...38% etilencarbonat, cu o întindere pozitivă la filieră de 20...50%, viteza de preluare fiind de 8...15 m/min, fibra gel formată fiind supusă unei etirări în două faze, la raport total de 1/5...1,8, și apoi postcoagulată într-o baie apoasă ce conține etilencarbonat, cu 10...15% sub concentrația din baia de coagulare, la temperatura de maxim 60°C, urmată de spălarea în băi apoase cu un grad de turbulență intensificat, la temperatura de 60...80°C, uscarea tensionată pe galeți încălziți la temperatura de 120...160°C, stabilizarea prin fixarea continuă în a doua parte a uscătorului, cu o reducere a vitezei de 8...20%, cu umiditatea relativă a aerului de 60...90%, care circulă în echicurent cu cablul, încrețirea și ambalarea sub formă de fibră scurtă sau cablu. 175

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** această compoziție a soluției de filare conține 18...28% copolimer acrilic, cu masa moleculară de 25.000, cu viscozitatea relativă de 1,25...1,59 și 72...82% solvent format din apă și etilencarbonat, în raport de 1/3...1/9, astfel încât conținutul de apă din soluția de filare să fie de 10...25%. 185

Președintele comisiei de examinare: **ing. Bădărău Alexei**

Examinator: **ing. Ioanițescu Cezarina**

