

FACULTAD DE QUIMICA

40

UNAM

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LOS PROCESOS DE
OBTENCION DE FIBRAS ACRILICAS

TESIS

que para obtener el título de
INGENIERO QUIMICO

89

PRESENTA

JOSE HUMBERTO CATALAN VELASCO

MEXICO

1976



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas

Tesis Digitales

Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©

PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

M-90

_____ 1971
_____ VHOBI
_____ 1971
_____ 1971

C. AS. Tesi
1971 1976
1971 M + 92
1971



JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA.

PRESIDENTE	:	MANUEL LABASTIDA PEREZ.
SECRETARIO	:	ALFONSO FRANYUTTI ALTAMIRANO.
VOCAL	:	RUDI PRIMO STIVALET CORRAL.
1er SUPLENTE	:	FRANCISCO GUERRA RECASENS.
2o. SUPLENTE	:	LUIS MIRAMONTES CARDENAS.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

FACULTAD DE QUIMICA U N A M

SUSTENTANTE:

JOSE HUMBERTO CATALAN VELASCO.

ASESOR DEL TEMA:



RUDI PRIMO STIVALET CORRAL.

A mis Padres
Irene y Eucario

A todos mis Hermanos y
Seres queridos

INDICE

	PAG.
PROLOGO	1
CAPITULO I	
HISTORIA	3
Introducción	4
Clasificación	6
Definición	7
Antecedentes en México	8
Origen	10
CAPITULO II	
PROPIEDADES Y CARACTERISTICAS	12
Propiedades físicas	13
Propiedades eléctricas	20
Propiedades térmicas	30
Propiedades mecánicas	22
Propiedades químicas	33
CAPITULO III	
TEORIA Y PROCEDIMIENTOS	38
Materias Primas	39
Polimerización	42
Mecanismo	42
Tipos de polímeros	46
Técnicas de polimerización	50
Métodos de obtención	50

CAPITULO IV

ESTUDIO DEL MERCADO

Producción y consumo mundial	56
Producción y consumo en México	62
Integración de la industria de fibras	63
Ubicación y producción de materia prima	67
Tendencia de precios de materia prima	70
Factores influyentes en el mercado	72
Aplicaciones de la fibra acrílica	73
Tendencia de precios de las acrílicas	76
Proyección de la demanda	79
Localización de la planta	82

CAPITULO V

PROCESOS DE OBTENCION DE FIBRAS ACRILICAS

Proceso Du Pont I	86
Proceso Toho Beslon	89
Proceso Asahi	92
Proceso Monsanto	96
Proceso Toho Rayon	100
Proceso Rhone - Poulenc	102
Proceso Eastman Kodak	106
Proceso American Cyanamid	108
Proceso Kanegafuchi	110
Proceso SNAM - Progetti	113
Proceso Du Pont II	116
Proceso CPSL/U	119
Comparación Cualitativa de Procesos	122

CAPITULO VI

COMPARACION ECONOMICA DE PROCESOS

CONCLUSIONES GENERALES

BIBLIOGRAFIA

APENDICE

128

133

134

138

PROLOGO

La gran demanda de prendas de vestir, en los últimos años, es el resultado de diversos factores, entre los cuales, el aumento explosivo de la población ocupa un lugar preponderante.

En el Siglo XX, se ha observado que las fibras tradicionales han venido siendo sustituidas primero por las fibras artificiales y más recientemente, por las fibras sintéticas.

Cabe indicar, que las fibras sintéticas son de origen petroquímico. En los últimos 3 años, se ha dicho y escrito mucho sobre el presente y futuro de los hidrocarburos y de los productos petroquímicos derivados de ellos. Al parecer, las perspectivas a mediano plazo son bastante alentadoras. Debemos -- destacar sin embargo que hasta el momento, el avance tecnológico, ha sido fincado principalmente sobre recursos no renovables y ha generado desequilibrios en la naturaleza como consecuencia de los desechos que han contaminado el medio y en muchos casos han roto el ciclo natural alterando así el equilibrio -- existente entre los recursos renovables y los no renovables.

Si proyectamos la tendencia de consumo de las fibras sintéticas veremos que para el año 2000 casi el 75% de los productos textiles serán de origen sintético.

Por estas razones, pensé desarrollar un trabajo que se ocupara de -- una de las fibras sintéticas más importantes, cuya introducción en México es -- relativamente reciente.

En este trabajo, pretendo realizar un estudio global de la fibra --- acrílica y de sus procesos de obtención.

El primer capítulo, constituye una introducción al mundo de las fibras textiles y sirve para ubicar la fibra del tema en cuestión. El 2° capítulo, tiene la finalidad de unificar la información de las propiedades más importantes de la fibra acrílica, que actualmente se encuentra muy dispersa.

El capítulo 3°, pretende dar una visión general de lo que son las fibras sintéticas, en especial de la fibra acrílica.

En este capítulo, presento como están formadas, de donde provienen, como se obtienen y con que métodos.

El 4° capítulo, consta de un estudio detallado del mercado de la fibra acrílica, se proporciona la información económica necesaria para realizar el estudio preliminar de un proyecto industrial.

El capítulo 5° contiene la descripción detallada de diferentes procesos seleccionados previamente, se evalúan sus desventajas y sus ventajas, sin embargo, no selecciono ningún proceso en particular puesto que la finalidad de la tesis es la de hacer una presentación global de la fibra acrílica. A partir de la cual, se pueda realizar un estudio más profundo. El capítulo 6° consta -

de una comparación económica de costos de producción y de costos de inversión para diferentes procesos. Para terminar, se presentan las conclusiones generales y un apéndice con las principales marcas registradas.

INTRODUCCION

En los umbrales de la civilización, el vestido tuvo un sentido original de protección no sólo contra el clima riguroso, sino también en los ritos mágicos, a modo de defensa contra los espíritus maléficos constituyendo un elemento importante.

Pero principalmente, el clima riguroso forzó al hombre prehistórico a ataviarse adecuadamente para poder subsistir. Es difícil imaginar que el --- hombre de la era glacial que vino a América cruzando el estrecho de Bering y --- las islas Aleutianas, hubiera logrado su propósito sin la vestimenta adecuada.

Sin embargo, de esta necesidad original, se derivaron ciertos tabúes que han inducido al ser humano a cubrir ciertas partes de su cuerpo, cuya exhibición suscita vergüenza. No obstante, la forma de vestir responde a conceptos y costumbres morales diferentes en cada civilización.

En China, se empezó a utilizar la seda 1300 años antes de J.C. Los --- antiguos sumerios confeccionaban sus vestidos con un tejido de lana llamada --- "Konadés", los babilonios y los egipcios empleaban cuerdas de lino para levantar los bloques de piedra con que erigían sus construcciones.

Entre los griegos del período arcaico, la principal prenda de vestir se llamaba "quitón", encima de la cual, los hombres usaban una capa llamada --- himación y las mujeres el "peplo", que consistía de una ancha tela de cuatro --- metros de largo que se llevaba plegada desde los hombros.

Como podemos ver, la historia de la indumentaria está intimamente ligada a la historia de la humanidad. Desde que los hombres aprendieron a hilar y tejer con lino y posteriormente con lana, unos 13,000 años antes de J.C., --- hasta la época actual de astronautas ataviados con complicados trajes espaciales.

La tecnología moderna, ha producido, igualado, y en muchos casos superado las propiedades y cualidades de las fibras naturales. La búsqueda de --- una fibra universal, que no se arrugue, ni se manche, y que sea prácticamente indestructible, ha sido constante y probablemente nunca se logre obtener.

No obstante, con el descubrimiento de las fibras sintéticas es decir, el nylon, el poliéster, las poliacrílicas, y otras. Se han logrado obtener propiedades notables.

La industria petroquímica presenta la mejor alternativa para el uso de los recursos no renovables como el petróleo, que en la actualidad es gastado principalmente como energético.

Las fibras sintéticas derivadas de los productos petroquímicos representarán, para el año 2000, el 70% del consumo total de fibras textiles. Por lo tanto, su importancia en este sector continuará aumentando notablemente.

Las fibras acrílicas, ocupan un lugar importante entre las fibras sintéticas, después del nylon y el poliéster. Por esta razón presentamos el estudio de este producto, relativamente nuevo, que intenta cubrir las necesidades de una parte del mercado de fibras. Para satisfacer a una población que crece rápidamente, como México cuya tasa de crecimiento es del 3.8% anual, y que exige productos de calidad, de acuerdo a la época actual.

CLASIFICACION DE LAS FIBRAS TEXTILES

NATURALES:

Algodón
Lana
Seda
Lino

HECHAS POR EL HOMBRE:

A) ARTIFICIALES: ^a
 (1) Celulósicas — Acetato, Triacetato
 (2) Protéicas — Rayón
 (3) Otras

B) SINTÉTICAS: ^b
 (1) De vidrio
 (2) Metálicas
 (3) Nylon
 (4) Poliéster
 (5) Acrílica
 (6) Otras ^c

- a Las fibras celulósicas, generalmente, se consideran como si fueran las fibras artificiales, debido a que las protéicas y otras fibras similares -- tienen una participación mínima dentro de este sector.
- b También se llaman fibras "No Celulósicas", ya que éste último es un término más general; el término sintéticas se refiere más propiamente a fibras derivadas de sustancias petroquímicas.
- c Incluye a las poliolefinas, polipropileno; poliuretanos (Spandex), cloruro de polivinilideno (Saran), cloruro de vinilo (Vinyon), alcohol polivinílico (Vinal).

En este trabajo utilizaré los términos indistintamente, de acuerdo a la clasificación anterior.

DEFINICION

Las fibras derivadas del poliacrilonitrilo, se han clasificado tradicionalmente bajo los nombres genéricos de: "acrílicas" y "modacrílicas".

Se llaman fibras acrílicas: aquéllas, que están hechas de un polímero sintético de cadena larga, que tenga cuando menos el 85% en peso de acrilonitrilo.

Las fibras modacrílicas son aquellas fibras compuestas del 35% al - 84% en peso de acrilonitrilo.

A pesar de estos nombres genéricos, las fibras derivadas del poliacrilonitrilo, no corresponden a sustancias químicas idénticas, porque existen muchas variables en los procesos de obtención que ocasionan diferencias apreciables (tanto en las acrílicas como en las modacrílicas), entre las cuales - podemos mencionar:

1.- Diferencias en la composición química, v. gr., a) variaciones, en el porcentaje o contenido de monómero; b) en el tipo de modificador: iónico, ácido o básico; c) en la forma de incorporar el modificador: al azar, en bloque, en injerto, como copolímero, terpolímero, mezcla, etc.

2.- Diferencias en los métodos de hilatura, v. gr., a) en seco; b) en húmedo, con disolventes orgánicos, con disoluciones salinas; c) una mezcla de ambas.

3.- Variaciones en el peso molecular medio.

4.- Mayor o menor cristalinidad (debido a variaciones en el estiramiento y la temperatura, antes, durante, o después del estiramiento).

HISTORIA

ANTECEDENTES EN MEXICO

El consumo de fibras químicas en México se inicia a escala comercial a partir de 1930-1935, cuando un grupo de técnicos de varias compañías extranjeras, principalmente italianas, promovieron la industria de las fibras químicas.

Durante los años de 1941-1942 el conde Naselli estableció en México una fábrica productora de artisela con equipo de E.U.A. Esta fábrica empezó -- elaborando filamento de rayón, y la demanda era cubierta debido a la escasez -- de materias primas a nivel mundial principalmente.

Más tarde se forma la compañía Artisela S.A., agregando a su línea -- de producción, además del filamento rayón, la fibra corta de rayón viscosa. La capacidad de esa planta no alcanzó siquiera las 700 ton/año.

En el año de 1943, un grupo de industriales mexicanos junto con la -- Celanese Corporation, respondiendo a un llamado del gobierno federal, fundan -- con un capital inicial de \$ 15,000.000, la Celanese Mexicana, S.A, que viene a ser la primer empresa productora de fibras artificiales en el país y cuya producción estaba planeada en función de las necesidades presentes y futuras del mercado. Esta es la primer empresa de carácter mixto, (con capital mexicano -- norteamericano), de importancia que se establece en el país desde que en 1938, México realizó la expropiación del petróleo.

En el año de 1945, se inicia la construcción de una planta de fila-- mento de acetato de celulosa, por parte de Celanese Mexicana, en esta planta -- se realizaron estudios de localización industrial y se aprovechó un ofrecimien-- to del Gobierno estatal de Jalisco, la planta se construyó en Ocotlán Jal. con una capacidad inicial de 2,400 toneladas. Más tarde en 1946-1947, la misma em-- presa instala una planta productora de rayón en Zacapu, Mich.

Ante la gran demanda de rayón, se funda en 1945, la empresa Celulosa y Derivados, S.A., en Monterrey N.L., la cual empieza su producción en 1949, -- años después (1955), inicia la fabricación de rayón de alta tenacidad, para la industria llantera. También en 1955, Celanese Mexicana inicia la fabricación -- del rayón de alta tenacidad.

En 1958, se forma otra empresa productora de rayón, con el nombre de Viscosa de Chihuahua S.A., contando con la participación de SNIA Viscosa S.P. A. de Italia.

En 1957, la Celanese Mexicana instala la primera planta de fibras -- sintéticas para producir nylon filamento.

En 1960, se crea la empresa Nylon de México, S.A., ubicada en Nuevo León.

En 1963, Fibras Químicas, S.A., del grupo "Celulosa y Derivados" - junto con A.K.U. de los Países Bajos, inicia la producción de nylon textil y de alta tenacidad.

En 1965, Celanese Mexicana instala una planta para producir fibra corta de poliéster, en Toluca, Mex.

Policrón de México, S.A. del grupo "Nylon de México" empieza la -- producción de fibra corta de poliéster, en 1963.

Hasta 1967, se forma la primer empresa productora de fibras acrílicas, con una capacidad anual de 2,100 toneladas, llamada "Fibras Acrílicas - S.A.".

En 1971, Celulosa y Derivados S.A. (CYDSA), inicia la construcción de una planta de fibra acrílica corta en Jalisco.

En 1970, Celanese Mexicana obtiene un permiso para la producción de poliacrilonitrilo en Zacapu Michoacán.

En 1971, Fibras Acrílicas, S.A., ahora Fibras Sintéticas S.A. --- aumenta su capacidad a 13,200 ton/anales cambiando la localización de su -- planta de Minatitlán Ver. a Cotaxtla Ver. también en 1971, el grupo CYDSA -- aumenta su capacidad hasta 11,000 toneladas.

En la actualidad, la industria de fibras artificiales y sintéticas está constituida por 9 empresas 4 de las cuales se dedican a producir el polímero de acrilonitrilo y 3 obtienen la fibra acrílica.

ORIGEN DE LA FIBRA ACRILICA

En 1893, C. Moureu dió a conocer dos métodos para la obtención de -- acrilonitrilo. Desde esa época hasta finales de 1920, los estudios para obte-- ner polímeros acrílicos permanecieron prácticamente estáticos.

El primer intento para obtener polímeros acrílicos fue descrito por H. Mark, en una patente alemana (DT-Pat 580,351) del 26 de julio de 1929, para la IG. Farbenindustrie. Pronto se notó que una de las propiedades más sobresalientes del poliacrilonitrilo era su extrema insolubilidad en los disolventes comunes. Desde entonces, el principal problema fue encontrar un disolvente ade--cuado.

Al comenzar la Segunda Guerra Mundial, la investigación tomó nuevo -- auge. Marvel y sus colaboradores descubrieron que la insolubilidad y el difi-- cil manejo del polímero eran debidos a puentes de hidrógeno, y a un alto grado de cristalización del poliacrilonitrilo puro. Kern y Fernow intentaron relacio-- nar la insolubilidad y el alto punto de fusión del poliacrilonitrilo con la -- estructura del polímero. Estos trabajos estimularon, aparentemente, trabajos -- simultáneos de G.H. Latham y R.C. Houtz, en E.U.A. y en Rein Alemania, con el resultado del descubrimiento de una larga lista de disolventes orgánicos pola-- res para el poliacrilonitrilo.

Los descubrimientos fueron obtenidos en los laboratorios de la Far-- benfabriken Bayer en Alemania y en los de la du Pont en E.U.A. en el año de -- 1944, du Pont anunció la construcción da una planta piloto para producir la fibra en forma experimental en Waynesboro, Va, en E.U.A.

La planta de Waynesboro, empezó su producción en 1945.

La fibra que produjo du Pont fue ofrecida al gobierno de su país pa-- ra fines militares, esta fibra experimental era conocida como fibra A.

La fibra A era tan fuerte como el nylon y tenía una alta resistencia a las sustancias químicas y a la luz solar, por lo cual se pensó que podría -- ser útil en aplicaciones industriales.

Esta creencia fue alentada ampliamente, aún cuando todavía existían -- dificultades para que las moléculas del colorante penetraran en la fibra. A me-- dida que las técnicas de teñido mejoraron, y se hizo una mejor evaluación de -- la fibra A se hizo evidente que esta fibra sería importante en la industria -- textil.

En 1948 se hicieron planes para la producción en gran escala de la -- fibra A, para lo cual du Pont la registró ese mismo año con el nombre de Or--- lon. La nueva planta se construyó en Camden, Carolina del sur en E.U.A.

La producción a escala comercial empezó en julio de 1950, se obtenía filamento únicamente; por abril del mismo año du Pont anunció la cons-- trucción de una nueva planta para producir fibra corta.

La producción de la nueva planta también en Camden, comenzó en marzo de 1952, desde ese momento la fibra empezó a tener gran demanda.

Durante los años siguientes empezaron a surgir nuevas plantas en: -- Waynesboro Va. E.U.A. en Maitland en Canada, en Dordrecht Holanda.

En 1952, la Chemstrand Corp. lanzó al mercado su fibra acrílica --- "ACRILAN", en 1956 American Cyanamid anunció su fibra "CRESLAN".

De esta forma, la producción mundial de fibras acrílicas aumentó rápidamente de 14,000 ton en 1951 a más de 2,109,000. toneladas metricas en 1976.

II

PROPIEDADES Y

CARACTERISTICAS

PROPIEDADES FISICAS

DENSIDAD: La densidad representada por la ecuación M/V donde M es la masa y V el volumen normalmente se expresa en g/ml o en g/cm³.

El término puede confundirse con el de densidad relativa (specific gravity).

La densidad relativa es la masa de una porción dada de materia comparada con la masa de un volumen igual de agua, a una temperatura de 20° o 25°C. o algunas veces referida a la temperatura de máxima densidad del agua (4°C.) - es una relación adimensional.

FIBRAS	DENSIDAD g/ml
RAYON VISCOSE	1.52
ALGODON	1.50
DACRON	1.38
SEDA (BRUTA)	1.35
ACETATO	1.33
LANA	1.32
ACRILICAS	1.14 a 1.19
POLIAMIDICAS	1.14

NOTA: Puesto que la masa de 1 ml. de agua es 1.0000 a 4°C. y no es muy diferente a temperatura ambiente (e.g. 0.9971 a 25°C.). Para la mayoría de los fines prácticos, la densidad relativa (specific gravity) y la densidad (expresada en g/ml) pueden tomarse como numericamente iguales.

TITULO DE LA FIBRA

Es importante medir el diámetro de una fibra exactamente debido al aire encerrado en los filamentos que la forman, y también por el hecho de que la sección transversal de la fibra no es completamente redonda. El título de la fibra es una relación del peso respecto a la longitud o viceversa. Hasta el presente se han utilizado, muchos sistemas para definir esta relación; en los últimos años se ha logrado una gran simplificación al introducirse el sistema Tex. Este sistema desplaza al sistema Denier para expresar el título de la fibra, el cual había sido uno de los más ampliamente utilizados.

El nuevo sistema se describe ampliamente en la recomendación de la -

ISO RI38 y en la estandar alemana Din 60905.

El uso del nuevo sistema es recomendado por la BISFA (international Bureau for the standardization of Rayon and synthetic fibres).

Sistema Tex: La unidad básica es el tex. Un tex es el peso en gramos de 1000 metros de fibra, el múltiplo más empleado es el decitex (dtex) según la siguiente expresión.

$$\text{dtex} = \frac{\text{Peso de fibra (en gramos)}}{\text{Longitud de fibra (en metros)}} \cdot 10000$$

Sistema Denier:

El denier (den o Td) es el peso en gramos de 9000 metros de fibra - e.g.

$$\text{den o Td} = \frac{\text{Peso de fibra en (g)}}{\text{Longitud de la fibra en (m)}} \cdot 9000$$

INDICE DE REFRACCION: El índice de refracción de una sustancia es la relación de la velocidad de la radiación electromagnética en el vacío (3×10^{10} cm/s) con respecto a la velocidad de dicha radiación en un medio dado (transparente y ópticamente isotrópico).

El índice de refracción es una relación adimensional, es independiente del ángulo de incidencia. El índice de refracción depende de la longitud de onda y de la temperatura.

Con un polímero higroscópico se debe especificar el contenido de humedad al que está sujeto. La longitud de onda se toma como la radiación monocromática (e.g. luz de sodio $\lambda = 5893 \text{ Å}$ o la del mercurio amarillo con $\lambda =$

5791 Å a 20° o 25° centígrados).

FIBRAS

INDICE DE REFRACCION

ACETATO	1.473
ACRILICAS	1.511 a 1.516
RAYON VISCOZA	1.532
LANA	1.548
ALGODON	1.556
POLIAMIDICAS	1.560
POLIESTERICAS	1.622

BIRREFRINGENCIA: Las fibras como la mayoría de los polímeros que se someten a estiramiento adquieren una estructura orientada y se vuelven (permanente o -- temporalmente 'ópticamente' anisotrópicas).

Un rayo de luz que penetre el material tiende a partirse en dos componentes polarizados en ángulos rectos uno respecto del otro y viajando a velocidades diferentes, el material presenta doble refracción o birrefringencia. La birrefringencia es una relación adimensional, para las fibras acrílicas es de: 0.003 a 0.004.

PESO MOLECULAR MEDIO NUMERAL (NUMBER AVERAGE MOLECULAR WEIGHT):

Es la medida aritmética ordinaria, o sea el peso total dividido por el número total de partículas. Para este peso molecular se asigna el símbolo ($\bar{M}_n$):

$$\bar{M}_n = \frac{M_o \sum \frac{L n_i}{n_i}}{\sum \frac{L n_i}{n_i}} = \frac{M_o \sum \frac{L n_i}{n_i}}{n_t}$$

Donde: M_o es el peso molecular del monómero o unidad repetitiva y n_i es el número de moléculas de longitud de cadena L .

PESO MOLECULAR MEDIO PONDERAL (WEIGHT AVERAGE MOLECULAR WEIGHT):

El peso molecular medio ponderal ($\bar{M}_w$) se define como el producto de la suma de los pesos de las partículas en cada fracción, dividido por el peso total:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum w_l}{\sum w_l} \frac{M_l}{M_l} = \frac{\sum n_l}{\sum n_l} \frac{M_l^2}{M_l} = \frac{\sum n_l}{w} \frac{M_l^2}{t}$$

Donde: w_l es el peso de las moléculas de longitud de cadena l y M_l es el peso molecular de moléculas de longitud l . w_t es el peso total.

De modo que: $w_t = \sum n_l M_l$ o bien $w_l = n_l M_l$.

El peso molecular $\bar{M}_n$ siempre es más bajo que $\bar{M}_w$, pues las fracciones más pesadas cuentan más en el cálculo del promedio ponderal.

El valor de n (grado de polimerización) para el orlon tipo 81 o sea para filamento continuo es cercano a 2000, correspondiente a un peso molecular medio = numeral del orden de 5×10^4 a 10^5 . El peso molecular medio ponderal ($\bar{M}_w$) da valores aproximadamente 2.5 veces mayores.

SECCION TRANSVERSAL

En general, las fibras obtenidas por extrusión en húmedo o por fusión tienen sección transversal circular, mientras que las obtenidas por extrusión en seco tienen sección transversal en forma de cacahuate o de frijol. Vea la fig. 2.1.

ESTRUCTURA INTERNA

Los rayos equis, han sido uno de los medios más utilizados para examinar la estructura de las fibras, debido a que su longitud de onda, mil veces menor que la longitud de onda de la luz visible, es del mismo orden que el de las distancias interatómicas.

Los diagramas de difracción de rayos X dan información del grado de cristalización de la fibra, del arreglo y orientación de sus moléculas.



Figura 2.1 SECCION TRANSVERSAL DE FIBRAS ACRILICAS.

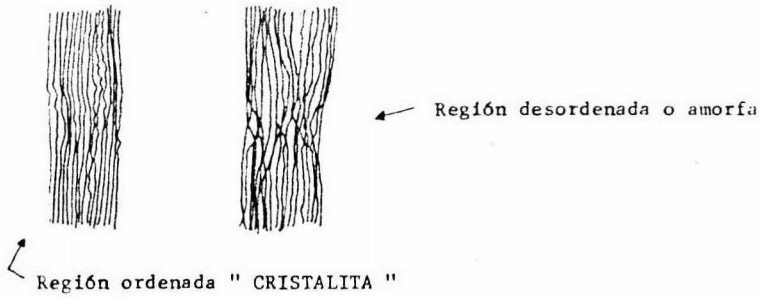


Figura 2.2A ESTRUCTURA INTERNA

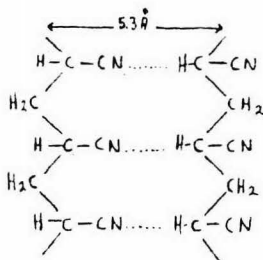


Figura 2.2B Distancia mínima de repetición de cadena.

Las fibras acrílicas son polímeros parcialmente cristalinos debido a que no se obtienen diagramas de difracción de rayos X suficientemente nítidos.

Las fibras están formadas por sistemas interconectados de regiones ordenadas lateralmente, llamados Cristalitas, embebidas por regiones desordenadas o amorfas. (fig. 2.2.4).

La existencia de grupos fuertemente polares, como los grupos nitrilo, la formación de enlaces de hidrógeno, etc. contribuyen a la formación de barreras electrostáticas que impiden la rotación de los enlaces dando como resultado un polímero rígido. Por esta razón, el aumento de entropía es mínimo cuando el polímero se funde. En consecuencia, este polímero tiene un alto punto de fusión, gran resistencia, y es insoluble en los disolventes comunes.

La tendencia a formar regiones altamente ordenadas (cristalitas), aumenta: 1) cuando los grupos polares están muy juntos y ordenados, 2) con la simetría de los componentes individuales; y disminuye con la presencia de componentes no polares distribuidos irregularmente en la cadena evitando la formación de enlaces de hidrógeno. En general, la copolimerización disminuye el efecto de cristalización. Ver la figura 2.2.5.

RECUPERACION DE HUMEDAD

Tal vez, la diferencia más importante entre las fibras naturales, y el rayon, y las fibras sintéticas, se encuentre en sus diferentes sensibilidades a la humedad. Las fibras sintéticas absorben muy poca agua, aun en condiciones de alta humedad.

La recuperación de humedad (moisture regain), representa el valor de equilibrio de la fibra, el cual se alcanza de dos formas distintas: 1) Estando la fibra seca se humidifica en una atmósfera con 65% de humedad relativa y 25°C. (caso de adsorción); o bien, secando la fibra húmeda a la temperatura de 100-110°C. (caso de desadsorción).

La recuperación de humedad se expresa de la siguiente forma:

$$\text{Recuperación de humedad en \%} = \frac{\text{Peso de Humedad}}{\text{Peso de Muestra Seca}} \cdot 100$$

Con las fibras acrílicas, por ejemplo el acrilan, se ha observado - que esta relación es mayor cuando se alcanza el equilibrio cuando la fibra es - tá húmeda (y se seca "desadsorción"), que cuando el equilibrio se alcanza es - tando la fibra seca (y se humidifica "adsorción"). Lo cual es un ejemplo de - Histéresis.

La determinación del peso de la fibra, en general, debe realizarse bajo ciertas condiciones, debido a que la recuperación de humedad es variable. Por esta razón se estableció el término legal de humedad llamado REPRISE.

REPRISE DE LAS FIBRAS: Es la cantidad de agua que pueden contener legalmente - 100 kilos de fibra totalmente seca. No debe confundirse con el contenido de humedad. A continuación se muestra una tabla de las reprints acordadas internacionalmente. Los datos están tomados a 65° de humedad relativa $\pm 0.5 \pm 1.0$.

FIBRA	REPRISE
LANA LAVADA	17.0
VISCOSA	11.6
ALGODÓN	8.5
ACETATO	6.0
NILIN	4.5
ACRÍLICAS	2.0
POLIESTÉRICAS	0.4

CONTENIDO DE HUMEDAD:

El contenido de humedad es la cantidad de agua absorbida cuando una pieza de prueba de dimensiones específicas se sumerge en agua a temperatura específica. Se expresa en por ciento en peso del material seco inicial o por ciento del volumen inicial, en gramos o miligramos o mililitros absorbidos por pieza de prueba (de cierta dimensión establecida previamente), o también, peso o volumen absorbido por área unitaria (de pieza de prueba) a temperatura y tiempo específicos, es decir mg/cm² o g/m². Usando la primera definición, tenemos:

$$\text{Contenido de humedad en \%} = \frac{\text{Peso de Humedad}}{\text{Peso de Muestra Humida}} \cdot 100$$

Una alta recuperación o absorción de humedad es buena porque en esta forma la transpiración del cuerpo se efectúa normalmente sin molestias. En este aspecto la lana es excelente por su carácter hidrofílico.

Las fibras acrílicas como todas las fibras sintéticas tienen una baja absorción de humedad.

PROPIEDADES ELECTRICAS:

La resistividad volumétrica o resistencia específica en aire seco - del poliacrilonitrilo es de 10^{10} ohm cm. en fibras purificadas es de 10^{12} - 10^{14} ohm cm. La constante dieléctrica (permitividad relativa) es 6.5 (a 50 - Hz), o 4.2 (a 1 MHz).

El factor de potencia: 0.11 (a 50 Hz), y 0.03 (a 1 MHz).

ELECTRICIDAD ESTATICA:

El término electricidad estática se refiere a la electrificación de los materiales por contacto físico u otras causas. Los diversos efectos causados por las cargas que se forman, constituyen un riesgo de fuego o explosión.

Una breve explicación de la electricidad estática generada, es siempre útil. Como sabemos la materia está compuesta de átomos, los cuales a su vez están formados por un núcleo rodeado de un cierto número de electrones, - estos electrones son cargas unitarias de electricidad negativa compensadas -- exactamente por las cargas positivas del núcleo. En condiciones normales, las cargas están armoniosamente balanceadas, como ya dijimos, de modo que los materiales son electricamente neutros. Sin embargo, bajo ciertas condiciones el balance normal entre las cargas es alterado de modo que los materiales adquieren más cargas eléctricas de una clase que de la otra. Un material bajo estas condiciones se dice que tiene electricidad estática. Si el material electrificado se mueve hacia otro objeto que permita que las cargas se reunifiquen, se producirá una chispa que fácilmente puede alcanzar valores de varios miles de voltios.

Algunas de las fuentes de generación de electricidad estática son: los vehículos en movimiento, sólidos pulverizados que caen en cascada por bandas transportadoras, o que caen libremente en el aire, líquidos fluyendo por tuberías, líquidos descargando de tuberías y que al salir son pulverizados en el aire, particularmente si son poco conductores de la electricidad, movimientos de todas clases que involucren cambios en la posición relativa de las superficies en contacto (de sustancias diferentes por lo general).

La electricidad estática en las fibras se produce normalmente por la fricción que existe entre la máquina y la fibra al producirse el filamento.

Un material electricamente cargado, puede descargarse únicamente de dos maneras, i.e., 1).- Haciendo el material suficientemente conductor para - que la electricidad fluya sin dificultad hacia otro objeto conectado a tierra; y 2).- Haciendo el aire adyacente que rodea al material, lo suficientemente conductor, para que los electrones fluyan libremente por él.

Todos los métodos para controlar la electricidad estática dependen en uno de estos dos mecanismos. No existe forma de corregir las desigualdades de carga eléctrica, una vez que ha sido creada.

Los métodos efectivos para resolver este problema son los siguientes, a saber: 1) Uniendo y conectando a tierra la maquinaria y el equipo incluyendo todas las partes móviles; 2) Manteniendo alta humedad en las áreas que puedan ser peligrosas; 3) Incrementando la conductividad eléctrica del aire por ionización; 4) Aplicando acabados o películas conductoras.

El acetato de celulosa fue la primera fibra artificial, con baja recuperación de humedad (6%), que encontró todas las dificultades iniciales; después fue el nylon que era mejor aislante todavía y era más propenso a la electricidad estática, ésta es más aguda en invierno que en los meses de verano. En invierno, la humedad es baja, y tiende a secar todas las superficies y hacerlas poco conductoras. En verano, la humedad relativa es alta y en consecuencia, las superficies se cubren con una capa microscópica de humedad, lo cual las hace más conductoras. Este principio ha sido utilizado ampliamente, para reducir la estática incrementando la humedad relativa del aire circundante. Manteniendo una humedad relativa de 60% o más. Desafortunadamente no siempre es posible usar este medio y es necesario poner la atención en los otros medios disponibles.

Acabado antiestático: Este se aplica a los filamentos antes de que lleguen a las bobinas de la máquina, como una película conductora.

Una solución de oleato de trietanol-amina es uno de los agentes más ampliamente utilizados, es necesario aplicar un acabado similar antes de terminar el proceso. (ref. 49, 6).

Ionizadores atmosféricos de alto voltaje: son pequeños dispositivos que se colocan cerca del telar. Se aplican altos potenciales eléctricos en las puntas, de las cuales salta la chispa en el aire ionizándolo localmente y haciéndolo conductor.

Eliminador radioactivo: Algunos elementos como el Radio, emiten partículas alfa (α). Las partículas α ionizan el aire que atraviesan. Generalmente, se utilizan placas barnizadas con un compuesto de radio, que ionizan el aire circundante y así disipan la electricidad estática. Las partículas α son peligrosas y pueden producir tumores en las personas expuestas a ellas, es dudoso que tengan suficiente radioactividad como para evitar la estática, además del peligro que representan para la salud. Esto ha sido evitado usando el radioisótopo Talio 204, que proviene del elemento artificial Talio y es una mezcla de los isótopos 203 y 205. En una pila atómica sujeta a bombardeo, el núcleo del Talio 203 (natural) absorbe un neutrón y se convierte en el Talio 204 (artificial), el cual emite rayos β que son electrones de alta velocidad y con secuentemente de poca masa, o sea son poco penetrantes y por tanto mucho menos peligrosos que los rayos α , lo cual los hace más seguros para usarse.

El dispositivo RASE (Radio active static eliminator), consiste de una placa circular de 2 pulgadas de diámetro que carga 2 millicuries de Talio 204. Se saca de una copa protectora, durante la noche las partículas β emitidas ionizan el aire, en el día el operador la vuelve a meter en su copa. La vida media del Talio 204 es de 3.5 años teniendo así que ser cambiado cada 5 años. La Celanese británica utiliza estroncio 90, el cual tiene una vida media de 25 años, por tanto su vida de trabajo es de 40 años. Las partículas β del estroncio 90 son más enérgicas que las del talio 204 y más efectivas. Por lo cual se debe tener cuidado en su uso para evitar dosis tóxicas.

PROPIEDADES MECANICAS:

RESISTENCIA A LA TENSION Y TENACIDAD:

La resistencia a la tensión de una fibra, es su capacidad para soportar una carga aplicada en el sentido del eje de la fibra, generalmente se expresa en psi. (lb/in²) y en kg/cm² o kg/mm².

La resistencia se expresa también en fuerza por unidad de finura, es decir: g/denier entonces se denomina TENACIDAD.

Ambos conceptos son equivalentes cuando se trata de fibras que tienen la misma densidad específica, debido a que la finura de una fibra es la relación entre el peso y la longitud.

La equivalencia entre la resistencia a la tensión y la tenacidad está dada por la ecuación de sieminski, a saber:

$$\text{Libras/pulgada}^2 = \text{Tenacidad} \cdot \text{Densidad} \quad 12,791.0$$

Vea la tabla II.1.

TABLA II.1.

FIBRA	TENACIDAD	g/den.	RESISTENCIA A LA TENSION lb/in ²	
	SECO		SECO	HUMEDO
NYLON	3.8 - 5.6	3.5 - 5.0	56400 - 83100	51072 - 72960
POLIESTER	3.5 - 5.7	3.5 - 5.7	52000 - 84600	52000 - 84600
ALGODON	3.0 - 4.9	3.3 - 6.0	44500 - 72700	63360 - 115000
ACRILICA	2.0 - 3.6	1.7 - 3.0	30000 - 51500	25000 - 44160
RAYON V.	1.6 - 2.6	1.0 - 1.8	23800 - 38600	19460 - 35000
ACETATO	1.2 - 1.4	0.8 - 1.0	18000 - 21000	13600 - 17000
LANA	1.0 - 1.7	0.76 - 1.63	16500 - 28600	12840 - 27540

ALARGAMIENTO A LA ROTURA

Indica la longitud máxima que alcanza la fibra antes de romperse -- cuando es sometida a una tensión determinada. La elongación se expresa en por ciento según la siguiente ecuación:

$$\text{Elongación en } \% = \frac{(L - L_0)}{L_0} \times 100$$

L = Longitud de la fibra en el punto de ruptura

L₀ = La longitud inicial de la fibra

Como ejemplo podemos citar al vidrio que tiene una alta resistencia pero baja elongación, por lo cual su capacidad para absorber energía es baja en cambio la lana es una fibra débil pero con alta elongación, por lo cual -- puede absorber mayor cantidad de energía.

Ver la tabla II.2.

TABLA II.2

FIBRA	ELONGACION EN %	
	SECO	HUMEDO
ACETATO	25 - 40	30 - 50
LANA	20 - 40	25 - 50
RAYON	20 - 30	25 - 50
ACRILICA	20 - 35	25 - 40
NYLON	24 - 36	26.7 - 38
POLIESTER	8 - 25	8 - 25
ALGODON	3 - 7	3 - 10

La tenacidad del orlon (filamento continuo) es de 4.5.-5 g/den. --- mientras que para la fibra corta de Orlon es de únicamente 2.3 g/den. simultáneamente el alargamiento a la ruptura es mucho mayor en la fibra corta que en el filamento continuo. Estas diferencias se muestran graficamente en la figura 2.3.

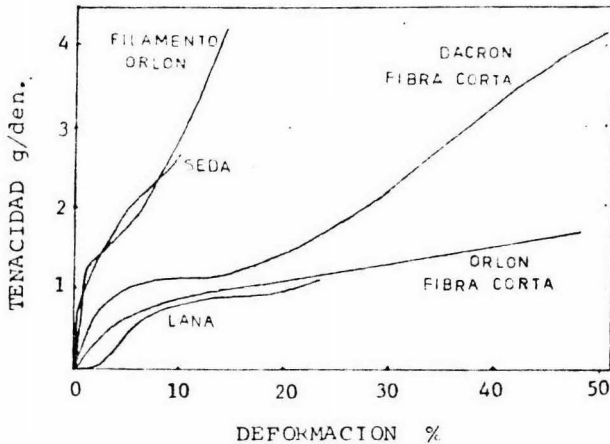


FIG. 2.3

RECUPERACION ELASTICA

Es la capacidad de una fibra para recuperar su longitud inicial después de haber sido sometida a una tensión específica.

La recuperación elástica (R.E.) se define como:

$$\text{R.E. en \%} = \left(\frac{L_2 - L_1}{L_2 - L_0} \right) \times 100$$

Donde: L_0 = Longitud original de la fibra

L_1 = Longitud de la fibra después de aplicar la tensión

L_2 = Longitud de máximo estiramiento

A continuación se da una tabla de recuperación elástica a determinados alargamientos:

Alargamiento (%)		1	2	5	10	15
Recuperación (%)	A	75	51	28	20	12.1 - 17.1
	B	90	81	59	44	38.5 - 50.5
	C	-	-	-	-	33.6 - 19.4

A = La extensión es mantenida durante un minuto y medida inmediatamente después a tenacidad cero. B = igual que la anterior pero la medición se efectúa después de un minuto C = Deformación Permanente.

MODULO INICIAL

Cuando la fibra se somete a un esfuerzo de estiramiento, de modo -- que, su longitud aumenta el 1% e inmediatamente después, el esfuerzo cesa, observamos una deformación de la fibra. Si se mide esta deformación se obtendrá la relación de esfuerzo contra deformación llamada MODULO INICIAL.

Los valores del módulo inicial dan buenas propiedades mecánicas a la fibra (resiliencia, resistencia a la abrasión etc.).

$$\text{Modulo inicial} = \frac{\text{Esfuerzo de Tensión}}{\text{alargamiento del } 1\%} = \text{g/den.}$$

FIBRA MODULO INICIAL g/den.

LANA	11 - 25
NYLON	10 - 25
ACETATO	25 - 40
ACRILICA	30 - 60
POLIESTER	30 - 65
RAYON VISCOSA	30 - 70
ALGODON	65 - 93

RIGIDEZ MEDIA (STIFFNESS)

Es otra forma de medir la resistencia a la deformación de la fibra cuando se aplica una fuerza en el sentido de su eje:

$$\text{Rigidez media g/den} = \frac{\text{Tenacidad}}{\text{Elongación}} = \frac{\text{g/den.}}{1/1}$$

A continuación se muestra una lista comparativa de las rigideces medias (Stiffnesses) de las principales fibras:

FIBRA	RIDIGEZ MEDIA g/den.
ACETATO	3.5 + 4.8
LANA	4.25- 5.0
RAYON VISCOSA	8 +10.0
ACRILICA	10 +12.0
NYLON	16 +37.0
POLIESTER	22.8 +43.0
ALGODON	60 +90

Las fibras acrílicas disminuyen rápidamente su rigidez al aumentar la temperatura. De tal forma que, a 95°C. la rigidez media es de apenas ----- 1g/den.

DUREZA (THOUGHNESS): Es la capacidad de las fibras para absorber trabajo.

La capacidad de una fibra para absorber trabajo, hace que la fibra sea durable. En general se expresa como: T/den. cm.

FIBRA

INDICE DE TRABAJO den/cm.

POLIESTER	0.8 - 1.6
NYLON	0.7 - 0.9
ACRILICA	0.4 - 0.45
LANA	0.34
RAYON VISCOSA	0.04- 0.32
ACETATO	0.17- 0.30
ALGODON	0.15

EFECTO DE LA HUMEDAD EN LAS FIBRAS

El agua hace que las fibras pierdan resistencia, debido a que sus moléculas se desorientan al absorberla. Por lo general las fibras se hinchan anisotrópicamente, o sea que el grado de hinchamiento (SWELLING) es desigual. Este efecto es mayor hacia los lados que longitudinalmente.

A medida que la capacidad de la fibra para absorber agua disminuye, su resistencia mecánica se ve menos afectada.

	% de hinchamiento en la sección long. y transversal		% de disminución en la tenacidad	aumento en elongación %
POLIESTER	1.0 %		0 %	0 %
NYLON	3.2		7.5 a 10.72	4 a 10.5
ACRILICA	5.0		6 a 15	14 a 25
ACETATO	8.0		28.6 a 33	25 a 40
ALGODON	1.1	21.0	0 %	0 hasta 42 %
LANA	1.2	26.0	4 a 24	20 a 31
RAYON	0.7 - 7	50.0	31 a 37.5	25 a 60

EFECTO DE LA RADIACION

El Poliacrilonitrilo (Orlon tipo 81) es mucho más resistente a la radiación nuclear que la mayoría de las fibras. Cuando ha sido expuesto durante 42 hrs. a la radiación gamma del Cobalto 60, el Orlon no ha perdido su resistencia a la tensión, mientras que el algodón, Rayon Viscosa, y el Nylon -- han perdido la mitad de sus resistencia. Expuesto a un bombardeo de neutrones en un reactor atómico durante 26 hrs. de modo que cada centímetro cuadrado -- fue bombardeado con 2.3×10^{17} neutrones, el Orlon perdió cerca de 1/4 de su resistencia, mientras el Nylon perdió más de la mitad de su resistencia y las fibras celulósicas perdieron prácticamente toda su resistencia con una exposición similar.

La considerable superioridad del poliacrilonitrilo (Orlon 81) respecto a las demás fibras prueba que sería de uso considerable si no fuera por que la fabricación del Orlon 81 ha sido descontinuada.

Los resultados para el poliacrilonitrilo tex 16 o 144 den. se muestran en la tabla que sigue: (tabla 2.3).

TABLA 2.3

IRRADIACION DE POLIACRILONITRILLO

Dosis en milirads	Irradiación en aire		Irradiación al vacío	
	tenacidad g/den.	elongación por ciento	tenacidad g/den.	elongación por ciento
0	3.8	13	3.8	13
0.5	4.7	14	3.7	14
2.0	4.3	13	4.7	10
5.0	4.3	10	4.4	14
15.0	4.3	14	4.1	9
100.0	2.2	13	1.7	10

$$\text{Irad} = \frac{100 \text{ ergs energía absorbida}}{\text{gramo de material}}$$

TABLA 2.4

EFECTO TERMICO EN LAS FIBRAS ACRILICAS

FIBRA	TEMPERATURAS DE DEGRADACION	EFFECTOS EN EL COLOR Y DE ENCOGIMIENTO
ACRILAN R	TP= 240-246°C. temp. planchado seguro 177°C. (T16). se descompone antes de fundir.	a 145°C. durante 5 min. produce menos de 5 unidades Judd de oscurecimiento. exposición prolongada al aire y temp. elevada hace que la fibra se vuelva amarilla. Encoge menos de 1 % en agua hirviendo y el acrilan Highbulk hasta un 15 %.
CASHMILON	Temp. ablandamiento: 250-255°C. arde con dificultad.	Se decolora ligeramente a 160°C.
COURTELLE	TP= 230°C. ejerciendo presión. Sin presión TP= 290°C. se ablanda a 160°C. ligeramente inflamable.	Ligera decoloración a 110°C. durante 16 hrs. se torna crema ligero a 130°C. y amarillo ligero a 150°C. en una hora.
CRESLAN	TP= 210-235°C. poco efecto del calor. funde	Encoge 10 % en agua hirviendo (T 63).
DRALON	Se ablanda a 235°C. se funde y descompone a 300°C.	A 150°C. en aire, se encoge tan sólo 11 %. buena-resistencia al calor.
ORLON	TP= 240-255°C. no pierde tenacidad a 125°C. durante 32 días se exposición funde	Se decolora a temperatura superior a 150°C.
TORAYLON	Temp. planchado abajo de 130°C. con buena resistencia a 200°C. resistencia a la combustión comparable a la lana, seda y orlon.	Se torna amarillo a 200°C. Encoge 5 % en agua --- hirviendo y de 10-15 % a 150°C.
ZEFRAN	TP= 254°C. se funde y quema.	Encoge de 1 a 2 % en agua hirviendo.
CRYLOR	Se ablanda a 310°C. y se funde a 330°C. deja cenizas negras y duras.	

TP= Temperatura de Pegajocidad.

PROPIEDADES TERMICAS

La influencia del calor tiene un efecto notable en las propiedades de las fibras sintéticas.

Las fibras acrílicas son materiales termoplásticos i.e., su forma es modificada por el calor de modo que al subir la temperatura reducen su resistencia, y al enfriarse recuperan sus propiedades originales, a diferencia de las fibras naturales.

La fibra puede fijarse permanentemente si se utiliza un tratamiento térmico adecuado, a esta operación se le llama TERMOFIJADO.

El calor específico de las fibras acrílicas es de .36, y el coeficiente de expansión lineal es de $21.6 \text{ a } 2 \times 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}.$

En el caso de los homopolímeros de PACN, la temperatura de transición de 2° orden está entre 100 y 110°C. Por lo cual el teñido de la fibra se debe realizar bajo presión y con temperaturas superiores a los 100°C. En el caso de los copolímeros, esta temperatura (glass-rubber T.) disminuye hasta 75 u 80°C. La temperatura de transición de 2° orden o glass-rubber Temp. es aquella en la cual: Las áreas amorfas de la fibra pasan al estado líquido, haciéndola más suave y flexible, este punto de transición se puede determinar por cambios en el volumen o en el calor específico, en la corriente dieléctrica, en el índice de refracción u otras propiedades que varíen con la temperatura. A 150°C., las fibras poliacrílicas pueden plancharse con seguridad, pero, si la temperatura aumenta se originan cambios de coloración en la fibra.

Para determinar la variación del color se disuelve 1g de polímero en 100 ml de Dimetil formamida (DMF) y se mide la coloración, otra muestra de polímero se calienta a 150°C. durante 1 hr. y se disuelve en forma similar. Después se determina el color de la disolución.

Los cambios en la coloración ocurren en cualquier medio, ya sea que el polímero se encuentre en presencia de aire, gas inerte o al vacío, y son acelerados en presencia de ácidos o bases orgánicas. Al principio la fibra se torna amarillenta, después, a 150-160°C. cambia de amarillo a rojo naranja o café en 5 minutos. Más tarde, a 210-245° se alcanza el punto de ablandamiento o pegajosidad. Este último se determina poniendo en contacto la fibra, por medio de un rodillo, con un bloque de cobre a temperatura elevada hasta que la fibra se adhiera al metal, la temperatura mínima para que esto ocurra es la temperatura buscada. Vea la tabla 2.4.

Por encima de 250°C. la fibra se funde, o se descompone. A medida que el polímero se calienta en aire aumentan los cambios en la coloración, en el peso y en la resistencia, aumentando la basicidad. Esto se ha atribuido a la formación de ciclos intramoleculares y de estructuras con dobles enlaces conjugados: i.e.,



con calentamiento adicional hasta 3000°C. en aire, existe una oxidación, con liberación de un poco de amoníaco, ácido cianhídrico y vinil acetnitrilo. Formandose un material semiconductor que tiene una mezcla de estructuras: e.g.,



con calentamiento drástico a 1000°C. en atmósfera inerte y con tratamiento grafitizante a 1500°-3000°C., obtenemos finalmente un producto cristalino.

Con este último calentamiento térmico de grafitización se obtienen valores exepcionalmente altos del módulo de young (35000 Kg/mm²) y una resistencia a la tensión de 200 Kg/mm², estos compuestos tienen aplicaciones en la industria aeronáutica, e.g. en partes de avión donde es necesaria una alta relación rigidez/peso. (fibras carbonatadas).

RESISTENCIA A LA LUZ SOLAR

Una de las características más sobresalientes de las fibras acrílicas es su excepcional resistencia a la degradación por efecto de la luz solar y los agentes atmosféricos en conjunto. Las fibras acrílicas, duran más que otras fibras que originalmente tienen propiedades mecánicas superiores (poliéster, nylon etc.), pero que expuestas a la luz solar, las bacterias y el ataque químico se deterioraran más rápidamente, en la figura 2.4 se muestra una gráfica comparativa de las fibras acrílicas con relación a otras fibras examinadas, después de una exposición de 400 horas a la luz solar. La resistencia del algodón, la lana y el rayón disminuye en 50%, mientras que las fibras acrílicas -- conservan el 98%. Después de 800 horas, se observa que las fibras acrílicas -- apenas han disminuido en 15% su resistencia, mientras que la lana, el rayón y el algodón han perdido totalmente su resistencia.

En algunos casos, se recurre al uso de inhibidores o estabilizadores con las fibras textiles que tienen mayor sensibilidad a la luz. (ref. 43).

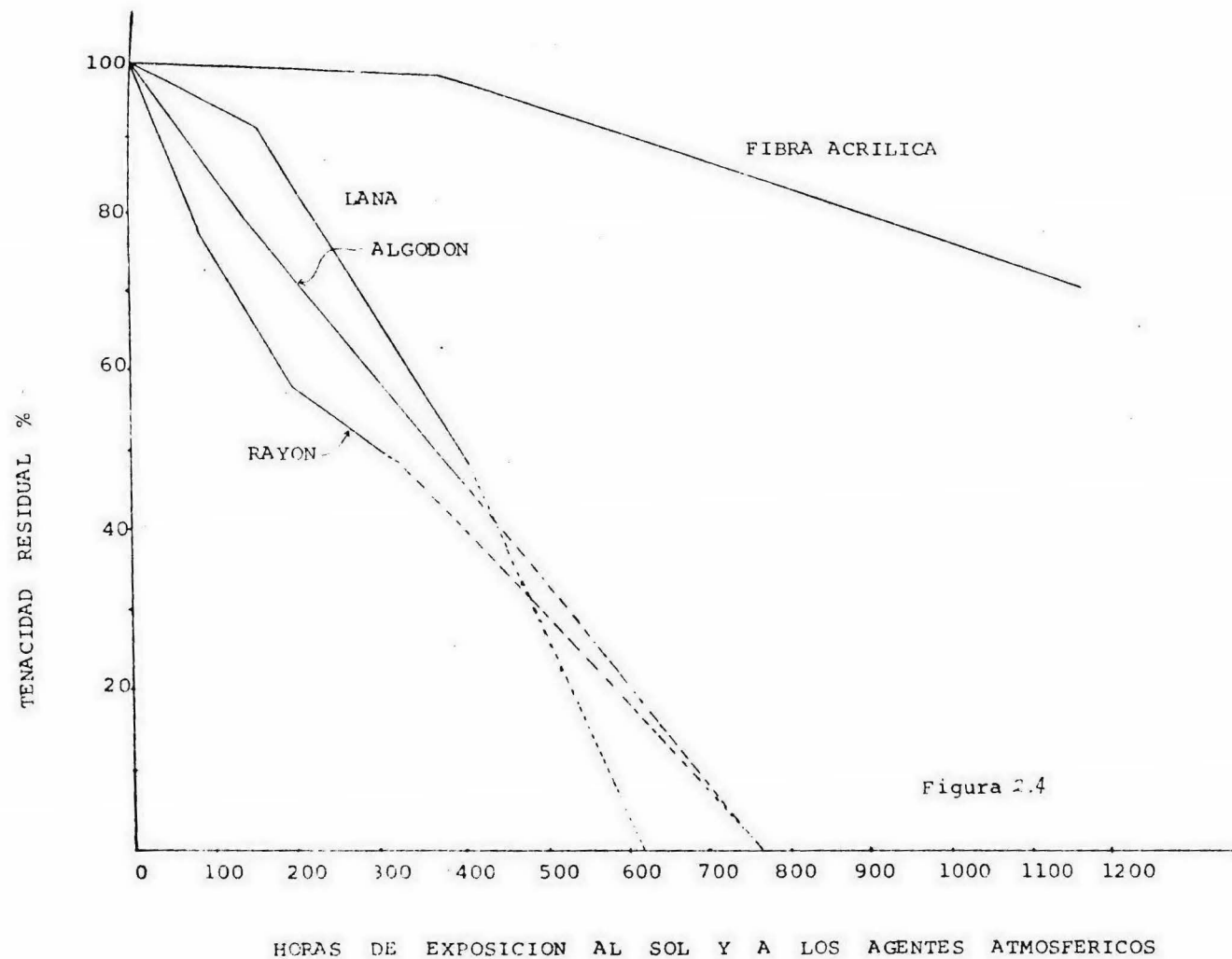


Figura 2.4

PROPIEDADES QUIMICAS

Las fibras acrílicas como todas las fibras sintéticas poseen buena - resistencia química.

Comportamiento en medio ácido: su resistencia a los ácidos fuertes - es aceptable y con los ácidos débiles es excelente.

Comportamiento en medio alcalino:

La fibra acrílica tiene poca resistencia a los álcalis fuertes. Altas concentraciones producen su amarillamiento. Por esta razón es recomendable utilizar productos neutros o ligeramente ácidos en el lavado de la fibra.

Comportamiento con los disolventes:

Su resistencia es muy buena a los disolventes orgánicos comunes. Por lo que se pueden utilizar sin ninguna reserva para desmanchar prendas hechas - con este tipo de fibras.

Comportamiento con agentes de blanqueo.

Estos agentes no producen ningún efecto, las fibras acrílicas tam-- bién tienen excelente resistencia a los olores. Ver las tablas 2.5 y 2.6.

I.- Disoluciones acuosas de las siguientes sustancias disuelven las fibras - acrílicas a temperatura ambiente.

- a).- Cloruro de cinc al 55% ($ZnCl_2$).
- b).- Bromuro de Litio ($LiBr$).
- c).- Sulfocianuro de sodio al 50% ($NaCNS$).
- d).- Sulfocianuro de potasio al 50% ($KCNS$).

II.- Las sustancias que siguen a continuación causan los siguientes efectos:

- a).- No se observa ningún cambio con:
 - Aceite de lino
 - Acetona
 - Acetato de etilo
 - Acido acético 10%
 - Acido acético glacial 50%
 - Acido fórmico concentrado

Alcoholes metílico, etílicos, otros alcoholes (20%)
Aldehidos
Benceno
Cetonas
Dioxano
Esteres, éteres
Fenol puro 50%
Formiato de metilo
Formol
Grasas
Hidrocarburos
Nitrometano
Nitrometano/ácido fórmico (rel. 90/10).
Piridina
Tricloroetileno
Vaselina

b).- Se produce amarillamiento en la fibra con:
Aminas

c).- Se efectúa la disolución con:
7.5% de Agua (a temp. ambiente)
Carbonato de etileno y propileno
Acido nítrico al 60%
Acido sulfúrico al 70%
Dimetil acetamida
N-N-Dimetil formamida
Dimetil sulfóxido
Gamma-butirolactona
Nitrilo malónico
Tetrametilen sulfona
Sales cuaternarias de amonio (fundidas o en sol. acuosa).

TABLA 2.5

ACCION DE LOS PRODUCTOS QUIMICO MINERALES

SALES	20°C		70°C		90°C		125°C	
	D	C	D	C	D	C	D	C
Sulfato de zinc saturado			3 d	3	2 d	3		
Sulfato Férrico saturado			3 d	3	1 d	3	20 min	2
Sal de Mohr saturada							20 min	3
Sulfato de cromo saturado			3 d	3				
Sulfato de cobalto saturado			3 d	3				
Sulfato de cobre al 20%	1 año	3						
Sulfato de cobre saturado			3 d	3				
Persulfato de potasio al 25%					2 d	3		
Nitrato de fierro saturado			3 d	2	1 d	2	20 min	2
Nitrato de plata al 10%			3 d	1				
Cloruro de sodio al 3%	7 s	2						
Cloruro de calcio saturado			3 d	3	2 d	3		
Cloruro de magnesio al 75%					4 d	3		
Cloruro de cadmio saturado			3 d	3				
Cloruro de aluminio saturado	3 d	3						
Cloruro férrico al 40%					20 min	3		
Cloruro férrico al 50%	5 d	3						
Cloruro férrico al 5%			3 d	3				
Cloruro de zinc al 50%	15 s	2	1 d	2				
Cloruro de cobre al 25%					2 d	3		
Fosfato trisódico al 25%	2 d	3	2 d	3	2 d	3		
Fosfato de fierro saturado							20 min	3
Citrato de fierro saturado							20 min	3
Oxalato de fierro saturado							20 min	3
Acetato de plata al 5%	3 d	3	2 d	3	2 d	2		
Acetato de cobre al 20%	2 d	3	2 d	3	2 d	2		
Arsenato de sosa al 25%	2 d	3	2 d	3	2 d	2		
Sulfocianuro de calcio al 25%	2 d	3	2 d	3	2 d	2		
Bisulfito de sodio al 10%	2 d	3	2 d	3	2 d	2		
Bórax al 10%	2 d	3	2 d	3	2 d	2		
Permanganato de potasio								
al 0.5%	2 d	3	2 d	3	2 d	2		
al 4%	1 d	3	1 d	2	15 min	2		
al 6.4%	1 d	2	3 d	0				
Bicromato de sodio al 50%	1 s	3	3 d	3				
Bicromato de potasio al 25%	1 s	3	3 d	3	2 d	2		
Cromato de potasio al 25%	1 s	3	3 d	3	2 d	2		
Tetracloruro de titanio puro					1 d	2		
Tetracloruro de silicio					1 d	2		
Silicato de sodio					1 d	2		

PRODUCTOS MINERALES

Anhidrido arsénico en polvo	2 meses	3						
Anhidrido arsenioso	2 meses	3						
Azufre fundido a 116°C							1 d	2
Cloruro de sulfurilo puro							1 d	2
Cloruro de tionilo puro							1 d	2

ACCION DE LOS PRODUCTOS QUIMICOS MINERALES

	20°		50°c		75°c		100°c	
ACIDOS	D	C	D	C	D	C	D	C
Acido sulfúrico al 10%	3 d	3	3 d	3	3 d	3	2 d	3
" " " 50%	2 d	3	2 d	2	2 d	0	2 d	0
" " " concentrado	2 d	0	2 d	0	2 d	0	2 d	0
Acido nítrico al 10%	40 s	3	10 s	3	1 s	3	2 d	1
" " " 20%	40 s	2	5 s	3	1 s	2	3 d	0
" " " 40%	10 s	3	10 s	2	2 d	1	2 d	0
" " " comercial	30 s	0	2 d	0	2 d	0	2 d	0
" " " humeante	2 d	0	2 d	0	2 d	0	2 d	0
Acido clorhídrico al 20%	40 s	2	10 s	3	5 s	3	1 s	2
" " " " 40%	1 s	1	2 d	1	4 h	2	1 d	1
" " " " 50%	4 d	1	1 d	1	4 h	2	4 h	1
" " " " concentrado	2 d	2	12 h	1	4 h	1	4 h	0
Agua regia al 50%	20 s	3	1 s	2	1 s	1	4 d	1
" " " 100%	40 s	0	1 s	2	4 d	0	2 d	0
Acido fosfórico al 38° Bé	2 d	3	2 d	3	2 d	2	2 d	2
Acido fluorhídrico al 35%					3 d	2		
Acido Bromhídrico al 40%					3 d	2		
Acido crómico saturado					3 d	0		
Acido perclórico	2 d	3						
BASES								
Cal hervida al 10%	2 d	3	2 d	3	2 d	3	2 d	3
Sosa cáustica al 5%	13 s	1	4 d	0	0 h	0		
Sosa cáustica al 10%	5 s	1	1 d	0	6 h	0		
Potasa al 15%	5 s	1	1 d	0	6 h	0		
Amoníaco comercial a 18%	3 d	3	2 d	2				
AGENTES DE LIMPIEZA Y BLANQUEO								
Solución de sodioal 2%	2 d	3	2 d	3	2 d	3	2 d	3
Hipoclorito de sodio al 5%	2 d	3	2 d	3	2 d	3	2 d	3
" " " " 10%	2 d	3	2 d	3	2 d	2	2 d	2
" " " " 30%	2 d	3	2 d	2	2 d	1	2 d	1
" " " " diluido comercial	2 d	3	2 d	1	2 d	1	2 d	0
Perborato de sodio al 25%	2 d	3	2 d	3	2 d	3	2 d	3
Agua oxigenada a 60 volúmenes	2 d	3	2 d	3	2 d	1	2 d	1
Clorito de sodio al 0.5%					3 d	2		

D = Duración: m = minutos

h = horas

d = días

s = semanas

C = Comportamiento: 3 = excelente

2 = bastante bueno

1 = mediocre

0 = malo

TABLA 2.6

CARACTERISTICAS PRINCIPALES DE LAS FIBRAS ACRILICAS

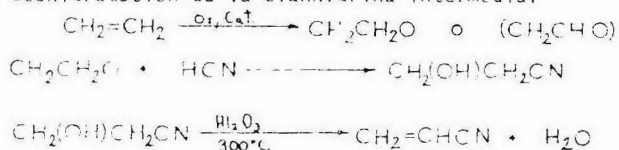
	ACRILAN	ORLON	COURTELLE	DRALON	EXLAN	CASHMILON	TORAYLON	ACRIBEL	CRYLAR	ZEFRAN
Tenacidad g/den.	2-2.6	seco 2.2-2.6 Hum. 1.7-2.1	seco 3.3-3.6 Hum. 2.4-2.9	seco 2.5-3.2 Hum. 2.13-2.7	Std. 2.5-4.6 Hum. 2.2-4.0	Std. 2.8-3.3 HUM. 2.3-2.8	sec. 3.8 Hum. 3.3	CN/Tex 22.8 a 25.5	CN/Tex 30-40 H 25 a 35	seco 3.5 Hum. 3.1
Elongación en %	30 a 40	S 20 a 28 H 26 a 34	S H 40 a 45	S H 24 a 30	Std. 35 a 48 H 40 a 55	Std. 30 a 40 H 33 a 43	S 29 H 30	Normal Hum. 40 a 45	Normal 20-25 Hum. 22 a 28	N 33
Recupera- ción hum %	1.5	1.7	2.0 (adsor.)	1.2 a 1.6	menos de 2.0	1.6	1.6	2.0	2.0	2.5
Densidad	1.17	1.18	1.15	1.14	1.17	1.17	1.16	1.14	1.16 a 1.20	1.175
Secc. trans versal	de redon da a frijol	barra	redonda	frijol	redonda	redonda				redonda
Polimeriza ción	Suspen. acuosa	Suspen. acuosa	Disolución acuosa	Suspensión acuosa	Disolución acuosa	Suspensión acuosa	Disolución	Suspensión y/o disoluc.	Suspensión	Disolución
Disolvente	DMA	DMF	NaSCN-H ₂ O	DMF	NaSCN-H ₂ O	HNO ₃ -H ₂ O	DMSO	DMF	DMF	ZnCl ₂ - H ₂ O
Extrusión	Hum.	Seco	Húmedo	Seco	Húmedo	Húmedo	Húmedo	Húmedo	Húmedo	Húmedo
Efecto de la luz	Alta re- sistencia	Excelente re sistencia	Poca pérdida de resistencia	Mejor que cual- quier fib. nat.	Mínimo	insignifican- te	Excelente, insignifican exp. prol. te amarillo	Excelente, insignifican exp. prol. te amarillo	Insignificante	Buena resisten- cia.
Efecto quím. (disolvente)	Buena re sist. a blanqueado res comunes	No es disuel- to por disol. comunes.	No le afectan blanqueadores se co, en cond. nor males.	- Resiste la mayo- ría de blanq. y disol. organicos comunes.	Alta resisten cia a blanquea dores en seco comunes.	Buena resist. a disolventes comunes.	Excelente - Resiste bi- resist. a - en los disol disol. y a ventos y oxi blanq. com. dantes.	Excelente - Resiste bi- resist. a - en los disol disol. y a ventos y oxi blanq. com. dantes.	Resist. bien di- solv. comunes, ag. oxidantes y blan- queadores.	Buena resisten- cia a disol- ventes comunes.
Acidos	Resist. ác. fuertes mine rales y todos los débiles.	Resist. bien ácidos mine- rales.	No lo afectan fuertes dil. ro sí ác. concen. mayor a 60% lo disuelven.	ác. Moderada resis. a fuertes. Conc. mayor a 60% lo disuelven.	Buena resis. a fuertes org e inorg. Excelen te a débiles.	Buena a fuer tes org y a débiles inor- gánicos.	Sobresalient en fuer tes conc. Buena en dé biles y mod.	Buena resis. a los ácidos	Buena resistencia	Buena resisten cia.
Alcalis	Mod. a fríos fuertes y bue na a débiles.	Buena en déb. Se degrada en fuertes y calientes.	Fuertes lo ata can. Diluidos no le afectan.	Buena resisten- cia a débiles.	Buena a débiles Mala a concen- trados.	Descompone en conc. tibios. Buena a débi- les.	Resist. mod. en fuertes. Buena en mo- derados.	Buena resis tencia a di luidos.	Buena a álcalis diluidos.	Buena a modera- dos.
Efecto biológico	Alta Resis tencia	Insignificante	Ninguno	Buena resist.	No es atacada	Buena resis- tencia	Excelente re sistencia.	Insignifi- cante.	Buena resisten cia.	Muy buena re- sistencia.
Colorantes	Dispersos Básicos.	Dispersos y bá sicos arriba - del punto de eb.	Dispersos y básicos.	Además, ácidos, ión cuproso.	Dispersos, ca- tiónicos y áci- dos.	Dispersos y básicos.	Básicos.	Dispersos Básicos.	Dispersos, bás cos, metálicos 1-2	Directos, a la cuba, nafto- les, etc.

III TEORIA Y

PROCEDIMIENTOS

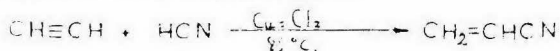
MATERIAS PRIMAS

Las fibras acrílicas proceden del acrilonitrilo como materia prima principal. El proceso original para producir acrilonitrilo o cianuro de vinilo, fue la reacción de oxidación catalítica del etileno a óxido de etileno o (acetaldehído) seguida por una reacción con cianuro de hidrógeno y por la resultante deshidratación de la cianhidrina intermedia:

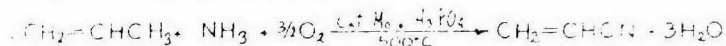


Por esta ruta se producía el acrilonitrilo para el hule nitrilo ---- (NBR) durante la segunda guerra mundial.

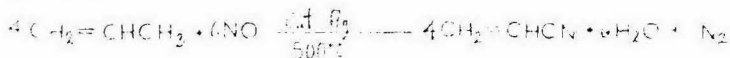
Más tarde se desarrolló una ruta más directa utilizando acetileno. La reacción se efectúa con la combinación directa del acetileno y el cianuro de hidrógeno en presencia de un catalizador:



A principios de 1960, Sohio en E.U.A., Distillers en Inglaterra y -- OSW en Austria desarrollaron independientemente una nueva ruta basada en el -- propileno, según la siguiente reacción:



En una variación el óxido nítrico reemplaza al amoníaco y al oxígeno. Ver la fig. 3.1.



Este último proceso es actualmente el de mayor importancia. La gran ventaja lograda es su bajo costo debido a las materias primas utilizadas (propileno, aire y amoníaco). Otras rutas para obtener acrilonitrilo son de interés académico únicamente. (fig. 3.2.).

Propiedades: El acrilonitrilo es un líquido moderadamente tóxico cuando se inhalan sus vapores, o se toma oralmente, o cuando entra en contacto con la piel. El monómero se puede manejar con seguridad en grandes cantidades si se toman las precauciones adecuadas.

El cianuro de vinilo es un líquido incoloro, completamente miscible con una amplia variedad de disolventes orgánicos, y también es soluble en -- agua. El oxígeno molecular es un inhibidor efectivo contra la polimerización -- de modo que no presenta problemas de almacenamiento, siempre y cuando se evi--

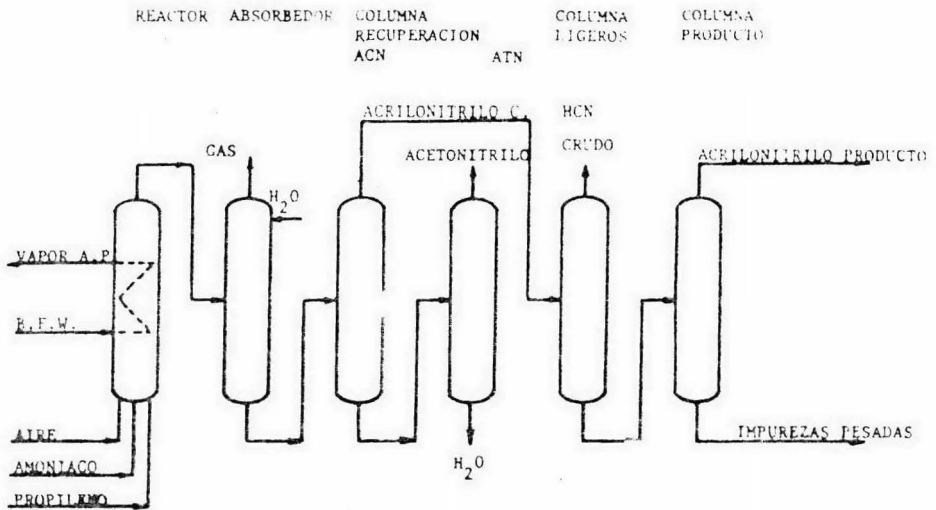


FIG. III.2 OBTENCION DE ACRILONITRILLO, PROCESO SOHIO.

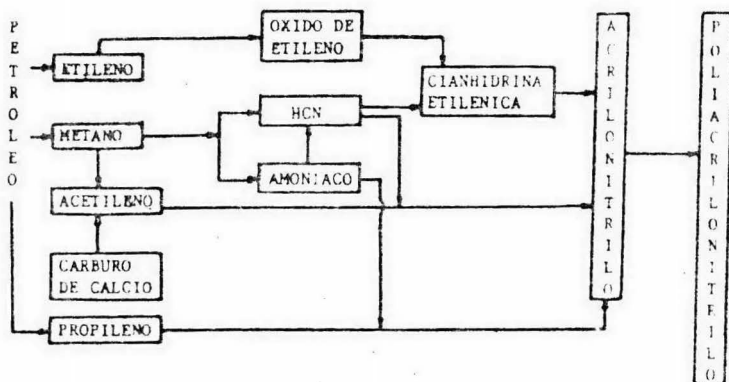


FIG. III.1 RUTAS PARA OBTENCION DE ACRILONITRILLO

ten temperaturas excesivas y el contacto con catalizadores: El acrilonitrilo - se polimeriza muy rapidamente. también se adiciona rapidamente a compuestos -- que tienen átomos de hidrógeno libres. La reacción de cianoetilación resultante es altamente exotérmica. El acrilonitrilo puede ser muy peligroso si no se evita el contacto con estos compuestos.

COMONÓMEROS USADOS CON EL ACRILONITRILLO

Los comonómeros que normalmente se emplean con el acrilonitrilo para obtener el polímero son de 3 clases:

a) Modificadores de la estructura:

Estas sustancias al copolimerizar ocasionan ciertos desordenes en la estructura altamente ordenada del PACN, particularmente porque interrumpen la secuencia de la cadena, evitando la formación de fuerzas iónicas, o de fuerzas polares intra o inter-moleculares. Estas fuerzas son debidas a la presencia de dipolos en los grupos nitrilo y a la movilidad de los átomos de Hidrógeno en los carbonos terciarios.

Dentro de esta clase de comonómeros podemos mencionar: 1) a los acrilatos principalmente el acrilato de metilo (AM) y el metil metacrilato (MMA). 2) esterres vinílicos: como el acetato de vinilo (AV). Las concentraciones de estos grupos oscilan entre 5 y 15%.

b) Comonómeros con grupos básicos:

Estos dan a la fibra afinidad a los colorantes ácidos utilizados para teñir lana: 1) como la 2 vinil piridina (VP), o 2) los políoles, etc. Este tipo de comonómeros ha perdido importancia debido al desarrollo de otros tipos de colorantes.

c) Comonómeros con grupos ácidos:

Estos le dan a la fibra afinidad por los colorantes básicos o catiónicos con los cuales forman enlaces salinos que mejoran su solidez a la luz y al lavado.

Algunos de los más utilizados son: el estireno sulfonato de sodio, el alil sulfonato de sodio, el metalil sulfonato de sodio y el ácido itacónico, a una concentración no muy grande (30 a 80 equivalentes por tonelada de fibra).

POLIMERIZACION

La polimerización consiste en la unión repetida de miles de moléculas pequeñas (llamadas monómeros) para formar una molécula muy grande que recibe el nombre de polímero.

Existen diversas maneras de polimerización; así los poliesteres y las poliamidas se forman mediante polimerización por condensación donde el compuesto monomérico se combina con otro perdiendo algunas moléculas simples, generalmente agua.

En cambio, el poliacrilonitrilo resulta de una polimerización por adición, la cual consiste simplemente, en la unión de varias moléculas por yuxtaposición múltiple.

MECANISMO DE LA POLIMERIZACION

Los métodos más conocidos para iniciar las reacciones de polimerización son: A) La iniciación por radicales libres, y B) La catálisis iónica.

A).- Polimerización por radicales libres: Esta polimerización al igual que la vía catálisis iónica, consta para su estudio de tres etapas que son: 1) la iniciación; 2) la propagación; 3) la terminación.

1).- Iniciación, los radicales se generan a partir del monómero mediante calor, irradiación ultravioleta, etc., el método más común consiste en agregar sustancias tales como peróxidos, compuestos de diazonio, y persulfatos.

En esta etapa, el iniciador se descompone y se une al monómero insaturado rompiendo el doble enlace.

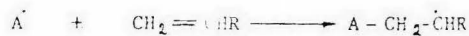
2).- Propagación, en este lapso el monómero crece paulatinamente hasta alcanzar un peso molecular elevado.

3).- Terminación, El proceso de unir una por una de las moléculas es largo pero no interminable. La terminación de la polimerización por radicales libres se efectúa por dos caminos, i.e. por combinación de dos cadenas de radicales o bien por desproporción. Ver la tabla III.1.

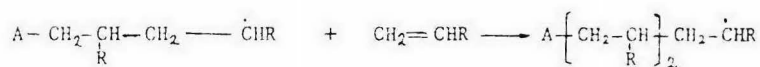
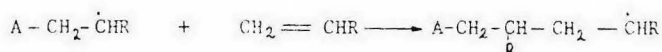
Este tipo de polimerización se puede llevar a cabo directamente sobre la sustancia pura, en disolución, en suspensión, o en emulsión. En la actualidad los métodos más utilizados son el de disolución (solución) y el de suspensión, por ser más fácil la incorporación de agentes modificantes y el control del grado de polimerización, y principalmente por la facilidad de ---

POLIMERIZACION POR RADICALES

Iniciación:

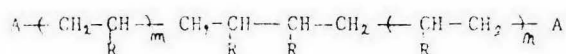
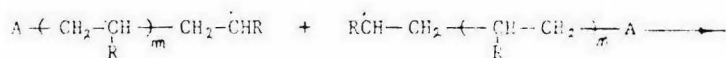


Propagación:



Terminación:

a) Por combinación de dos cadenas de radicales.



b) Por desproporción.

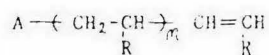
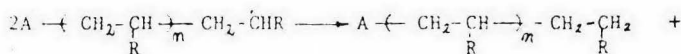


Tabla III.1

agregar otros monómeros con lo cual se modifican las propiedades del polímero conociéndose este proceso como Copolimerización y el producto obtenido Copolímero.

B).- Polimerización por catálisis iónica:

Hasta 1953 casi todas las reacciones de polimerización por adición de importancia comercial eran llevadas a cabo por la formación de radicales libres, a partir de esa fecha en base a la labor de investigación de Karl Ziegler (Instituto Max Planck para la investigación orgánica) y Giulio Natta (Instituto Politécnico de Milán) la catálisis iónica inicia un nuevo concepto en el campo de los polímeros vinílicos; los catalizadores iónicos son clasificados en dos tipos de acuerdo con su comportamiento. Ver la tabla III.2.

La polimerización por catálisis iónica también la podemos dividir en tres etapas i.e. iniciación, propagación y terminación. La presencia de catalizadores estereoespecíficos hace que la reacción sea más activa, pero sobre todo hace que la reacción de polimerización se lleve a cabo de una manera ordenada. Los principales tipos de catalizadores estereoespecíficos son: A) - Ziegler, consisten de hidruros de aluminio, y principalmente de compuestos de uno de los elementos de transición de los grupos 4-8 de la tabla periódica. - B) Phillips, consisten de óxido de cromo calcinado soportado por una base de gel de sílice y alumina. Este tipo de catalizador debe ser activado antes de usarse. C) Standard Oil, consisten de níquel y cobalto sostenidos por una base de carbón activado.

Hay que destacar dos aspectos importantes en estos nuevos desarrollos los cuales ilustran los conceptos básicos de la teoría estructural; 1) el polietileno producido por radicales libres debido a la alta temperatura del proceso no adiciona únicamente moléculas de monómero a la doble ligadura sino que también existe abstracción de hidrógeno de la cadena provocando ramificación, siendo el resultado un material de bajo punto de fusión, débil, con bajo trabajo mecánico y con baja cristalinidad; 2) en contraste cuando se produce mediante catálisis iónica se obtiene un polietileno de alta cristalinidad, alto punto de fusión y mecánicamente fuerte, o sea un polímero lineal, este aspecto es debido a la facilidad para desarrollar un control estereoquímico - que hace que haya una estructura molecular más estable.

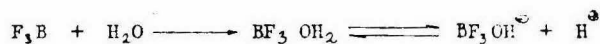
ESTEREOSOMEROS

El polipropileno se obtiene con tres diferentes arreglos, i.e., isotáctico, sindiotáctico, y atáctico como se muestra en la fig. III. 1.

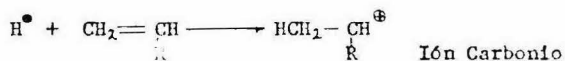
Estas configuraciones se pueden extender a todos los derivados vinílicos. En el polímero isotáctico los grupos R están arriba del plano de la cadena principal; en el sindiotáctico los grupos están alternados arriba y abajo del plano, en el polímero atáctico no existe una distribución regular. Tan to en los polímeros isotácticos como en los sindiotácticos existen altos pun-

a) CATIONICA

Catalizador:



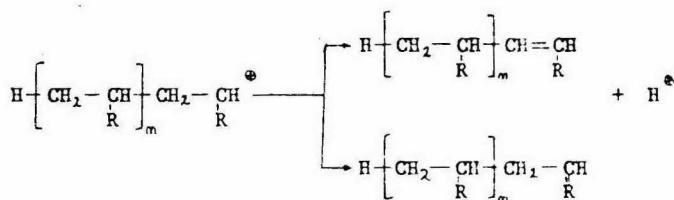
Iniciación:



Propagación:

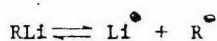


Terminación:

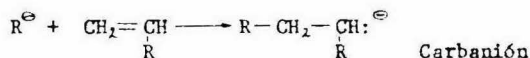


b) ANIONICA

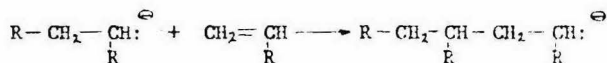
Catalizador:



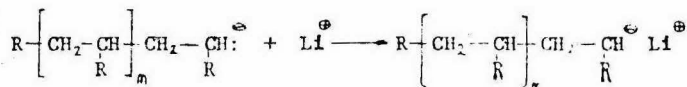
Iniciación:



Propagación:



Terminación:



tos de fusión, una alta capacidad para cristalizar, y dan diagramas de rayos X bien definidos.

TIPOS DE POLIMEROS

Las condiciones de polimerización y particularmente la naturaleza - del medio reaccionante y del catalizador determinan el tipo de polímero que - se obtendrá.

Como anteriormente se indicaba, dos o más monómeros pueden polimerizarse conjuntamente en la cadena del polímero y en general podemos considerar que las propiedades resultantes del copolímero son intermedias de los homopolímeros; con mezclas equimoleculares de dos monómeros con actividades semejantes se pueden obtener cuatro tipos de estructuras poliméricas puras y un sinnúmero de tipos de mezclas. Ver la fig. III.2 cada una de estas estructuras - influye en las propiedades finales del polímero.

La composición del copolímero es dependiente no sólo de la relación mol de los monómeros, sino de sus reactividades relativas con respecto al - acrilonitrilo. De modo que, cada monómero puede ser definido por dos parámetros que relacionan su Tendencia a copolimerizar. Una constante "Q", relacionada a la Resonancia monomérica y un valor "e" relacionado con el grupo sustituyente en la doble ligadura.

Las relaciones de reactividad del acrilonitrilo (M1) y el comonómero (M2) se definen como:

$$r_1 = (Q_1/Q_2) e^{-e_1(e_1 - e_2)} \quad y$$

$$r_2 = (Q_2/Q_1) e^{-e_2(e_2 - e_1)} \quad o \quad bien \quad multiplicando \quad r_1 r_2 = e^{-(e_1 - e_2)^2}$$

Los valores de "Q" y "e", son de 0.6 y 1.2 respectivamente indicando que el monómero es bastante reactivo y que el grupo sustituyente -CN es un fuerte aceptor de electrones. Veamos algunas relaciones de reactividad para - algunos comonómeros (M2).

M2	r1	r2
Acetato de Vinilo	4.05 ± 0.3	0.061 ± 0.013
Cloruro de Alilo	3.0 ± 0.2	0.5 ± 0.01
Cloruro de Vinilo	3.28 ± 0.06	0.02 ± 0.02
Acrilato de Metilo	0.67 ± 0.01	1.26 ± 0.1
Metacrilato de metilo	0.15 ± 0.07	1.2 ± 0.14
Eter etil vinílico	5.00	0

Copolímeros al azar: Originalmente se utilizaron iniciadores por radicales libres, de esta forma se preparó, en 1930 el hule SBR, copolímero del butadieno y el estireno producido en disolución acuosa.

El primer intento para lograr una polimerización en forma sistemática fue hecho por F.T. Wall en 1941. Llegando a determinar que la razón de la adición de monómero al crecimiento de los radicales dependía de la naturaleza de los monómeros y de sus proporciones relativas. Donde M_1/M_2 es el cociente de los monómeros adicionados, y r_1/r_2 es la velocidad relativa de los dos monómeros:

$$m_1/m_2 = (r_1/r_2) (M_1/M_2) \dots (1)$$

Sin embargo se observó que la ec. de Wall no se cumplía en muchos sistemas. En estos sistemas, el copolímero agota un monómero más que el otro lo cual causa una desviación en la composición de polímero con la conversión. La ecuación de Wall tuvo que ser modificada:

$$m_1/m_2 = M_1 (r_1 M_1 + M_2) / M_2 (r_2 M_2 + M_1)$$

De esta manera se pudo regular la distribución al azar, y producir copolímeros ricos en el monómero menos reactivo.

Copolímeros alternados:

La velocidad de polimerización de los monómeros vinílicos altamente polares se puede mejorar (e.g. acrilonitrilo, metil metacrilato, o anhídrido maléico) formando complejos con haluros metálicos o con haluros organometálicos, con iniciadores de radicales; estos monómeros participan en una reacción de transferencia electrónica con cualquiera otro monómero complejo que sea donador de electrones (e.g. olefina, dieno, etc.) formando copolímeros ordenados en secuencia alternada.

Copolímeros en bloque:

Este tipo de polímeros están hechos iónicamente con catalizadores - de el tipo Ziegler. Por ejemplo cuando se carga en un reactor batch butadieno y estireno, con el catalizador en solución, las razones de reactividad son tales que el butadieno se polimeriza casi totalmente, y únicamente cuando el monómero de butadieno se ha agotado, entonces el estireno entra en la cadena polimérica formándose así el copolímero en bloque. La seda es un copolímero en bloque de alanina, glicina, tirosina, y otros aminoácidos. Las fibras spandex son poliuretanos segmentados que consisten de bloques alternados unidos por una reacción de condensación. (ref. 48).

Copolímeros por injerto:

La copolimerización por injerto se realiza formando previamente un polímero que tenga dobles ligaduras residuales o que tenga hidrógenos activos y que esté disuelto o disperso en un monómero con o sin disolvente. Sobre esta cadena principal, se hace el injerto de otro monómero por medio de una reacción de radicales libres. (ref. 48).

Un ejemplo de polimerización de este tipo es el siguiente: Se forma un copolímero con 95 partes de acrilonitrilo y 5 partes de acetato de vinilo, - en forma separada se hace un poliéster a partir de dietanol amina y ácido azelaico (nonano-diácido), finalmente se injertan 10% de ese poliéster en 90 partes del polímero anterior.

El método por injerto ha sido utilizado más ampliamente con plásticos y elastómeros que con fibras.

TIPOS DE COPOLIMEROS

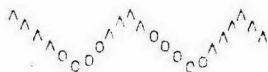
AL AZAR:



ALTERNOS:



EN BLOQUE:



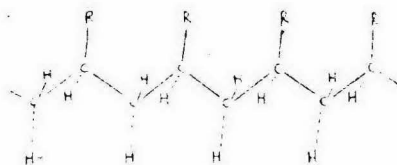
EN INJERTO:



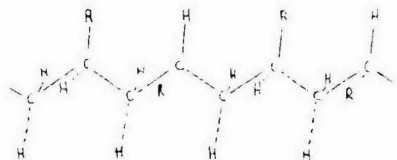
Fig. III.1

ESTEREO ISOMEROS

ISOTACTICO



SINDIOTACTICO



ATACTICO

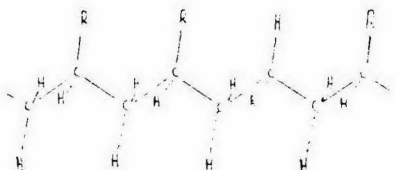


Fig. III.2

MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE FIBRAS ACRÍLICAS

Las fibras acrílicas basadas en el acrilonitrilo, el cual a su vez es un derivado del propileno y del amoníaco como ya vimos, se obtienen por diferentes métodos. En general, las etapas necesarias para su obtención son las siguientes: 1) La polimerización y 2) La hilatura. Muy frecuentemente, ambas etapas se hayan integradas en una unidad productiva, la cual por su parte abastece a la industria textil.

A continuación presento la ruta general que siguen la mayoría de las fibras acrílicas, desde que reciben el monómero hasta el acabado de la fibra, antes de pasar al proceso textil.

SISTEMAS DE POLIMERIZACIÓN

Las fibras acrílicas se obtienen mediante tres distintas formas de polimerización: 1.- Polimerización en suspensión, 2.- Polimerización en disolución, y 3.- Polimerización en emulsión o slurry. Siendo las dos primeras, los métodos más utilizados industrialmente.

POLIMERIZACIÓN EN SUSPENSIÓN:

En ésta, los monómeros forman pequeñas gotas en suspensión acuosa, - en donde cada gota actúa como un reactor minúsculo (dependiendo de la concentración utilizada).

Se emplea agitación violenta y un estabilizador para evitar la aglomeración de las gotas de monómero.

La polimerización se lleva a cabo, en presencia de catalizadores solubles en agua como el peróxido de Hidrógeno y los catalizadores redox. (ref. 22, 7, 8).

~ Durante la reacción, se mantiene un PH ligeramente ácido. El calor de reacción se elimina con agua de enfriamiento que circula por el exterior -- del recipiente, o bien controlando el medio reaccionante a la temperatura de - refluj y eliminando el calor con un condensador. Las gotas se convierten en - perlas insolubles de polímero que fácilmente se pueden separar, lavar, secar y moler y redissolver en un disolvente apropiado.

POLIMERIZACION EN DISOLUCION:

En este método, el acrilonitrilo y los comonómeros se disuelven en disolventes orgánicos (como la dimetil-formamida o la dimetil acetamida) ó bien en soluciones acuosas concentradas de sales o ácidos inorgánicos.

Si se utiliza una disolución inorgánica entonces generalmente se emplean catalizadores tipo Redox. En cambio con las disoluciones orgánicas se emplean catalizadores no oxidantes como el azobisisobutironitrilo. Aquí también, se mantiene un PH ligeramente ácido. Al término de la reacción la disolución viscosa obtenida (Dope) se hace pasar por un evaporador de película para recuperar el monómero. Esta disolución de polímero puede pasar directamente a la etapa siguiente de extrusión. La polimerización en disolución u homogénea tiene las ventajas de emplear equipo más simple, y polímeros de más alta calidad, sin embargo, la velocidad de reacción es menor si se compara con la polimerización heterogénea, en consecuencia, la productividad por reactor es más baja. (ref. 7, 22, 23).

POLIMERIZACION EN EMULSION

Se hace una emulsión de los monómeros con los agentes emulsificantes en medio acuoso, se agrega un catalizador soluble en agua. La polimerización se realiza entonces, bajo agitación continua controlando la temperatura, el PH, y el tiempo de reacción.

Para este tipo de polimerización, los agentes emulsionantes adecuados son: Las sales de ácidos grasos de alto peso molecular como el estearato de sodio ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO Na}$), o el palmitato de sodio o de potasio.

Una vez que se tiene el polímero, éste es disuelto para formar una disolución (o dope) propia para la hilatura, si la polimerización se llevo a cabo en disolución, únicamente se filtra y se desgasifica al vacío y después se bombea a la placa de extrusión. Sin embargo, si el polímero fue preparado en suspensión, se debe redissolver la torta formada, y después se filtra y desgasifica antes de bombearse a la placa de extrusión o spinneret. La filtración tiene el objeto de eliminar agregados de polímero hinchado y las impurezas residuales.

Durante esta etapa, se añaden diversos aditivos de acuerdo a la fibra que se quiera obtener finalmente, v. gr., abrillantadores ópticos, estabilizadores térmicos, pigmentos, medios para retardar o eliminar la inflamabilidad de la fibra, deslustrantes, estos aditivos especiales no suman más del 8 % en peso del polímero. (ref. 43, 49).

LA HILATURA

La disolución homogénea formada previamente, durante la hilatura pasa por diversas etapas. A continuación presento las etapas principales que siguen la mayoría de las fibras acrílicas aunque no necesariamente todas, ni en el mismo orden:

1)- Extrusión, aquí se forman los filamentos; 2)- Lavado; 3)- Estiramiento; 4)- Tratamientos químicos de acabado; 5)- Secado; 6)- Estabilización térmica; 7)- Rizado; 8)- Devanado.

LA EXTRUSION

La extrusión del polímero, o copolímero en forma de hilo se efectúa por tres procedimientos distintos, a saber: 1) extrusión en seco, 2) extrusión en húmedo, y 3) extrusión por fusión. De todos estos procedimientos, sólo se utilizan en escala comercial los dos primeros. El último método, está en etapa de desarrollo.

Extrusión en seco:

Este procedimiento para obtener el hilo, fue el 1er. método utilizado en escala industrial. La disolución de polímero precalentado, cuya concentración es de 20 a 30% de polímero, es extruida en una placa perforada de extrusión, con 200 a 600 agujeros. La extrusión se efectúa dentro de una columna calentada con un gas inerte a 50 o 100°C. arriba del punto de ebullición del disolvente volátil (generalmente dimetil formamida), al evaporarse el disolvente provoca la solidificación de los filamentos. La fibra obtenida es recolectada en forma de tow a velocidades relativamente altas (100 a 300 m/min), una ventaja de este método es que se obtienen fibras muy uniformes con una estructura compacta. La desventaja de este método son los costos elevados, debidos a los sistemas de recuperación de disolvente y del gas caliente que sirve para evaporar el disolvente orgánico fácilmente volátil. (ref. 7, 29, 30)

Extrusión en Húmedo:

La disolución con 10 a 25% de polímero precalentado pasa a presión por la cabeza hiladora, con cerca de (1000 a 50000 agujeros), la disolución es extruida dentro de un baño coagulante compuesto principalmente del mismo disolvente utilizado para la extrusión pero que ha sido diluido en agua, de modo que cuando los filamentos entran en contacto con el baño, las fibras se coagulan. La principal dificultad de este proceso es obtener una precipitación regular de la fibra. El sistema es cont. que en las últimas etapas a diferencia del

sistema anterior.

Extrusión por Fusión:

Este es el método más sencillo, ya que no emplea disolvente. Este sistema se utiliza con fibras que tienen puntos de reblandecimiento inferiores a los puntos de descomposición o de degradación térmica. La masa fundida pasa por las placas hiladoras (spinnerets) y se solidifica mediante un corriente de aire frío, formandose de este modo los filamentos.

Las fibras de nylon y de poliéster utilizan este método. Como se puede observar, no todas las fibras acrílicas pueden ser obtenidas utilizando la extrusión por fusión. No obstante, existen varias patentes que emplean este método, por lo general utilizan plastificantes que son incorporados en seco, obteniendose geles que posteriormente, se someten a temperaturas elevadas hasta alcanzar el punto de fusión suficiente para la extrusión. Los filamentos obtenidos de esta manera, deben ser lavados para eliminar el plastificante en el que están embebidos.

LAVADO Y ESTIRAMIENTO

La fibra que aún contiene disolvente pasa por una etapa de lavado para eliminar el disolvente residual y otras impurezas. Paralelamente se efectúan estiramientos, con el objeto de orientar las cadenas del polímero a lo largo del eje de la fibra, con lo cual aumentan grandemente sus propiedades mecánicas. El proceso de estiramiento se efectúa con diversos rodillos girando a velocidades diferentes de modo que cada filamento aumenta de 4 a 8 veces su longitud original. Antes de esta etapa la fibra aún se encuentra en estado coloidal (es un gel). Este proceso se puede llevar a cabo antes, durante o después del lavado de la fibra a una temperatura superior a la temperatura de 2º orden (glass-rubber), normalmente a más de 80°C, empleando aire caliente o vapor saturado.

TRATAMIENTOS QUÍMICOS

El tratamiento con suavizadores, lubricantes, agentes antiestáticos, etc. es necesario para darle a la fibra características apropiadas antes de iniciar el proceso textil. Estos tratamientos se efectúan casi siempre antes de la etapa de secado, algunos procesos repiten el tratamiento una vez que la fibra está seca.

SECADO Y ESTABILIZACION TERMICA

El secado deberá realizarse a más de 120°C. pero durante corto tiempo para evitar que la fibra se vuelva amarilla y especialmente para evitar -- que se modifique la estructura interna de la fibra.

Normalmente el secado se efectúa por contacto y bajo tensión utilizando rodillos o tambores perforados por donde circula aire caliente. En este último caso, existe cierto grado de encogimiento. Después del secado, la fibra se estabiliza, para eliminar las tensiones interfibrillares que pudieron haberse desarrollado después de la coagulación, ocasionando que la fibra sea más quebradiza. Estas tensiones son eliminadas por relajación de la fibra utilizando la temperatura y el equipo adecuado para que exista suficiente movilidad molecular. El proceso de estabilización por relajación se puede realizar antes del secado a 100°C. Sin embargo, la relajación de la fibra en vapor saturado a 120-140°C. es el método más eficiente aunque es una operación discontinua. La relajación continua durante el secado utiliza tambores perforados a una temperatura de 100°C., el agua de la fibra sirve de plastificante. Con este método la fibra no encoge demasiado por lo cual es muy satisfactorio en especial para fibras extruidas en seco, aunque también se obtienen buenos resultados con las fibras extruidas en húmedo.

La temperatura y la tensión son importantes, puesto que determinan el grado de encogimiento y la textura de las fibras.

RIZADO DE LA FIBRA

Una vez completadas las etapas anteriores, se somete la fibra (tow) a un proceso de rizado mecánico utilizando una caja cerrada y vapor saturado.

Finalmente, se corta la fibra en forma de greña (staple) estabilizada (con encogimiento menor del 2%), o sin estabilizar (con encogimiento de 2% al 20%); o bien no se corta y se vende como cable (tow) estabilizado o sin estabilizar; ó como filamento continuo.

IV

ESTUDIO DEL MERCADO

ESTUDIO DEL MERCADO

La estabilidad económica y política de México, así como su potencial a largo plazo, hacen en general muy atractivo el invertir en el país a través de la creación de nuevas industrias. Por lo que respecta a la industria química, hoy en día el factor limitante en México no es, la disponibilidad de capital para invertir, sino la falta de medios, tanto humanos como de información, para seleccionar un proyecto, evaluarlo, y desarrollarlo.

En la evaluación de un proyecto es de primordial importancia el estudio del mercado, debido a que los resultados de éste influyen decisivamente en las consideraciones posteriores: En la etapa de ingeniería y diseño, al seleccionar el proceso industrial adecuado, y en la etapa de cálculos económicos y de financiamiento, al evaluar las ventas que a su vez forman la parte más subtancial de los ingresos.

La rápida industrialización de México, ha dado lugar a tasas de crecimiento muy elevadas, por ejemplo dentro del sector de fibras sintéticas el crecimiento medio anual de 1969 a 1974 fue del 30%. Estas tasas de crecimiento aunadas a una relativa falta de material estadístico, dificultan el poder predecir el crecimiento futuro dentro los límites necesarios para que un inversionista este dispuesto a arriesgar su dinero en un proyecto industrial.

PRODUCCION Y CONSUMO MUNDIAL

Las fibras sintéticas (no celulósicas) representan el 32% de la producción mundial de fibras, (tabla IV.1 y fig. IV. 1) constituyendo el sector de más rápido crecimiento. En 1960, apenas representaban el 4% de el total; en 1970, su participación subió al 22%; de continuar esta tendencia, para el año 2000 las 3/4 partes de las fibras consumidas serán de origen sintético, (fig. - IV-2). Los países con mayor capacidad de producción son los Estados Unidos, Japón y Europa Occidental. No obstante, el mayor grado de crecimiento en la producción de fibras no celulósicas se registra en los países en vías de desarrollo y en los países socialistas.

En cuanto a la capacidad de producción de fibra acrílica, también -- los E.U.A. y Japón son los mayores productores, seguidos de los países europeos, Alemania Federal, Inglaterra, e Italia. Estos países juntos tienen casi la mitad del total de plantas acrílicas en el mundo, con una capacidad de producción del 66% del total.

La capacidad de las plantas fuera de las áreas de mayor producción es menor. Por ejemplo: Mientras la capacidad promedio de las plantas de fibras acrílicas en E.U.A., es de 60,000 ton/año; en Europa occidental, es de 31,000-ton/año; en Japón, de 32,000 ton/año; en Europa Oriental, de 15,000 ton/año; y en America Latina, de apenas 10,000 ton/año. (T IV.2).

El consumo per cápita de fibras acrílicas en Europa Occidental es de

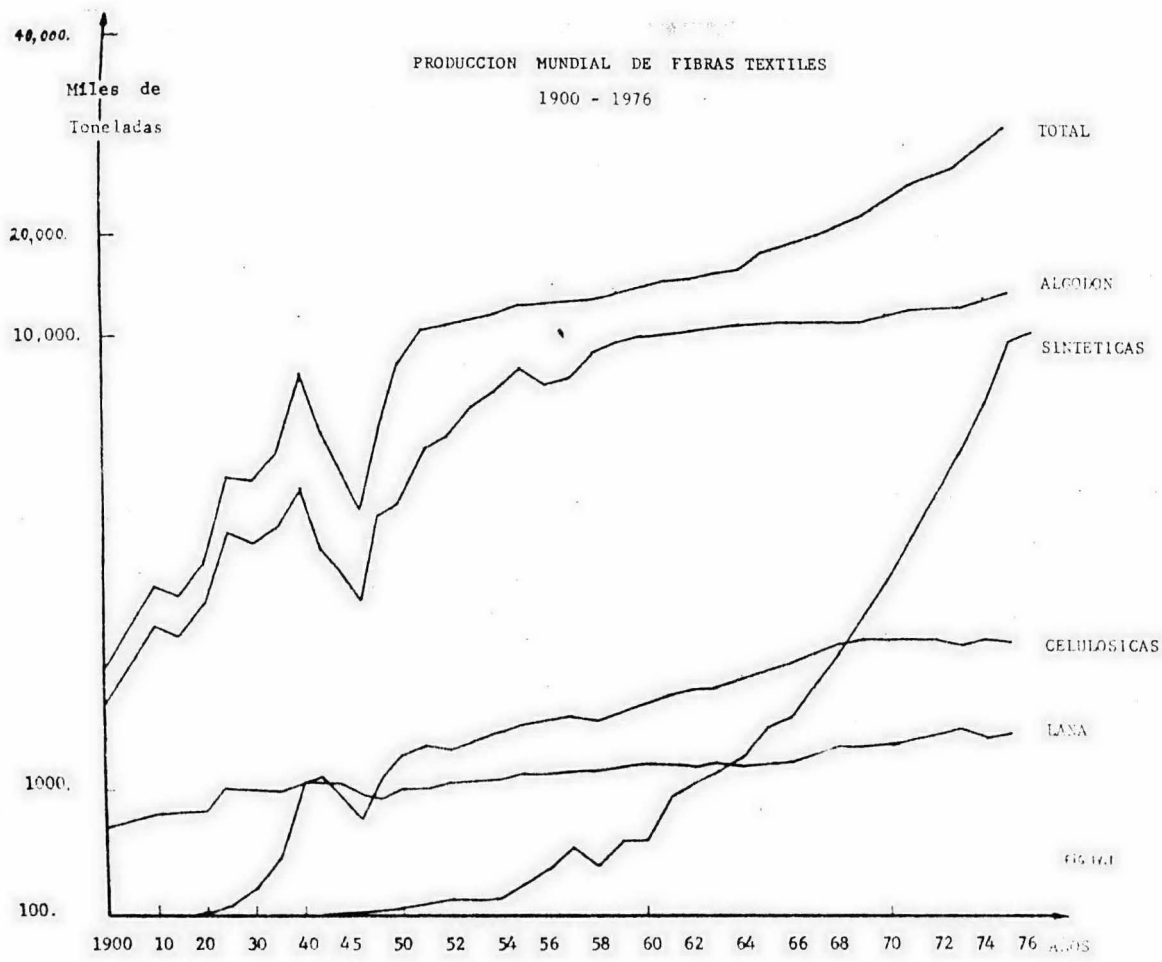


TABLA IV. 2		Cap. de producción	N° de plantas	Cap. de producción	N° de plantas
Fibras acrílicas		Fibras sintéticas			
Kton		Kton			
NORTEAMÉRICA		409	12	3621	132
Estados Unidos	364	8		3311	100
México	34	3		181	22
Canada	11	1		129	10
SUDAMERICA		37	6	321	86
Perú	18	1		30	7
Brazil	12	3		143	31
Argentina	7	1		72	18
Venezuela	no	0		22	9
Colombia	-	1		38	8
Otros	0	0		16	13
EUROPA OCC.		811	26	2995	173
Alemania Federal	212	3		946	31
Gran Bretaña	193	4		558	28
Italia	165	6		500	24
Francia	105	2		352	21
España	64	2		185	14
Holanda	29	1		-	6
Bélgica/Lux.	19	1		226	7
Suiza	no	0		108	5
Turquía	15	2		59	9
Austria	9	1		24	2
Irlanda	-	1		13	5
Portugal	-	1		11	3
Otros	-	2		13	8
EUROPA ORIENTAL		189	13	891	35
U.R.S.S.	77	5		400	-
Rumania	35	2		100	4
Alemania Dem.	30	2		119	8
Polonia	15	1		131	6
Checoslovaquia	no	0		65	5
Yugoslavia	15	1		19	7
Bulgaria	12	1		45	3
Hungría	5	1		12	2
ASIA		499	26	1974	165
Japón	368	11		1326	63
Corea del Sur	75	2		248	17
Taiwan	33	6		183	39
China	15	2		67	-
Israel	6	1		13	4
India	1	2		49	22
Indonesia	1	1		6.7	6
Iran	-	1		7.5	2
Tailandia	no	0		48	7
Filipinas	no	0		26	5
RESTO DEL MUNDO		-	-	125	23
TOTAL		1945	83	9927	614

2.3 Kg. En E.U.A., de 1.75 kg y en México de 0.7 kg. Existen diversos factores que ocasionan esa distribución: 1) El clima más frío y de más larga duración en Europa que en E.U.A. y 2) Históricamente el algodón ha sido la fibra más popular en E.U.A., mientras que en Europa occidental la Lana ha sido tradicionalmente más favorecida.

Volviendo a las fibras sintéticas, vemos que las tres fibras más importantes, es decir, el poliéster, el nylon y las acrílicas, juntas aportan cerca del 90 % del total de fibras sintéticas. En 1975, las fibras poliéster contribuyeron con el 47 %, las poliamídicas con el 33 %, y las poliacrílicas con el 20 % respectivamente de ese porcentaje. (vea la fig. IV.3).

PROYECCION DE LA PRODUCCION MUNDIAL DE
FIBRAS TEXTILES. DE 1900 al año 2000

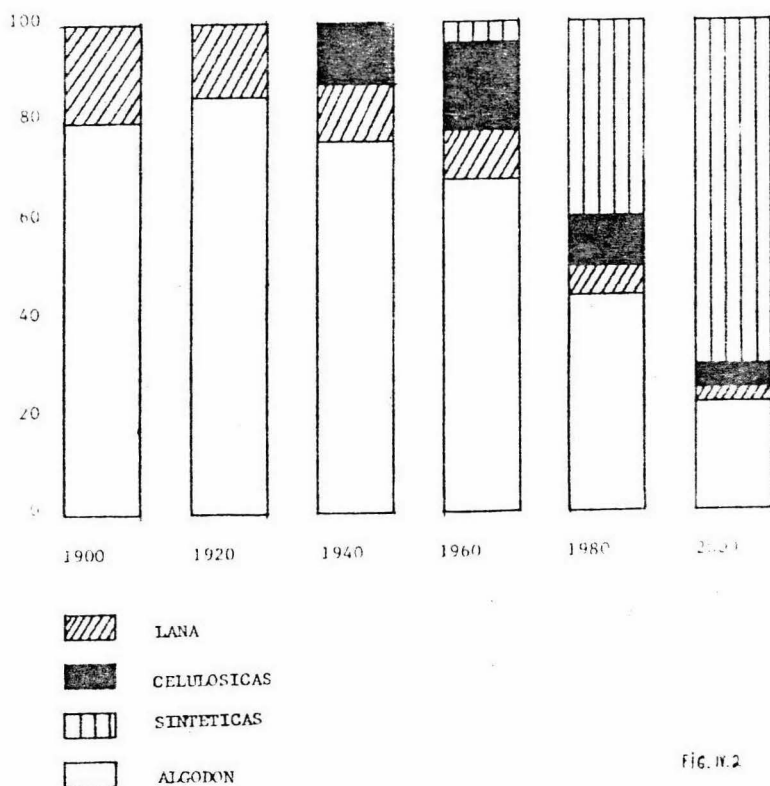


FIG. IV.2

PRODUCCION MUNDIAL DE FIBRAS SINTETICAS
EN MILES DE TONELADAS

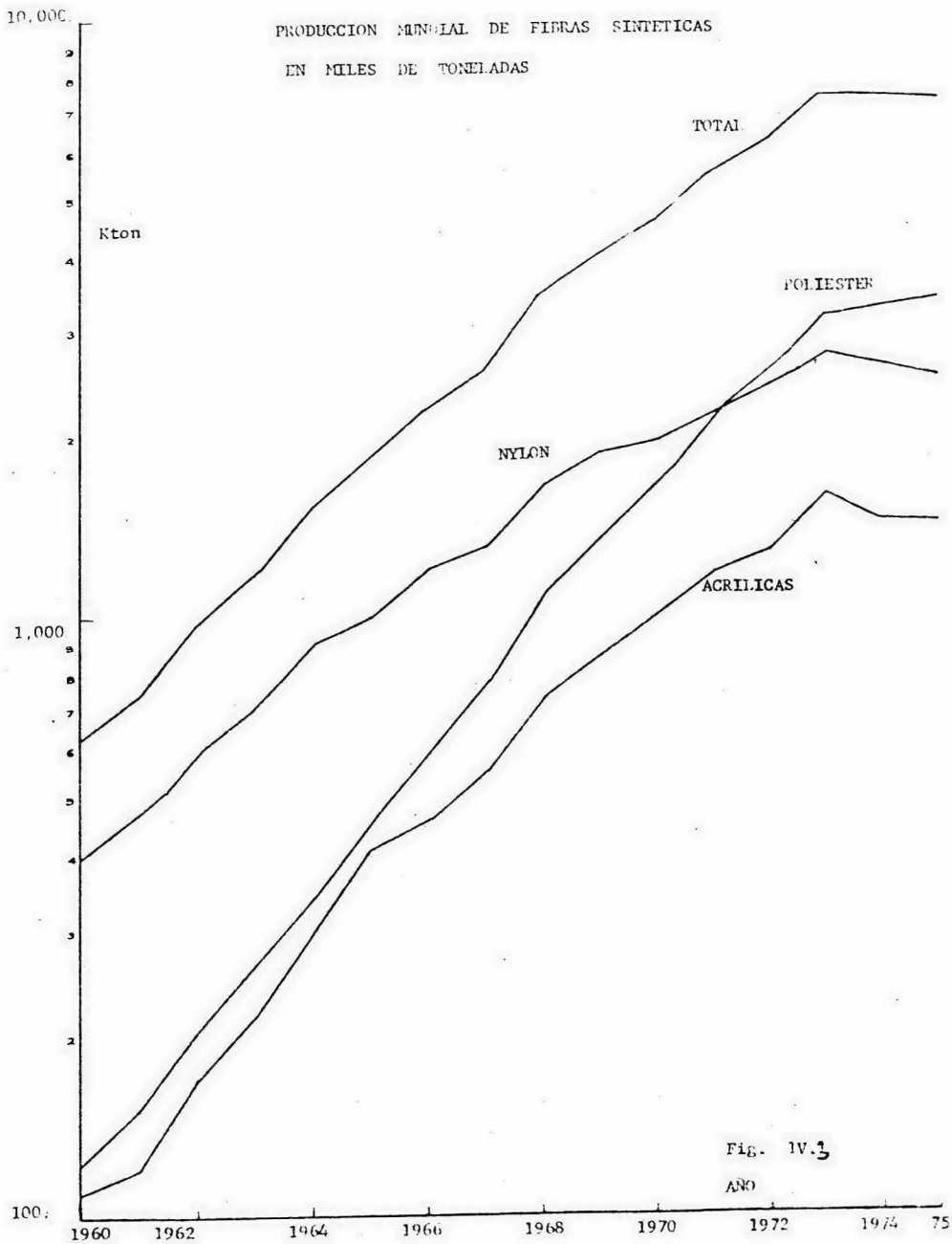


FIG. IV.3

AÑO

PRODUCCION Y CONSUMO EN MEXICO

En la República Mexicana, existen 9 empresas dedicadas a la producción de fibras artificiales y sintéticas, de las cuales únicamente 3 producen fibra acrílica.

Compañía	Lugar de producción
Celulosa y Derivados, S. A.	El Salto, Jalisco.
Fibras Sintéticas, S. A.	Cotacatla, Veracruz.
Celanese Mexicana, S. A.	Ocotlán, Jalisco.

El mercado de las fibras sintéticas y artificiales, como el resto de los mercados, se vio afectado considerablemente por la escasez de materias primas y precios elevados (1974), y luego por una débil demanda (1975). Este mercado venía creciendo a una tasa del 20.6% de 1968 a 1972, como consecuencia -- de la recesión, esta tasa se redujo al 7.0 en 1974. En el mercado total de fibras la más afectada fue el algodón, la cual redujo su mercado en 17.6% en -- 1974, a pesar de estar en el nivel de precios más bajos de su historia en pe -- sos constantes.

La situación en el primer trimestre de 1976 señala una tendencia a -- la recuperación de la industria química. De los 12 productos que consideran -- los principales indicadores económicos, 7 registran incrementos de cuantía. -- Entre ellos se encuentran el cloruro de vinilo y el acrilonitrilo con incremen -- tos del 82.4% y 26.4% respectivamente.

Durante este período, el renglón de fibras químicas logró su mejor -- nivel de los últimos años al crecer un 32%, mientras que en 1975 tuvo una dis -- minución del 6.6% en el mismo período. Después de la fibra poliéster, son las fibras acrílicas las que han mostrado un mayor grado de desarrollo. De 1969 a -- 1974, la producción de estas fibras se incrementó un 32.5 % medio anual. Sin -- embargo, debido a la escasez de materias primas no hubo exportación.

INTEGRACION DE LA INDUSTRIA DE FIBRAS SINTETICAS

Debido a la diversificación y aumento en la producción de materias primas petroquímicas por parte de PEMEX. La integración del sector productor de fibras químicas es prácticamente total. Por ejemplo, la fabricación de nylon está prácticamente integrada. PEMEX se encarga de la producción de el ciclohexano y el amoníaco, a partir de los cuales UNIVEX obtiene el monómero de caprolactama y por otra parte las compañías de la industria privada obtienen las fibras de nylon mediante los procesos de polimerización y extrusión. En las tablas IV. 3 y IV. 4 y fig. IV. 4 se muestra la estructura general del consumo de fibras artificiales y sintéticas en México.

Como se puede observar la fibra poliester ha aumentado su participación en el consumo de fibras sintéticas en forma impresionante. (Tabla IV.5) y fig. IV.3

La integración del sector productor de fibras acrílicas es total. PEMEX proporciona el monómero y el sector privado realiza la fibra acrílica.

ESTRUCTURA DEL CONSUMO DE FIBRAS BLANDAS EN MEXICO
EN % 1960 - 1976

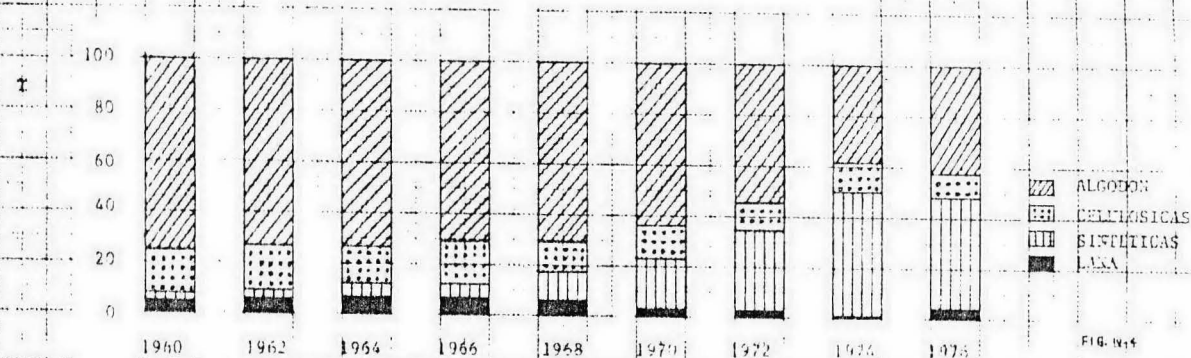


FIG. 14-4

ESTRUCTURA DEL CONSUMO DE FIBRAS SINTETICAS EN MEXICO
EN % 1960 - 1976

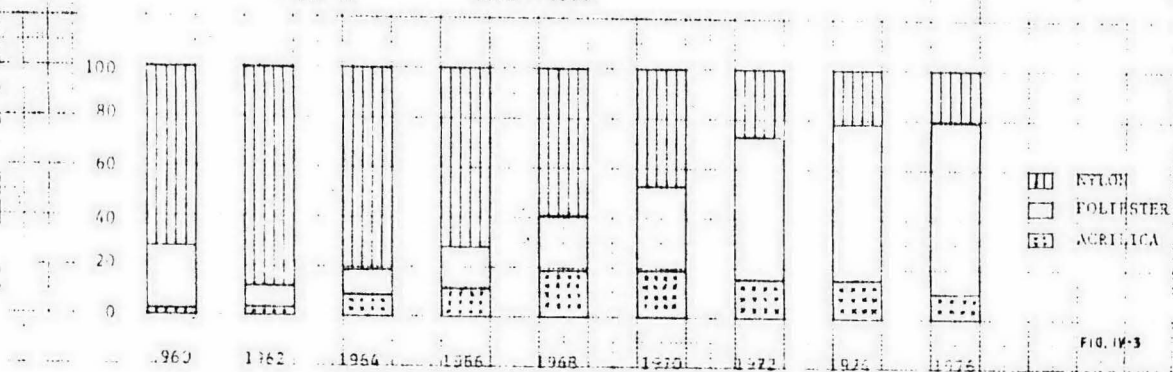


FIG. 14-5

ESTRUCTURA DEL CONSUMO DE FIBRAS TEXTILES BLANDAS EN % T IV.3

	FIBRAS NATURALES		FIBRAS ARTIFICIALES			
AÑO	ALGODON	LANA	CELULOSICAS	NO CELULOC	OTRAS	TOTAL
1964	73.1	6.7	14.5	5.7	(-)	100
1965	70.1	7.2	14.1	7.9	0.7	100
1966	70.6	6.6	14.7	7.5	0.6	100
1967	69.3	6.5	14.1	9.3	0.8	100
1968	70.4	6.1	12.2	9.8	1.5	100
1969	68.2	5.3	12.3	12.4	1.8	100
1970	63.8	3.7	13.1	17.3	2.1	100
1971	58.9	3.7	12.1	23.5	1.8	100
1972	54.2	3.0	10.5	30.4	1.9	100
1973	46.1	1.4	9.5	40.9	2.1	100
1974	38.2	1.3	11.5	47.3	1.7	100

ESTRUCTURA GLOBAL DEL CONSUMO DE FIBRAS ARTIFICIALES Y SINTETICAS DE ORIGEN PETROQUIMICO Y SUS POLIMEROS. (TONELADAS). T IV.4

AÑO	1968	1969	1970	1971	1972	1973	1974
FIBRAS							
PRODUC.	38372	46599	61695	60150	100178	130702	141745
IMPORT.	1361	3090	2530	2144	632.9	3699	10236.1
EXPORT.	2289	3009	2704	5371	4860.3	6321.7	2496
CONSUMO APARENTE	37444	46680	61521	76923	95950.6	128079.3	149485.1
POLIMEROS							
PRODUC.	24683	29083	38541	53039	83118	103661	120841
IMPORT.	459	3824	9682	15401	20787.9	12443	12672.9
EXPORT.	0	0	0	0	0	0	0
CONSUMO APARENTE	25142	32907	48223	68440	103905.9	116104	133513.9

CONSUMO APARENTE DE FIBRAS ARTIFICIALES Y SINTETICAS T IV.5
(EN TONELADAS). 1960 - 1974

AÑO	ACETATO	POLIAMIDAS	POLIESTER	ACRILICAS	OTRAS	TOTAL
1960	n.d.	2378	842	84	-	3304
1961	7183	3548	528	211	-	11470
1962	8569	4358	412	176	-	13515
1963	9133	6983	1308	388	-	17812
1964	9818	9513	1192	999	-	21522
1965	10998	12959	2174	1778	-	27909
1966	11926	13425	3061	2152	-	30564
1967	12266	12801	3807	5167	31	34041
1968	14004	14750	5815	4665	71	39305
1969	14873	17952	9080	6980	128	49013
1970	15577	22080	15903	9042.9	133	62603
1971	16061	20680	31311	12445.1	137	80497
1972	11447	22935	48173	13394.9	n.d.	95950
1973	12373	29241	67919	18546.2	n.d.	128079
1974	12991.5	29902	82289	24302.9	n.d.	149485

n.d. datos no disponibles.

(-) consumo insignificante

MATERIA PRIMA

Las fibras sintéticas son derivados petroquímicos, y por lo tanto son grandemente afectadas por las alteraciones que se presentan en la industria del petróleo y petroquímica. Lo anterior lo podemos corroborar en la situación de la industria química europea y japonesa, que en 1975 fue muy afectada particularmente en el sector de plásticos y fibras sintéticas. Esta situación es más clara si observamos la siguiente tabla:

Materia prima	% utilizado para obtener fibra acrílica.
Petróleo crudo	0.5
Nafta	1.4
Propileno	5.7
Acrilonitrilo	48.0

de lo anterior podemos concluir que existe una gran dependencia por parte de la industria de fibras en la industria del petróleo y petroquímica.

AMONIACO

En México la producción de amoníaco en 1974 fue de 524428 ton. Actualmente la capacidad instalada aumentará grandemente con las dos unidades que se construyen en Cosoleacaque Ver. cuya capacidad conjunta es de aprox. 900,000. ton/ anuales estas unidades se terminarán este año. Con la capacidad acumulada, se espera cubrir la demanda de amoníaco, el cual se utiliza principalmente en la producción de fertilizantes compuestos como la urea y el sulfato de amonio, y en productos químicos como el acrilonitrilo, hasta 1980.

Los requerimientos de amoníaco para las fibras acrílicas, tomando como base el acrilonitrilo son de aproximadamente: más de 0.5 lb NH_3 / lb fibra acrílica.

PROPILENO.

La producción de propileno en 1974 fue de 92,338 ton/año, la cual fue inferior a la de 1973. No obstante el consumo de propileno crecerá al entrar en producción las instalaciones de cumeno, polipropileno, óxido de pro

propileno, y acrilonitrilo. Por esta razón, se tiene planeado la construcción de una unidad de 140,000 ton/año en Poza Rica Ver., con una inversión de 210 millones de pesos, que será puesta en marcha en 1978.

El propileno se utiliza principalmente como materia prima de petroquímicos básicos como el acrilonitrilo, el cumeno, isopropanol, y tetramero. En E.U.A., la proporción de propileno consumido es la siguiente:

% de propileno empleado		producto
30.87	para obtener	Isopropanol
12.39	para obtener	Oxido de propileno
11.96	para obtener	Acrilonitrilo
8.48	para obtener	Polipropileno
5.65	para obtener	Cumeno
30.65	para obtener	otros

Por cada libra de fibra acrílica producida se necesitan apróx. de -- 1.2 a 1.575 lb de propileno (tomando como base el ACN producido por el proceso Sohio).

ACRILONITRILLO

La unidad existente de acrilonitrilo (de 24,000. ton/año), cuya producción empezó en 1971 cubrió la demanda hasta 1974. El consumo de ACN en -- 1975 fue de aprox. 33,000 ton. y se calcula que en 1978 el consumo aumente a -- 59,000 ton y en 1982 a 89,000 ton. Para satisfacer esta demanda está en etapa de ingeniería el proyecto de una planta con capacidad de 50,000 ton/año, a un costo de 320 millones de pesos, la cual será puesta en operación en Tula Hgo. durante 1977.

El acrilonitrilo se usa principalmente para obtener fibra acrílica, v.gr. el consumo de acrilonitrilo en E.U.A. se distribuye de la siguiente forma:

Consumo en millones de Libras

Producto	1956	%	1965	%	1967	%	1969	%	1975	%
Fibra acrílica	80	65.6	360	48	418	62.3	560	48.4	1100	55
Resina ABS y SAN	7	5.7	105	14	96	14.3	145	12.5	340	17
Hule nitrilo	20	16.4	52	7	48	7.2	54	4.7	70	3.5
Exportación	ne	ne	165	22	100	14.9	275	23.8	200	10
Otros	15	15.0	68	9	9	1.3	123	10.6	290	14.5

Por cada libra de fibra acrílica se necesitan 1.05 lb. de acrilonitrilo.

TENDENCIA DE PRECIOS DE MATERIA PRIMA

El costo de la materia prima (ACN) se ha incrementado sustancialmente desde 1972 y 1973, de 13 ¢ / libra a 24 ¢/lb. en junio de 1975, o sea de 3.6 - pesos/kg a 6.6 pesos/kg respectivamente. En la fig. IV.5 se muestra la tendencia de precios de acrilonitrilo en E.U.A. desde 1955.

A continuación presentamos una lista de precios de materia prima en varios países (según precios vigentes en abril de 1976).

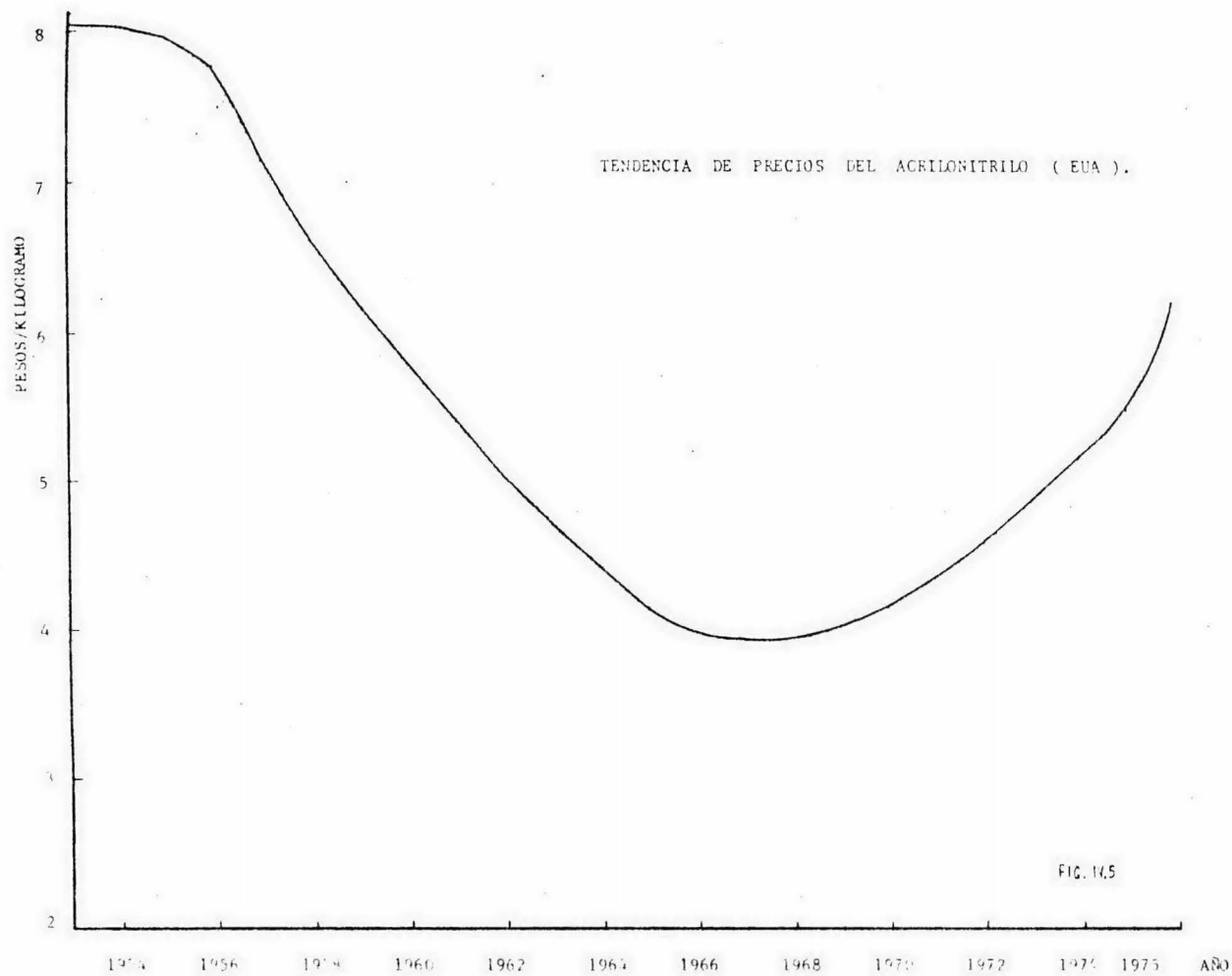
Producto	E.U.A. ¢	Belg. FB	Francia FF	Alem. DM	Italia L.	R.U. £
Acrilonitrilo RTC	24	17.5	2.84	1.45	500	-
Amoníaco RTC	9	2.65 ^a	0.17 ^a	0.30	78	6 ^b
DMF	32	-	2.60 ^c	1.80	650	-
Cloruro de Vinilo	12.6	-	-	0.80	260	-

Notas: RTC= entregas de 10 a 20 ton. por carretera o ferrocarril.

a= amoníaco al 25%. b= amoníaco al 100%; todos los demás al - 30%.

c= Lote de 25 ton.

Tipos de cambio: 1 dólar = 38.94997 francos belgas= 4.8653 francos franceses = 2.53848 DM = 890.049 liras = 0.5497 5 libras.



FACTORES INFLUYENTES EN EL MERCADO

Desde su aparición las fibras acrílicas se han expandido y diversificado ampliamente. Entre los principales factores que influyen al consumidor y que le inducen a adquirir productos textiles elaborados con fibras sintéticas, y específicamente con fibras acrílicas, están los siguientes:

La durabilidad de las fibras sintéticas es mayor que la de las fibras naturales. Las fibras acrílicas en particular tienen mejores propiedades químicas, biológicas, a la luz ultravioleta, etc. que las fibras naturales.

La fibra acrílica tiene buena solidez a la luz y al lavado, siendo el aspecto estético fundamental en la industria textil, este aspecto es importante. La fibra acrílica es tan fácil de teñir como el algodón, la lana, o el rayón.

Otros factores a considerar son: la pérdida de la forma con el uso; el encogimiento al lavado. En algunos casos las prendas se hacen guangas, o se abomban cerca de rodillas y codos y la prenda se tiene que descartar. La resistencia a la deformación depende mucho del tipo de construcción de la tela o tejido. La propiedad física que más influye en este problema es la elasticidad. En general las fibras sintéticas tienen una calidad superior en lo que se refiere a conservar la forma de la prenda y al encogimiento que las fibras naturales.

Otros factores que no se deben olvidar son el clima y la moda; el clima influye en la demanda de productos que otorguen el máximo de confortabilidad.

El factor moda, es un elemento importante en el desarrollo de la demanda de productos textiles. Los productores mundiales de fibra están perfectamente organizados en este sentido.

Existen otros factores socio-económicos que determinan los hábitos de compra de productos textiles. Entre estos cabe señalar a los siguientes: - 1.- Ingreso familiar, que determina la capacidad de compra; 2.- Ocupación, influye en el tipo de producto; 3.- educación; 4.- edad, influye en el tipo de ropa; 5.- lugar de residencia.

APLICACIONES DE LA FIBRA ACRILICA

Las fibras acrílicas se producen en un amplio rango de decitex, esto les permite ser usadas en campos muy diversos. Por ejemplo, en la indumentaria donde es necesario producir artículos con buena caída y que tengan tacto suave. Fibras más finas se necesitan para producir tapetes, donde las características buscadas son la durabilidad y la resiliencia debido al uso constante. En la tabla que sigue, se puede apreciar el consumo de las fibras acrílicas en las principales áreas de producción y consumo.

TABLA IV.6 EL CONSUMO DE LA FIBRA ACRILICA EN PORCIENTO

Aplicación	Europa Occ.	E.U.A.	Japón
1.- Indumentaria	65	63	76
2.- Textiles para la casa	30	35	21
Alfombras y tapetes	13	22	5
Otros usos en el Hogar.	17	13	-
3.- Industrial	3	1	-
4.- Otros	<u>2</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
	100 %	100 %	100 %

1.- Indumentaria: como se puede apreciar, este es el principal mercado de consumo. a).- Géneros de punto, este sector está compuesto de varios subsectores, cada uno de los cuales produce diferentes tipos de telas, en diferentes estilos, para diferentes mercados. La diferencia principal entre estos segmentos se debe a la maquinaria altamente especializada y a la tecnología.

Las fibras acrílicas se han convertido en un factor importante en el mercado de géneros de punto, puesto que proporcionan al consumidor telas que poseen un tacto semejante a la lana, con poco mantenimiento y costo bajo.

Este tipo de artículos tienen excelente solidez a la luz, buena solidez al color o teñido, y al lavado; buenas propiedades de "lavar y usar", recuperación a las arrugas y tacto agradable. Sin embargo presentan poca resistencia a la abrasión y a la tensión.

Son de importancia los géneros de punto: a.1 de trama, como suéteres,

géneros sencillos (tejidos con 1 sola urdimbre y 1 trama), tejidos de pelo -- largo, géneros de punto dobles, calceteria, u otros. a.2 de urdimbre (warp - - knit), a.3 de habilidad manual (hand crafts).

a.1- Las fibras acrílicas son las fibras usadas principalmente en -- suéteres debido a su gran voluminosidad, a la gama de apariencias y a su fa -- cilidad de teñido. La alta voluminosidad de los suéteres acrílicos (también -- jerseys, pullovers, y chaquetas), se debe al desarrollo de fibras de alto enco -- gimiento y a una combinación de propiedades, y por otra parte al desarrollo -- de fibra bicomponente. Este tipo de fibra funciona mejor que la hecha con homo -- polímeros, en términos de tacto, resiliencia, voluminosidad y poder cubriente.

Géneros sencillos de acrílica se emplean para producir indumentaria -- de mujer, principalmente. Aunque también se usa para ropa de caballero. Los -- géneros sencillos se obtienen a menudo de hilos de alta voluminosidad - - - (AV). Este tipo de tejido compite principalmente con los géneros sencillos de -- poliéster y lana; y con tejidos entrecruzados como los vestidos de mujer y las -- camisas de hombre.

Tejidos de pelo largo: Durante muchos años se han hecho intentos pa -- ra reproducir la belleza y la riqueza de las pieles naturales. Con el adveni -- miento de las fibras acrílicas se ha logrado la producción de pieles sintéti -- cas que tienen muchas ventajas comparadas con las naturales. Son menos caras, -- son ligeras, y tibias; no se dañan con la lluvia y tienen gran resistencia -- biológica. Este mercado es dominado por las fibras acrílicas, sin embargo el -- poliester está empezando a ser muy usado. La fibra acrílica del pelo largo - - se emplea tanto para la parte interna (forro) como en el exterior de sacos, -- abrigos, sombreros, zapatos, botas, guantes, ropa deportiva, y adornos de piel -- sintética. Este mercado está sujeto a los cambios de moda, y se espera que - - reemplace a las pieles naturales de animales, particularmente aquellas de - -- especies raras.

Los géneros de punto dobles: se emplean para producir principalmente -- ropa de dama. v. gr., para vestidos, faldas, pantalones, etc. Tanto los géne -- ros sencillos como los dobles, a menudo, se mezclan con poliéster, lana, u o -- tros tipos de fibra acrílica.

Calceteria: Las fibras acrílicas para este propósito son populares - -- debido a que son confortables. Lo cual resulta de una buena superficie de moja -- do, esta superficie permite el transporte de la humedad fuera de la piel más -- rápidamente que el nylon y el poliéster; de esta manera la piel se mantiene -- seca.

El principal competidor de las acrílicas en este mercado es el algo -- dón.

a.2- Los géneros de punto de urdimbre (warp knit) y de habilidad ma -- nual (hand crafts), tienen usos más limitados para las fibras acrílicas. Aun -- que su consumo es apreciable.

b.- Tejido entrecruzado: Por lo que a indumentaria se refiere los - - usos más comunes de tejido entrecruzado son: trajes para caballero, camisas, - -- abrigos, y pantalones; así como vestidos de mujer, faldas, capas, trajes, y --

ropa para deportes. En general existe más demanda por el poliéster, el rayón-- o el algodón dentro de este mercado. Gran parte de la fibra acrílica consumida en tejidos de este tipo va mezclada con poliéster o con lana.

2.- Textiles para la casa: Este tipo de aplicación se está convirtien-- do más importante para la fibra acrílica.

2.1- Tapetes y alfombras: Las alfombras de fibra acrílica son supe -- riores a la lana respecto a sus propiedades de desmanchado. El agua ni el uso-- constante deforman la apariencia de los tapetes acrílicos tan fácilmente como-- los de la lana. Las acrílicas tienen buena resistencia a la deformación por -- aplastamiento.

Los tapetes acrílicos presentan buena resistencia a las manchas, - - en húmedo las manchas solubles en agua no son absorbidas, pero las manchas de-- aceite se quitan con disolventes orgánicos. La limpieza en seco no ofrece pro-- blemas. Las alfombras se usan en el mercado residencial v.g. casas particula -- res para uso personal exclusivamente, o en el mercado de contrato, v.g. casas-- particulares, edificios de departamentos, etc; oficinas y bancos; tiendas; ho--oteles, restaurantes, teatros; escuelas, iglesias, bibliotecas. En ambos merca-- dos las acrílicas compiten principalmente con el nylon. El cual tiene menos -- tendencia a afelparse, y es más barato. Tanto las acrílicas, el nylon y la la--na se tiñen en colores fuertes y brillantes a diferencia del poliéster.

2.2a.- Cobijas: El consumo de cobijas de fibras acrílicas en regio -- nes donde existen climas fríos ha ido perdiendo importancia, con la introduc -- ción de las cobijas o cobertores eléctricos que desplazan a las cobijas con -- vencionales. Sin embargo debido a la crisis de energía hubo un aumento consi -- derable en las ventas de cobertores. En los países cálidos se emplea más el -- algodón. Las cobijas de poliéster tienen tendencia a la deformación superfi -- cial (pilling) y debido a su falta de resiliencia tienden a afelparse.

2.2b.- Cortinas: Esta fibra se usa en cortinajes medios y pesados -- casi siempre combinada con algodón o rayón. Las principales razones para su -- elección son: sus vivos colores, su voluminosidad y su resistencia a la luz -- solar. Algunas veces, se escoge por su facilidad de teñido y su semejanza con -- la lana. Sus principales competidores son el poliéster y el polipropileno. _____

2.a.c.- Tapicería: Esta es una de las aplicaciones más recientes. -- Las ventajas de las acrílicas en este mercado son su fácil limpieza, su secado -- rápido, la similitud con la lana, y los colores vivos en que se puede teñir. -- Los géneros entretejidos de acrílica presentan una adecuada resistencia a la -- abrasión y una buena resistencia a la luz, mejor que el nylon y el poliéster.

La fibra acrílica se puede mezclar con otras fibras para lograr una -- amplia variedad de efectos y texturas.

2.3.- Otros usos en el hogar incluyen artículos tales como: col -- chas, manteles, servilletas, etc.

3.- Industrial: Sólo una pequeña parte de las fibras acrílicas es -- consumida industrialmente. En general se emplea como homopolímero. 3.1- Filtra -- ción: Los filtros acrílicos se usan para filtrar sustancias secas, a menudo -

para controlar la contaminación del aire. El polipropileno, la modacrílica y el rayón se usan principalmente para filtración en húmedo. Las acrílicas se seleccionan debido a que trabajan a temperaturas más altas en medios ácidos o atmosféricas químicas adversas por períodos de tiempo más largos. Compiten principalmente con el poliéster. 3.2- Otros usos industriales son: para rodillos de pintura, para la fabricación de las fibras de grafito que se usan en la industria aérea y espacial, en bolsas, redes, mallas, etc.

4.- Otros usos: Las acrílicas también se emplean para rellenar almohadas, etc. compitiendo con el poliéster, algodón y acetato de celulosa, así como con otros materiales como plumas de aves, kapok, espuma de poliuretano, y hule espuma; como material para proteger contra la luz solar y los agentes atmosféricos (lonas, etc); en fieltros para usos especiales; para sacos de arena, y otro tipo de sacos y bolsas (para alimentos etc.) desplazando a las fibras naturales como el yute; para jips y autos convertibles como toldo, banderas, etc.

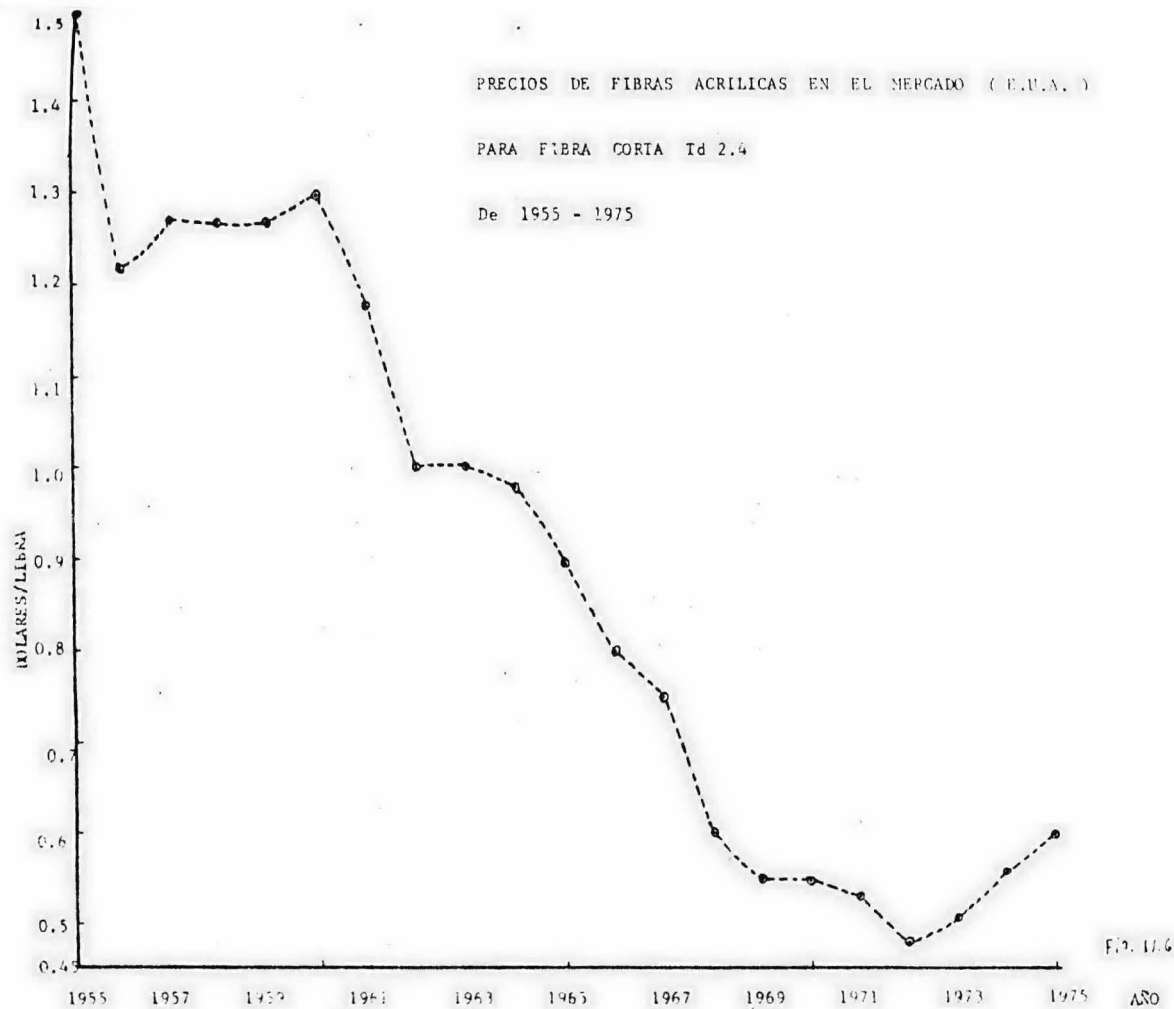
El desarrollo de las fibras bicomponentes, así como de las fibras acrílicas resistentes al fuego y el de fibras con mejores propiedades antiestáticas, indican que las fibras acrílicas desempeñarán un papel importante en el mercado de las fibras sintéticas.

TENDENCIA DE PRECIOS

En México la fibra acrílica adquirida hasta 1967 fué de importación según las siguientes cotizaciones: en 1960 y 1961 a 30 pesos /kg; de 1962 a 1965 a 26 pesos /kg; en 1966 a 24 pesos /kg.

En la tabla IV.6' y fig. IV.6 se muestra la historia de precios de la fibra acrílica en los E.U.A. (para fibra convencional).

El precio de la fibra acrílica bicomponente es sustancialmente más elevado. Por ejemplo: El precio de lista de las fibras de Du pont, tipos 21 y 24 en septiembre de 1975, fue de \$ 1.13 por libra.



T.W.6¹ HISTORIA DE PRECIOS DE FIBRAS ACRILICAS Y MODACRILICAS^a

	(Dolares por libra)			
	ACRILICA		MODACRILICA	
	Ropa ^b	Alfombrado ^c	Ropa ^d	Alfombrado ^e
1950	1.75			
1951	1.90			
1952	1.90			
1953	1.90			
1954	1.50			
1955	1.50			
1956	1.25			
1957	1.28		1.10	
1958	1.28	1.01	1.10	
1959	1.28	1.01	1.02	0.92
1960	1.28	0.95	1.02	0.88
1961	1.30	0.95	0.75	0.70
1962	1.18	0.745	0.75	0.65
1963	1.06	0.745	0.75	0.65
1964	1.06	0.745	0.78	0.65
1965	1.06	0.745	0.78	0.65
1966	1.06	0.745	0.78	0.65
1967	1.06	0.62	0.78	0.65
1968	0.89	0.64	0.78	0.65
1969	0.89	0.64	0.78	0.65
1970	0.89	0.64	0.78	0.65
1971	0.78	0.64	0.75	0.65
1972	0.78	0.64	0.75	0.65
1973	0.78	0.64	0.75	0.65
1974	0.80	0.62	0.75	0.69
1975	0.80	0.645	0.80	0.74

a Todos los precios son para junio del año indicado.

b Precios para fibra corta de 3.81 a 11.43 cm. Td 3, tipo 42, producida por Du pont de Nemours & Co.

c precios para fibra corta Td 15, tipo S-41, de 1958-1970 y desde 1971, tipo B-94, producida por Monsanto Co.

d Precios para fibra corta Td 3, tipo A, de longitud std., producida por Eastman Kodak Co.

e Precios para fibra corta Td 16, tipo A, de longitud std., producida por Eastman Kodak Co.

PROYECCION DE LA DEMANDA DE FIBRAS ACRILICAS

La proyección de la demanda futura de fibras acrílicas en México la calcularemos por el método estadístico de mínimos cuadrados, el cual es más -- preciso que otras técnicas de pronóstico y es más simple.

La curva que emplearemos tiene la siguiente forma:

$$Y = A + BX + CX^2$$

Donde las constantes se calculan utilizando las siguientes ecuaciones:

$$\sum Y = AN + B\sum X + C\sum X^2$$

$$\sum XY = A\sum X + B\sum X^2 + C\sum X^3$$

$$\sum X^2Y = A\sum X^2 + B\sum X^3 + C\sum X^4$$

Los datos de consumo se tomaron de la tabla IV.5.

Designamos a $X=0$ el año 1968 y a los siguientes corresponde el -- 1,2,3,4, hasta el 6; del mismo modo -1,-2, hasta -7 para los años anteriores, de este modo se simplifican las operaciones. Los resultados se muestran en la tabla IV.7 y IV. 8. Resolviendo el sistema de ecuaciones obtenemos que:

$$A = 5210.5315$$

$$B = 1850.6563$$

$$C = 174.2647$$



La ecuación de ajuste tiene esta expresión:

$$Y = 5210.5315 + 1850.6563 X + 174.2647 X^2$$

TABLA IV.7

ANO	X	Y	X ²	X ³	X ⁴	XY	X ² Y
1961	-7	211	49	-343	2401	-1477	10339
1962	-6	176	36	-216	1296	-1056	6336
1963	-5	388	25	-125	625	-1940	9700
1964	-4	999	16	-64	256	-3996	15984
1965	-3	1778	9	-27	81	-5334	15002
1966	-2	2152	4	-8	16	-4304	8608
1967	-1	5167	1	-1	1	-5167	5167
1968	0	4665	0	0	0	0	0
1969	1	6980	1	1	1	6980	6980
1970	2	9042.9	4	8	16	18085.8	36171.6
1971	3	12445.1	9	27	81	37335.3	112005.9
1972	4	13394.9	16	64	256	53579.6	214318.4
1973	5	18546.2	25	125	625	92731	463655
1974	6	24302.9	36	216	1296	145817.4	874904.4
TOTAL	-7	100248.	231	-343	6951	331255.1	1780171.4

PROYECCION DE LA DEMANDA DE FIBRAS ACRILICAS T.W.8

1975 - 1990

AÑO	TONELADAS
1975	26704.095
1976	31168.72
1977	35981.88
1978	41143.57
1979	46653.779
1980	52512.52
1981	58719.80
1982	65275.60
1983	72179.93
1984	79432.80
1985	87034.19
1986	94984.11
1987	103282.56
1988	111929.54
1989	120925.04
1990	130269.08

LOCALIZACION DE LA PLANTA

La selección del lugar para instalar una nueva planta industrial, -- sin tomar en consideración la naturaleza de su operación o del producto terminado, involucra la evaluación y correlación de muchos factores importantes, -- que afectan en diversos grados la decisión final.

Entre los principales factores a considerar está la situación geográfica de mercados y materias primas. La cual se refiere al balance de localización de materias primas, localización de mercados y medios y costos de transporte. Por lo general el impacto económico de estos factores es determinante. Otros factores que tienen importancia son los costos de mano de obra directa e indirecta, los cuales se reflejan en los costos de producción y en el capital invertido; también es importante la disponibilidad y calidad de recursos y servicios, como agua, combustible, energía eléctrica, etc.

Otros factores a tomar en cuenta son las políticas sociales del gobierno federal y de las entidades estatales para promover la descentralización industrial y el desarrollo regional, las cuales consisten en ayudas, estímulos, etc.

La decisión final será un balance entre estos aspectos, debiéndose incluir los factores económicos tangibles tanto como los intangibles.

Ultimamente, se ha dado una significación muy especial al factor contaminación ambiental por ello todo estudio de localización deberá tomar en cuenta este problema. Igualmente merece capítulo aparte el renglón de exportaciones. Es obvio que las necesidades y posibilidades en esta área son muy variables y dependen de cada caso en particular. Sin embargo, el promover exportaciones y pensar en ellas como parte integrante de un proyecto es de suma importancia.

Es conveniente mencionar que las fibras acrílicas son consideradas como derivados petroquímicos de acuerdo con la ley, y por lo tanto requieren el permiso especial.

El permiso se otorga previo estudio de la Secretaría del Patrimonio nacional o bien recurriendo a la comisión petroquímica mexicana, la cual está formada por elementos que representan a las secretarías del patrimonio nacional, industria y comercio, y Petróleos Mexicanos. Los requisitos son: 1) que la empresa que se dedique a esta actividad industrial deberá contar como mínimo con el 66 % de participación nacional dentro de su capital social. 2) Debe presentar previamente un estudio económico-técnico del producto ante la comisión petroquímica mexicana. 3) El precio de venta del producto elaborado debe ser como máximo 25 % superior al precio vigente en el mercado interno del país mayor exportador a México. 4) La calidad deberá ser similar o mejor a la del producto que en ese momento se adquiera en el mercado mexicano.

Teniendo en cuenta los factores expuestos previamente haremos un análisis de lugares que presentan condiciones favorables para el establecimiento de una planta industrial.

1)- Situación geográfica de materias primas: La principal materia -- prima se obtiene de una planta que está en Cosoleacaque Veracruz, y próximamente en Tula Hgo. habrá otra.

2)- Situación geográfica de mercados: Los principales mercados de -- consumo se encuentran en las áreas de mayor población como el área metropolitana de la ciudad de México, Puebla, Jalisco, y en general la parte central del país. También esta parte es la mejor comunicada de México. La disponibilidad de la mano de obra es buena en calidad y relativamente barata.

Por lo que toca a las políticas sociales, se ha dado un gran impulso a los conjuntos, parques y ciudades industriales, con ellos se tiene un instrumento valioso de decisión porque se tiene a la mano información oportuna que permite sopesar todos los factores que puedan influir en la selección del -- sitio.

Cabe mencionar los parques industriales de Jalisco, Guanajuato, Edo. de México, Morelos, Puebla, Querétaro, San Luis Potosí, Tamaulipas, y Veracruz.

Una vez que tenemos una vista global de los principales factores -- y condiciones que intervienen en la localización de plantas industriales escogemos lugares para la instalación de la planta. Un resumen de las características de varias localidades se presenta en la tabla siguiente:

CIUDADES	A	B	C	D	E	F	G
Minatitlán	b	e	e	e	b	b	e
Puebla	b	e	e	b	b	e	e
Querétaro	e	e	b	e	r	e	b
San Luis Potosí	r	e	r	e	b	e	b
Celaya	b	e	b	e	b	e	b

Donde:

A = Distancia al mercado y a la materia prima.

B = Comunicaciones (ferrocarril, barco, carretera).

C = Energía eléctrica y combustibles.

D = Aspectos fiscales (impuestos, incentivos, otros).

E = Mano de obra (disponibilidad, calidad, etc.).

F = Condiciones climatológicas(huracanes, temblores, altura sobre nivel del mar, inundaciones).

G = Estudio de la comunidad (facilidades sociales, culturales, -- religiosas, recreacionales, otras).

b = buena

e = Excelente

r = regular

V

PROCESOS DE OBTENCION
DE FIBRAS ACRILICAS

PROCESO DU PONT IObjetivo:

Elaborar una fibra, a partir de Acrilonitrilo y un comonomero.

Catalizador:

Bisulfito de sodio.

Disolvente:

Para la polimerización se utiliza agua destilada y para la hilatura se utiliza dimetil formamida (DMF).

Sistema de obtención:

Polimerización en suspensión acuosa y extrusión en seco.

Descripción:

Se prepara una mezcla de: 40 partes de persulfato de amonio, que se utiliza como iniciador; 80 partes de bisulfito de sodio, y 94 partes de agua destilada a 40°C.

Después de dos horas se añaden 16 partes en peso de una mezcla formada por 90% de acrilonitrilo y 10% de un monómero etilénico no saturado. La mezcla se mantiene bajo agitación constante.

El polímero precipita de la suspensión, y tiene un peso molecular aproximado de 60,000. El polímero precipitado es filtrado, lavado, secado y almacenado para su redisolución posterior.

El polímero seco finamente pulverizado, se disuelve en dimetil formamida de modo que, el contenido de soluto sea de 10 a 20 % en peso del disolvente. Esta operación se efectúa a cero grados centígrados o menos. A continuación la fibra se filtra y se desgasifica; pasando después por una etapa de precalentamiento a 150°C. volviéndose incolora.

El polímero disuelto se extruye a 130°C. a una velocidad de 10.1 g/min. a través de una placa de extrusión que tiene 10 agujeros de 0.125 mm. de diámetro. La extrusión se verifica dentro de una columna calentada por una corriente de aire que fluye a contracorriente. Las paredes de la celda se mantienen a 400°C.

El aire entra por la parte inferior a 100°C. y sale sucio a 200°C. La columna tiene una longitud de 8 ft. El filamento que sale está libre de disolvente, pasa por una bobina y se almacena.

Los filamentos de 248 tienen una tenacidad en seco de 0.62 g/den. y una elongación de 12.7 %. Después se desembobinan y pasan por un rodillo positivo y se calientan a una temperatura de 105°C., se desembobinan a una velocidad de

8 veces mayor que la velocidad del rodillo anterior. Durante estas operaciones de lavado y estiramiento, la fibra adquiere sus propiedades mecánicas, i.e., el hilo resultante tiene una tenacidad en seco de 3.4 g/den. y una elongación en seco de 10%.

La fibra obtenida finalmente tiene buena blancura, resiliencia, y resistencia a la abrasión, así como buena recuperación al arrugamiento. Su grado de inflabilidad es similar al rayón y al algodón. (fig. V.1).

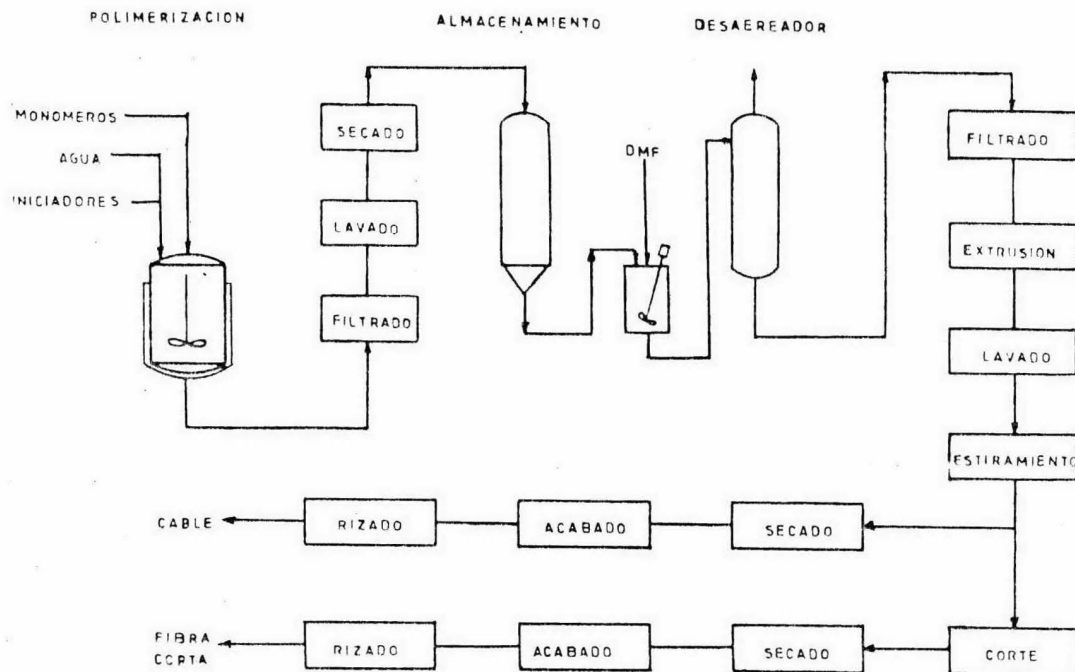


DIAGRAMA SIMPLIFICADO DEL PROCESO DE PONT I	
FIG. V-1	TESIS PROFESIONAL
SEP. 1976	JOSE H. CATALAN

PROCESO TOHO BESLONMonómeros:

Siendo menos 85% de acrilonitrilo y acrilato de metilo.

Disolvente:

La polimerización se realiza en una disolución concentrada de cloruro de cinc ($ZnCl_2$).

Iniciador:

Normalmente se utiliza peróxido de hidrógeno.

Sistema de obtención:

Polimerización en disolución acuosa e hilatura en húmedo.

Conversión:

Se logra una conversión final de 95%.

Descripción:

Este proceso emplea una disolución concentrada de cloruro de cinc, 85% de acrilonitrilo, y 9% de acrilato de metilo.

La disolución es enfriada previamente de 5 a 15°C., y se alimenta al primero de una serie de reactores conectados en serie los cuales se mantienen a una temperatura de 35° a 65°C., de modo que: $Tr1 < Tr2 < Tr3 \dots$ donde Tr es la temperatura de cada reactor.

Cada reactor, está equipado con su propio sistema de enfriamiento.

Ejemplo: A 100 partes de disolución concentrada de cloruro de cinc cuya concentración es de 50% aprox. se le agregan 9 partes en peso de una mezcla que consiste de: 1) 89% en peso de acrilonitrilo; 2) 9.5% en peso de acrilato de metilo; 3) 1.5% de alil sulfonato de sodio.

La mezcla se mantuvo a 12°C. y se alimentó continuamente al primer reactor bajo presión juntamente con una solución acuosa de peróxido de hidrógeno. El flujo se mantuvo a 1 parte en volumen/hr. por cada 3 partes en volumen/hr. del primer reactor.

Cada reactor está equipado con un agitador mecánico y una chaqueta de enfriamiento.

Se agregaron 0.15 partes en peso de peróxido de hidrógeno por cada 100 partes en peso de monómeros. La densidad de la disolución es de 1.50 a 20°C. La temperatura de operación del primer reactor ($Tr1$) se mantuvo a 42°C., la temperatu-

ra de la chaqueta uno (Tch1) fue de 25°C. y el tiempo de residencia de 180 minutos, obteniéndose una conversión del 70%, tomando como base la concentración inicial de monómero después de haberlo mezclado con el iniciador. La disolución parcialmente polimerizada se alimentó al segundo reactor bajo las siguientes condiciones: Tr2 fue de 43°C., Tch2 = 30°C., el tiempo de residencia (θ) = 30 minutos, la conversión aumentó al 75%.

La viscosidad (medida por el método de caída de bola), fue de 80 seg. a 45°C. usando una bola de 1/8 in. de diámetro.

La disolución resultante se alimentó a un tercer reactor con capacidad de 1.5 partes en volumen/hr. por 3 partes en vol./h. del primer reactor (la capacidad del 2° reactor es de 0.5 partes en vol./hr. del 1° reactor), la mezcla permaneció en el reactor 90 minutos; Tch3 = 30°C., aumentando la conversión al 90%. La reacción continuó en un 4° reactor a Tr4 = 45°C., θ = 180 minutos, y ---- tch4 = 48°C. para obtener una conversión final de 95%.

La disolución polimérica pasó a la etapa de extrusión en forma continua, siendo la concentración de polímero en la disolución (dope) de 10 %. Después de la extrusión los filamentos pasan por un baño coagulante.

El polímero final tuvo una viscosidad medida de acuerdo al método anterior de 85+ 2 seg. y una transparencia superior al 65%, medida en una celda de 20 mm. de profundidad a una longitud de onda de 420.

En otro ensayo similar, cambiando únicamente la temperatura inicial a 20°C. se obtuvieron los siguientes resultados: Tch1 igual a 13°C., después de varios días Tch1 = 10°C., y después de 3 semanas Tch1 = 6°C. para poder mantener la temperatura Tr1 a 42°C. En esta etapa la temperatura de polimerización empezó a variar irregularmente. El polímero presentó decoloración y se formaron pequeños agregados en forma de gel dentro de los reactores 1 y 2. La fibra obtenida en el primer ensayo tiene excelentes propiedades físicas. (fig. V-2).

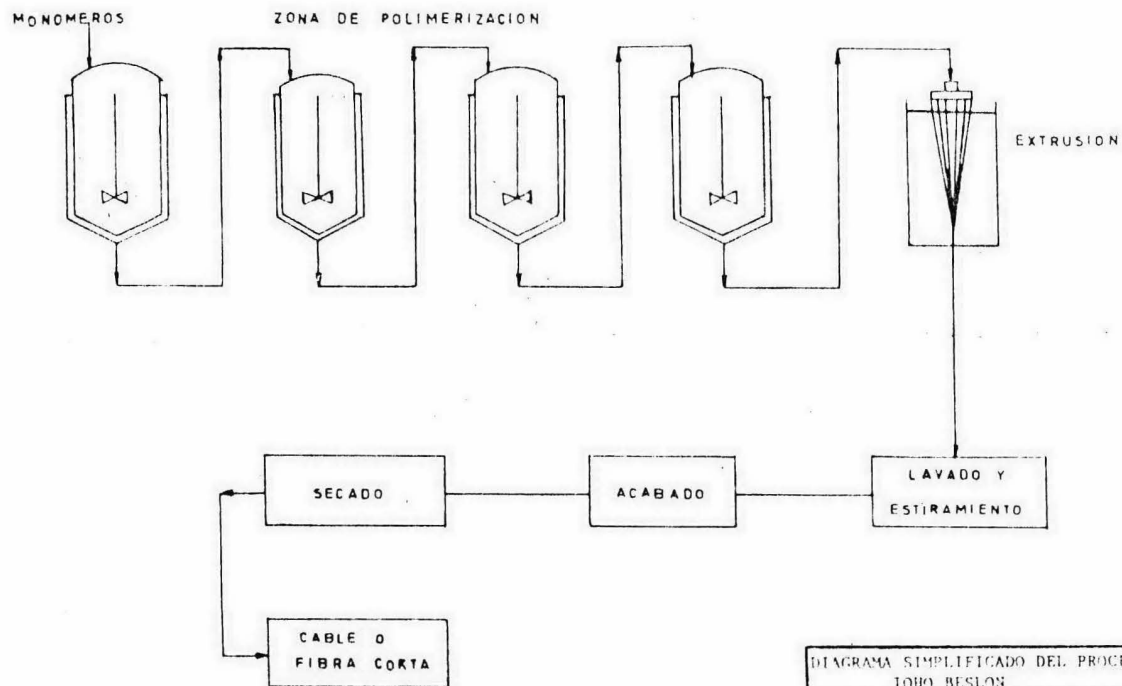


DIAGRAMA SIMPLIFICADO DEL PROCESO LOBO BESLON	
FIG. V-2	TESIS PROFESIONAL JOSE H. CATALAN
1976	

PROCESO ASAHI

Monómeros:

Acrilonitrilo y un monómero etilénico no saturado, frecuentemente acrilato de metilo.

Catalizador:

Como catalizador se emplea el sistema bisulfito de sodio y dióxido de azufre.

Disolvente:

Los monómeros se disuelven en ácido sulfúrico.

Sistema de obtención:

Polimerización en suspensión acuosa.

Rendimiento:

Se obtiene un polímero blanco que pesa el 82% de la cantidad teórica.

Descripción:

En el sistema tradicional, la recuperación de monómeros se realiza filtrando la disolución del polímero y llevando ese filtrado a una destilación para recuperar el ACN y el monómero etilénico no saturado.

Cuando se tiene una disolución altamente concentrada, el monómero tiende a polimerizar dentro del equipo de recuperación causando subbloqueo sobre todo si se utiliza bisulfito de sodio como catalizador, el cual al calentarse desprende un material volátil. Lo anterior trae como consecuencia que no se termine el proceso. La disolución y el filtrado tienden a formar espuma en el evaporador, complicando la operación. Por otra parte, el calor producido acelera la coloración del polímero.

Con este proceso, se puede controlar la temperatura dentro del evaporador ajustando la presión, lo cual impide que el polímero tome coloración. El dióxido de azufre (SO_2) puede ser recuperado ajustando el PH de la disolución de 4.0 a 1.5 antes de efectuar la destilación al vacío. Si el PH es menor a 1.5 el polímero pierde blancura. También disminuye la blancura del polímero por el efecto térmico, si el PH es mayor de 4.

Para recuperar el monómero se utiliza agua de intercambio iónico. El polímero se obtiene de la disolución después de recuperar los monómeros por medio de un deshidratador.

Existe una relación entre la temperatura de la disolución en el evaporador y la blancura del polímero; la cual depende del catalizador utilizado. En general, se recomiendan temperaturas menores a 65°C. En caso de que el catalizador empleado tienda a impartir color al polímero rápidamente, como el persulfato -

de amonio o el ácido tioglicólico, se recomiendan temperaturas menores a 50° C.

Para la corriente del eyector se utilizan temperaturas menores a 30°C. para evitar la polimerización del monómero.

Cuando la concentración de monómeros es baja o no existe catalizador en la disolución; entonces, se puede elevar la temperatura a más de 30°C. sin que esto ocasione muchos problemas. Ocasionalmente se inyecta una corriente de aire al evaporador para evitar la formación de espuma.

Es factible que haya una condensación parcial del monómero en la línea que une el evaporador con el eyector, ya que la concentración es alta, y por lo tanto puede producirse la polimerización del monómero ocasionando el bloqueo de la línea. Esto se evita calentando la línea por encima de la temperatura de condensación mediante vapor o calentamiento eléctrico.

En el polimerizador se introducen las siguientes cargas:

900	partes de agua
95	partes de acrilonitrilo
5	partes de acrilato de metilo
3	partes de bisulfito de sodio
0.8	partes de hidroxilamin disulfonato de potasio
0.2	partes de ácido sulfúrico
1004.0	Total

A la corriente que sale del tanque intermedio 6 se le agregan nuevas cantidades de compuestos para ajustar a 1004 partes totales. La corriente que sale del tanque intermedio tiene la siguiente composición:

736	partes de agua
16.8	partes de acrilonitrilo
0.9	partes de acrilato de metilo
0.5	partes de bisulfito de sodio
0.16	partes de hidroxilamin disulfonato de potasio
0.16	partes de ácido sulfúrico

La mezcla inicial permanece en el reactor 4 horas a 55°C. después, el producto obtenido se destila al vacío en un evaporador. El monómero de acrilonitrilo evaporado es absorbido en la corriente del eyector, mientras que el polímero es separado en el filtro 4. La presión del evaporador se mantiene a 50 mm. de mercurio abs. la temperatura de la suspensión a la salida del evaporador es de 36 o 37°C.

El rendimiento total es de 99.6 % de polímero, recuperándose el 98.3 % del -- acrilonitrilo y del acrilato de metilo, el 20% del ácido hidroxilamin sulfónico, el 17% del bisulfito de sodio, el 80% del ácido sulfúrico, y el 82% del -- agua.

El polímero obtenido se seca y se pulveriza. Posteriormente se disuelve en -- ácido nítrico para formar la disolución para la hilatura. Una vez disuelto es filtrado y desgasificado. Una vez obtenida una disolución limpia, se extruye en un baño coagulante. Las filamentos coagulados se lavan con agua fría y finalmente se secan.

En este proceso se evita la evaporación del disolvente, cubriendo por medio -- de una capa gaseosa, la superficie del baño coagulante. El grado de hincha--- miento se mantiene por debajo del 350%. De este modo se obtienen mejores ca--- racterísticas en la fibra. (Fig. V-3).

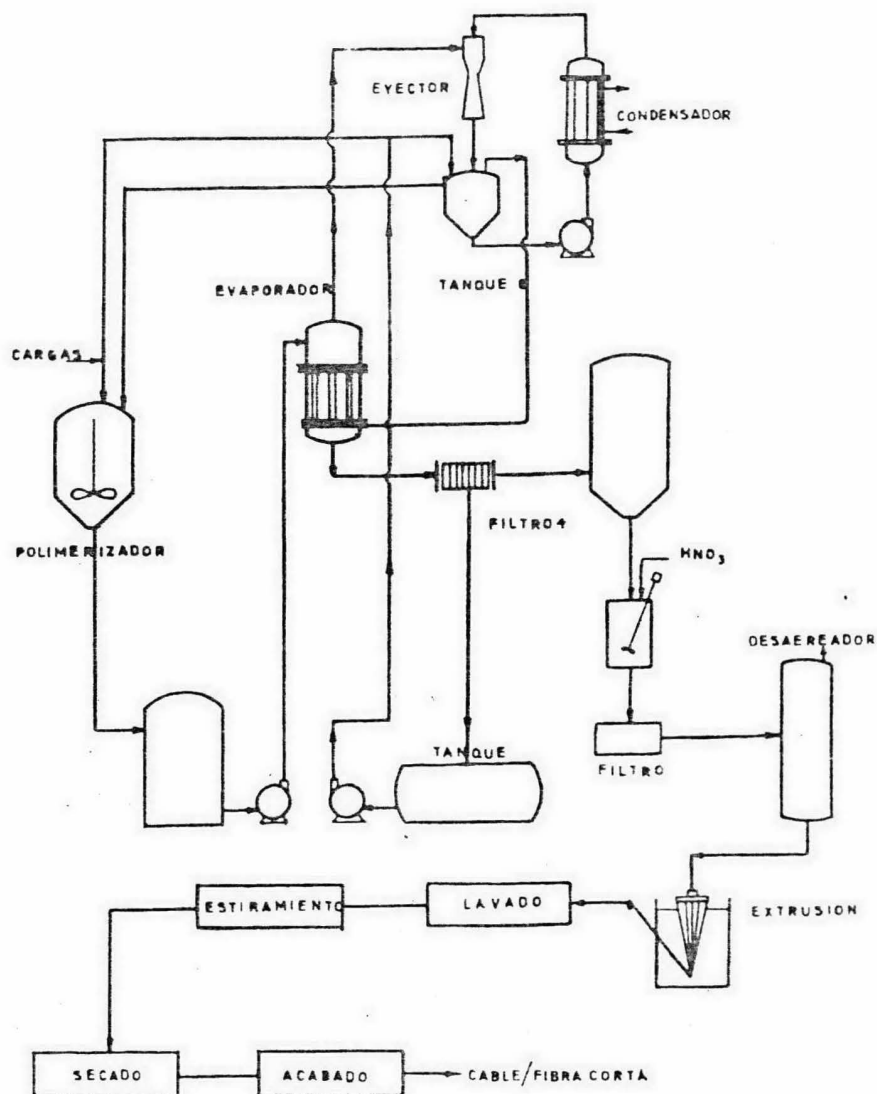


DIAGRAMA SIMPLIFICADO DEL PROCESO
PROCESO ASAHI

FIG. V-3

TESIS PROFESIONAL

SEP. 1976

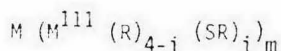
JOSE H. CATALAN

PROCESO MONSANTOMonómeros:

Se utiliza exclusivamente acrilonitrilo.

Catalizador:

Como iniciador se utiliza un sistema complejo coordinado organometálico del tipo:



Donde M es un metal alcalino o alcalino térreo; M^{III} es un metal del grupo --111-A, preferentemente Aluminio; R es el radical hidrocarburo monovalente con más de 12 átomos de carbono; i tiene un valor de 1 a 4; y m es la valencia de M.

Sistema de obtención:

Polimerización en disolución y extrusión en húmedo.

Disolventes:

Los disolventes utilizados son: 1).- Hidrocarburos aromáticos como el benceno o el tolueno: 2).- La dimetil formamida (DMF), la dimetil acetamida (DMA), el sulfóxido de dimetilo, etc. 3).- o bien mezclas de DMF y DMA o de tolueno y -DMF.

Conversión:

El grado de conversión es variable, pudiéndose obtener hasta el 100%.

Descripción:

El proceso se ejecuta satisfactoriamente de -100° a 30°C. A cero grados centígrados, las propiedades del PACN son disminuidas debido a irregularidades estructurales (como el rompimiento de la cadena y la formación de cetena-imina), dando origen a la formación de color, y en general a la pérdida de propiedades deseables. La selección de disolvente no es crítica, sin embargo su utilización indiscriminada origina cambios en la cinética de la reacción. Se puede lograr un balance ajustando la temperatura, la concentración de monómero, y la concentración de catalizador.

El catalizador se puede preparar de varias maneras: 1) mediante la reacción de un complejo coordinado alcalino o alcalino térreo de un derivado tetrahidrocabonílico de un metal del grupo 111-A con un mercaptano, o 2) por la reacción del mismo complejo alcalino o alcalino térreo con azufre elemental, o 3) por reacción de un derivado tetrahidrocabonílico de un metal del grupo --111-A con un mercáptido alcalino o alcalino térreo.

Los reactivos se añaden en cualquier orden o simultáneamente.

El catalizador se debe emplear a bajas temperaturas de forma que podamos obtener poliacrilonitrilo (PACN) que posea alta temperatura de descomposición, y temperaturas de cristalización y de disolución más altas que las previamente observadas (en disolución de carbonato de propileno). Frecuentemente, se utilizan temperaturas de -85°C . a -30°C ., siendo la mejor temperatura la de -78°C .

El tipo de catalizador empleado es bastante activo a temperaturas bajas. Sin embargo, esta actividad es específica, e.g. si utilizamos acetato de vinilo para producir el copolímero la reacción no se verifica satisfactoriamente. Este tipo de catalizadores son sensibles a la humedad y al aire por lo tanto se acostumbra cubrir el medio reaccionante con una capa de nitrógeno u otro gas inerte.

Una concentración de catalizador de 0.1 % mol de catalizador dió una conversión total de monómero. Normalmente la concentración de catalizador fluctúa entre 0.01 y 0.1% mol en base al monómero.

El tiempo de la reacción puede variar de 5 minutos a varios días dependiendo de varios factores. Para detener la reacción se pueden utilizar agentes tales como el agua, ácido oxálico, ácido clorhídrico, etc. No obstante, si se desea conversión total se puede dejar que la reacción prosiga.

El peso molecular del polímero producido es de 20 000 a 500 000. según las variaciones que existan en el tiempo de reacción, la temperatura de operación, la concentración de monómero, u otras variables.

Existen varias formas de efectuar la hilatura del polímero, tanto en húmedo como en seco, y cada una tiene sus problemas.

El proceso siguiente se emplea para obtener fibras acrílicas suaves y opacas, que tienen estructuras porosas, con microhuecos. Estas estructuras internas están herméticamente cerradas y no se destruyen cuando se realiza el secado de la fibra.

La hilatura se efectúa utilizando una disolución acuosa de éter del petróleo o de ligroína.

Tradicionalmente, para obtener fibras opacas o semioacas se utiliza un agente deslustrante como el dióxido de titanio u otro equivalente.

Uno de los propósitos de este proceso es el de preparar fibras opacas sin necesidad de utilizar deslustrantes.

La coagulación se efectúa por infusión del coagulante y por difusión del disolvente obteniéndose una gel del polímero caracterizada por una red de microporos herméticamente cerrados.

La disolución o dope es extruida en aire por menos de 4 pulgadas y pasa después por un baño coagulante que contiene éter del petróleo. Los filamentos coagulados pasan por un baño acuoso caliente y por unos rodillos donde, opcionalmente, son lavados para quitarles el disolvente y el coagulante. Después, son estirados en agua caliente u otros medios equivalentes, pasando por unos

rodillos, y por un lavado adicional.

Normalmente, se aplica un acabado lubricante para facilitar el manejo de los filamentos. Por último son secados y recogidos en forma de cable o cortados para obtener la mecha (operación de tow a top). Ver la figura V-4.

Para obtener fibras con buena blancura y que no provoquen la corrosión del equipo de proceso, es necesario quitarles los compuestos ácidos que se utilizan para parar la reacción y el disolvente residual. El ácido pudo ser adicionado para estabilizar termicamente la disolución y evitar así la decoloración mientras se prepara la disolución para la hilatura.

La neutralización de estos compuestos ha sido exhaustivamente estudiada. Lográndose buenos resultados. Uno de estos métodos propone lo siguiente: Una vez obtenida la fibra se hace pasar por un primer baño utilizando agua de proceso; después pasa por un baño neutralizador, para lo cual utiliza agua sin ionizar con un compuesto básico; el baño final se efectúa con agua desionizada para reducir los contaminantes a un nivel mínimo.

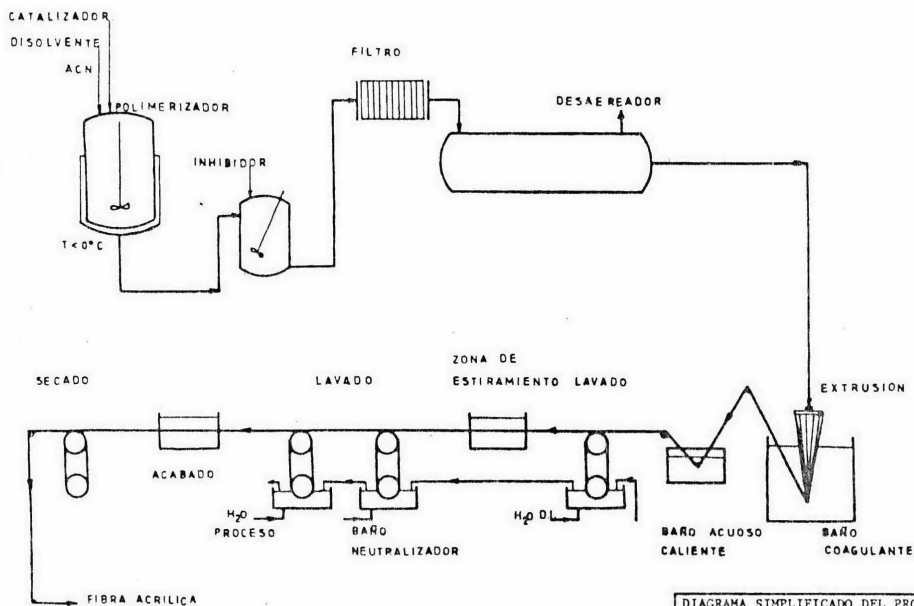


DIAGRAMA SIMPLIFICADO DEL PROCESO	
MONSANTO	
FIG. V-4	TESIS PROFESIONAL
SEP. 1976	JOSE H. CATALAN

PROCESO TOHO RAYONDescripción:

Este proceso se emplea para producir fibra acrílica a partir de acrilonitrilo y acrilato de metilo (aprox. 10%) utilizando como disolvente, el sulfóxido de dimetilo. La polimerización se efectúa en disolución y en forma continua.

Una vez obtenido el polímero se extruye en húmedo.

Un proceso para la preparación de fibra con sección transversal dispar o irregular consiste en lo siguiente: Se prepara el dope con un disolvente orgánico con una concentración aproximada del 15%, la velocidad de extrusión no debe ser mayor de 10 m/min. La cabeza hiladora tiene orificios de configuración --dispar, con un factor de forma superior a 16 (el cual es igual a la longitud periférica de un orificio dividido por el área de sección transversal). La extrusión se realiza dentro de un baño acuoso que contiene un disolvente orgánico a una concentración de 30 al 60%. El baño se mantiene a una temperatura menor de 35°C. con un estiramiento jet no menor a 0.9

El disolvente orgánico utilizado para disolver el polímero puede ser el sulfóxido de dimetilo, la dimetil acetamida, o la dimetil formamida, aunque se prefiere utilizar el sulfóxido de dimetilo.

La viscosidad de la disolución se mantiene entre 100 y 400 poises a 45°C. La preparación de este tipo de fibra es más fácil si se utilizan viscosidades --más altas, aunque no demasiado altas. La velocidad de extrusión es crítica en este proceso y no debe ser mayor a 10 m/min. La velocidad normal es de 0.5 m/min. (Fig. V-5).

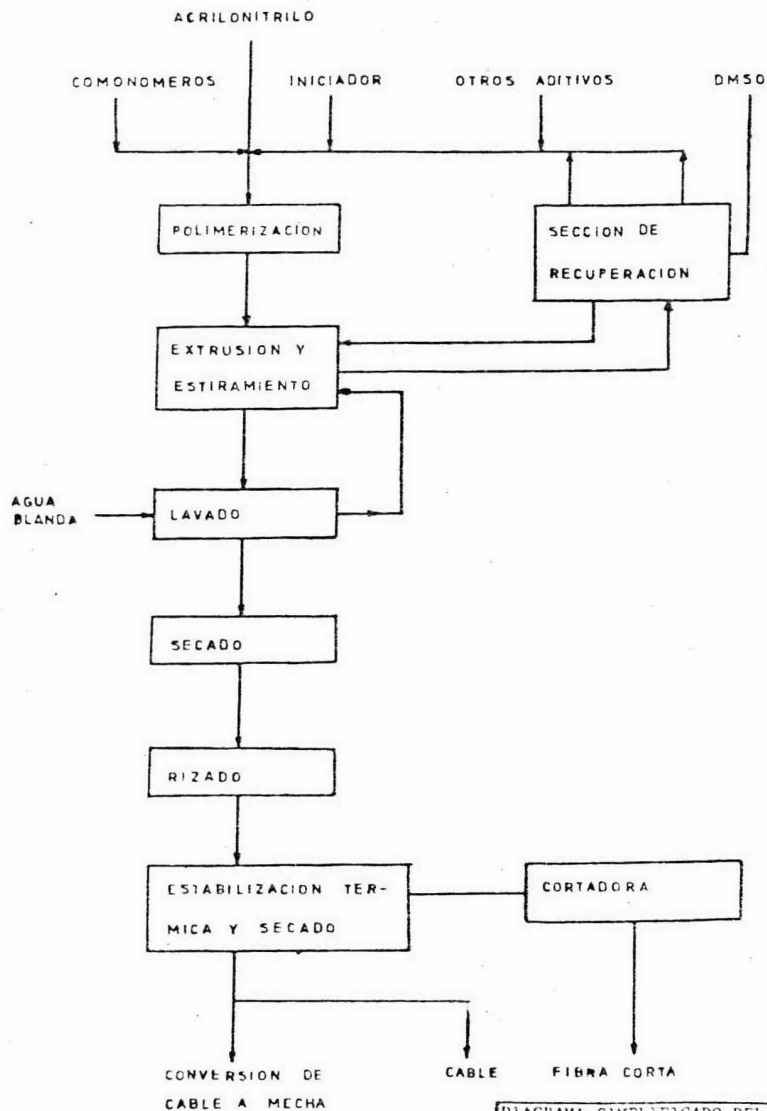


DIAGRAMA SIMPLIFICADO DEL PROCESO	
TOMO RAYON	
FIG. V-5	TESIS PROFESIONAL
SEP. 1976	JOSE H. CATALAN

PROCESO RHONE-POULENCMonómeros:

Se utiliza principalmente acrilonitrilo y como comonómero metacrilato de metilo.

Iniciador:

Se emplea azobisisobutiro nitrilo.

Disolvente:

Se utiliza dimetil formamida.

Conversión:

El grado de conversión es de aproximadamente de 67 %.

Sistema de obtención:

Polimerización en disolución orgánica.

Descripción:

En este proceso se utiliza un reactor especial para efectuar la polimerización. El reactor consta de un recipiente vertical cuya relación altura/ diámetro es de 4 a 20, preferentemente de 6 a 15. El polimerizador tiene unas chaquetas de intercambio de calor, que pueden ser reguladas individualmente, lo cual permite controlar la temperatura a lo largo de la columna.

El cuerpo de la columna está completamente cubierto con un sistema de agitación axial, el cual está compuesto por: 1 barra o eje central, un sistema de paletas y discos horizontales cuyo diámetro es ligeramente menor que el diámetro interno de la columna.

El espaciamiento entre las paletas disminuye a medida que nos acercamos a la parte superior de la columna. Los discos y las paletas ocupan 4/5 partes de la altura total de la columna.

Su número puede variar de 3 a 15. La parte restante del eje está ocupada por dos cintas metálicas en espiral con arreglo opuesto, una respecto a la otra.

Desde la entrada de los reactivos existe una eficiente agitación, debido a la presencia de los discos en la zona donde el producto tiene baja viscosidad, y también debido a la agrupación de las paletas donde el medio es más viscoso. De modo que se forman varias zonas de reacción perfectamente definidas.

En consecuencia, existe un gradiente definido de concentración que permite un incremento de la velocidad de reacción en comparación con otros reactores de capacidad similar.

También se forma un gradiente de viscosidad, facilitándose el intercambio de calor y el control de la polimerización. En otras palabras, los discos y las paletas sujetas al eje central establecen bloques autónomos de polimerización.

Cuando se requiere de una gran capacidad de producción se vuelve difícil mantener la velocidad de polimerización en un solo reactor, entonces es aconsejable separar la mezcla en dos o más polimerizadores.

La disolución puede contener hasta un 50 % de monómeros y aún así lograr una alta eficiencia. Cuando la mezcla final es muy viscosa hay dificultad para separar los monómeros volátiles residuales. Para evitar esto se diluye la mezcla antes de destilar. La adición de disolvente en esta etapa tiene ciertas ventajas. Por ejemplo: permite la adición de varios compuestos que mejoran la calidad de la fibra. En el diagrama V-6 se puede observar el proceso completo.

El polimerizador tiene una capacidad de 120 l. con una altura igual a 10 veces su diámetro. La velocidad de la barra central es de 73 RPM. En el recipiente 1 se coloca la siguiente mezcla.

96.5 % en peso de acrilonitrilo
3.5 % en peso de metacrilato de metilo

En el recipiente 2 se carga con los siguientes compuestos:

98.5 % en peso de dimetil formamida
1.07% en peso de p-vinil oxibencensulfonato de potasio
0.43% en peso de azobisisobutiro nitrilo

Las corrientes de ambos recipientes se juntan en 11 a 2472 g/hr. y 4754 g/hr. respectivamente. El tiempo de reacción es de 15 horas, manteniéndose la temperatura a 50°C. en todo el reactor. Esta uniformidad se logra controlando las 5 chaquetas dobles independientes que rodean la columna.

Se logra una conversión del 67%, siendo la viscosidad de la disolución de 500 poises según muestras tomadas a lo largo de 30 horas de polimerización continua.

El polímero final contiene 5.18 % en peso de metil metacrilato y 74 meq. de -- grupos sulfonato por kg. de polímero. La viscosidad intrínseca medida a 25°C. en una disolución de 2 g de polímero/ 1 g de DMF, es de 0.355. A la salida del polimerizador 12 los productos pasan por un agitador pequeño 4, donde se agitan vigorosamente y se diluyen con DMF que tiene 8 % de agua.

Este disolvente viene del recipiente 5 a 3,674 g/hr. La disolución diluida es bombeada mediante una bomba rotativa 6 hacia un evaporador de película horizontal que trabaja a presión reducida de 100 mm. hg. abs. Para eliminar los monómeros volátiles residuales al mismo tiempo que la DMF 7. El flujo de destilado es de 3,550 g/hr. y el de la disolución concentrada es de 7,350 g/hr. en promedio. La disolución es sustraída del evaporador mediante una bomba rotativa 8. La disolución concentrada contiene menos del 1% de monómeros volátiles.

En esta etapa se ajusta la viscosidad a 400 poises, con la DMF que viene del recipiente 10. Esta dilución se hace en el agitador de alta velocidad del recipiente 9.

De aquí se bombea la disolución para efectuar la extrusión directamente, pasando después por un baño acuoso coagulante que contiene 40 % de dimetil formamida. Manteniendo la temperatura a 5°C. Más tarde se lavan los filamentos, pasando por una etapa de estiramiento y estabilización. La fibra final tiene una resistencia a la tensión de 30.6 g/tex y un alargamiento a la ruptura de 33.6 %. Estos valores son similares a los obtenidos mediante la polimerización en suspensión acuosa de mezclas monoméricas idénticas. La blancura de la fibra obtenida con este proceso es superior a la de fibras obtenidas de polímeros equivalentes pero utilizando el sistema de suspensión acuosa. La afinidad de estas fibras es mayor por los colorantes catiónicos, y la misma para los colorantes -- dispersos.

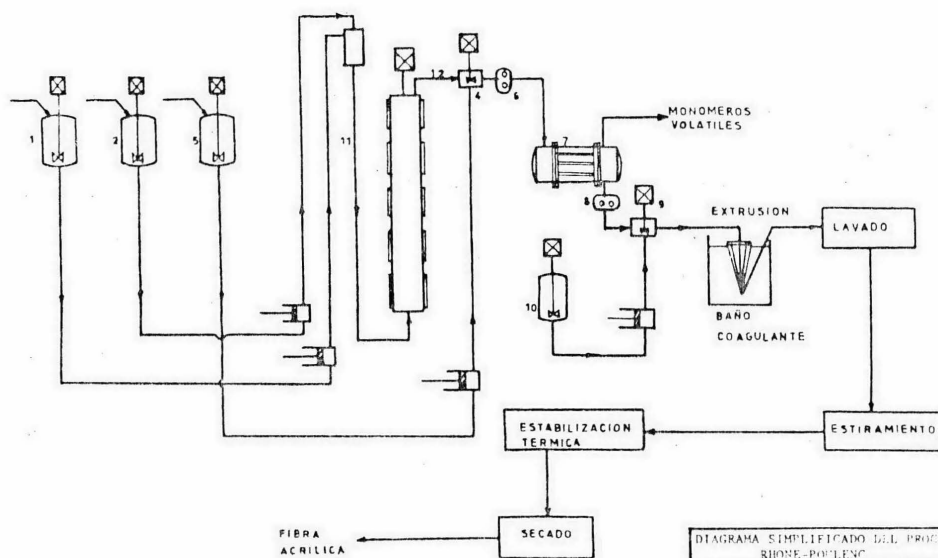


DIAGRAMA SIMPLIFICADO DEL PROCESO
RHÔNE-POULENC

FIG. V-6	TESIS PROFESIONAL
SKP. 1976	JOSE H. CATALAN

PROCESO EASTMAN KODAKMonómeros:

El proceso se realiza a partir de 50% de acrilonitrilo (ACN), utilizando como comonómeros alquil acrilatos, metacrilatos, u otros monómeros.

Catalizador:

Se emplea una fina dispersión de cobre metálico, o alguna de sus sales, e.g., sales de ácidos carboxílicos como el acetato cúprico, o haluros de cobre, o -nitratos, o sulfatos, o hidróxidos, etc. También se emplea rutenio metálico o algunas de sus sales.

Sistema de obtención:

Polimerización en disolución.

Disolvente:

Se pueden utilizar: 1).- N,N-dimetil formamida (DMF), 2).- N,N-dimetil acetamida (DMA), 3).- γ -butirolactona, 4).- Carbonato de etileno y sulfóxido de dimetilo (SDM), 5).- o mezclas de los disolventes anteriores.

Rendimiento:

El rendimiento de la reacción es mayor del 85%.

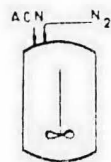
Descripción:

Este proceso ha sido desarrollado para obtener polímero acrílico a partir de los monómeros descritos anteriormente. Para iniciar la reacción se emplean --agentes tales como una sal o un ácido del ácido peroxisulfúrico como el ácido de caro (H_2-SO_5), o bien sales de metales alcalinos o sales de amonio como el persulfato de potasio, etc. Bajo ciertas condiciones se puede utilizar tetróxido de azufre. El agente oxidante puede formarse en la mezcla reaccionante. Por ejemplo el ácido de caro se produce a partir del ác. sulfúrico y el peróxido de hidrógeno.

La concentración del agente oxidante varia de 0.025 % al 2.0% tomando como base el peso de monómero. La mezcla anterior se agita vigorosamente y se cubre con una atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 20 a 50°C. La concentración del catalizador puede ser de 0.0001 % a 3 %, aunque se prefieren concentraciones entre 0.001 % y 2.0 % en base al peso de monómero.

La sal no debe ser necesariamente soluble en la mezcla para que ésta funcione. El polímero se forma en 2.5 o 4 horas. Cuando la reacción se verifica a --temperaturas relativamente bajas se puede hacer insoluble. Para disolverlo de nuevo solamente hay que aumentar la temperatura ligeramente, v. gr. si la polimerización se efectuó a menos de 30°C. el polímero se volverá a disolver al aumentar la temperatura a 40°C.

POLIMERIZACION



DISOLVENTE



EXTRUSION



ETAPA DE LAVADO

ESTIRAMIENTO

SECADO

FIBRA ACRILICA

DIAGRAMA SIMPLIFICADO DEL PROCESO	
EVALIMAN EODAK	
FIG. V-7	TESIS PROFESIONAL
SEP. '76	JOSE H. CATALAN

La relación de monómero a disolvente empleada en este proceso es de 10 a 40 % en peso de monómero. El rendimiento de la reacción es mayor al 85% obteniendo se un polímero incoloro, con una viscosidad intrínseca de 0.5.

En una variante se emplean catalizadores de plata, vanadio, y rodio en combinación con ciertos agentes oxidantes. Este sistema ha resultado ser altamente eficaz para la polimerización en disolución del acrilonitrilo. El sistema debe estar finamente pulverizado. Con este sistema la polimerización se efectúa suavemente hasta que se obtiene un polímero de alto peso molecular. El proceso tiene varias ventajas, por ejemplo se obtiene una disolución que puede pasar directamente a extrusión, evitándose los pasos laboriosos de precipitación del polímero emulsionado, el lavado y el filtrado de la torta, el secado, la redisolución, y el filtrado del polímero antes de que el producto pueda ser utilizado. Para la obtención de la fibra se emplea el sistema de hilatura en húmedo. (Fig. V-7).

PROCESO AMERICAN CYANAMID

Descripción:

Este proceso se emplea para preparar fibras acrílicas resistentes al fuego.

Se hace una disolución con los monómeros siguientes: Acrilonitrilo (cuando me nos 65 %), de 5 a 35 % de cloruro de vinilideno, y hasta el 15 % de un monómero etilénico no saturado. La copolimerización se realiza en un medio disolvente que contenga de 44 a 50 % de una sal soluble del ácido tiocianico; además, 40 a 46 % de agua y del 4 al 16 % de algún compuesto orgánico.

A continuación se realiza la polimerización, la cual se puede iniciar con calor, luz ultravioleta, u otros medios. También se pueden agregar sensibilizadores, iniciadores, y aceleradores como el peróxido de benzóilo, el peróxido butil ditertiarico, la benzofenona, el benzaldehído, o el azobisisobutiro nitrilo. Sin embargo, el peróxido de hidrógeno y otros compuestos similares descomponen el tiocianato y no se pueden emplear.

Se pueden agregar aditivos tales como agentes de transferencia de cadena para poder controlar el peso molecular, o estabilizadores para evitar la decoloración (como ácidos o álcalis para controlar el PH), o absorbedores de ultravioleta, o también termoeestabilizadores y agentes antiestáticos que le dan al polímero mejores propiedades.

La polimerización se efectúa entre -70° y 150°C. aunque se prefiere el rango comprendido entre 0° y 80°C. También se controla el PH a 2 u 8. Los tiocianatos más comunmente utilizados son los de sodio, potasio, amonio, etc.

La polimerización se lleva a cabo uniformemente debido a que existe una perfecta disolución de los monómeros y del polímero en el disolvente. Por lo tanto, existe una distribución uniforme del cloruro de vinilideno en el copolímero resultante. Sin embargo, mientras se efectua la reacción se debe mantener la relación de monómero a disolvente.

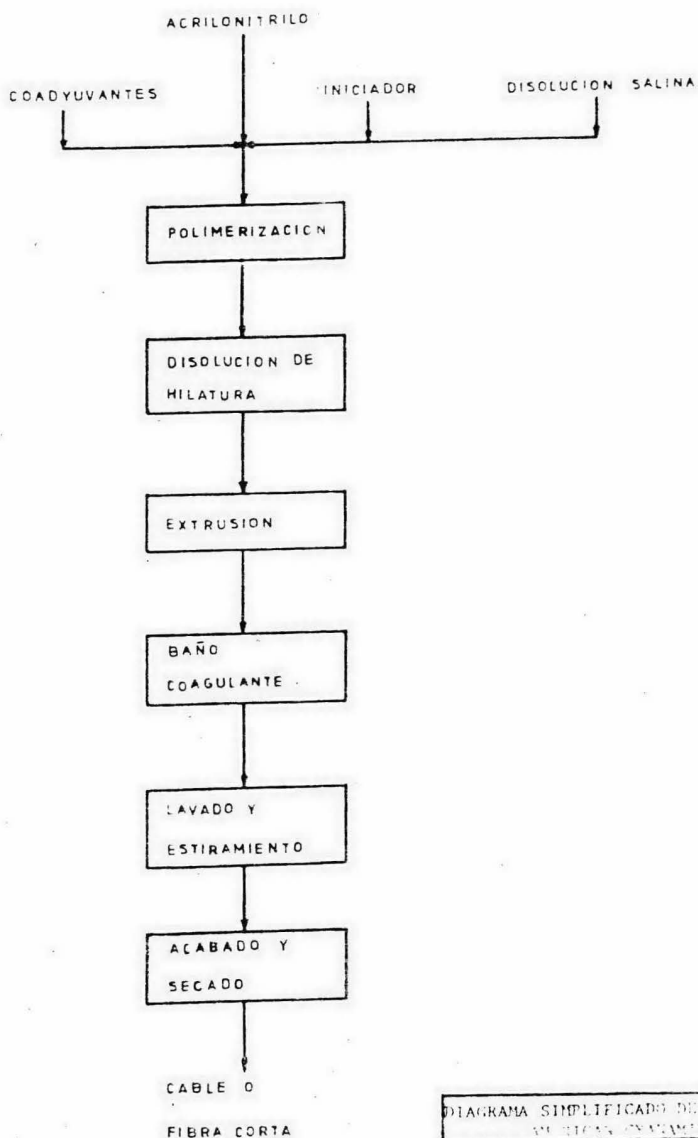


DIAGRAMA SIMPLIFICADO DEL PROCESO ACRILICO (EXAMEN)	
FIG. V-8	ELABORACION
FEB. 1976	JOSE L. CATALAN

Para pasar a la etapa de hilatura se mantendrá una concentración de polímero - del 8 al 40 % o más. La extrusión se efectúa por el método en húmedo utilizando la misma disolución acuosa de sulfocianuro de sodio (NaSCN). Vea la figura V-8.

PROCESO KANEGAFUCHI

Descripción:

El propósito de este proceso es el de elaborar filamentos compuestos que consisten de dos polímeros acrílicos con diferente encogimiento térmico, colocados excentricamente a lo largo del eje de la fibra.

La fibra es capaz de desarrollar, bajo calentamiento en forma relajada, un rizado uniforme, alto grado de elasticidad, alto grado de recuperación.

El componente con mayor grado de encogimiento consiste en un copolímero compuesto del 65 al 95% en peso de ACN y del 5 al 35% en peso de algún alquil --- acrilato que tenga de 5 a 14 átomos de carbono en el grupo alquilo. El otro polímero con menor encogimiento consiste de acrilonitrilo al 100%, o de algún copolímero con más del 25% en peso de monómero etilénico no saturado, de modo -- que la diferencia en encogimiento entre ambos componentes sea de cuando menos 50.

La copolimerización del compuesto que contiene un alquil acrilato de orden superior se realiza preferentemente por el sistema en disolución o en emulsión - debido a la ligera solubilidad del monómero en agua. Los alquil acrilatos de orden superior copolimerizan excelentemente con el acrilonitrilo dando un rendimiento superior al 95% dependiendo de las condiciones de operación. De esta forma la cantidad de monómeros recuperados disminuye notablemente.

El homopolímero se somete directamente a extrusión. La disolución contiene del 15 al 25% en peso del polímero y una viscosidad de 100 a 500 poises.

Las fibras producidas de acuerdo a este proceso se extruyen conjuntamente, con teniendo partes iguales de ambos polímeros.

Aunque también se logran buenos resultados con una relación de polímeros de -- 30/70% respectivamente. Y más específicamente de al menos 40% en peso de un -- componente y 60% del otro.

Cualquier boquilla hiladora para fibras conjugadas se puede utilizar para la - fabricación de las fibras compuestas aquí descritas.

El sistema utilizado es el de extrusión en húmedo, en seco, o por fusión. En - el caso de extrusión en húmedo se deben tomar en cuenta las condiciones de coagulación. Esta es una de las razones por la que no se usan alquil acrilatos superiores en forma comercial, debido a que se presenta desvitrificación durante el estiramiento. En consecuencia la fibra es de menos calidad, tiene menos lustre, etc. En particular cuando se utilizan disolventes orgánicos, e.g., la di-

metil formamida, y el sistema de coagulación comprende un sistema acuoso. En estas condiciones, el sistema de coagulación está muy restringido.

Los sistemas adecuados para realizar la coagulación de fibras compuestas compuestas comprenden: las disoluciones acuosas de ciertos alcoholes como el metanol, el etanol, el isopropanol, el etilen glicol, etc. o bien disoluciones de sales inorgánicas como los rodonatos, el cloruro de calcio, el cloruro de cinc, etc. o disoluciones de ácidos inorgánicos como el ácido nítrico, o el ácido sulfúrico.

Es necesario controlar y seleccionar las condiciones de coagulación para que el disolvente pueda ser difundido y extraído del baño coagulante. De tal forma que haya una coagulación homogénea, tanto en la parte interna como en la externa de la fibra. Desde este punto de vista es preferible utilizar el sistema de hilatura en seco.

Una vez que se ha fijado la estructura interna de la fibra, se procede a estirarla en caliente, después se seca y finalmente se devana. La fibra extruida en seco tiene un radio de estiramiento de 4 a 8 X; si la extrusión se realizó por otros métodos entonces el radio de estiramiento es de 6 a 12 X.

La fibra compuesta nunca se divide en sus dos componentes porque existe una buena compatibilidad durante y después del estiramiento. La fibra compuesta puede desarrollar rizado, siempre y cuando se utilice un agente adecuado para el encogimiento.

Lo cual se efectúa utilizando un medio acuoso muy caliente como: agua caliente, vapor, aire caliente, o cualquier otro medio líquido o gaseoso que sea inerte con los polímeros utilizados. La temperatura de rizado no debe exceder el punto de fusión del componente con el punto de fusión más bajo. En la figura V-9 se muestra el diagrama del proceso.

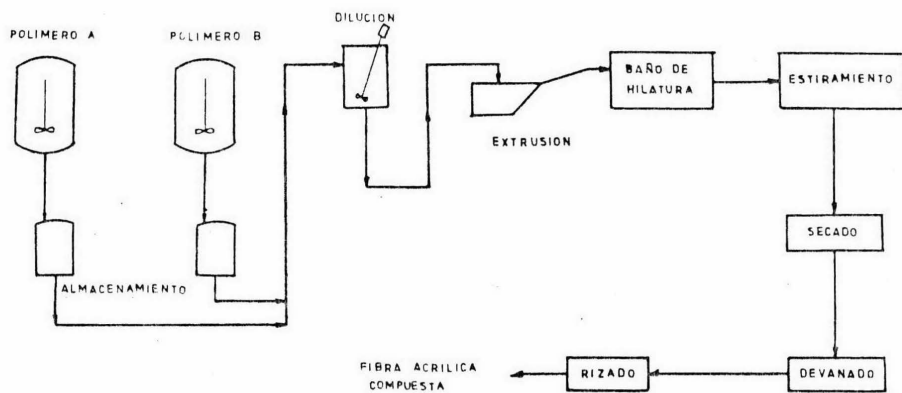


DIAGRAMA SIMPLIFICADO DEL PROCESO KANEGAFUCHI	
FIG. V-9	TESIS PROFESIONAL
SEP. 1976	JOSE H. CATALAN

PROCESO SNAM-PROGETTI

Descripción:

El proceso que presentamos a continuación tiene el propósito de obtener fibras acrílicas bicomponentes texturizadas, que son estables a los procesos de teñido y otros acabados.

Los filamentos acrílicos producidos a partir de un solo polímero o copolímero tienen ciertas desventajas. Por lo general son poco resistentes a los tratamientos térmicos, particularmente a aquellos efectuados durante los procesos de tintura.

En consecuencia, las fibras deben teñirse antes del texturizado, no pudiéndose lavar en agua muy caliente porque pierden su voluminosidad casi totalmente. El producto final no tiene interés comercial.

Las desventajas de las fibras bicomponentes tradicionales se deben al hecho de que el rizado en ellas no es muy uniforme.

Esto se debe a que los polímeros no están completamente separados (por causa de fenómenos electrostáticos o por efectos debidos a la lubricación), por consiguiente los filamentos de esas áreas no se rizan individualmente para crear la voluminosidad de la fibra. Sino que se enredan y por lo tanto se obtiene poca voluminosidad.

Para obtener filamentos bicomponentes, se utilizan pares poliméricos con diferentes propiedades físicas o químicas. Estos polímeros tienen diferente cantidad de comonómeros neutros, o de polímeros con grupos ionizables, o de polímeros de naturaleza hidrofílica diferente. Estos diversos grupos permiten la identificación de cada polímero.

La base de la fibra bicomponente es el acrilonitrilo que puede utilizarse juntamente con los siguientes comonómeros plastificantes: acrilatos de metilo, etilo, butilo; metacrilato de metilo; acetato de vinilo; cloruros de vinilo y de vinilideno; compuestos con grupos ionizables como: el alil metalil-, o los ácidos vinil bencensulfónicos, o los ác. acrílico, metacrílico, itacónico, citracónico, o el ácido cinámico y sus sales.

También se pueden obtener compuestos con grupos ionizables, variando el sistema catalítico de la polimerización. Finalmente los compuestos poliméricos se pueden diferenciar por su diferente carácter hidrofílico en cuyo caso se obtienen copolimerizando el ACN con acrilamida, vinilpirrolidona, o con vinilacetamida.

El ACN no necesariamente debe copolimerizar con uno de estos grupos (lo puede hacer con varios grupos diferentes o con todos).

Una vez seleccionados los comonómeros se procede a ejecutar la polimerización para obtener el polímero, más adelante se realiza la extrusión conjunta. Pasan después a la etapa de estiramiento y lavado. Luego se meten en un horno, donde son calentados entre 130° y 230°C. de preferencia 160°C., después se so

meten a un proceso de torcedura en falso utilizando para ello un huso que gira constantemente entre 100,000 y 1,000.00 de r.p.m. La velocidad de alimentación del huso es de 500 a 1000 m/min. lo cual produce de 1000 a 2000 torceduras por metro. Después de esta etapa pasan por un 2° horno (opcional) calentado a 120 - 200°C. Ejemplo: Dos copolímeros acrílicos (A y B) se obtienen mediante polimerización en disolución acuosa de acrilonitrilo, acrilato de metilo (AM), y metilalil sulfonato de sodio (MASNa) con las siguientes composiciones: 91 1/2 % de ACN; 8% AM; 0.5% MASNa y para el copolímero B: 94.5 % de --- ACN; 5 % AM; 0.5 % MASNa. Ambos polímeros se disolvieron en dimetil formamida (DMF), la concentración de A fue del 30 % y la del copolímero B de 27 %. La disolución se extruyó en seco con una conjugación de 50/50 para ambos polímeros.

La temperatura de la cabeza hiladora fue de 140°C. La temperatura de la columna de evaporación es de 200; La temperatura del nitrógeno para eliminar el disolvente, de 210°C; la velocidad de acumulación en la parte inferior de la columna, de 300 m/min. El disolvente residual se eliminó mediante lavado. Se efectuó un estiramiento con vapor saturado a 150°C. a 00 m/min.

La fibra con 80/30 filamentos fue texturizada. El texturizado se efectuó utilizando un huso de fricción como el de la figura V-10A bajo las siguientes condiciones: Velocidad de alimentación 350 m/min.; temperatura del horno de 215°C.; velocidad del huso de 23,000 r.p.m.; velocidad de salida: 312 m/min.

La fibra obtenida tuvo las siguientes características: Tenacidad de 2.7 g/den. Alargamiento a la rotura: 11.9 %; encogimiento en agua hirviendo: 11.0 %; voluminosidad: ondas/cm = 6.4; uniformidad de teñido: buena.

Los filamentos obtenidos mediante este proceso muestran mejor tacto y rizado de la fibra que filamentos obtenidos de un copolímero simple. Antes y después de sumergirlos en agua caliente, y antes o después del teñido.

El método descrito, para obtener filamentos conjugados con alta voluminosidad, utiliza un huso en forma de barra. Con este método se pueden obtener fibras texturizadas por torcedura en falso (empleando husos que giran a grandes revoluciones), o bien como en el ejemplo anterior (empleando husos de tipo friccionante). (Fig. V-10B).

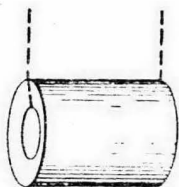
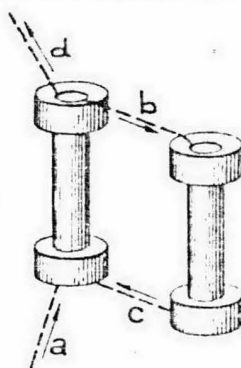


FIG. 10-C

FIG. 10-A



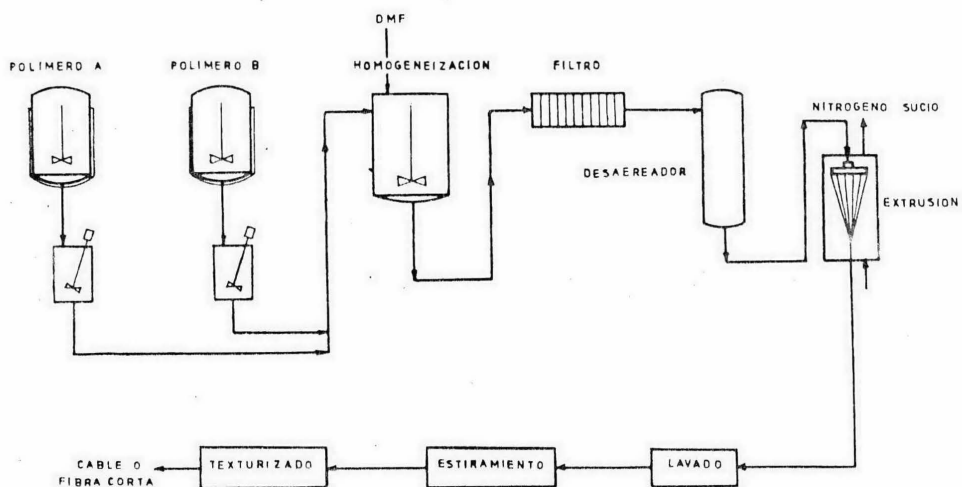


DIAGRAMA SIMPLIFICADO DEL PROCESO SNAM-PROGETTI	
FIG. V-10b	TESIS PROFESIONAL
SEP. 1976	JOSE H. CATALAN

PROCESO DU PONT II

Descripción:

El procesamiento de algunas fibras animales de gran tersura resulta difícil debido a la baja cohesividad de las fibras. La escasa cohesividad produce el despeluzamiento de las fibras.

La mayoría de las fibras animales finas con la cashmere, el mohair, y otras -- tienen modificadores de superficie naturales que ablandan la fibra dándole un tacto resbaladizo. En virtud de aquéllo, sería muy conveniente combinar las características exuberantes de algunas fibras animales, con las características de gran durabilidad y resistencia de las fibras acrílicas.

Las fibras tradicionales, desarrollan distorsión superficial (forman bolitas) como resultado de la acción abrasiva proveniente de su utilización constante. Además carecen de tacto liso y lustroso.

Se han realizado muchos esfuerzos para evitar este tipo de alteraciones en las fibras sintéticas en general. Obteniéndose los siguientes resultados: 1) La -- formación de bolitas se evita o se disminuye mediante el torcido de la fibra; sin embargo esto ocasiona una disminución de la voluminosidad y de la apariencia de la fibra. 2) Los acabados lubricantes mejoran ligeramente la calidad de la fibra, pero son muy poco duraderos. 3) Las mezclas de fibras con alto y bajo poder de encogimiento producen fibras voluminosas con tacto crujido que carecen de lustre y tersura. 4) Las fibras hechas de dos diferentes polímeros o copolímeros forman fibras voluminosas con tacto crujido pero también presentan distorsión superficial.

El método que presentamos aquí sirve para obtener: 1) Fibra corta con excepcional rectitud en su estructura. 2) Fibra recta con tacto suave y lustroso, muy durable. 3) Fibra compuesta con las características anteriores.

Las características de brillo y suavidad se logran mediante una configuración temporal o permanente. La configuración temporal comprende de 3 a 15 rizos por pulgada.

La configuración permanente se desarrolla a partir de la temporal, con agua -- hirviendo y está caracterizada por un factor recto (SF) de 0.70 a 1.50, una -- temperatura inicial (IS) de al menos 145°C. y un factor de fuerza de encogimiento máximo (MSF) de 0.90.

Las mezclas deben incluir cuando menos el 25 % en peso de la fibra. En general, los filamentos se extruyen en seco y casi simultáneamente se lavan para -- reducir la cantidad de disolvente a menos del 5 %. Después, se estiran de 120 a 450 %, pero de preferencia de 120 a 300 %, pasan a la etapa de relajación y se estiran del 2 al 40 %, preferentemente, de 15 al 40 % de la longitud anterior. A continuación se expone a condiciones plastificantes durante 0.5 segundos con una fuerza de 5 mg/den., opcionalmente se realiza un rizado a 20°C., -- pero por debajo de la temperatura de transición de la fibra; de 3 a 15 rizos/plg. A continuación se elimina el plastificante residual. La relajación es un factor importante para la obtención de fibras acrílicas con propiedades exce--

lentes.

En el siguiente ejemplo se ilustra la preparación de fibra compuesta de ACN - utilizando este proceso.

Parte I: Se prepara un copolímero que contenga 96 % de acrilonitrilo (ACN) y - 4 % de estirensulfonato de sodio (ESS). La mezcla se disuelve en dimetil formamida (DMF) obteniéndose una disolución al 27 %. A continuación, se realiza la hilatura en seco, los filamentos resultantes se lavan en agua a 95°C. y se estiran al 250 % de su longitud inicial, luego pasan por una cámara con vapor sobresaturado a 130°C. donde se efectúa una relajación del 33 % en 3.75 seg. bajo una tensión de 10 mg/den. obteniéndose filamentos Td 12. El haz de filamentos con Td 470,000. es rizado en una caja hermética. Después de efectuada esta operación, la fibra pasa por un baño lubricante. El tow o cable se corta en tramos de 3 a 5 in. La fibra corta obtenida se seca a 130°C. (fibra A).

Parte II: Otro polímero es extruido en forma similar. La composición de éste - último consiste de 89.6 % de ACN, 5.7 % de acrilato de metilo (AM), y 4.7 % de 2-metil-5 vinil piridina. Los filamentos son lavados y estirados hasta 400 % - de su longitud original, dando origen a filamentos Td 3. Más adelante, el tow pasa por una caja rizadora hermética; luego, pasa por un horno donde se seca a 150°C. durante 15 min. El cable seco pasa por un convertidor turbo-stapler donde es estirado en caliente a 1.78X a 138°C. en donde se enfría, se rompe y se riza mecánicamente. (Fibra B).

La fibra A tiene un encogimiento del 1%. El encogimiento de la fibra B es del 40 %.

Para III: Diez tramos de fibra A se combinan con 5 tramos de fibra B. Las fibras combinadas pasan por un Hood doubler para reducir al máximo la longitud - de la fibra (a 6 in.). Cuatro de los tramos resultantes se combinan y pasan después por un pin drafter, finalmente se extruyen en forma de hilo. Las madejas de este hilo se tiñen en caliente usando diversos baños de colorantes ácidos y/o básicos con el objeto de teñir ambas fibras, finalmente se secan. La fibra resultante tiene un tacto lustroso, liso y suave. La superficie de la fibra es recta y muy poco rizada.

Parte IV: Se aplica un modificador de superficie. A 10 partes de poliepóxido - comercial al 100 % se le añaden 257 partes de agua, la mezcla se agita hasta - obtener una disolución completa ligeramente turbia. Entonces, se agregan 133 - partes de resina de silicón al 30 % en disolución acuosa, con agitación intensa. Esta emulsión se aplica al cable rizado (fibra A) Td 470,000. con la siguiente composición: 1 parte de emulsión por 10 partes de cable o tow. Más tarde, se corta el tow en pedazos de 3 a 5 pulgadas y se seca a 130°C. durante - 15 minutos. Las fibras a las que se aplica este modificador tienen características similares a las fibras animales de lujo. (Fig. V-11).

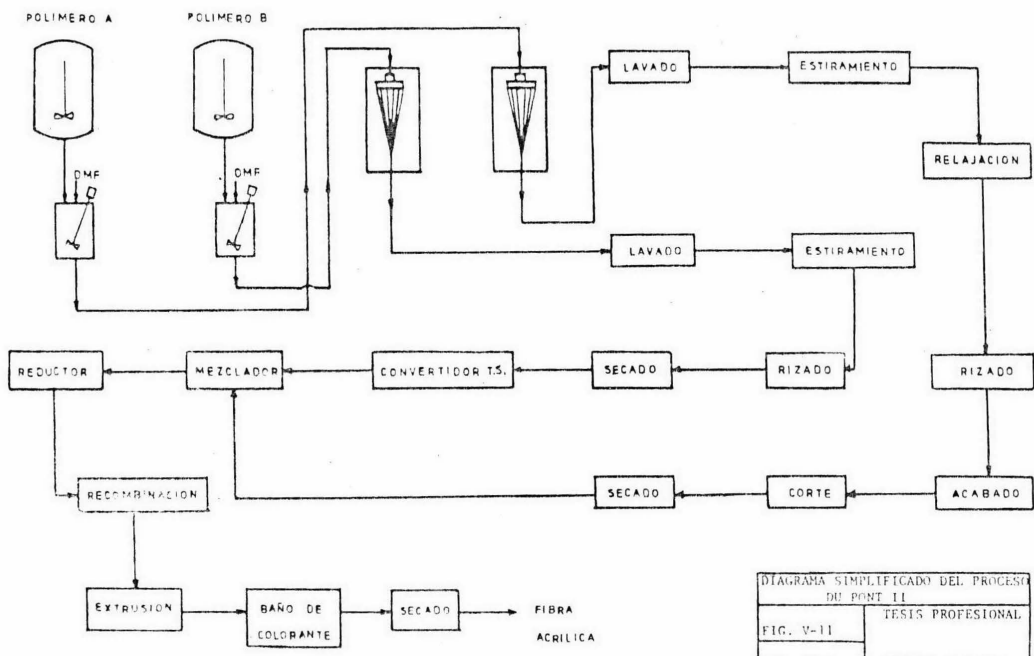


DIAGRAMA SIMPLIFICADO DEL PROCESO
 DU PONT II
 FIG. V-11
 SEP. 1976

TESIS PROFESIONAL	
JOSE H. CATALAN	

PROCESO CPSL/UMonómeros:

Se emplea principalmente Acrilonitrilo y otros comonómeros tales como el éster del ácido acrílico, o el éster del ácido metacrílico.

Catalizador:

La polimerización es iniciada por luz ultravioleta.

Disolvente:

Una disolución acuosa concentrada de NaZnCl_3

Sistema de obgención:

Polimerización en disolución acuosa e hilatura en húmedo.

Descripción:

Este proceso de la firma alemana J. Lobering KG (München), utiliza luz ultravioleta en lugar de catalizadores redox para iniciar la reacción de polimerización. El primer paso consiste en la preparación de la mezcla de monómero y comonómeros, los cuales son sacados de tanques de almacenamiento de acero inoxidable o aluminio, junto con la disolución salina, la cual se almacena en un tanque de concreto a 60°C. Los componentes pasan por una etapa de mezcla que incluye 3 recipientes de agitación.

En el primer recipiente se agregan los ingredientes y se mezclan rápidamente, en el 2º la mezcla se agita durante 20 minutos. La polimerización se efectúa en dos reactores colocados en serie, siendo la temperatura del 2º reactor mayor que la del primero. Cada reactor tiene 11 lámparas de luz ultravioleta -- (UV) y un agitador especial, además de una entrada para nitrógeno y un sistema de enfriamiento de agua para quitar el calor de reacción.

La disolución viscosa resultante sale de los reactores y entra a una unidad -desgasificadora para eliminar pequeñas cantidades de monómero que no reaccionó. La disolución de extrusión (dope) entra a una etapa de preparación, la cual consiste de una filtración, homogenización y moderación antes de la extrusión o hilatura.

La concentración de la disolución de $\text{NaZnCl}_3/\text{HCl}$ puede ser hasta de 55% la cual demuestra su excelente poder de disolución.

Los pasos previamente mencionados se efectúan en filtros prensa y recipientes de agitación hechos de acero y cubiertos con una capa de plástico o hule.

Después de pasar por unas bujía-filtros, la disolución entra a unos baños de hilatura junto con la otra disolución de NaZnCl_3 diluida (al 5-10%), que vie-

ne de la sección de recuperación de sal. Ambas disoluciones pasan por una serie de placas de extrusión (spinnerets) con 56000 agujeros. La fibra que sale pasa por un baño coagulante de agua que circula a contracorriente y que sirve para lavar la fibra, mientras esto ocurre, la fibra es estirada hasta alcanzar la velocidad de 25-35 ft/min. a la salida de la línea. La temperatura del aire circundante aumenta gradualmente de 90° a 100°C. Después las fibras pasan por una unidad de estiramiento en caliente y a una línea para obtener el cable o la fibra corta.

La sección de recuperación utiliza una corriente salina diluida (5%) que viene de los medios de hilatura (spinning throughs) la cual es calentada y recirculada al baño de hilatura o bien pasa a un evaporador para concentrarla hasta 55% requerido para la polimerización.

El exceso de agua es enfriado y utilizado para el lavado, la disolución salina concentrada se trata con aditivos como polvo de zinc, peróxido o carbón activado. Estas sustancias eliminan la impurezas. La disolución salina resultante se recircula a el tanque de almacenamiento inicial. (Fig. V-12)

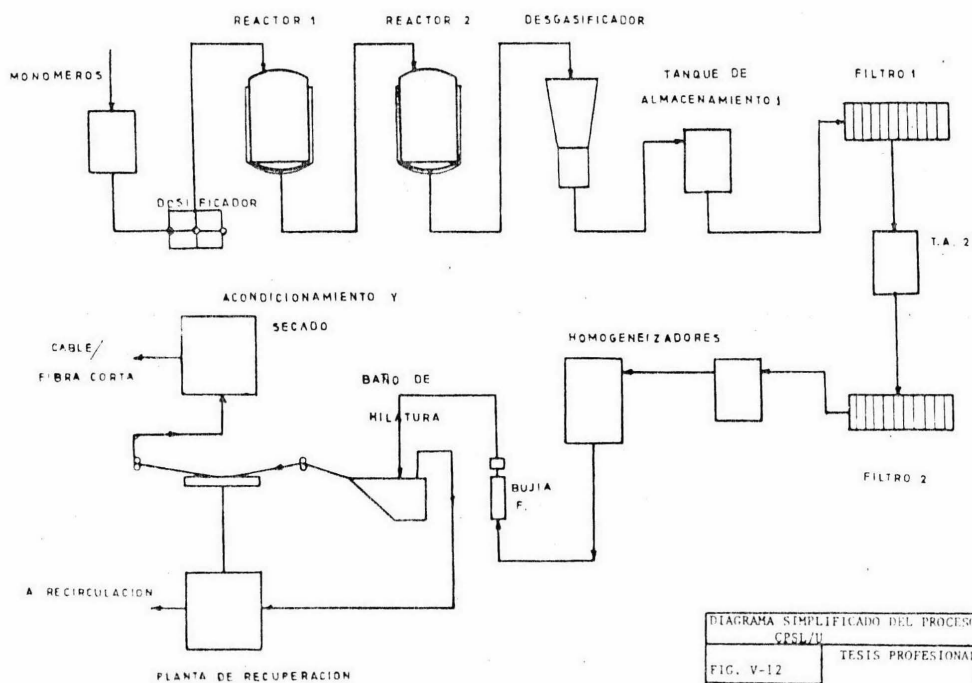


DIAGRAMA SIMPLIFICADO DEL PROCESO	
CPSL/V	
FIG. V-12	TESIS PROFESIONAL
SEP. 1976	JOSE H. CATALAN

A continuación, se muestra una lista comparativa de las ventajas y desventajas de cada proceso.

Proceso Du Pont: (I)

Existen aproximadamente 9 plantas en operación.

Producto final: Fibra convencional con buena blancura, resiliencia, y resistencia a la abrasión.

Ventajas (V): 1.- Alta velocidad de reacción con lo cual la productividad por reactor es buena. 2.- Las fibras coagulan muy uniformemente. 3.- Existe poco gasto de disolvente debido a que la concentración del polímero en el dope es alta.

Desventajas (D): 1.- Utiliza más equipo que los procesos de polimerización -- homogénea, y también en la fase de hilatura. 2.- Después de la extrusión, no existe continuidad con las etapas subsecuentes. 3.- Requiere de un sistema -- adicional de calentamiento para el gas que se emplea para evaporar el disolvente. 4.- Requiere de más servicios: vapor, agua de enfriamiento, etc.

Proceso Toho Beslon:

Sólo una planta en operación.

Producto final: Fibra convencional con buenas propiedades físicas.

Ventajas (V): 1.- Emplea materia prima barata (ACN y acrilato de metilo). 2.- Proceso directo, la polimerización y la hilatura se efectúan sin interrupción. Por lo tanto el equipo utilizado es más sencillo. 3.- Alto grado de conversión.

Desventajas: 1.- El sistema de polimerización es complicado, y en consecuencia es más costoso que otros equipos de polimerización. 2.- Debido a la alta concentración salina, se pueden bloquear las líneas y bombas durante la reconcentración. 3.- La velocidad de reacción es baja, la productividad por reactor es en consecuencia baja. 4.- Presenta problemas de corrosión.

Proceso Asahi:

Existen aproximadamente 9 plantas en operación.

Producto final: La fibra obtenida al final posee buenas características físicas; el polímero obtenido en la primera etapa tiene excelente blancura.

Ventajas (V): 1.- Materia prima barata (ACN y acrilato de metilo). 2.- Sistema de recuperación de monómeros eficiente, puesto que también se recuperan -- los monómeros etilénicos no volátiles, el catalizador, y otros aditivos. 3.- El grado de conversión es bueno. 4.- El consumo de catalizador (NaHSO_3) por --

oxidación es mínimo, excepto en la etapa inicial en la cual el oxígeno del aire es reemplazado por el nitrógeno. 5.- La recirculación de aire en el evaporador evita la formación de espuma.

Desventajas (D): 1.- Proceso indirecto, el polímero formado debe ser filtrado, lavado, secado, pulverizado y disuelto para la extrusión, lo cual requiere de equipo adicional. 2.- El catalizador tiende a contaminar la disolución inorgánica. 3.- Pueden presentarse problemas de corrosión. 3.- Requiere de un sistema de recuperación de monómeros. 4.- La línea que une el evaporador con el --- ejetor se puede obstruir si baja la temperatura o la concentración es sufi---ciente elevada. 5.- En consecuencia, se requieren más servicios, i.e. gas, vapor, etc.

Proceso Monsanto:

Existen 5 plantas en operación.

Producto final: Fibra opaca o semiopaca de gran blancura; el homopolímero obtenido en la primera etapa, tiene mejores características que los convenciona---les.

Ventajas (V): 1.- Proceso directo. 2.- Sólomente emplea acrilonitrilo como materia prima. 3.- Rendimiento de la reacción elevado. 4.- La selección del di---solvente no es crítica. 5.- Utiliza un sistema de lavado que evita la corro---sión de la maquinaria. 6.- No necesita deslustrante.

Desventajas (D): 1.- El catalizador es específico, su actividad es selectiva y disminuye rápidamente al aumentar la temperatura. 2.- Se requiere un sistema - de enfriamiento especial, para mantener la temperatura por debajo de los 0°C. durante la polimerización. 3.- La polimerización se realiza bajo condiciones - anhidras. 4.- La productividad por reactor es menor que en el sistema heterogéneo. 5.- Se pueden presentar problemas de corrosión, si no utiliza el equipo - adecuado.

Proceso Toho Rayon:

Hay una planta en operación.

Producto final: Fibra copolimérica de sección transversal dispar.

Ventajas (V): 1.- Costo de materia prima relativamente barato. 2.- Proceso di---recto.

Desventajas (D): 1.- El DMSO es más costoso que la dimetil formamida, además, presenta más problemas para su recuperación que la DMF. 2.- La velocidad de ex---trusión es crítica y no debe rebasar cierto valor. 3.- El rendimiento no es -- muy elevado. 4.- Requiere de un sistema de recuperación de monómeros.

Proceso Rhone-Poulenc:

Actualmente existen 3 plantas en operación.

Producto final: La fibra obtenida utilizando el sistema de polimerización en disolución, ostenta mejores propiedades que si se utiliza el sistema en suspensión. De la misma manera, tiene mayor afinidad por los colorantes básicos y -- dispersos.

Ventajas (V): 1.- Proceso directo, implica menos equipo (al menos en la etapa de polimerización). 2.- Proceso eficiente sobre todo cuando la concentración de monómeros es elevada. 3.- Requiere menos disolvente.

Desventajas (D): 1.- El polimerizador es muy sofisticado, por lo tanto es más caro. 2.- La materia prima es más cara que cuando se utiliza acrilato de metilo como comonomero.

Proceso Eastman Kodak:

Una planta en operación.

Producto final: Fibra modacrílica convencional.

Ventajas (V): 1.- Proceso directo, se evitan los pasos laboriosos de precipitación, lavado y filtrado del polímero, así como, el secado y la redisolución para la hilatura subsecuente. 2.- El rendimiento de la reacción es aceptable. -- 3.- Con el uso de nuevos catalizadores se logra obtener un copolímero con alto peso molecular, a menor temperatura y en un tiempo más corto.

Desventajas (D): 1.- El proceso ocasiona problemas de corrosión. 2.- Se debe vigilar la relación de monómeros a disolvente para obtener resultados satisfactorios.

Proceso American Cyanamid:

3 plantas en operación.

Producto final: Fibra resistente al fuego.

Ventajas (V): 1.- Proceso directo. 2.- El polímero coagula muy uniformemente.

Desventajas (D): 1.- Requiere de un sistema de reconcentración de la sal. 2.- Es factible que haya corrosión. en consecuencia, se requieren mejores materiales en los equipos y una etapa de lavado más exhaustiva. 3.- El costo de la materia prima es ligeramente superior que el de los procesos convencionales.

Proceso Kanegafuchi:

2 plantas en operación.

Producto final: Fibra modacrílica "compuesta" (o acrílica) según sea la concentración del acrilonitrilo.

Ventajas (V): 1.- Proceso directo. 2.- El copolímero compuesto coagula homogéneamente cuando se emplea extrusión en seco. 3.- El rendimiento de la reacción es muy bueno.

Desventajas (D): 1.- Proceso más complicado, requiere de la polimerización de 2 polímeros diferentes, además el equipo de extrusión conjunta es mucho más complicado. 2.- La selección del disolvente es crítica para la etapa de hilatura. 3.- El sistema de coagulación en húmedo presenta problemas para la fibra.

Proceso SANM-Progetti

Una planta en operación.

Producto final: Fibra acrílica "bicomponente y texturizada".

Ventajas (V): 1.- Proceso mediante el cual se obtienen fibras de alta calidad, y gran estabilidad dimensional. 2.- Proceso directo.

Desventajas (D): 1.- Costos de materia prima por encima de los tradicionales. 2.- Sistemas y equipos muchos más complicados se requieren para obtener las excelentes cualidades de la fibra.

Proceso Du Pont (II)

Aproximadamente 9 plantas en operación.

Producto final: Fibra acrílica "mezclada" con apariencia lustrosa y tacto suave.

Ventajas (V): 1.- Las fibras coagulan con gran uniformidad. 2.- Se evita la formación de distorsión superficial. 3.- Proceso directo.

Desventajas (D): 1.- Costo y operación del equipo más elevados que los procesos tradicionales. 2.- Poca economía de servicios de planta.

Proceso CPSL/U

3 plantas en operación.

Producto final: Fibra acrílica convencional.

Ventajas (V): 1.- Economía de equipo y de servicios. 2.- No requiere de catalizador. 3.- Grado de conversión bueno.

Desventajas (D): 1.- Baja productividad por reactor. 2.- La fibra no solidifica muy uniformemente.

VI

COMPARACION
ECONOMICA
DE PROCESOS

COMPARACION ECONOMICA DE PROCESOS

En la selección de un proceso para un proyecto industrial se parte de la idea de que generalmente en un país en industrialización y desarrollo -- como México, es más económico el utilizar procesos y tecnología conocida y probada.

Para la selección del proceso, se deben tener presentes varios factores entre los cuales destacan: La disponibilidad de materias primas y de servicios, la información técnica detallada, y la economía del proceso. Se necesita información sobre el orden de magnitud de la inversión requerida, y los costos y consumos unitarios de cada alternativa.

Para calcular el orden de inversión de una planta de proceso completa podemos utilizar las siguientes relaciones:

$$CA1 = \frac{IA1}{IA2} \quad CA2 \quad \dots (1)$$

Donde CA1 es el costo actual de la unidad productiva A y CA2 es el costo anterior de la unidad A, paralelamente IA1 es el índice actual e IA2 -- es el índice anterior. (ref.71).

Una vez que se ha calculado el costo actual de A, entonces se puede calcular el costo para una unidad productiva B con un proceso similar al proceso A, y con idénticas condiciones de ubicación, pero con diferente capacidad

$$CB = CA \frac{QB^y}{QA} \quad \dots (2)$$

Donde A y B son los costos de las unidades productivas y QB y QA son las capacidades de A y B respectivamente, "y" es el exponente costo-capacidad. El costo no incluye ni servicios ni auxiliares necesarios para poner la planta en operación.

Por ejemplo: El costo de una planta de fibras acrílicas con capacidad de 7500 toneladas anuales en 1968 era de \$ 206.5 millones de pesos. El costo de una planta similar de 15000 toneladas anuales en 1975 es: CA1 (1975) = 176/113.8 (206.5) CA1 = 319.367 CB = 319.367 (15000/7500) ; CB = 484.799 millones de pesos. A continuación presento una tabla comparativa de varios procesos:

COSTOS DE CAPITAL DE PLANTAS DE FIBRA ACRILICA (millones de pesos) .

CAPACIDAD	PROCESOS				
Toneladas	A	B	C	D	E
5,000	243.585	239.362	247.483	206.4	318.951
10,000	371.467	363.220	377.412	311.984	483.670
15,000	470.119	463.11	477.642	398.57	616.926
20,000	560.246	551.368	569.211	473.42	733.155

El proceso "A" corresponde al proceso Toho Rayon (Toray) el cual consiste de polimerización en disolución org. e hilatura de húmedo. El proceso "B" corresponde al UCB (Acribel, que se efectúa en susp./disol. orgánica (DMF) e hilatura en húmedo). El proceso "C", al Rhone-Poulenc (Crylor, efectuado en susp. e hilatura en húmedo). El proceso "D" corresponde al Courtaulds (Courteille, se efectúa en disolución inorgánica e hil. húmeda). El proceso "E" corresponde al Monsanto, antes Chemstrand, (o sea el Acrilán, efectuado en susp. org. (DMA), e hil. húmeda). (fig. VI-1)

Para obtener el exponente "y" real tenemos que:

$$\ln CB = y \ln (QB/QA) \quad CA \quad \dots (3) \quad \text{de } (2).$$

$$y = \frac{\ln (CB/CA)}{\ln (QB/QA)} \quad \dots (4)$$

A continuación presento un análisis comparativo de los costos de producción de varios procesos de fibras acrílicas.

Los costos de producción que representan todas las operaciones realizadas desde la adquisición de la materia prima, hasta su transformación en artículo de consumo se dividen en:

- 1) costos variables
- 2) costos fijos

Los costos variables se subdividen a su vez en costos de:

1.1) Materia prima, y 1.2) Servicios y auxiliares. Estos costos dependen del volumen de producción e indican la eficiencia del proceso.

COSTOS VARIABLES DE PRODUCCION

MATERIAS PRIMAS	Costo Unitario	Consumo Aprox. Ton/Ton F.A.
Acrilonitrilo	\$ 6.6/kg.	0.96-1.16
Acrilato de metilo	\$ 5600/ton.	0.04-0.15
Metacrilato de metilo	\$ 5296/ton.	0.04-0.15
DMF	\$ 8000/ton.	0.05-0.30
Catalizador	-----	0.0001-0.02
Otras sustancias quím.	-----	0.02-0.05

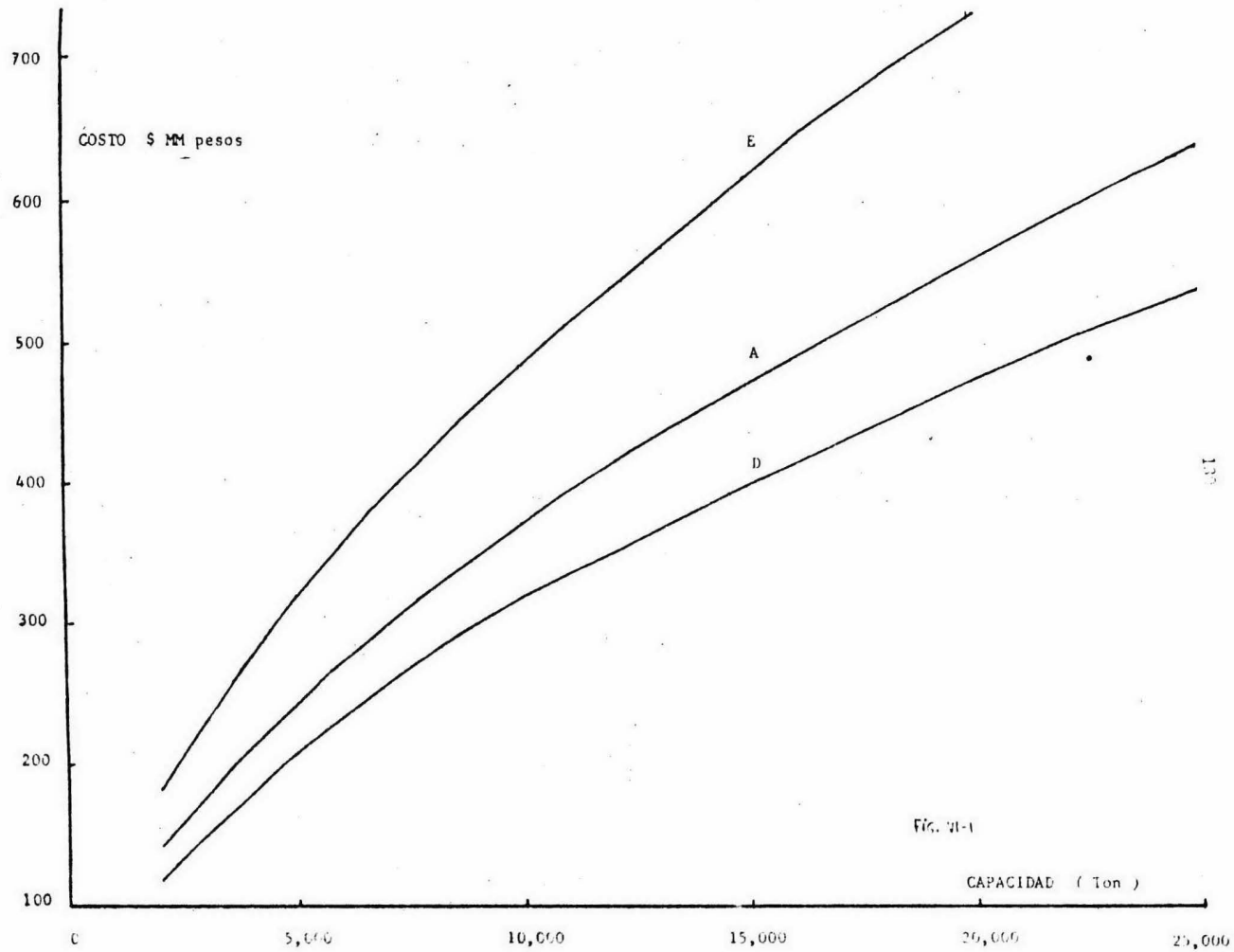


Fig. 21-1

SERVICIOS

Agua de enfriamiento	\$ 0.6/M ³
Electricidad	\$ 0.18/Kwh
Gas	\$ 0.15/M ³
Vapor	\$ 0.025/kg.

Los costos fijos no cambian con el volumen de producción.

Los costos fijos los podemos clasificar en:

A) Obra de mano: Es el esfuerzo humano necesario para la transformación de la materia prima. Por ley, se consideran 3 turnos. En la industria de fibras, la obra de mano directa tiene un costo de 4 a 8 pesos por kg de fibra. Consiste de: Obreros calificados, categoría "A", "B", "C", "D", y obreros no calificados, con percepción mínima diaria promedio de \$ 53.27.

B) Supervisión: Es el personal calificado que se hace cargo de la producción. El sueldo mensual se multiplica por 1.3 a 1.4 por concepto de prestaciones. Consiste de: Gerente de planta, jefe de producción, ingenieros de turno, secretaria, supervisores de área, supervisores. Los beneficios de supervisión se consideran como el 35% de la percepción mensual.

C) Mantenimiento: Se considera del 2 al 4 % de la inversión en equipo.

D) Indirectos: Son los elementos necesarios, accesorios para la transformación de la materia prima, se consideran los siguientes.

d.1) Administración de planta: Está compuesta del personal que no interviene en producción, ni mantenimiento, como: Gerente administrativo, contador, abogado, oficinista, secretaria.

d.2) Obra de mano indirecta: Cuando no se puede preciar su monto, en la unidad producida, como tiempo extra, gratificaciones, etc.

d.3) Gastos generales de planta: Vigilancia, enfermería, derecho de vía, comedor.

E) Depreciación: Se deduce como gasto. Para construcción civil se toma a una tasa del 3% anual, para equipo y maquinaria se considera el 9% anual, para transportes, al 20% anual.

En la tabla VI-I se muestra una comparación de costos de producción para varios procesos representativos, tomando como base una producción anual de 10,000 toneladas. El proceso "A" se refiere a un proceso convencional copolimerización en disol. orgánica e hilatura en húmedo; el proceso "B", se refiere al proceso Toray, el cual es similar: al "A"; El proceso "C" se refiere al proceso Monsanto, en disol. org. e hil. húm.; el proceso "D" corresponde al proceso CPSL/U, disol. inorg. e hil. en húm.; el proceso "E" se refiere a un proceso en suspensión e hil. en seco; el proceso "F" se refiere al proceso Hoechst, en susp. orgánica e hil. en húm.

T VI-1

COMPARACION DE COSTOS DE PRODUCCION DE FIBRAS ACRILICAS

PROCESOS	A	B	C	D	E	F
Costos Variables	Millones de pesos					
Monómeros	55.948	60.902	69,3	60,038	56,75	64.02
Disolvente, y químicos	10.652	16.24	6.0	6.0	6.306	17.70
Servicios	6.890	15.73	7.92	10.282	21.034	8.815
Total C.V.	73.49	92.872	83.33	76.32	84.09	90.535
Costos Fijos						
Obra de mano	2.371	2.996	1.83	2.0	3.50	3,7
Supervisión	3.528	3.746	2.497	3.18	4.205	3.92
Mantenimiento	3.555	4.532	5.90	3.806	11.50	9.49
Indirectos	5.927	8.358	6.711	7.5	5.93	6.88
Depreciación	26.077	22.289	29.53	30.8	26.07	19.1
Total C.F.	41.458	41.921	46.528	47.286	51.205	43.09
Costo Total	114.948	134.793	129.75	123.60	135.295	133.625

CONCLUSIONES GENERALES

1) No obstante el rápido desarrollo de las fibras acrílicas, no es necesario construir plantas de fibras poliacrílicas en los próximos años, ya que la capacidad es suficiente para cubrir la demanda.

2) El conocimiento de las propiedades, las técnicas de polimerización, y de los procesos y tecnologías da una visión más completa del campo de utilización de productos hechos a partir de este tipo de fibras, constituyendo una base para estudios posteriores más profundos sobre el mismo tema.

3) La introducción de nuevos procesos, cada vez más sofisticados, amplía el mercado de la fibra acrílica y la hace más competitiva.

4) La fibra acrílica, a nivel nacional, continuará ocupando un lugar importante dentro del sector de fibras sintéticas, después del poliéster. Sin embargo, no desplazará totalmente a la lana, sino más bien será un complemento importante.

5) Con los recientes descubrimientos en la industria del petróleo y el aumento, creciente de la industria petroquímica básica. La industria de fibras sintéticas tiene un futuro muy alentador en México.

BIBLIOGRAFIA GENERAL

- 1.- Meeks, J.E. y Winter, C.L., Synthetic Fibres: Their significance to the Petrochemical Industry, The Chemical Engineer, N°287/8, 467-474, - (1974).
- 2.- Kent, J.A., Riegel's Handbook of Industrial Chemistry, 7a ed., Van Nostrand Reinhold, 1964.
- 3.- Gordon, J., Handbook of Textil Fibers, 2a ed., Merrow publishing co., England, 1974.
- 4.- Ross, J.F., Which raw materials for petrochemicals ?, Hydrocarbon Processing, 54(11), 76D-76VV, 175, (nov. 1975).
- 5.- Jack, J., Man-Made Textil Encyclopedia, Textil Book Publishers.
- 6.- Moncrieff, R.W., Man-Made Fibres, 6a ed., John Wiley & Sons, - New York y Toronto, 1975.
- 7.- Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Interscience publishers, N.Y., Vol. 1.
- 8.- Shereve, R. Norris, Chemical process industries, 3a ed., Mc Graw Hill, Chem. Eng. Series, 1967.
- 9.- Editors of american fabrics magazine, Encyclopedia of Textiles, 2a ed., Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1972.
- 10.- Hayes, S L Jr., Production of man-made fibers, American Dyestuff Reporter, 77-82, (mayo 16, 1960).
- 11.- Sittig, M., " Acrylic and Vinyl Fibers ", Noyes, 1972.
- 12.- Sanchez, C., Considérations sur le futur de l' industrie de la teinture et du finissage, Teintex, N°12, 707-714, (1973).
- 13.- Static Protection for flammable materials, Boletín de información técnica NC-0471, Du Pont de Nemours & Co., 1974.
- 14.- Mark, H., " Influence of molecular structure on properties ", - Industrial and Engineering Chemistry, 44(9), 2110-2114, 1952.
- 15.- Quig, J.B. y Dennison, R.W., Functional Properties of synthetics, Industrial & Eng. Chem., 44 (9), 2176-2183, 1952.
- 16.- " World Man Made Fiber Survey ", Textile Organon, Textile economics Bureau, N°6, 65-68, (junio 1975).

- 17.- Roff, W.J. y Scott, J.R., Handbook of Common Polymers, CRC --
press a div. of The Chem. Rubber Co., I.S.S., England, 1971.
- 18.- Cazzaro, G., " Acrylic Fibres Gain New Versatility ", Chemsco-
pe, European Chemical News, 29 oct. 1971.
- 19.- Platzer, N., Multicomponet polymer systems, ChemTech, enero --
1976.
- 20.- Leprince, P., Systhetic Fiber Feedstocks, Hydrocarbon proce----
ssing, 75-83, julio 1971.
- 21.- Sivaraman, C. y Rao, A.I.S., " Development of Acrilic & acrilic
blends in India ", Silk & Rayon Industries of India, 139-164, abril 1972.
- 22.- Chemical Economics Handbook, Standford Research Institute, Cal.
E.U.A., 1975.
- 23.- Ramsden, P.M., Innovation expands acrylic fibres markets, ---
Chemscope, European Chemical News, 29 oct. 1971.
- 24.- Fiber makers took a beating in 1975, Chem. & Eng. News, feb. -
9 1976.
- 25.- Sanders, R.E., Acrylic Fibres, Chemical & Process Eng., 100-109
(sept. 1968).
- 26.- Bille, H.E., " Additifs dans l'ennoblissement textile et leur-
action spécifique ", Teintex, 38 (12), 717-728, 1973.
- 27.- White, E.F.T. y Zissell, M.J., Polimerization of acrilonitrile-
in Dimethylsulfoxide, J. Polymer Sci., Parte A, 1, 2189 (1963).
- 28.- Ottolenghi, A. y Zilkha, A., Termination of the anionic poly---
merization at low catalyst concentrations, J. polymer Sci. Parte A, 1, ---
687-703 (1963).
- 29.- Latham, G.H., Para E.I. du Pont de Nemours & Co., U.S. pat. --
2,404,714 (1946).
- 30.- Marvel, C.S., Para E.I. du Pont de Nemours & Co., U.S. pat. --
2,649,427 (1953).
- 31.- Fujii, S., y Yoshida, M.; para Toho Beslon K.K., U.S. pat. ----
3,479,312; (nov. 19, 1969).
- 32.- Beiswanger, J. y Robinson J.; Para General Aniline & film --
corporation New York, V.S. pat. 3,170.877 (1965).
- 33.- Wakita, E. y Tokumitsu K.; para Asahi Kasei Kogyo Kabushiki -
Kaisha, Nippon, U. S. pat. 3,579,307 (1971).

- 34.- Ohfuka, T., Sato, H., y Sagara, K.; para Asahi Kasei Kogyo - Kabushiki Kaisha, Nippon, U.S. pat. 3,636,187 (1972).
- 35.- Chiang R., Evans, R.A., y Rhodes, J.H.; para Monsanto Co, U.S. pat. 3,429,861 (1969).
- 36.- Knudsen J.P., para Monsanto Co, U.S. pat. 3,551,547 (1970). -
- 37.- Bruner, A.H. y Truscott, T.B., para Monsanto Co., U.S. pat. -- 3,558,765 (1971).
- 38.- Shimamura, M., Minakuchi, H., et al; para Toho Rayon, U.S. pat. 3,621,087 (1971).
- 39.- Balitrand, G., Mison, A., et al; para Rhone-Poulenc S.A., U.S. pat. 3,629,217 (dic. 1971).
- 40.- Damelley, C. y Caldwell, J.R., para Eastman Kodak, U.S. pat. - 3,328,333 (jun. 1967).
- 41.- Farago, J., para E.I. du Pont de Nemours & Co., U.S. pat. - 3,094,502 (junio 1963).
- 42.- Nakanome, Takeya, K. y Suzuki, H.; para Am. Cyanamid Co., U.S. pat. 3,632,543 (1972).
- 43.- Peeso, J.B., para Am. Cyanamid Co., U.S. pat. 3,632,541. --
- 44.- Ohki M., Irie, H., y Okamoto K., para Kanegafuchi Boseki -- Kaisha, Nippon, U.S. pat. 3,639,204.
- 45.- Kozuka K., Shun-Ichiro Kurioka, et al, Fr. Demande 2,236,970 -- (Cl. D01f) (jul. 1975).
- 46.- Ryan, J.F., Jr.; para E.I. du Pont de Nemours, U.S. pat. 3,560, 603 (feb. 1971).
- 47.- Cognini, F., y Maderno, C., para SNAM-Progetti S.P.A., Canadian pat. 971,741 (jul. 1975).
- 48.- King, Ch., y Wallenberger, F.T., para E.I. de Pont de Nemours - & Co., U.S. pat. 3,379,794 (abr. 1968).
- 49.- Kleber, R., para Farbwerke Hoechst A.G., DT. 2,349,148, abril-1975.
- 50.- Zilkha, A. y Avny, Y., Polymerization of acrylonitrile by electron transfer catalyst, J. of Polymer Sci. Parte A, 1, 549-564 (1963).
- 51.- Marynka Olizar, Guía de los mercados de México. ----
- 52.- Sul consumo di fibre chimiche nel 1980, Laniera, Italia ,

Anno 89 N° 2, 123-127, 1975.

53.- Le materie prime tessili: alternative e conflitti, Laniera, - Italia, Año 89 N° 2, 83-89, 1975.

54.- Problemi tessili: fibre, manufatti, tendenze, sviluppi, Laniera, Italia, Año 89 N°1, 11-17, 1975.

55.- Prospettive al 1980 per la tessitura, Laniera, Año 89 N°1, 5-9, 1975.

56.- Memorias del primer Symposium de Ingeniería Química en el ITSM, Monterrey N.L., 1971.

57.- Bunn, H., Cost and availability of raw materials, Industrial & Eng. Chem., 44 (9), 2128, 1952.

58.- Syrquím y Szapiro, A., Consideraciones sobre una planta políester, Tesis U.N.A.M., México, D.F., 1972.

59.- Sánchez G., A., Estudio Técnico y de innovaciones tecnológicas del acrilonitrilo, Tesis U.N.A.M., México, D.F., 1972.

60.- Desarrollo y perspectivas del sector secundario de la industria petroquímica, Instituto Mexicano del Petróleo, 1973.

61.- Isard, W., Schooler, E., Vietorisz, T., Estudio Regional de Complejos Industriales, Limusa-Wiley, México, 1966.

62.- Anuario de la Industria Química Mexicana en 1974, Asociación Nacional de la Industria Química A. C., México 11, D. F., 1975.

63.- " Sección especial de localización de plantas ", IMIQ, México - D.F., 13 (12), 28-55, (1972).

64.- García L., J.L., " La petroquímica como alternativa para el consumo de Hidrocarburos ", Revista IMIQ, México D.F., 15 (9) , 32-38; 15 (10), -- 74-81, (1974).

65.- Bucay B., Contribuciones para una teoría de la integración de la industria en proceso, Revista IMIQ, México D.F., 14 (6), 6-29, (1973).

66.- Dovalí, A., Perspectivas de la industria petroquímica básica, - rev. IMIQ, México D.F., 15 (8), 4-17, 1974.

67.- Garza, R., Mercado de la industria química, rev. IMIQ, México, D.F., 16 (4), 32-38, (1975).

68.- " Sección: Mercadotécnica ", rev. IMIQ, México D.F., 15 (6), -- 12-72, (1974).

69.- " Perspectivas de la economía mexicana y la industria de proce
so 1976 ", rev. IMIQ, México D.F., 17 (4), pp. 3, 12-67, 1976.

70.- Girar, J. y Verdugo, E., Estudio y evaluación de proyectos, 2a-
convención IMIQ_AICHE, septiembre 1967.

71.- Hackney, J.W., Capital Cost estimates for process industries, -
chem. eng. 113-116, 7 (3), 1960.

72.- Chilton, chem. eng. 184-190, 25 (4), 1966.

73.- Capital Cost estimating, Guthrie, K. R., Chem. eng., 114-142,
24 (3), 1969.

APENDICE

<u>PRODUCTO Y PAIS.</u>	<u>MARCA REG.</u>	<u>DESCRIPCION</u>
Du Pont of Canada, Ltd., CANADA.	ORLON	Fibra corta (S).
Aberfoyle, E.U.A.	ABERLON	Filamento texturizado.
Monsanto, Co., E.U.A.	ACRILAN	Fibra corta y cable, tipos 16 y 53.
American Cyanamid, E.U.A.	CRESLAN	Filamento y fibra corta (S), ca-- ble. Tipos (58,61,63).
B.F. Goodrich Chemm. Co., E.U.A.	DARLAN	Primer nombre de DARVAN, al prin- cipio se llamó: DINITRILE A.
Celanese Fibers Co., E.U.A.	DARVAN	Fibra corta (S), antes DARLAN. -
Chemstrand, E.U.A. (Monsanto)	GLACE	Filamento lustroso (ACRILAN) ; texturizado o sin texturizar, -- blanco o teñido en solución Fi-- bra corta (S).
Coopering Milliken, E.U.A.	MAZET	Fibra corta (S).
Du Pont de Nemours, E.U.A.	ORLON	Familia de fibras con este nombre. Gran variedad de producción. Tipos: (24, 28, 29, 33, 39, 42, 44, 36, - 37, 38, 39A, 39B, 39C, 72, 75, 75B, 82 y 21).
Du Pont de Nemours, E.U.A.	CHUNKY	Filamento (ORLON) texturizado. -
Du Pont de Nemours, E.U.A.	NANTUK	Bicomponente (ORLON 21-28, ORLON- 24-28).
Du Pont de Nemours, E.U.A.	SAYELLE	Bicomponente (ORLON 21-24). ---
Coopering Milliken, E.U.A.	SPRETRELL	ORLON teñido en madeja.

<u>PRODUCTOR Y PAIS</u>	<u>MARCA REG.</u>	<u>DESCRIPCION.</u>
<u>NORTEAMERICA.</u>		
Dow Chemical, E.U.A.	ZEFRAN	Fibra corta, mezclada.
Dow Chemical, E.U.A.	ZEFKROME	Fibra corta teñida en disol.
Union Carbide, E.U.A.	DYNEL	Modacrílica, fibra corta (S).
Eastman Kodak, E.U.A.	VEREL	Modacrílica.
Union Carbide, E.U.A.	AERESS	Modacrílica, fibra corta (S).
Fibras Sintéticas, S.A. MEXICO.		Cable y fibra corta.
Celulosa y Derivados, S.A. (CYDSA) MEXICO.	CRYSEL	Cable y fibra corta.
Celanese Mexicana, S.A. MEXICO.	DARVAN	Cable y fibra corta.
<u>SUDAMERICA.</u>		
Hisisa Argentina SAICIF, ARGENTINA.	CASHMILON	Fibra Corta (S).
Fisiba, BRAZIL.	TRIANA	Fibra corta (S).
Noracryl S/A - Fibras Acrylicas Da Paraiba, BRAZIL.	CASHMILON	Fibra corta (S).
Rhodia Ind. Quim. S/A, BRAZIL.	CRYLOR	También TERCRYL; fibra corta.
Hecha en COLOMBIA.	LANACRYL	
Bayer Industrial, S.A., PERU.	DRALON	Fibra corta (S).
<u>EUROPA OCCIDENTAL</u>		
Süddeutsche Chemiefaser A.G., ALEMANIA FEDERAL	DOLAN	Fibra corta (S).

<u>PRODUCTOR Y PAIS</u>	<u>MARCA REG.</u>	<u>DESCRIPCION.</u>
<u>EUROPA OCCIDENTAL.</u>		
Farbenfabriken Bayer A.G., ALEMANIA FEDERAL	DRALON ULTRAPAN	Filamento y fibra corta (S). ULTRAPAN nombre europeo de DARVAN.
Farbenfabriken Bayer A.G., ALEMANIA FEDERAL.	PAN	Filamento acrílico modifi- cado.
Phrix Werke A.G., ALEMANIA FEDERAL.	REDON	Acrílica modificada, fibra- corta rizada.
Celanese-Farwerke Hoechst. ALEMANIA FEDERAL.	TRAVIS ULTRAPAN	Fibra corta (S).
Courtaulds, GRAN BRETANA.	COURTELLE	Fibra corta (S).
Courtaulds, GRAN BRETAÑA.	TEKLAN	Modacrílica, se llama tam- bien BHS.
Monsanto Ltd., GRAN BRETA- ÑA.	ACRILAN	Cable, fibra corta y (T).
Du pont U.K. Ltd., GRAN BRETAÑA.	ORLON	Fibra corta y cable.
Producida en ITALIA.	CRYLENE	Fibra corta y cable.
Anic Societa Per Azioni, ITALIA.	EUROACRIL	Fibra corta (S).
Montefibre SPA antes Montedison, ITALIA.	SPANNY LEACRIL	Fibra corta y cable. Fila- mento.
SNIA-Viscosa SPA, ITALIA.	VELICREN	Fibra corta.
Societa Italiana Resina, (SIR), ITALIA.	SIRCRIL	Fibra corta.
Moulinage de Chavanoz, FRANCIA.	CHAVASIS	Filamento texturizado.
Courtaulds, S.A. FRANCIA.	COURTELLE	Fibra corta (S).

<u>PRODUCTOR Y PAIS</u>	<u>MARCA REG.</u>	<u>DESCRIPCION.</u>
<u>EUROPA OCCIDENTAL.</u>		
Societe Crylor, (Rhone-Poulenc), FRANCIA.	CRYLOR	Venta de filamento por Rho diaceta, también (chavalor) por chavanoz.
Cyanenka, S.A. ESPAÑA.	CRILENKA	Fibra corta y cable.
Montefibre Hispania, S.A. ESPAÑA.	LEACRIL	Fibra corta (S).
SAFA, ESPAÑA.	SAFACRIL CRYLOR	Fibra corta (S).
Du pont de Nemours N.V., HOLANDA.	ORLON	Fibra corta (S).
Kunstzijde-Sponnerij NYMA, HOLANDA.	NYMACRIL NYMACRON	Fibra corta (S) y cable.
AKZO Belge S.A. Div. Fabelta, BELGICA.	ACRIBEL	Fibra corta (S).
Union Chimique-Chemische Bedrijven, BELGICA.	CRYLTEX.	Fibra corta (S).
Benelux		Incluye a Belgica, Holanda y Luxemburgo.
Producida en TURQUIA.	KARA MURSEL	
Akrilik Kimya Sanayii A.S. (AKSA), TURQUIA.	YALOVA	Fibra corta (S). Tecnologia de montefibre.
Vomvecryl, S.A., Atenas GRECIA.		Cable, fibra corta (S) y (T).
Stockholms Superfosfat, SUECIA.	TACRYL	Fibra corta (S).
Asahi Synthetics Ltd., REP. DE IRLANDA.	CASHMILON	Fibra corta (S).
Fibras Sintéticas de Portugal (FISIPE) PORTUGAL.		Fibra corta.

<u>PRODUCTOR Y PAIS</u>	<u>MARCA REG.</u>	<u>DESCRIPCION</u>
Chemic Faser Lenzing A.G. AUSTRIA.	REDOLEN	Fibra corta (S).
<u>EUROPA ORIENTAL.</u>		
Producida en U.R.S.S.	NITRON	Fibra corta (S), producida Novopolotsk, Navoi, Klin, Saratov y Lening.
Textil Institute, Leningrado, <u>RUSIA (URSS).</u>	POLYNAK	
Producida en URSS	SANIV	Modacrílica, también llamada SANIO, SANIW.
Uzina de Fibre Sintetice Savinesti, <u>RUMANIA.</u>	MELANA	Compañía estatal, fibra corta (S) y (T).
Producida en <u>RUMANIA</u>	ROLAN	
Warenzeichverband, <u>ALEMANIA DEL ESTE.</u>	PRELANA ¹	Fibra corta rizada, ahora WOLPRYLA.
Warenzeichverband, <u>ALEMANIA DEL ESTE.</u>	WOLPRYLA ¹	Fibra corta antes WOLACRYL-WOLCRYLON.
United Chem. Fibres Ind. "Chemitex", <u>POLONIA</u>	ANILANA	Fibra Corta (S) Compañía estatal.
Organsko Hemijaska Industrija, Macedonia <u>YUGOSLAVIA.</u>	MALON MAKROLAN	Fibra corta (S). Compañía - estatal.
Producida en Burgos, <u>BULGARIA.</u>	BULANA	Fibra corta (S).
Magyar Visco Sagyar, <u>HUNGRIA.</u>	CRUMERON	Fibra corta (S).
Chemical Works, <u>HUNGRIA.</u>	PANACRYL	Filamento y fibra corta (S).

<u>PRODUCTOR Y PAIS</u>	<u>MARCA REG.</u>	<u>DESCRIPCION.</u>
<u>A S I A</u>		
Toho Beslon, JAPON.	BESLON	Fibra corta (S). Subsidiaria de Toho Rayon.
Nippon Carbon, JAPON.	CARBOLON	Acrílica carbonatada.
ASAHI Chemical Industry, JAPON.	CASHMILON PAWLON	Filamento y fibra corta (S).
TOHO Beslon Co. Ltd., (Toyobo), JAPON.	CHINON	Biconstituyente (acrílica -- protéica) primero llamada - K-6.
Nippon Exlan Co., Ltd., JAPON.	EXLAN	Filamento y fibra corta (S).
Kanegafuchi Chem. Ind., JAPON.	KANEKALON	Modacrílica, cable y fibra - corta (S).
Nitto Spinning Co., Ltd., (NITTOBO), JAPON.	NITLON	Fibra corta (S).
Daido Synthetic Textile Co. Mitsubishi Rayon, JAPON.	PERBUL	Fibra nueva voluminosa, inco- lora. Desarrollado conjuntamente - por ambas compañías.
Kanegafuchi Chem. Ind. JAPON.	RONBEL	Biconstituyente (acrílica - viscosa) fibra corta (S).
Tokyo Institute, JAPON.	SINSEN	
Teijin Acryl Co., JAPON.	TEIJIN	Planta piloto.
Toho Rayon Co. (Toray) JAPON.	TORAYLON	Fibra corta (S).
Mitsubishi Rayon Co., Ltd., JAPON.	VONNEL SILPALON	Filamento y fibra corta.

<u>PRODUCTOR Y PAIS.</u>	<u>MARCA REG.</u>	<u>DESCRIPCION.</u>
<u>S I A</u>		
Kanebo Acrylic Fibers Co., JAPON.	KANEBO	Cable y fibra corta (S).
Asahi Synthetic Fiber In- dustrial Co., COREA DEL SUR	CASHMILON	Fibra corta (S), licencia de asahi.
Daewoo Kwang Industrial Co., COREA DEL SUR.	EXLAN	Fibra corta (S).
Daewoo Solbi, COREA DEL NORTE.		
Israel Chemical Fibres, Ltd. ISRAEL	ACRILAN	Cable y fibra corta (S).
Polyacryl Iran Corp., IRAN		Fibra corta (S).
P.T. Vonnex Indonesia, INDONESIA.	VONNEL	Fibra corta (S).
Formosa Plastics Corp., TAIWAN	TAIRYLAN TAYLILAN	Fibra corta (S), tecnolo- gia de SNIA-Viscosa.
Daehan DAH Nylon Industrial Corporation, TAIWAN.	HSIN TIEN	Fibra corta (S).
Daehan Rayon Co., Ltd., TAIWAN.	TAINAN	Fibra corta (S).
Daehan Kong Synthetic Fibers Corp., TAIWAN	TAOYUAN	Fibra corta (S).
Daehan Hwa Synthetic Fiber Corp., TAIWAN	TOWN FLOWER	Fibra corta (S).
Daehan Synthetic Fibre. TAIWAN.		En proyecto fibra corta.
Daehan Synthetic Fiber, P. DE CHINA.		Cía estatal. Fibra corta (S).
Daehan Synthetic Fiber, P. DE CHINA.	KANSU	Fibra corta (S). Co. estatal.

PRODUCTOS Y PAISMARCA REG.DESCRIPCION.A S I A .

Indian Petrochemical Corp.,
INDIA.

Fibra corta (S).
Tecnología ASahi

J. K. Synthetics Ltd. INDIA JEKRILON Fibra corta (S).

NOTAS:

(S) igual a Staple.

(T) igual a Tops.

- 1 Warenzeichverband, incluye a las dos siguientes compañías
a) Chemiefasern Werk "Friedrich Engels" y VEB Filmfabrik
"Agfa Wolfen".