

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 099**

51 Int. Cl.:

D01F 6/60 (2006.01)

C08J 3/09 (2006.01)

D21H 13/26 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

C08K 3/16 (2006.01)

C08L 77/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04730969 .5**

96 Fecha de presentación: **04.05.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1631707**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.03.2006**

54

Título: **SOLUCIÓN DE POLÍMERO NO FIBROSO DE PARA-ARAMIDA CON VISCOSIDAD RELATIVAMENTE ALTA.**

30

Prioridad:
08.05.2003 EP 03010367

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
31.01.2012

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
31.01.2012

73

Titular/es:
**Teijin Aramid B.V.
Velperweg 76
6824 BM Arnhem, NL**

72

Inventor/es:
**HENDRIKS, Anton, Johannes, Josef;
SURQUIN, Jan, M.;
OLDENZEEL, Mirjam, Ellen;
JOURNEE, René y
VAN BOMMEL, Vincent, A.**

74

Agente: **de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 373 099 T3

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

DESCRIPCIÓN

Solución de polímero no fibroso de para-aramida con viscosidad relativamente alta

5 La presente invención se refiere a una solución de polímero no fibroso de para-aramida en una mezcla de disolvente de amida polar seleccionada de N-metil-2-pirrolidona, N,N'-dimetil-formamida, N,N'-dimetilacetamida, tetrametilurea, y sus mezclas, agua y un cloruro de metal alcalino o alcalinotérreo, tal como cloruro cálcico (CaCl₂) o cloruro de litio (LiCl). La invención se refiere también a un método para preparar dicha solución, a un método para hilar la solución de polímero, y a pulpa de para-aramida, papel de para-aramida, y película de para-aramida preparadas a partir de
10 dicha solución.

Las poliamidas aromáticas para-orientadas, que son polímeros de condensación de un monómero de diamina aromática para-orientada y un monómero de haluro de ácido dicarboxílico aromático para-orientado (en adelante abreviado como "para-aramidas") se sabe, hasta la fecha, que son útiles en diversos campos tales como la
15 preparación de fibra, pulpa y materiales similares, debido a su alta resistencia, alto módulo elástico y alta resistencia al calor. Como un miembro típico de para-aramida, se puede mencionar poli(para-fenileno-tereftalamida) (en adelante abreviado como "PPTA").

Hasta la fecha, la PPTA ha sido producida en sistemas de disolvente de amida polar/HMPA o de disolvente de amida polar/sales de la siguiente manera. De este modo, la PPTA se produce realizando una reacción de
20 polimerización en solución en un disolvente de amida polar. La PPTA se precipita, se neutraliza, se lava con agua y se seca, y seguidamente se aísla como un polímero. Luego, el polímero se disuelve en un disolvente y se puede conformar en una fibra de PPTA mediante el procedimiento de hilado en húmedo. En esta etapa, se usa ácido sulfúrico concentrado como el disolvente del aditivo de hilado, debido a que la PPTA no es fácilmente soluble en
25 disolventes orgánicos. Este aditivo de hilado normalmente presenta una anisotropía óptica.

Industrialmente, la fibra de PPTA se produce a partir de un aditivo de hilado que usa ácido sulfúrico como un disolvente, teniendo en cuenta las características como una fibra larga, particularmente resistencia y rigidez.

30 Según el procedimiento anterior, se produce una pulpa cortando mecánicamente una fibra de PPTA, dispersando la fibra cortada en agua y fibrilando la fibra dispersada por medios de cizalladura mecánica tales como batido o medios similares, seguido de filtración y secado. En dicho procedimiento, las etapas de polimerización, hilado, y preparación de la pulpa son completamente independientes unas de otras. Es decir, la etapa de polimerización usa un disolvente de amida polar, la etapa de hilado usa ácido sulfúrico concentrado como disolvente, y la etapa de preparación de la pulpa usa agua como un medio de dispersión. Esto resulta económicamente desfavorable como procedimiento
35 industrial.

Por lo tanto, se ha tratado de realizar el hilado del polímero directamente para formar la pulpa. En las Patentes de EE.UU. N° 4.959.453 y EE.UU. 5.021.123 se preparó un gel no veritable que contenía la fibra. Después de la
40 gelificación, el producto debe ser aislado dispersando adicionalmente la composición mediante dilución en un medio de precipitación agitado vigorosamente que comprende un compuesto no disolvente para el polímero. El hilado del gel fibroso es muy difícil y las propiedades de la fibra no se pueden controlar, y se ha descrito que la extrusión se debe hacer bajo presión y a alta temperatura (es decir, 90°C). Además, se requiere el uso de N-metilpirrolidina para obtener fibras similares a las de una pulpa, como se describe en el Ejemplo A del documento US 5.021.123.

45 En la Patente de EE.UU. N° US 3.673.143, particularmente en los Ejemplos 8 y 9, se prepararon soluciones de para-aramida. En el Ejemplo 9, se disolvió para-aramida cloro-sustituida en N,N-dimetilacetamida (DMAc) sin la adición de un cloruro de metal alcalino o alcalinotérreo. Este último es redundante, debido a que estas para-aramidas cloro-sustituidas se disuelven bien en DMAc. Sin embargo, éste no es el caso cuando se usan para-aramidas no
50 sustituidas o para-aramidas que tienen más de 50 % en moles de sus restos aromáticos no sustituidos. Se sabe que estas para-aramidas son insolubles en la mayoría de los disolventes. En el Ejemplo 8 de esta referencia se disuelve una para-aramida no sustituida en DMAc mediante la adición de grandes cantidades de hexametilfosforoamida (HMPA). La HMPA, sin embargo, es altamente cancerígena y su uso en la producción industrial de polímeros de para-aramidas está prohibido.

55 La solicitud de patente internacional N° WO 94/24211 describe un sistema de disolventes en el que la HMPA tóxica se reemplaza por cantidades sustanciales de PVP. Aunque las soluciones con PVP se pueden hilar bien, su desventaja es que el polímero se obtiene como una mezcla de PPTA y PVP, de manera que los productos (fibras, películas, etc) están compuestos también de polímeros mixtos. Para muchas aplicaciones dichos polímeros mixtos
60 no son deseables.

En la solicitud de patente Europea EP 572.002 se preparó pulpa produciendo un polímero de para-aramida en NMP/CaCl₂, hilando la fibra, y cortando y cortándola y refinándola para formar la pulpa. Aunque el hilado tiene lugar
65 directamente a partir de PPTA en una mezcla de NMP y cloruro cálcico, este procedimiento tiene la desventaja de que las fibras tienen todavía que ser hiladas antes de cortarlas y refinarlas. Además, el peso molecular de la

solución de polímero y de la pulpa así obtenida está limitado, es decir, el polímero tiene una viscosidad relativa baja, debido a la alta viscosidad dinámica de esta solución.

5 Por lo tanto, el primer objetivo de la presente invención es proporcionar una solución de para-aramida como un aditivo de hilado, que presenta preferiblemente anisotropía óptica y está libre de un componente extra tal como piridina, pirimidina, N-metil-pirrolidina, o PVP, con el fin de obtener un aditivo de hilado que se puede hilar directamente sin aplicar alta presión y/o alta temperatura de hilado. Conseguir este objetivo hace posible producir una fibra similar a la de una pulpa de para-aramida de longitud predeterminada. Además, se puede producir película y papel de para-aramida a partir de dicho aditivo de hilado.

10 Cuando se usa ácido sulfúrico concentrado, las etapas para producir una fibra o una fibra similar a la de una pulpa son muy complicadas, y, por lo tanto, los equipos para su preparación son muy caros debido a que se debe evitar la corrosión de los mismos causada por el ácido sulfúrico concentrado. Además, los sistemas de disolventes que son tóxicos, tales como los sistemas que comprenden HMPA, son impracticables desde el punto de vista industrial.

15 Además, según un procedimiento mencionado en la solicitud de patente EE.UU. N° US 5.202.184 se someten un monómero de diamina aromática y un monómero de haluro de ácido dicarboxílico aromático a una reacción de policondensación en una relación equimolar, y se forma un material extruible a partir del aditivo de solución de polímero que presenta anisotropía óptica, lo cual es una etapa anterior a completar la polimerización. En dicho procedimiento, el aditivo de solución de polímero no es más que un compuesto intermedio extraído en la mitad de la polimerización, en esencia. De este modo, el aditivo de la solución de polímero está en un estado inestable y se puede transformar en una sustancia de alto peso molecular o formar un gel en su totalidad. Esto hace difícil obtener un producto de calidad uniforme y continuar el procedimiento de forma estable. De este modo, en el presente estado, no se puede decir que el procedimiento sea exitoso desde el punto de vista industrial. Además, se obtiene una solución de alto peso molecular que no se pueda hilar.

20 El segundo objetivo de la presente invención es superar las desventajas anteriormente mencionadas para proporcionar una solución de polímero estable y un producto de calidad uniforme según un método simplificado e industrialmente ventajoso, y para obtener fibras similares a las de una pulpa con una viscosidad relativa elevada. Con el fin de obtener pulpa con una viscosidad relativa elevada en un etapa, se requiere una solución de polímero con viscosidad dinámica baja para formar fácilmente fibrillas.

25 Estos y otros objetivos han sido conseguidos mediante un procedimiento para preparar una solución de polímero no fibroso, en el que se usa un cloruro de metal alcalino o alcalinotérreo como un sustituto para HMPA. Sorprendentemente, se encontró que el uso de bajas cantidades de estos cloruros, es decir, de 0,5 a 4,5 % en peso durante la reacción de polimerización, correspondiente al menos 0,7 moles de cloruro por mol de grupo amido del polímero y a un máximo de 7,5 % en peso de cloruro en la solución de hilado final (preferiblemente de 0,9 moles a 0,7 % en peso), conduce a la disolución completa de para-aramida no sustituida (parcialmente) en este sistema de disolventes. Esto es destacable, debido a que cuanto más altas son las concentraciones de cloruro más baja es la solubilidad de la para-aramida. Resulta necesario neutralizar al menos parcialmente ya que las soluciones no neutralizadas tienen una viscosidad dinámica aumentada, lo que hace que estas soluciones sean inadecuadas para el propósito de hilado para obtener fibras y pulpa que tenga una viscosidad relativa alta. Se encontró ahora que se podía disminuir sustancialmente la alta viscosidad dinámica de dichas soluciones cuando además de estos cloruros, se neutraliza al menos el 50 % en peso, preferiblemente al menos el 75 % en peso del ácido clorhídrico formado durante la polimerización. Más preferiblemente, el ácido clorhídrico está completamente neutralizado. Se encontró que se podía disminuir la viscosidad dinámica en un factor de al menos 3, más preferiblemente al menos 5, siendo lo más preferido al menos 10.

30 Finalmente, la invención se refiere a un método que comprende las etapas de i) preparar una solución de monómeros de diamina aromática y de haluro de ácido dicarboxílico aromático para formar para-aramida en una mezcla de un disolvente de amida polar seleccionada de N-metil-2-pirrolidona, N,N'-dimetilformamida; N,N'-dimetilacetamida, tetrametilurea, y sus mezclas, con 0,5 a 4,5 % en peso de un cloruro de metal alcalino o alcalinotérreo durante la polimerización, correspondiente a al menos 0,7 moles de un cloruro de metal alcalino o alcalinotérreo por mol de grupos amido de la para-aramida y a un máximo de 7,5 % en peso del cloruro de metal alcalino o alcalinotérreo en la solución de polímero final, ii) polimerizar los monómeros bajo la formación de ácido clorhídrico y ii) neutralizar al menos el 50 % en peso del ácido clorhídrico formado con una basa inorgánica durante o después de la polimerización de los monómeros a para-aramida para obtener la solución de polímero final.

35 Según otra realización de la invención, se ha preparado una solución de polímero no fibroso de para-aramida en una mezcla de NMP/CaCl₂, NMP/LiCl o DMAc/LiCl, en la que la solución de polímero tiene una viscosidad relativa $\eta_{rel} > 2,2$.

40 En otro aspecto, la invención se refiere a una solución de polímero no fibroso que consiste esencialmente en 1 a 8 % en peso de para-aramida, al menos 50 % en moles de sus restos aromáticos que no están sustituidos, en una mezcla de a) un disolvente de amida polar seleccionada de N-metil-2-pirrolidona, N,N'-diemtilformamida, N,N'-

5 dimetilacetamida, tetrametilurea y sus mezclas; b) entre 0,7 en moles de un cloruro de metal alcalino o alcalinotérreo por mol de grupos amido de la para-aramida y 7,5 % en peso del cloruro de metal alcalino o alcalinotérreo, y c) agua; y en la que al menos el 50 % en peso del ácido clorhídrico formado ha sido neutralizado para obtener una solución que tiene una viscosidad dinámica que es al menos un factor tres más pequeño que la viscosidad dinámica de la solución de polímero sin neutralizar.

10 La solución de polímero de para-aramida de la presente invención presenta una baja viscosidad dinámica a una temperatura de hasta aproximadamente 60°C en el intervalo de velocidad de cizalladura de 100-10.000 s⁻¹. Por esa razón, la solución de polímero según la invención puede ser hilada a una temperatura inferior a 60°C. Además, el aditivo de para-aramida de la presente invención está libre de un componente extra tal como piridina, pirimidina, N-metilpirrolidina, o PVP y se pueden producir ventajosamente desde el punto de vista industrial ya que se puede simplificar el procedimiento de producción y dicho procedimiento no tiene el problema de corrosión de los equipos por ácido sulfúrico concentrado cuando se comparan con los aditivos anteriores que utilizan ácido sulfúrico como disolvente.

15 Además, según el procedimiento de la presente invención, la solución de polímero puede ser hilada directamente, y el producto se puede preparar en forma de fibras similares a las de una pulpa sin preparar primero el hilo, de manera que el procedimiento de producción se puede simplificar en gran medida cuando se compara con los anteriores procedimientos de producción de fibras de para-aramida similares a las de una pulpa.

20 Se puede producir un papel de para-aramida que tiene una larga longitud de rotura a partir de las fibras de para-aramida similares a las de una pulpa de la presente invención. Cuando se usa como material de partida de materiales de fricción que incluyen frenos de automóviles y dispositivos similares, la retención de la carga es buena. Las fibras similares a las de una pulpa se preparan directamente a partir del hilado de la solución de hilado, sin preparar las fibras, de este modo.

25 Por lo tanto, la invención se refiere también a fibras de para-aramida similares a las de una pulpa que tienen preferiblemente un contenido de iones < 250 ppm para iones de migración rápida como Na⁺ y Cl⁻ y una irregularidad estructural expresada como una diferencia en CSF (Grado de Refino tipo Canadiense, del inglés Canadian Standard Freeness) de pulpa nunca seca y de pulpa seca de al menos 100, preferiblemente de al menos 150. Esto significa que la cadena principal fibrosa de la pulpa está muy retorcida, lo cual no es el caso de las pulpas conocidas en la técnica anterior. Preferiblemente, las fibras de para-aramida similares a una pulpa tienen una viscosidad relativa (η_{rel}) superior a 3,7. A este respecto, el término "retorcido" significa que la cadena principal de las fibras se prolonga aleatoriamente en cualquier dirección.

35 Se puede obtener también una película de para-aramida a partir de la solución de polímero de la invención.

La presente invención se explicará ahora con más detalle a continuación.

40 Según se usa en la presente invención, el término "para-aramida" significa una sustancia obtenida mediante una policondensación de un monómero de diamina aromática para-orientada y un monómero de haluro de ácido dicarboxílico aromático para-orientado en la cual las unidades de repetición tienen enlaces amido localizados sustancialmente en las posiciones para-orientadas o en las posiciones opuestas casi para-orientadas del anillo aromático, a saber, en posiciones tales dispuestas coaxialmente o en paralelo como las de para-fenileno, 4,4'-bifenileno, 1,5-naftaleno y 2,6-naftaleno.

45 Ejemplos concretos de dicha para-aramida incluyen las aramidias cuyas estructuras tienen una forma poli-para-orientada o un forma próxima a la misma, tales como poli(parafenileno-tereftalamida), poli(4,4'-benzanilido-tereftalamida), poli(amida de ácido parafenileno-4,4'-bifenileno-dicarboxílico) y poli(amida de ácido parafenileno-2,6-naftaleno-dicarboxílico). Entre estas para-aramidas, la más representativa es la poli(parafenileno-tereftalamida).

50 Según se usa en la presente invención, la expresión "fibras similares a las de una pulpa" significa pequeñas fibras con una longitud inferior a 50 mm que está fuertemente fibriladas. Según esta invención, el papel es una forma de fibras similares a las de una pulpa que se puede obtener directamente o preparar a partir de fibras similares a las de una pulpa, opcionalmente en combinación con otros tipos de fibra. El término "película" se refiere a una capa de material no fibroso.

55 Este aditivo de hilado estable tiene una concentración de para-aramida de 1 a 8 % en peso y moderado a alto grado de polimerización para permitir una alta viscosidad relativa ($\eta_{rel} > 2,2$). Dependiendo de la concentración de polímero el aditivo presenta un comportamiento anisótropo (concentración de polímero > 1,5 %) o isotrópico. Preferiblemente, la viscosidad dinámica η_{dym} es inferior a 10 Pa.s, más preferiblemente inferior a 5 Pa.s a una velocidad de cizalladura de 1000 s⁻¹. Tiene lugar al menos una neutralización parcial durante o preferiblemente después de la polimerización de los monómeros que forman la para-aramida. El agente de neutralización no está presente en la solución de monómeros antes de que haya comenzado la polimerización. La neutralización reduce la viscosidad dinámica en un factor de al menos 3, preferiblemente en un factor de al menos 5, más preferiblemente de al menos 10. La solución

- de polímero neutralizada se puede usar para el hilado directo de la pulpa utilizando una boquilla, poniendo en contacto la corriente de polímero mediante aire presurizado en una zona con una presión más baja donde la corriente de polímero se rompe en gotitas por la expansión del aire. Las gotitas son reducidas a fibras (similares a las de una pulpa). La coagulación de las fibras o de las fibras similares a una pulpa tiene lugar usando un coagulante adecuado como, por ejemplo, agua o agua/NMP/CaCl₂. Se pueden usar también, en lugar de CaCl₂ otros cloruros tales como LiCl. Se puede cambiar la longitud y el grado de fibrilación de la pulpa ajustando la relación de flujo de polímero/flujo de aire. A altas relaciones se obtiene pulpa larga menos fibrilada, mientras que a bajas relaciones se obtiene pulpa corta altamente fibrilada. Las fibras similares a las de una pulpa de la presente invención son útiles como material de partida para papel de para-aramida, materiales de fricción que incluyen frenos de automóviles, diversas juntas, papeles tipo E (por ejemplo, para fines electrónicos, ya que contiene muy pocas cantidades de iones comparado con la pulpa de para-aramida preparada a partir de soluciones de ácido sulfúrico), y materiales similares. El chorro de agua se puede omitir y las pulpa/fibras se colocan luego en forma de una lámina o de una tela no tejida, después de lo cual tiene lugar la coagulación.
- 15 Ejemplos de la diamina aromática para-orientada útil en la presente invención incluyen para-fenileno-diamina, 4,4'-diaminobifenilo-2,6-naftaleno-diamina, 1,5-naftaleno-diamina, y 4,4'-diamino-benzanilida. Se pueden usar hasta un máximo de 50 % en moles de diaminas aromáticas sustituidas, tales como 2-metil-para-fenileno-diamina y 2-cloro-para-fenileno-diamina.
- 20 Ejemplos de haluros de ácidos dicarboxílicos aromáticos para-orientados útiles en la presente invención incluyen dicloruro de tereftaloilo, dicloruro de 4,4'-benzoilo, dicloruro de ácido 2,6-naftaleno-dicarboxílico, y dicloruro de ácido 1,5-naftaleno-dicarboxílico. Se puede usar hasta un máximo de 50 % en moles de haluro de ácido dicarboxílico aromático sustituido, tales como dicloruro de 2-clorotereftaloilo, dicloruro de 2,5-diclorotereftaloilo, y dicloruro de 2-metiltereftaloilo.
- 25 En cualquier caso, el total de los monómeros de diamina aromática sustituida y haluro de ácido dicarboxílico aromático ha de ser inferior a 50 %. Preferiblemente, al menos el 70 % de los restos aromáticos del polímero no están sustituidos.
- 30 En la presente invención se usan 0,950-1,050 moles, preferiblemente 0,980-1,030, más preferiblemente 0,995-1,010 moles de diamina aromática para-orientada por 1 mol de haluro de ácido carboxílico aromático para-orientado en un disolvente de amida polar en el que se disuelve 0,5-4,5 % en peso de cloruro de metal alcalino o de cloruro de metal alcalinotérreo, lo que hace que la concentración de para-aramida obtenida de la misma sea 1-8 % en peso, preferiblemente 1-6 % en peso, más preferiblemente 3-5,5 % en peso. En la presente invención, la temperatura de polimerización de la para-aramida es de -20°C a 70°C, preferiblemente de 0°C a 30°C, y más preferiblemente de 5°C a 25°C. En este intervalo de temperaturas la viscosidad dinámica está dentro del intervalo requerido y la fibra similar a la de la pulpa producida de la misma mediante hilado puede tener un grado de cristalización y un grado de orientación cristalina suficientes.
- 35 Ejemplos de los cloruros de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos útiles en la presente invención incluyen cloruro de litio y cloruro cálcico. Ejemplos específicos del disolvente de amida polar útil en la presente invención incluyen N-metil-2-pirrolidona, N,N'-dimetilformamida, N,N'-dimetilacetamida y tetrametilurea.
- 40 La mezcla según esta invención contiene también cantidades minoritarias de agua, al menos debido a la reacción de neutralización. Usualmente, el contenido de agua es inferior a 5 % en peso, preferiblemente inferior a 1 % en peso.
- 45 Una característica esencial de la presente invención es que la reacción de polimerización se puede mejorar primero y después detener neutralizando al menos parcialmente la solución de polímero o la solución que forma el polímero mediante la adición de una base inorgánica, preferiblemente óxido cálcico u óxido de litio. A este respecto, los términos "óxido cálcico" y "óxido de litio" comprenden hidróxido cálcico e hidróxido de litio, respectivamente. Esta neutralización tiene como efecto la retirada del cloruro de hidrógeno, que se forma durante la reacción de polimerización. La neutralización da lugar a una caída de la viscosidad dinámica en un factor de al menos 3 (con respecto a la solución correspondiente sin neutralizar). Después de la neutralización, los cloruros están presentes en una cantidad de al menos 0,7 moles, más preferiblemente en una cantidad de al menos 0,9 moles, por mol del grupo amido formado en la reacción de polimerización. La cantidad total de cloruro puede proceder de CaCl₂, que se usa en el disolvente o de CaO o Ca(OH)₂, que se usa como agente de neutralización (base) hasta un máximo de 7,5 % en peso, preferiblemente 7,0 % en peso. Si el contenido de cloruro cálcico es demasiado alto o demasiado bajo, la viscosidad dinámica de la solución se eleva demasiado para ser adecuada como una solución de hilado.
- 50 La solución de polimerización de para-aramida líquida se puede suministrar con ayuda de un recipiente de presión hacia una bomba de hilado para alimentar una boquilla para el hilado por chorro de 100-1000 μm para formar fibras similares a las de una pulpa. La solución de para-aramida líquida es hilada a través de una boquilla de hilado en una zona de presión más baja. Para el hilado por chorro de aire se aplica separadamente más de 1 bar, preferiblemente de 4 a 6 bares, a través de un canal en forma de anillo a la misma zona en la que se produce la expansión del aire.
- 60 Bajo la influencia del flujo de aire en expansión la solución de hilado líquida se divide en pequeñas gotitas y al

mismo tiempo o posteriormente son orientadas mediante extracción. Después, las fibras similares a las de una pulpa se coagulan en la misma zona mediante la aplicación de un chorro de coagulante y la pulpa formada se recoge en un filtro o se trata directamente para formar papel. De manera alternativa, las fibras se colocan en una placa para formar directamente papel y después se coagulan. El coagulante se selecciona de agua, mezclas de agua, NMP, y CaCl_2 y cualquier otro coagulante adecuado.

La presente invención se explicará ahora mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

Los métodos de ensayo y evaluación y los criterios de juicio empleados en los ejemplos y en los ejemplos comparativos fueron como sigue.

MÉTODOS DE ENSAYO

Viscosidad relativa

La muestra se disolvió en ácido sulfúrico (96 %) a temperatura ambiente a una concentración de 0,25 % (en peso). Se midió el tiempo de fluencia de la solución de la muestra en ácido sulfúrico a 25°C en un viscosímetro Ubbelohde. Se midió también el tiempo de fluencia del disolvente en idénticas condiciones. La relación de viscosidades luego se calcula como la relación entre los dos tiempos de fluencia observados.

Viscosidad dinámica

Se midió la viscosidad dinámica usando reometría capilar a temperatura ambiente. Se han calculado la velocidad de cizalladura en pared real y la viscosidad usando el coeficiente Powerlaw y la corrección Rabinowitsch.

Medida de la longitud de las fibras

La medida de la longitud de las fibras se realizó usando un equipo Kajaani FS200. Se usó como longitud la "longitud ponderada" (WL) como una medida para la longitud de las fibras de pulpa.

Determinación de la superficie específica (SSA)

Se determinó la superficie específica (m^2/g) usando la adsorción de nitrógeno mediante el método de superficie específica BET, usando un equipo Gemini 2375 fabricado por Micromeritics. Las muestras de pulpa húmeda se secaron a 120°C durante toda la noche y seguidamente se lavaron con nitrógeno durante al menos 1 h a 200°C.

Evaluación de la anisotropía óptica (estado del cristal líquido)

Se examina la anisotropía óptica bajo un microscopio de polarización (imagen brillante) y/o se observa como opalescencia durante la agitación.

Ensayo de redispersabilidad

Se dispersan 3 g (peso en seco) de pulpa nunca seca en 1 l de agua durante 1000 golpes en un desintegrador Lorentz and Wettre. Se obtiene una pulpa bien abierta. Se mide el valor de Grado de Refino tipo Canadiense (CSF) y se corrige para ligeras diferencias en el peso de la pulpa (Tappi 227).

Se dispersan 3 g (peso en seco) de pulpa nunca seca en 1 l de agua durante 1000 golpes en un desintegrador Lorentz and Wettre. Se preparan hojas de papel hechas a mano a partir de esta pulpa, las cuales se secan en un secador de hojas (Labtech) durante 1 h a 120°C. Después del secado, las hojas se rasgan a mano en pequeños trozos (~ 3x3 cm) y se colocan en 1l de agua. La pulpa se vuelve a dispersar en un mezclador L&W durante 1000 golpes y se mide el valor de CSF y se corrige para ligeras diferencias en el peso de la pulpa.

Ejemplo 1

Se realizó la polimerización de para-fenileno-tereftalamida usando un reactor Drais de 160 l. Después de secar suficientemente el reactor, se añadieron a dicho reactor 64 l de NMP/ CaCl_2 (N-metilpirrolidona/cloruro cálcico) con una concentración de CaCl_2 de 2,5 % en peso. Posteriormente, se añadieron 1487 g de para-fenileno-diamina (PPD) y se disolvieron a temperatura ambiente. Después, la solución de PPD se enfrió hasta 10°C y se añadieron 2772 g de dicloruro de tereftaloilo (TDC). Después de añadir el TDC, la reacción de polimerización se prosiguió durante 45 minutos. Después, la solución de polímero se neutralizó con una suspensión de óxido cálcico/NMP (776 g de CaO en NMP). Después de añadir la suspensión de CaO la solución de polímero se agitó durante al menos otros 15 min. Esta neutralización se realizó para retirar el ácido clorhídrico (HCl) que se forma durante la polimerización. Se obtuvo una solución de polímero similar a un gel con un contenido de PPTA de 4,5 % en peso y que tenía una viscosidad relativa de 3,8 (en H_2SO_4 al 0,25 %). La solución obtenida presentaba anisotropía óptica y fue estable durante más de un mes.

Ejemplos 2, 3 y 4

Estos Ejemplos se realizaron como el Ejemplo 1, con las relaciones molares de PPD y TDC como las dadas en la Tabla 1. Estos ejemplos muestran que ajustando la relación de monómeros se cambia el grado de polimerización. El tiempo de reacción era como se indica en la Tabla 1.

Se suministró la solución del Ejemplo 2 (11Kg/h) con la ayuda de un recipiente de presión a una bomba de hilado para alimentar la boquilla de hilado de 350 μm . La temperatura de hilado era la temperatura ambiente. La PPTA se hiló a través de la boquilla en una zona de presión más baja. Se aplicó separadamente un chorro de aire de 7 bares a través de un canal en forma de anillo, a la misma zona en la que se produjo la expansión del aire. Después, la pulpa se coaguló en la misma zona mediante la aplicación de un chorro de coagulante (1110 Kg/h) y la pulpa formada se recogió en un filtro. Se usó agua como el coagulante. La pulpa resultante (viscosidad relativa 2,4) tenía una longitud de 1,2 mm, una SSA de 6,9 m^2/g y un CSF de 175.

Ejemplo 5

Este Ejemplo se realizó como en el Ejemplo 1, con una relación molar de PPD y TDC de 1,000. Con el fin de obtener una solución con una viscosidad relativa de 2,4 se añadió a la solución de NMP una pequeña cantidad (30 ml) de H_2O .

Ejemplo 6

La solución de polímero del Ejemplo 1 se diluyó con NMP hasta una concentración de polímero de 3,6 % en peso. La solución resultante era similar a un gel y presentaba anisotropía óptica. Esta solución de polimerización se suministró (8 Kg/h) con la ayuda de un recipiente de presión a una bomba de hilado para alimentar la boquilla de hilado de 350 μm . La temperatura de hilado era la temperatura ambiente. La PPTA se hiló a través de la boquilla en una zona de presión más baja. Se aplicó separadamente un chorro de aire de 7 bares a través de un canal en forma de anillo a la misma zona en la que se produjo la expansión del aire. Después, la pulpa se coagulo en la misma zona por medio de la aplicación de un chorro de coagulante (1500 kg/h) y la pulpa formada se recogió en un filtro. Se usó agua como el coagulante. La pulpa resultante (viscosidad relativa 3,8) tenía una longitud de 1,2 mm, una SSA de 1,9 m^2/g y un CSF de 480. Después de preparar una hoja de papel de este material y secarla, la hoja se rasgó en trozos y el CSF aumentó notablemente hasta 666.

Ejemplo 7

En este momento, la solución del Ejemplo 1 se diluyó con NMP hasta una concentración de polímero de 1 % en peso. La solución de polímero al 1 % en peso tiene ahora un carácter claramente isotrópico.

Ejemplo 8

Se realizó la polimerización de para-fenileno-tereftalamida usando un reactor Drais de 160 l. Después de secar suficientemente el reactor, se añadieron a dicho reactor 64 l de NMP/ CaCl_2 con una concentración de CaCl_2 de 3,3 % peso. Posteriormente, se añadieron 2050 g de PPD y se disolvieron a temperatura ambiente. Después, la solución de PPD se enfrió hasta 10°C y se añadieron 3792 g de TDC. Después de añadir el TDC, la reacción de polimerización se prosiguió durante 45 minutos. Después, la solución de polímero se neutralizó con una suspensión de óxido cálcico/NMP (1047 g de CaO en NMP). Después de añadir la suspensión de CaO , la solución de polímero se agitó durante 30 min. Esta neutralización se realizó para retirar el HCl que se forma durante la polimerización. Se obtuvo una solución de polímero similar a un gel con un contenido de PPTA de 5,9 % en peso y que tenía una viscosidad relativa de 2,6 (en H_2SO_4 al 0,25 %).

Ejemplo 9

Se realizó la polimerización como en el Ejemplo 1. Se encontró que la viscosidad dinámica de la solución de polímero 2 Pa.s a 1000 s^{-1} .

Ejemplo A (comparativo)

Este ejemplo muestra lo que ocurre cuando no se realiza la neutralización. La polimerización se realizó como en el Ejemplo 9, con la excepción de que no se añadió suspensión de CaO . La polimerización dio lugar a un producto de reacción desmenuzado con una viscosidad dinámica de 30 Pa.s a 1000 s^{-1} .

Ejemplo B (comparativo)

Este ejemplo ilustra lo que ocurre cuando no se realiza la neutralización. La polimerización se realizó como en el Ejemplo 8, con la excepción de que no se añadió suspensión de CaO . La polimerización dio lugar a un producto de reacción desmenuzado.

Ejemplo C (comparativo)

5 El CSF de una pulpa Twaron® estándar húmeda altamente fibrilada de la técnica anterior caracterizada por una SSA de 13,5 m²/g y un WL de 1,4 era igual a 130. Después de preparar una hoja de papel de este material y secarla, la hoja se rasgó en trozos el CSF aumentó sólo ligeramente a 165.

Tabla 1

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo A	Ejemplo B
CaCl ₂ /amida (mol/mol) al final	1,08	1,06	1,19	1,07	1,07	1,09	1,05	1,01	1,09	1,04	1,06
PPD/TDC (mol/mol)	1,007	1,010	1,004	0,994	1,000	1,007	1,007	1,015	1,007	1,007	1,016
Tiempo de polimerización (min)	45	55	37	47	5	45	45	45	45	45	45
η_{rel}	3,8	2,4	4,3	5,8	2,4	3,8	3,8	2,6	3,4	2,6	2,4
Conc.de polímero (% en peso)	4,5	4,5	4,8	4,4	4,5	4,5	4,5	5,9	4,4	4,6	5,9
Neutralización	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si	No	No
Diluido con NMP	-	-	-	-	-	3,6 % en peso	1 % en peso	-	-	-	-

Ejemplo 5: adición de 30 ml de agua a la solución de NMP.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Una solución de polímero no fibroso que consiste esencialmente en 1 a 8 % en peso de para-aramida, al menos 50 % en moles de sus restos aromáticos que no están sustituidos, en una mezcla de
- 10 a) un disolvente de amida polar seleccionada de N-metil-2-pirrolidona, N,N'-dimetilformamida, N,N'-dimetilacetamida, tetrametilurea, y sus mezclas.
 b) entre 0,7 moles de un cloruro de metal alcalino o alcalinotérreo por mol de grupos amido de la para-aramida y 7,5 % en peso del cloruro de metal alcalino o alcalinotérreo; y
 c) agua;
- 15 en la que al menos el 50 % en peso del ácido clorhídrico formado ha sido neutralizado para obtener una solución que tiene una viscosidad dinámica que es al menos un factor tres más pequeña que la viscosidad dinámica de la solución de polímero sin neutralización.
- 20 2.- La solución de polímero de la reivindicación 1, en la que dicha solución es una solución anisótropa de para-aramida en una mezcla de N-metil-2-pirrolidona (NMP) y cloruro cálcico (CaCl₂), o de dimetilacetamida (DMAc) y cloruro de litio (LiCl).
- 3.- La solución de polímero de la reivindicación 1 ó 2, que tiene una viscosidad dinámica $\eta_{rdyn} < 10\text{Pa}\cdot\text{s}$ a una
 25 velocidad de cizalladura de 1000 s^{-1} .
- 4.- La solución de polímero de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que dicha solución comprende de 1 a 6 % en peso de para-aramida.
- 5.- La solución de polímero de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la para-aramida es PPTA.
- 30 6.- Un procedimiento para preparar la solución de polímero de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende las etapas de i) preparar una solución de monómeros de diamina aromática y haluro de ácido dicarboxílico aromático para formar para-aramida en una mezcla de a) un disolvente de amida polar seleccionada de N-metil-2-pirrolidona, N,N'-dimetilformamida, N,N'-dimetilacetamida, tetrametilurea, y sus mezclas, y b) de 0,5 a 4,5 % en peso de un cloruro de metal alcalino o alcalinotérreo durante la polimerización, correspondiente a al menos 0,7 moles de un cloruro de metal alcalino o alcalinotérreo por mol de grupos amido de la para-aramida y a un máximo de 7,5 % en peso de cloruro de metal alcalino o alcalinotérreo en la solución de polímero final, ii) polimerizar los monómeros bajo la formación de ácido clorhídrico, y iii) neutralizar al menos el 50 % del ácido clorhídrico con una base orgánica fuerte o inorgánica durante o después de la polimerización de los monómeros a para-aramida para obtener la solución de polímero final.
- 35 7.- El procedimiento según la reivindicación 6, en el que el ácido clorhídrico formado se neutraliza con óxido o hidróxido cálcico u óxido o hidróxido de litio.
- 40 8.- Un método de hilado de la solución de polímero de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la solución es hilada a una temperatura inferior a 60°C.
- 45 9.- Una fibra similar a la de una pulpa de para-aramida nunca seca que tiene una irregularidad estructural representada como una diferencia en CSF de la fibra similar a una pulpa nunca seca y dicha fibra similar a la de una pulpa después de secarse, de al menos 100.
- 50 10.- La fibra similar a la de una pulpa de para-aramida de la reivindicación 9, en la que la diferencia en CSF de la fibra similar a la de una pulpa nunca seca y la fibra similar a la de una pulpa seca, es de al menos 150.
- 55 11.- La fibra similar a la de una pulpa de para-aramida de la reivindicación 9 ó 10, en la que la irregularidad estructural está contenida en una estructura similar a una forma retorcida de la cadena principal fibrosa de la fibra similar a la de una pulpa, en la que el término "retorcida" significa que la cadena principal de la fibra se prolonga aleatoriamente en cualquier dirección.
- 60 12.- La fibra similar a la de una pulpa de para-aramida de una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en la que la viscosidad relativa (η_{rel}) es mayor que 3,7.
- 13.- Un papel de para-aramida que se puede obtener directamente a partir de la fibra similar a la de una pulpa de para-aramida de una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12.
- 65 14.- Un método para preparar papel de para-aramida mediante la preparación de una solución de polímero según el método de la reivindicación 6, aplicando un chorro de coagulante para formar fibras similares a las de una pulpa a partir de la solución de polímero, las cuales son coaguladas o tratadas directamente para formar el papel o son tratadas directamente para formar el papel y luego coaguladas.