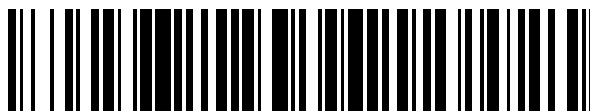


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 506**

51 Int. Cl.:

**D01F 6/60** (2006.01)

**D01D 10/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09153014 .7**

96 Fecha de presentación: **17.02.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2218807**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.08.2010**

54 Título: **Tratamiento térmico para alimentar la resistencia a la compresión de filamentos de PPTA**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**26.04.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**26.04.2012**

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

72 Inventor/es:  
**Knijnenberg, Alwin;  
Busscher, Leonardus Antonius Godfried;  
Dingemans, Theodorus Jacobus y  
Bos, Johannes**

74 Agente/Representante:  
**de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 379 506 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

Tratamiento térmico para aumentar la resistencia a la compresión de filamentos de PPTA

La invención se refiere a un método para obtener un hilo de PPTA [poli(para-fenilen-tereftalamida)] con resistencia aumentada a la compresión y al hilo de PPTA así obtenido.

5 Es un objeto de la presente invención proporcionar hilos de PPTA que tienen filamentos con mejores propiedades de compresión. Se encontró que este objetivo se podía conseguir si el hilo recibe un tratamiento posterior en el que el hilo se somete a condiciones de calentamiento particulares.

10 Calentar un hilo de PPTA es un proceso usual para eliminar el agua que se adhiere al hilo después de las neutralizaciones y el lavado durante el proceso de hilado. Dichos procesos de calentamiento se realizan típicamente de aproximadamente 150 a 250°C durante usualmente un tiempo no mayor de unos cuantos segundos.

15 En la bibliografía se conocen hilos hilados a partir de una solución anisótropa de poliamidas aromáticas de alto peso molecular. El proceso de preparación de poliamidas totalmente aromáticas está descrito por Kwolek et al., en la patente de EE. UU. 3.063.966. El procesamiento para hilar hilos de poliamidas totalmente aromáticas a partir de soluciones anisótropas está descrito en la patente de EE.UU. 3.154.610 y en la patente de EE.UU. 3.414.645. La preparación de soluciones anisótropas de poliamidas aromáticas está descrita en la patente de EE.UU. RE 30.352.

20 Se conocen varios intentos para mejorar las propiedades de compresión de hilos polímeros en general e hilos de PPTA en particular. Sweeny describió la eliminación térmica de halógenos de restos de arilo seguido por la reticulación de los restos de arilo exentos de halógenos, con el fin de crear un enlace covalente intercatenario entre los restos de arilo y aumentar la resistencia a la compresión (Sweeny, W., *Improvements in compressive properties of high modulus yarns by crosslinking*. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 1992, 30(6): pp. 1111-1122).

25 D.J. Sweeney et al., en *High Perf. Polym.*, 14, 133-143 (2002) realizó un tratamiento térmico de un hilo de PPTA no modificado (la fibra Kevlar-29) para mejorar la resistencia a la compresión del hilo. Los hilos fueron calentados lentamente a 400, 440 o 470°C y se mantuvieron a dicha temperatura durante 5 a 10 minutos. Los hilos se llevaron lentamente hasta dichas temperaturas usando una velocidad de calentamiento (rampa) de 2,5 a 7,5°C/min. Por tanto, el período mínimo en el que los hilos fueron mantenidos entre 340 y 400°C fue 13 minutos y el periodo entre 360 y 400°C fue al menos 10 minutos. Por tanto, los hilos se calentaron durante periodos relativamente largos y solamente se lograron mejoras moderadas a resistencias a la compresión entre 0,31 y 0,63 GPa.

30 Las condiciones usuales de calentamiento han sido descritas en la patente de EE.UU. 3.869.430. Los hilos se calientan dentro de una zona mantenida a una temperatura de al menos 150°C bajo una tensión de al menos 0,45 cN/dtex. El uso de 150°C durante un periodo de 60 segundos bajo una tensión de 9 cN/dtex se ha encontrado satisfactorio para un hilo de 171 dtex. Se pueden usar temperaturas superiores, pero usando tiempos de calentamiento muy cortos. Así, el uso de una zona a 650°C solamente ha dado buenos resultados con un hilo de 360 dtex y durante periodos de 0,6 a 1,0 segundo a 5,5 cN/dtex. La prolongación del tiempo a esta alta temperatura conduce a un módulo superior, pero también a una importante pérdida de resistencia a la tracción. Por tanto, 35 temperaturas de la zona tan altas como 800°C o más solamente podrían usarse con tiempos suficientemente cortos y bajas tensiones. El uso de altas temperaturas y tiempos largos en estas condiciones conduce a una degradación excesiva del hilo dando como resultado pérdidas de la resistencia a la tracción y/o de la viscosidad inherente.

40 En el documento EP 2096199 se describe un método para producir fibras de poliamidas aromáticas que contienen heterociclos. En dicho documento no se menciona la PPTA. En el documento EP 0247889 se describe un método para producir fibras de PPTA, en el cual en una etapa de tratamiento térmico se crea una atmósfera de nitrógeno/vapor de agua. En el documento EP 0759454 se describe un método para producir un artículo conformado de para-aramida, en el cual se usa una etapa de calentamiento con gas calentado. La solicitud de patente de EE.UU. 2004/0022981 describe un método para producir un material compuesto que comprende nanotubos de carbono de pared sencilla y poliamida. En la solicitud de patente de EE.UU. 2004/0022981 no se describe una 45 atmósfera especial durante una etapa de calentamiento.

50 Contrariamente a la mayoría de los intentos de la técnica anterior en donde se usó PPTA modificado, la presente invención permite la preparación de soluciones de hilado estándares y técnicas de hilado en húmedo con chorro seco (cámara de aire) que se pueden usar sin modificaciones de los restos de arilo a diferencia de lo descrito anteriormente. Los hilos se prepararon a partir de una PPTA que tenía una resistencia a la compresión tan alta como 1,3 GPa o incluso superior.

La búsqueda estándar de resistencia a la compresión de filamentos de PPTA ha sido publicada en un trabajo de M.G. Northolt y D.J. Sikkema en *Adv. in Pol. Sci.*, 98, página 336 (1990). Estos autores describen que la resistencia a la compresión de filamentos de polímeros aumenta al hacerlo el módulo, pero para los filamentos de PPTA la resistencia a a compresión  $\sigma_c$  no sobrepasa el valor máximo de aproximadamente 0,85 GPa.

55 Ahora se ha encontrado que la resistencia a la compresión de hilos de PPTA puede ser aumentada considerablemente con relación a la de los hilos de PPTA comúnmente conocidos aplicando un tratamiento térmico,

sin necesidad de usar restos de arilo halogenados o modificados de otro modo, siendo dicho tratamiento fundamentalmente diferente de los tratamientos térmicos usuales que se realizan para secar el hilo.

5 Para este fin la invención se refiere a un método para obtener un hilo de PPTA con las características de la reivindicación 1.

Por tanto, este método hace que los hilos de PPTA tengan una mejor resistencia a la compresión aplicando un proceso de calentamiento durante un tiempo relativamente largo con tensiones relativamente bajas. Esta etapa de calentamiento es una etapa adicional de las etapas normalmente usadas para preparar hilos de PPTA, incluyendo hilado en cámara de aire, que incluye coagular los filamentos hilados y agruparlos formando un hilo, seguido por una o más etapas de proceso bien conocidas como lavado, neutralización, secado, devanado y similares.

10 La mejora óptima de la resistencia a la compresión se obtiene cuando el tratamiento térmico del hilo se realiza a una temperatura de 360 a 480°C durante 20 segundos a 2 minutos. Se encontró que los resultados mejoraron a mayor temperatura en el extremo inferior del periodo de tiempo reivindicado, por tanto, los mejores resultados se obtienen cuando el tratamiento térmico se realiza a una temperatura de 410 a 440°C durante 20 segundos a 1 minuto, o incluso mejores cuando se realiza a una temperatura de 425 a 435°C durante 20 segundos a 1 minuto. En general, se usan tiempos más cortos a temperaturas de calentamiento más altas.

Los mejores resultados se obtienen cuando además de la temperatura y el tiempo de calentamiento también se controla la tensión. El tratamiento térmico se realiza a una tensión de 0,1 a 0,5 cN/dtex.

20 La etapa de calentamiento de esta invención se realiza con exclusión de oxígeno. La presencia de oxígeno durante esta etapa de tratamiento tiene una influencia negativa sobre la tenacidad del hilo. Por tanto el oxígeno debe ser eliminado tanto como sea posible del dispositivo de calentamiento, tal como un horno, por ejemplo haciendo pasar un gas inerte, tal como nitrógeno, helio y similares. En cualquier caso la cantidad de oxígeno debe ser llevada a menos de 1 % en volumen, preferiblemente a menos de 0,5 % en volumen.

25 Los hilos de PPTA fueron hilados a partir de soluciones anisótropas de poliamidas aromáticas en ácido sulfúrico, pero se pueden usar también otros disolventes, tales como N-metil-2-pirrolidona (NMP)/cloruro de calcio. Las poliamidas aromáticas se prepararon usando técnicas de reacción de policondensación convencionales. Las soluciones de hilado podían ser preparadas mezclando el polímero con ácido sulfúrico enfriado con hielo. Los hilos pueden ser obtenidos mediante el conocido procedimiento de hilado en húmedo con chorro seco.

30 El presente método de tratamiento térmico adicional puede proporcionar hilos de PPTA en los cuales los filamentos tienen resistencias a la compresión que nunca habían sido obtenidas antes. Por tanto, a cualquier módulo la resistencia a la compresión de los filamentos (de los hilos de PPTA) es superior a la de los hilos similares que no han experimentado el tratamiento térmico adicional. Por tanto, la invención tiene también como objetivo hilos de PPTA obtenidos por el método antes descrito. Dicho hilo tiene una resistencia media a la compresión  $\sigma_c$  de sus filamentos de al menos  $0,8 + 2,5 \cdot 10^{-3} \cdot (E-100)$  GPa, en donde E es el módulo de Young en GPa. La expresión "resistencia media a la compresión" ( $\sigma_c$ ) significa la media de tres valores de la resistencia a la compresión medidos de 3 filamentos del hilo que se toman al azar.

35 Por tanto, de acuerdo con M.G. Northolt y D.J. Sikkema los hilos comunes de PPTA tienen filamentos con una resistencia a la compresión de 0,5 GPa a un módulo de 50 GPa, mientras que este hilo de PPTA después del tratamiento térmico de esta invención tiene una resistencia a la compresión de al menos aproximadamente 0,68 GPa. Los hilos de PPTA con una resistencia a la compresión de 0,95 GPa o superior son hilos que nunca se han obtenido antes. Por tanto, los hilos de PPTA que tienen filamentos con resistencias a la compresión de al menos 0,95 GPa, más preferiblemente de al menos 1 GPa son nuevos. Estos hilos con filamentos de resistencia a la compresión extremadamente alta se obtienen seleccionando condiciones de calentamiento óptimas con respecto a la temperatura y el tiempo de calentamiento.

45 La invención se ilustra además por los siguientes ejemplos no limitativos.

#### Método general para el tratamiento térmico.

El tratamiento se realizó en un horno de 3,66 m de largo. El horno contenía nitrógeno con un nivel residual de menos de 0,3 % en volumen de oxígeno.

#### Medida de la resistencia a la compresión

50 Los hilos se equilibraron a 21°C y 65% de humedad relativa (HR). La resistencia a la compresión se determinó mediante el ensayo de bucle elástico (abreviadamente ELT por la expresión inglesa *Elastic Loop Test*) de acuerdo con D.J. Sinclair, *J. Appl. Phys.*, 21 (1950) 380. En este ensayo se curva o dobla un filamento en un solo bucle asimétrico en donde los diámetros tienen unos cuantos milímetros, se sumerge en parafina, se cubre con un portaobjetos de vidrio, y luego se contrae gradualmente. Durante la contracción se toman imágenes, seguido por la medida de los ejes c y a, en donde el eje c es el diámetro mayor y el eje a el diámetro menor del bucle. La

resistencia a la compresión  $\sigma_c$  se calcula a partir de  $c^*$ , que se determina tomando la intersección de dos líneas que pueden ser trazadas a través de la gráfica  $c/a$  antes y después de la formación de la curva de la vuelta. El valor de  $c^*$  se obtiene por trazado semi-automático de ambas líneas. Antes de la formación de la curva de la vuelta la relación teórica  $c/a$  es 1,34. La resistencia a la compresión se calcula de acuerdo con la ecuación:

$$\sigma_c = 2,85 \frac{E \cdot r}{c^*}$$

5

$\sigma_c$  es la resistencia a la compresión en GPa  
 E es el módulo de Young en GPa a partir de medidas de tracción  
 r es el radio inicial de filamento en mm, determinado por microscopía óptica  
 $c^*$  es el valor de eje c en el cual la relación  $c/a$  empieza a desviarse desde 1,34.

10 Medida del módulo, tenacidad, EAB y resistencia

El módulo, la tenacidad, el alargamiento en la rotura (abreviadamente EAB por la expresión inglesa *elongación at break*) y la resistencia de los hilos se midieron de acuerdo con ASTM D885.

Preparación de la solución de hilado

15 En un recipiente de mezclamiento se mezclaron inicialmente, a temperaturas inferiores a 10°C, ácido sulfúrico sólido que tenía una concentración de 99,8% y PPTA de alto peso molecular. Subsiguientemente se dejó que la temperatura de la mezcla de poliamida y ácido sulfúrico se elevara hasta la temperatura ambiente dando como resultado una masa arenosa seca, para usar en la preparación de la solución de hilado. Alternativamente, la PPTA y el ácido sulfúrico concentrado pueden ser mezclados en una extrusora de doble husillo a temperatura ambiente para obtener directamente la solución de hilado.

20 Preparación de los hilos

La solución de hilado de PPTA se hiló para obtener un hilo de filamentos de diferentes densidades lineales y finalmente se lavó y secó de un modo convencional. El hilo se trató con calor en un horno de tubo a las temperaturas y los tiempos indicados en la Tabla 1 en un ambiente inerte (max. 0,25% en volumen de O<sub>2</sub>). Las propiedades de estos hilos se recogen en la Tabla 1. La PPTA es poli(para-fenileno-tereftalamida).

25 Tabla 1 Propiedades mecánicas de los hilos de PPTA después del tratamiento térmico

Tensión cN/dtex	Tiempo de calentamiento, segundos	Tempera- tura, °C	Densidad lineal, dtex	Tenacidad, mN/tex	EAB %	Módulo, GPa	Resistencia, J/g	Resistencia a la com-presión, GPa
-*	-	-	89	2195	3,2	91	35,7	0,56
0,36	28	380	86	2019	2,5	115	24,9	0,94
-*	-	-	71	2242	3,05	103	34,6	0,63
0,22	28	360	66	1978	2,3	123	22,7	0,98
(+)0,75	28	360	66	1988	2,3	128	22,3	0,98
(+)2,27	28	360	65	2103	2,2	135	22,8	0,86
0,22	28	400	65	2144	2,4	124	24,7	1,05
(+)0,75	28	400	65	2085	2,3	130	22,8	1,01
(+)2,27	28	400	65	2111	2,1	138	22,1	1,05
0,22	28	430	65	2052	2,2	128	22,4	1,25
(+)0,75	28	430	65	2079	2,1	137	22	1,11
(+)2,27	28	430	65	2032	2	145	19,9	0,99
(+)2,27	56	400	65	2124	2,2	140	21,8	0,95
0,22	56	430	64	1903	2	134	18,8	1,22
-*	-	-	1684	2030	3,09	91,3	30,8	0,5 <sup>#</sup>
(+)1,8	28	410	1649	1700	1,99	122,4	16,6	0,87
(+) 1,7	28	430	1642	1670	1,95	123	16,0	0,96

\* Ejemplo comparativo: sin tratamiento térmico.

(+) Ejemplo comparativo: Tensión fuera del alcance de la invención.

# Estimado

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un método para obtener un hilo de poli(para-fenilen-tereftalamida) (PPTA) con resistencia aumentada a la compresión mediante las etapas de hilado en cámara de aire de una solución de hilado de PPTA para obtener filamentos de PPTA, agrupación de los filamentos para formar el hilo, lavado y opcionalmente neutralización y secado del hilo, en donde estas etapas van seguidas por la aplicación de un tratamiento térmico del hilo del PPTA que comprende calentar el hilo a una temperatura de 340 a 510°C durante 5 segundos a 5 minutos, caracterizado porque el tratamiento térmico se realiza a una tensión de 0,1 a 0,5 cN/dtex en una cantidad de oxígeno menor que 1 % en volumen.
- 10 2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el tratamiento térmico se realiza a una temperatura de 360 a 480°C durante 20 segundos a 2 minutos.
3. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el tratamiento térmico se realiza a una temperatura de 410 a 440°C durante 20 segundos a 1 minuto.
4. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el tratamiento térmico se realiza a una temperatura de 425 a 435 °C durante 20 segundos a 1 minuto.
- 15 5. Un hilo de poli(para-fenilen-tereftalamida) (PPTA) obtenido por un método de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene filamentos con una resistencia media a la compresión  $\sigma_c$  de al menos  $0,8 + 2,5 \cdot 10^{-3} \cdot (E-100)$  GPa, en donde E es el módulo de Young en GPa.