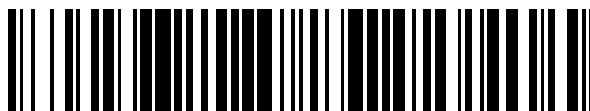


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 388 065**

51 Int. Cl.:
D06M 11/63 (2006.01)
D06M 11/65 (2006.01)
D06M 101/28 (2006.01)
D06M 13/338 (2006.01)
D06M 15/263 (2006.01)
C08F 8/44 (2006.01)
D01F 6/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05767194**
96 Fecha de presentación: **29.07.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1788145**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.05.2007**

54 Título: **Fibra y estructura de fibra que tiene propiedad ignífuga alta y propiedad de absorción alta de humedad**

30 Prioridad:
07.09.2004 JP 2004259817
31.05.2005 JP 2005159209

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.10.2012

73 Titular/es:
JAPAN EXLAN COMPANY LIMITED
2-8, Dojimahama, 2-chome Kita-ku
Osaka-shi Osaka 530-0004, JP

72 Inventor/es:
IENO, Masao y
NISHIDA, Ryosuke

74 Agente/Representante:
de Elizaburu Márquez, Alberto

ES 2 388 065 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

Fibra y estructura de fibra que tiene propiedad ignífuga alta y propiedad de absorción alta de humedad.

5 Campo técnico de la invención

La presente invención se refiere a fibra y a una estructura de fibra que tiene propiedad ignífuga alta y propiedad de absorción alta de humedad y, más particularmente, se refiere a fibra y a una estructura de fibra que tiene propiedad ignífuga alta y propiedad de absorción alta de humedad y que no genera, en su combustión, gases nocivos, como haluros de hidrógeno, no desprende compuestos de metales pesados ni compuestos de fósforo incluso cuando se regenere después de desecharla, incluso después de un tratamiento de combustión, y que tiene excelente propiedad de procesamiento.

15 **Antecedentes**

Hasta la fecha, se han propuesto muchos métodos para preparar una fibra ignífuga y uno de ellos es un método de posprocesamiento en el que un compuesto ignífugo, como un compuesto de fósforo o un compuesto de halógeno, se adhiere y fija sobre la superficie de la fibra pero, en ese método, es difícil adherir una cantidad grande del compuesto ignífugo de modo que es difícil preparar una fibra que tenga propiedad ignífuga alta y, además, hay diversos problemas, como duración, cambios de textura y toxicidad del propio compuesto ignífugo y también durante su combustión.

Un ejemplo representativo de otros métodos es un método en el que se forma la fibra usando un polímero en el que se ha copolimerizado un monómero haluro, como haluro de vinilo o haluro de vinilideno, pero, en ese método, es necesario copolimerizar el monómero haluro en gran cantidad para preparar una fibra muy ignífuga y, como resultado, también hay un inconveniente esencial, como la generación de gases nocivos durante la combustión.

Para resolver estos problemas, en las patentes japonesas sometidas a información pública números 01/314.780, 02/084.528 y 02/084.532 se han propuesto fibras ignífugas en las que grupos carboxilo obtenidos por una reacción de hidrólisis de una fibra reticulada de acrilato se reticulan por un ion de un metal polivalente, como cinc, cobre, calcio y hierro. Sin embargo, el índice de oxígeno mínimo (denominado en lo sucesivo abreviadamente LOI) que indica el grado de propiedad ignífuga es tan alto como 37 en la fibra en la que se usa cloruro de vinilideno como monómero haluro pero, cuando no se usa monómero haluro, es 34 como máximo.

En la patente japonesa sometida a información pública número 04/185.764 se propone una fibra reticulada de acrilato en la que el incremento del contenido de nitrógeno por reticulación por hidracina es mayor que un valor predeterminado y en el que la reticulación iónica se realiza por ion cobre. En ese caso, se puede preparar un producto de propiedad ignífuga alta en el que el LOI es hasta 35 como máximo. Sin embargo, como se usa cobre, el ion cobre que es ion de un metal pesado origina un problema al desechar la fibra o al desecharla después de su combustión.

En las patentes japonesas sometidas a información pública números 08/325.938 y 09/059.872 se describe una fibra absorbente de humedad que tiene propiedad ignífuga y en la que los grupos carboxilo se han introducido por hidrólisis en una fibra de acrilato que ha sido reticulada por hidracina y los citados grupos carboxilo están en forma de sal metálica seleccionada del grupo que consiste en sal de calcio, magnesio, aluminio, cobre, cinc y hierro. Sin embargo, en la fibra del tipo de sal cálcica descrita en los ejemplos de esos documentos, el LOI es 30 como máximo y no se le confiere una propiedad ignífuga alta. Aunque se dice que la propiedad de absorción de humedad es una de las características de dicha fibra, el índice de absorción de humedad a 20°C y 65% de humedad relativa es aproximadamente 30% como máximo y no se consigue un valor alto de esta propiedad.

En la patente japonesa sometida a información pública número 10/237.743 hay ejemplos de telas de pelo, como una estructura que comprende una fibra de acrilato en la que hidrógeno y por lo menos un tipo de metal seleccionado de calcio, magnesio y aluminio están unidos a grupos carboxilo. Sin embargo, el LOI de la fibra ignífuga de acrilato (nombre comercial "eks[®]"; fabricada por Toyobo) descrita en los ejemplos del citado documento es 31 como máximo y la fibra no es muy ignífuga.

Descripción de la invención

Problemas que tiene que resolver la invención

Un objeto de la presente invención es proporcionar una fibra y estructura de fibra muy ignífuga y absorbente de humedad que tenga las ventajas de resolver los problemas de inocuidad y medioambientales observados en la fibra ignífuga o estructura de fibra ignífuga convencionales antes mencionadas, de resolver los problemas de nivel de la propiedad ignífuga, etc. que han sido insuficientes en las fibras ignífugas conocidas hasta la fecha, y de conseguir también la propiedad de absorción alta de humedad como característica que se pueda utilizar para prendas de vestir, materiales de construcción, decoración de dormitorios, etc.

Medios de resolver los problemas

Los objetos antes mencionados de la presente invención se pueden conseguir por los medios siguientes.

(1) Una fibra muy ignífuga y absorbente de humedad, caracterizada porque comprende un polímero orgánico que tiene una estructura reticulada y grupos carboxilos del tipo de sal, en la que la cantidad de grupos carboxilos del tipo de sal en la fibra es 3 a 9 mmol/g y no menos del 70% de dichos grupos carboxilo del tipo de sal son del tipo de sal magnésica y el índice de absorción de humedad saturada a 20°C y 65% de humedad relativa y el índice de oxígeno mínimo son no menor que 35% en peso y no menor que 35, respectivamente.

(2) La fibra muy ignífuga y absorbente de humedad de acuerdo con el apartado (1), en la que la estructura reticulada comprende una estructura de amina preparada por reacción de un compuesto de hidracina con grupos nitrilo contenidos en un polímero rico en nitrilo en el que el contenido de monómero vinílico que tiene un grupo nitrilo es no menor que 50% en peso.

(3) La fibra muy ignífuga y absorbente de humedad de acuerdo con cualquiera de los apartados (1) o (2), en la que le fibra contiene no menos de 4% en peso de magnesio.

(4) La fibra muy ignífuga y absorbente de humedad de acuerdo con cualquiera de los apartados (1) a (3), en la que el peso específico de la fibra es no mayor que 1,8 g/cm³.

(5) Una estructura de fibra ignífuga caracterizada porque la fibra muy ignífuga y absorbente de humedad mencionada en cualquiera de los apartados (1) a (4) se usa en por lo menos una parte de la estructura.

(6) La estructura de fibra ignífuga de acuerdo con el apartado (5), en la que el índice de oxígeno mínimo es no menor que 28.

Ventajas de la invención

Como la fibra y estructura de fibra muy ignífuga y absorbente de humedad de acuerdo con la presente invención tienen muy buenas propiedades ignífugas que no se pueden conseguir con las fibras orgánicas convencionales, actualmente es posible proporcionar un material que tiene muy buenas propiedades ignífugas y que no se ha podido conseguir hasta la fecha cuando la fibra de la presente invención se usa sola o incluso cuando la citada fibra se usa mezclada con otra fibra, consiguiéndose la propiedad ignífuga alta por adición de una cantidad pequeña. Además, la fibra y estructura de fibra de acuerdo con la presente invención también son muy inocuas, de coste económico y respetuosas con el medio ambiente cuando se desechan y tienen buenas propiedades de absorción de humedad y, por lo tanto, pueden ser usadas ampliamente en un campo en el que se usan productos de fibras convencionales, como prendas de vestir, materiales de construcción y decoración de dormitorios, o en el campo de materiales industriales.

Mejor modo de realizar la invención

A continuación se ilustrará en detalle la presente invención. En primer lugar, la fibra y estructura de fibra muy ignífuga y absorbente de humedad de acuerdo con la presente invención comprende un polímero orgánico que tiene estructura reticulada y grupos carboxilo del tipo de sal y es necesario que por lo menos una parte de los grupos carboxilo del tipo de sal sean del tipo de sal magnésica. Se cree que la propiedad muy ignífuga, que es la característica principal de la presente invención, se consigue por la combinación de los grupos carboxilo con magnesio, que es un metal divalente, y la estructura reticulada, que es eficaz en aumentar la resistencia al calor.

El magnesio es un metal ligero pero, en el caso de grupos carboxilo en forma de sal con Na, K, Ca, etc., que también son metales ligeros, el incremento de la propiedad ignífuga no es tan significativo incluso si se incrementa su contenido y el valor resultante del LOI es aproximadamente 30 como máximo. Por el contrario, aunque el magnesio es también un metal ligero como los antes mencionados, se ha encontrado el fenómeno característico de que, cuando se incrementa el contenido de grupos carboxilo del tipo de sal magnésica y se consigue un contenido mayor que un nivel predeterminado, se puede conseguir la propiedad ignífuga alta, con lo que se consigue la presente invención.

Con respecto a los grupos carboxilo del tipo de sal de la presente invención, es necesario que por lo menos una parte sea del tipo de sal magnésica mientras que, con respecto al resto de los grupos carboxilo, no hay limitación particular alguna siempre que no afecte a la característica principal de la propiedad ignífuga, que es el objeto de la presente invención, y se puede seleccionar apropiadamente cualquier tipo de sal. En el caso del tipo de sal, son ejemplos sales de metal alcalinos ligeros, como Li, Na, K, Rb y Cs; sales de metales alcalinotérreos, como Be, Mg, Ca, Sr y Ba; sales de otros metales, como Cu, Zn, Al, Mn, Ag, Fe, Co y Ni; y sales con cationes orgánicos, como NH₄ y amino.

5 Con respecto a la cantidad de grupos carboxilo del tipo de sal de los que por lo menos una parte ha de ser del tipo de sal magnésica, no hay limitación particular alguna siempre que se pueda conseguir la propiedad ignífuga alta de la presente invención aunque se prefiere que los citados grupos estén en la mayor cantidad posible para conseguir una propiedad ignífuga aún mayor. Sin embargo, en vista de la propiedad de procesamiento para uso actual y también de la necesidad de evitar el hinchamiento debido a absorción de agua, hay muchos casos en los que es necesario un equilibrio apropiado con la proporción de estructura reticulada. Para ser más específico, cuando la cantidad de grupos carboxilo del tipo de sal es demasiado alta o, en otras palabras, cuando es mayor que 9,00 mmol/g, la cantidad de estructura reticulada que se puede introducir es demasiado pequeña y es difícil conseguir una fibra con las propiedades requeridas para un procesamiento ordinario, como hilado.

10 Por otro lado, cuando la cantidad de grupos carboxilo del tipo de sal es demasiado pequeña, disminuye la propiedad ignífuga, lo cual no es preferible. Especialmente cuando es menor que 3,00 mmol/g, la propiedad ignífuga resultante es particularmente baja y, para usos en los que se demanda un valor alto de la propiedad ignífuga, no se consigue un valor práctico, lo cual no es preferible. Para ser práctico, cuando la cantidad de grupos carboxilo del tipo de sal es 4,5 mmol/g o más, la superioridad de la propiedad ignífuga con respecto a la de otros materiales ignífugos existentes es significativa por lo que hay muchos casos en los que se consigue un resultado preferido.

15 Con respecto a la proporción de sal magnésica en los grupos carboxilos del tipo de sal, aunque no hay limitación particular alguna siempre que se pueda conseguir la propiedad ignífuga, se prefiere que dicha proporción sea la mayor posible para conseguir una propiedad ignífuga aún mayor. Por el contrario, la presencia de grupos residuales de carboxilo del tipo de sal distinta de sal magnésica actúa en el sentido de disminuir la propiedad ignífuga y, por lo tanto, se prefiere que la cantidad de estos grupos sea la más baja posible. Para conseguir una propiedad ignífuga prácticamente alta, se prefiere que, entre los grupos carboxilo del tipo de sal, no menos del 70% sean de sal magnésica y en los casos, por ejemplo, de que la cantidad de los propios grupos carboxilo en la fibra sea pequeña, se prefiere que no menos del 80% sean del tipo de sal magnésica.

20 La proporción en peso de la cantidad de magnesio en la fibra viene determinada por la cantidad de grupos carboxilo del tipo de sal magnésica y no hay limitación particular alguna siempre que se pueda conseguir un valor alto de la propiedad ignífuga, que es el objeto de la presente invención. Sin embargo, debido al hecho de que cuanto mayor sea la cantidad de magnesio, mayor será la propiedad ignífuga, se prefiere que el magnesio esté contenido en la fibra en la mayor cantidad posible. Particularmente en la presente invención, se ha encontrado que cuando el magnesio está contenido en una cantidad mayor que un nivel predeterminado, se incrementa inesperadamente la propiedad ignífuga y, por lo tanto, se prefiere que el magnesio esté contenido en una cantidad mayor que el citado nivel. Para ser más específico, con respecto a este nivel, se prefiere que sea no menor que 4% en peso y, cuando es no menor que 5% en peso, se puede conseguir una propiedad ignífuga muy alta, lo cual es particularmente preferido.

25 No hay limitación particular alguna en cuanto al método de introducción de grupos carboxilo del tipo de sal en la fibra y sus ejemplos son un método en el que un polímero que contiene grupos carboxilo del tipo de sal se conforma en fibras (método 1), un método en el que un polímero que tiene grupos carboxilo se conforma en fibras y después los citados grupos carboxilo se transforman en sal (método 2), un método en el que un polímero que tiene grupos funcionales capaces de ser inducidos a grupos carboxilo se conforma en fibras y los citados grupos funcionales de la fibra resultante se convierten en grupos carboxilo mediante modificación química y después se convierten en sal (método 3), y un método en el que se introducen en la fibra grupos carboxilo del tipo de sal mediante polimerización por injertos.

30 Ejemplos del método 1 antes mencionado para preparar un polímero que tiene grupos carboxilo del tipo de sal son métodos en los que un monómero del tipo de sal correspondiente a un monómero que contiene grupos carboxilo como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido itacónico o ácido vinilpropiónico se polimeriza sólo o junto con dos o más de esos monómeros o en forma de mezcla de un tipo de ácido carboxílico con un tipo de sal correspondiente que son de la misma especie o con otros monómeros capaces de copolimerizarse con esos monómeros, y métodos en los que un monómero que contiene grupos carboxilo se polimeriza, seguido de su conversión a un tipo de sal.

35 Ejemplos del método 2 en los que un polímero que tiene grupos carboxilo se conforma de fibra y los grupos carboxilo se convierten después en una sal son métodos en los que un homopolímero de un monómero ácido que contiene grupos carboxilo como los mencionados anteriormente, un copolímero que comprende dos o más de los citados monómeros o un copolímero con otros monómeros copolimerizables se conforma en fibra y después los grupos carboxilo se convierten en sal. No hay limitación particular alguna en cuanto a la conversión de los grupos carboxilo en sal y esta conversión se puede realizar, por ejemplo, mediante un método en el que una solución que contiene el catión antes mencionado, incluido por lo menos magnesio, se convierte en la fibra resultante que tiene los grupos carboxilo antes mencionados y después se somete a intercambio iónico.

40 Ejemplos del método 3 en los que se introducen grupos carboxilo mediante un método de modificación química, son métodos en los que un homopolímero de un monómero que tiene un grupo funcional capaz de convertirse a grupo carboxilo mediante un tratamiento de modificación química, un copolímero que comprende dos o más de los citados

monómeros o un copolímero con otro monómero copolimerizable se conforma en fibra y la fibra resultante se hidroliza para que se realice la modificación química a grupos carboxilo. Cuando los grupos carboxilo preparados mediante la citada hidrólisis se obtengan en forma de la sal deseada, funcionan como grupos carboxilo del tipo de sal. Por otro lado, cuando el estado que se obtenga por hidrólisis ácida, etc. no sea del tipo de sal o del tipo de la sal deseada, se aplica, según se necesite, un método en el que los grupos carboxilo que han sido modificados se conviertan al tipo de la sal deseada.

Con respecto al monómero que puede adoptar el método 3 y que tiene un grupo funcional que se puede convertir en grupo carboxilo por un tratamiento de modificación química, no hay limitación particular alguna, siendo ejemplos monómeros que tiene un grupo nitrilo, como acrilonitrilo y metacrilonitrilo, y anhídridos, derivados ésteres, derivados amidas, derivados ésteres que tienen la propiedad de poder ser reticulados, etc. de un monómero que tenga un grupo carboxílico, como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido itacónico y ácido vinilpropiónico.

Ejemplos específicos de anhídridos del monómero que tiene un grupo ácido carboxílico son anhídrido del ácido maleico, anhídrido del ácido acrílico, anhídrido del ácido metacrílico, anhídrido del ácido itacónico, anhídrido del ácido ftálico, N-fenilmaleimida y N-ciclomaleimida.

Ejemplos de derivados ésteres del monómero que tiene un grupo ácido carboxílico son ésteres de alquilo, como ésteres de metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, laurilo, pentadecilo, cetilo, estearilo, behenilo, 2-etilhexilo, isodecilo e isoamilo; ésteres de alquil éteres, como metoxietilenglicol, etoxietilenglicol, metoxipolietilenglicol, etoxipolietilenglicol, polietilenglicol, metoxipropilenglicol, propilenglicol, metoxipropilenglicol, polipropilenglicol, metoxipolitetraetilenglicol, politetraetilenglicol, polietilenglicol-polipropilenglicol, polietilenglicol-politetraetilenglicol, polipropilenglicol-politetraetilenglicol y butoxietilo; ésteres de compuestos cíclicos, como benzoato de ciclohexilo, tetrahidrofurfurilo, bencilo, fenoxietilo, fenoxipolietilenglicol, isobornilo y neopentilglicol; ésteres de hidroxialquilo, como ésteres de hidroxietilo, hidroxipropilo, hidroxibutilo, hidroxifenoxipropilo, hidroxipropilftaloiletilo y clorohidroxipropilo; ésteres de aminoalquilo, como ésteres de dimetilaminoetilo, dietilaminoetilo y trimetilaminoetilo; carboxilatos de alquilo, como succinato de (met)acriloletoxi etilo y hexahidroftalato de (met)acriloletoxi etilo; ésteres de alquilo que contienen un grupo ácido fosfórico o un grupo fosfato, como fosfato ácido de (met)acriloletoxi etilo; ésteres reticulantes de alquilo, como di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de polietilenglicol, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de 1,3-butanodiol, (met)acrilato de 1,6-hexanodiol, di(met)acrilato de 1,9-nonanodiol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, hexa(met)acrilato de dipentaeritritol, dimetacrilato de glicerol, (met)acrilato de 2-hidroxi-3-acriloletoxi propilo, di(met)acrilato de aducto de bisfenol A-óxido de etileno, di(met)acrilato de aducto de bisfenol A-óxido de propileno, di(met)acrilato de neopentilglicol, di(met)acrilato de 1,10-decanodiol, di(met)acrilato de dimetiloltridecanol y tri(met)acrilato de trimetilolpropano modificado por óxido de etileno; y ésteres de fluoroalquilo, como ésteres de trifluoroetilo, tetrafluoropropilo, hexafluorobutilo y perfluorooctiletilo.

Ejemplos de derivados amidas del monómero que tiene un grupo ácido carboxílico son amidas, como (met)acrilamida, dimetil(met)acrilamida, monoetil(met)acrilamida y n-butil(met)acrilamida. Como otros métodos para introducir el grupo carboxilo mediante modificación química se pueden citar la oxidación de alquenos, alcoholes halogenados, alcoholes, aldehídos, etc.

No hay limitación particular alguna en cuanto al método de hidrólisis para la introducción del grupo carboxilo del tipo de sal en el método 3 sino que se pueden aplicar métodos ordinarios. Ejemplos de estos métodos son un método en el que se polimeriza el monómero antes mencionado y el polímero resultante se transforma en fibra y se hidroliza usando una solución acuosa de un compuesto básico, como un hidróxido de metal alcalino (por ejemplo, hidróxido sódico, hidróxido de litio o hidróxido potásico), un hidróxido de metal alcalinotérreo, carbonato de metal alcalino y amoníaco para introducir un grupo carboxilo del tipo de sal, y un método en el que se prepara el grupo ácido carboxílico por reacción con un ácido mineral, como ácido nítrico, ácido sulfúrico y ácido clorhídrico, o con un ácido orgánico, como ácido fórmico y ácido acético, mezclando con el compuesto formador de sal antes mencionado y sometiendo a intercambio iónico para introducir el grupo carboxilo del tipo de sal. Aunque no hay limitación particular alguna en cuanto a las condiciones del método del tratamiento de hidrólisis, se prefiere, por motivos industriales y de propiedades de la fibra, el método en el que el tratamiento se realiza en una solución acuosa de 1 a 40% en peso o, más preferiblemente, de 1 a 20% en peso del compuesto ácido o básico y realizar la hidrólisis a una temperatura de 50 a 120°C durante 1 a 30 horas.

Con respecto a la introducción de magnesio, que es un metal esencial de la presente invención, se puede realizar sumergiendo el polímero antes preparado que contiene un grupo carboxilo del tipo de sal en una solución acuosa que contiene ion magnesio, como una solución acuosa de nitrato magnésico. Para conseguir una propiedad ignífuga alta, que es el objeto de la presente invención, se prefiere introducir magnesio en la máxima cantidad posible.

Un ejemplo de método para introducir un grupo carboxilo del tipo de sal magnésica en gran cantidad y de manera segura es un método en el que se realiza la hidrólisis con un hidróxido de un metal ligero monovalente, como litio, sodio y potasio, para dar grupos carboxilo de la sal correspondiente, y sumergir después en una solución acuosa que contiene ion magnesio, como una solución acuosa de nitrato magnésico, para introducir grupos carboxilo del tipo de sal magnésica.

Otro método es un método en el que, primero, la fibra después de su hidrólisis se sumerge en una solución acuosa de un ácido, como ácido nítrico, para que todos los grupos carboxilo del polímero se conviertan en grupos carboxilos del tipo de H. Después, el polímero resultante se sumerge en una solución acuosa que contiene iones de un metal ligero monovalente, como una solución acuosa de hidróxido sódico, solución acuosa de hidróxido potásico o solución acuosa de hidróxido de litio, para convertir los grupos carboxilo del tipo de H en grupos carboxilo del tipo de sal de metal ligero. En ese momento, es mejor fijar el pH lo más alto posible para que se pueda realizar completamente el intercambio a sal sódica. Cuando se fija el pH a un valor no menor que 10 o, más preferiblemente, no menor que 12, es posible preparar grupos carboxilo muy convertidos de un tipo de metal ligero monovalente. Después, se sumerge en una solución acuosa que contenga ion magnesio, como una solución acuosa de nitrato magnésico, con lo que se pueden introducir grupos carboxilo del tipo de sal magnésica.

Por lo tanto, los grupos carboxilo convertidos en grupos carboxilo del tipo de sal magnésica son grupos carboxilo del tipo de metal ligero monovalente y los grupos carboxilo del tipo de H apenas se convierten en grupos carboxilo del tipo de sal magnésica. Por lo tanto, cuando se realice el intercambio con magnesio, si existen grupos carboxilo del tipo de H no se produce intercambio con magnesio y existe la posibilidad de que permanezcan en la fibra grupos carboxilo del tipo de H.

Una de las razones por las que es posible conseguir una propiedad ignífuga muy alta de acuerdo con la presente invención es el hecho de que se reduce al mínimo la existencia de grupos funcionales distintos del grupo carboxilo del tipo de sal magnésica que podrían disminuir la propiedad ignífuga, hecho que es una de las características importantes que constituyen la presente invención. En consecuencia, durante las etapas antes mencionadas, como hidrólisis y conversión a sal magnésica, aunque hay posibilidad de que permanezcan grupos funcionales distintos del grupo carboxilo del tipo de sal magnésica, para conseguir la propiedad ignífuga de la presente invención se prefiere que la cantidad de grupos funcionales distintos del grupo carboxilo del tipo de sal magnésica sea la más baja posible.

Ejemplos de grupos funcionales distintos del grupo carboxilo del tipo de sal magnésica que permanecen como resultado o se introducen por la reacción, son grupo éster anhídrido, grupo éster, grupo nitrilo y grupo amido que no reaccionan durante la reacción y permanecen como resultado; grupo amido, etc., que son intermedios tras la conversión del grupo nitrilo en grupo carboxilo; grupo ácido carboxílico (grupo carboxilo del tipo de H) que se produce por modificación con un ácido durante la conversión a sal magnésica y que no ha convertido a magnesio, que se produce por hidrólisis o durante la conversión a tipo de magnesio y que no se convierte en magnesio.

Aunque no hay limitación particular alguna en cuanto a la cantidad de grupos carboxilo del tipo de sal distinta de sal magnésica, se prefiere que sea la más baja posible para aumentar mucho más la propiedad ignífuga.

Para ser más específico, para conseguir una propiedad ignífuga prácticamente alta, se prefiere que la cantidad total de cada uno de los grupos carboxilo del tipo de sal distinta de sal magnésica, con respecto a la cantidad de grupos carboxilo del tipo de sal magnésica, sea no mayor que 30% en moles.

Además, particularmente cuando permanezcan grupos éster anhídrido, grupos éster, grupos nitrilo, grupos amido, grupos ácidos carboxílicos, etc. que no estén en forma de sal, hay una disminución significativa de la propiedad ignífuga y, por lo tanto, se prefiere que la cantidad de dichos grupos funcionales sea tal que no sean reconocibles cuando la reacción se haya terminado completamente. Para ser más específico, la cantidad de dichos grupos funcionales es preferiblemente menor que 1 mmol/g y, más preferiblemente, menor que 0,1 mmol/g.

Por otro lado, en cuanto a grupos carboxilo del tipo de sal de metal ligero monovalente, como sodio, potasio y litio, la disminución de la propiedad ignífuga no es tan notable como en el caso de los grupos funcionales antes mencionados que no son del tipo de sal, pero hay tendencia a que se produzca combustión sin llama y que el fuego se propague y extienda, lo cual no es preferido. En consecuencia, se prefiere que la cantidad de dichos grupos funcionales sea también la más baja posible. Para ser más específico, la cantidad de dichos grupos funcionales es preferiblemente menor que 2 mmol/g y, más preferiblemente, menor que 0,5 mmol/g.

En la fibra muy ignífuga y absorbente de humedad de la presente invención, es necesario tener una estructura reticulada además de los grupos carboxilo antes mencionados del tipo de sal magnésica. Con respecto a la estructura reticulada de la presente invención, no hay limitación particular alguna siempre que, tras la absorción y desorción de humedad, no se desnaturalice física o químicamente la propiedad demandada de la fibra o la propiedad ignífuga, que es la característica principal de la presente invención. Por lo tanto, puede ser cualquier tipo de reticulación, como reticulación por enlace covalente, reticulación iónica y reticulación por interacción entre moléculas del polímero o en la estructura cristalina. No hay limitación particular alguna en cuanto al método de introducir la reticulación y se puede usar cualquier método conocido, como introducción de enlaces químicos después o durante la formación de la forma fibrosa e introducción de estructura reticulada por energía física después de la formación de la forma fibrosa. Entre estos métodos, en el método en el que la reticulación se introduce químicamente después de la formación de la forma fibrosa, es posible introducir una reticulación intensa por enlace covalente suficiente y fuerte, dando un resultado preferido.

5 Con respecto al método por el que la reticulación se introduce por enlaces químicos durante la formación de la forma fibrosa, un ejemplo es un método en el que el polímero que forma la fibra se hilaba mezclando con un agente de reticulación que tiene en su molécula dos o más grupos funcionales que se unen a un grupo funcional del polímero y después se somete a reticulación por calor o por otros métodos. En este método, la estructura reticulada se forma utilizando un polímero que tiene grupos carboxilo y/o grupos carboxilo del tipo de sal

10 Con respecto al método para introducir la reticulación por enlaces químicos después de la formación de la forma fibrosa, no hay limitación particular alguna y un ejemplo de estos métodos es un método en el que se hace reaccionar con un compuesto de hidracina o con formaldehído el grupo nitrilo contenido en una fibra de acrilonitrilo que comprende no menos que 50% en peso del monómero vinílico que tiene un grupo nitrilo. Entre estos métodos, el método que usa un compuesto de hidracina es muy bueno porque la estructura es estable a ácidos y álcalis y la propia estructura reticulada puede contribuir a mejorar la propiedad ignífuga y además se puede conseguir e introducir una fuerte reticulación que es una característica de la fibra requerida para su procesamiento, etc. A propósito, con respecto a la estructura reticulada preparada por la citada reacción, se supone que la estructura se basa en una estructura de anillo de triazol o de anillo de tetrazol aunque todavía no se han identificado los detalles.

20 Con respecto al monómero vinílico que tiene un grupo nitrilo usado en la presente invención, no hay limitación particular alguna siempre que tenga un grupo nitrilo, siendo ejemplos específicos acrilonitrilo, metacrilonitrilo, etacrilonitrilo, α -cloroacrilonitrilo, α -fluoroacrilonitrilo y cianuro de vinilideno. Entre ellos, el más preferido es acrilonitrilo, que es ventajoso dado su coste y que tiene mayor cantidad de nitrilo por unidad de peso.

25 Con respecto al método de reticulación por reacción con un compuesto de hidracina, no hay limitación particular alguna siempre que se consiga la estructura reticulada deseada y se pueda seleccionar apropiadamente, según se necesite, las concentraciones del polímero de acrilonitrilo y del compuesto de hidracina, disolvente usado, tiempo y temperatura de la reacción, etc. Con respecto a la temperatura de reacción, cuando ésta es demasiado baja la velocidad de reacción es lenta y el tiempo de reacción es demasiado grande mientras que, cuando la temperatura de reacción es demasiado alta, se produce plastificación de la fibra de acrilonitrilo y se puede destruir la forma. En consecuencia, la temperatura es preferiblemente 50 a 150°C y lo más preferiblemente 80 a 120°C.

35 Con respecto a la parte de la fibra de acrilonitrilo que ha de reaccionar con el compuesto de hidracina, no hay limitación particular alguna sino que se puede seleccionar apropiadamente de modo que la reacción se aplique sólo a la superficie de la citada fibra o a todo el núcleo y la reacción se realiza limitando la parte específica. Ejemplos de compuestos de hidracina usados en la presente invención son hidracina y sus sales, como hidrato de hidracina, sulfato de hidracina, hidrocloreto de hidracina, nitrato de hidracina, hidrobromuro de hidracina y carbonato de hidracina, y derivados de hidracina y sus sales, como etilendiamina, guanidina, sulfato de guanidina, hidrocloreto de guanidina, nitrato de guanidina, fosfato de guanidina y melamina.

40 Cuando se reticula la estructura de la fibra muy ignífuga y absorbente de humedad de la presente invención por reacción con un compuesto de hidracina, también es aceptable usar una fibra de acrilonitrilo que se somete a un tratamiento distinto del tratamiento ácido antes mencionado, tratamiento de hidrólisis, tratamiento de intercambio de iones después de la hidrólisis y tratamiento de ajuste de pH ya mencionados anteriormente para la introducción de grupos carboxilo del tipo magnésico. Con respecto a la fibra, también se puede usar una fibra de acrilonitrilo que se hace reaccionar con un compuesto de hidracina, que se amasa con óxido de titanio, negro de carbono, etc., o que se tiñe con un colorante.

50 Es necesario que la fibra muy ignífuga y absorbente de humedad de la presente invención tenga una capacidad de absorción de humedad tal que el índice de absorción de humedad saturada a 20°C y 65% de humedad relativa sea no menor que 35% en peso. Cuando la capacidad de absorción de humedad es alta, hay tendencia a que la acumulación de humedad en la fibra sea alta y, como resultado, también se consigue el efecto de aumentar la propiedad ignífuga. Cuando la fibra se use en aplicaciones tales como ropa y artículos de dormitorios, es posible proporcionar la sensación de producto seco debido a la capacidad de absorción de humedad y a la capacidad de generar calor por absorción de humedad y también es posible aumentar la funcionalidad. Cuando el índice de absorción de humedad saturada es menor que 35% en peso, la capacidad de absorción de humedad saturada, que es una propiedad básica, es baja por lo que no se pueden conseguir las características antes mencionadas ni se puede conseguir el objeto de la presente invención. A propósito, en la presente memoria el término "índice de absorción de humedad saturada, significa el valor que se obtiene dejando en reposo una muestra absolutamente seca bajo unas condiciones predeterminadas de temperatura y humedad hasta que no se produzca cambio alguno de peso, calculando después la cantidad de humedad absorbida y dividiendo por el peso absolutamente seco de la muestra de partida.

65 La fibra muy ignífuga y absorbente de humedad de la presente invención se usa también repetidamente como fibra y estructura de fibra y, por lo tanto, se prefiere que la propiedad de absorción de humedad sea reversible y que tenga también al mismo tiempo la propiedad de desorción de humedad y que los cambios de volumen y cambios de forma como resultado de la absorción y desorción de humedad sean los más pequeños posibles.

La fibra muy ignífuga y absorbente de humedad de la presente invención tiene la propiedad de absorción alta de humedad y tiene característica hidrófila alta. Sin embargo, para mantener la forma y característica de procesamiento como fibra, se prefiere que su capacidad de absorción de agua no sea demasiado alta y que su hinchamiento no sea demasiado alto. Para ser más específico, el factor preferido de multiplicación por absorción de agua es preferiblemente no mayor que 2 y, más preferiblemente, no mayor que 1,3. El factor de multiplicación por absorción de agua usado en la presente memoria es la cantidad de agua que absorbe una muestra en estado absolutamente seco cuando se sumerge en agua y se determina por el cambio de peso de la muestra antes y después de sumergirla en agua dividido por el peso de la muestra en estado absolutamente seco. Con respecto a la longitud de la fibra, cuando su diferencia entre estado seco y estado de absorción de agua es demasiado grande, afecta a la forma de la estructura de la fibra después de lavarla y secarla y no se prefiere tal cosa. Con respecto a la proporción de la variación, que se expresa dividiendo la diferencia de la longitud de la fibra después de secarla y la longitud de la fibra después de la absorción de agua y secado, se prefiere que sea lo más baja posible y, para ser más específico, frecuentemente se obtiene un buen resultado cuando es no mayor que 30%.

Como la fibra muy ignífuga y absorbente de humedad de la presente invención ha de tener propiedades ignífugas, es necesario que su índice de oxígeno límite (LOI) sea no menor que 35. Cuando el valor es menor que 35, es insuficiente su característica ignífuga y no se puede conseguir el objeto de la presente invención. El LOI es el volumen de oxígeno necesario para mantener la combustión y se expresa en forma de índice como fracción de volumen y también es un índice que indica el grado de propiedad ignífuga. En consecuencia, cuanto mayor sea este valor, mayor es la propiedad ignífuga. Cuando el valor es 27 o más, se consigue la propiedad de autoextinción de la llama en la que ésta se extingue por sí misma cuando desaparece la fuente de calor.

Aunque no hay limitación particular alguna en cuanto a la forma de combustión, es preferible desde el punto de vista de prevención del fuego que éste no se propague y que durante la combustión no haya goteo de sustancia. Para ser más específico, se prefiere un nivel de "94V-0" de acuerdo con la norma UL. La norma UL es una norma relativa a la combustión de plásticos en la que propiedad ignífuga se decide midiendo, cuando se quema una muestra por un mechero y se retira la aplicación de calor por el mechero, cuántos segundos se necesitan hasta que se extinga el fuego de la muestra. El valor "94V-0" se define como el tiempo necesario para que el tiempo de extinción del fuego sea 10 segundos como máximo y no mayor que 5 segundos y es el nivel en el que el grado de retardo de la propagación de una llama es el mejor.

Con respecto a la propiedad de desprender humo durante la combustión, la concentración de humo debe ser preferiblemente lo más baja posible y, para ser más específico, la velocidad de transmisión de luz (Ds) de la concentración de humo es preferiblemente no mayor que 10. También es preferible que la concentración de gases tóxicos generados durante la combustión, como monóxido de carbono, ácido cianico y NO_x sea la más baja posible.

Con respecto a la propiedad de conservación de la forma durante la combustión, también es preferible que no ocurra fusión por combustión o por aplicación de calor y que se conserve la forma original incluso cuando se produzca combustión. Por ejemplo, cuando un cigarrillo encendido se coloque sobre una estructura que comprenda la fibra de la presente invención, es preferible que no se produzca cambio alguno en la forma, como contracción, ni que se propague el fuego.

Con respecto a las propiedades de la fibra muy ignífuga y absorbente de humedad de la presente invención, tampoco hay limitación particular alguna siempre que satisfaga prácticamente el objeto de la presente invención. Sin embargo, por lo menos es necesaria la propiedad de resistencia al procesamiento, etc. para transformar la fibra en estructura. Para ser más específico, la resistencia a la tracción, alargamiento en la tracción y tenacidad del nudo son preferiblemente no menor que 0,05 cN/dtex, no menor que 5% y no menor que 0,01 cN/dtex, respectivamente. Con respecto a la longitud de la fibra, también se puede fijar apropiadamente dependiendo de su uso final.

Con respecto al peso específico de la fibra muy ignífuga y absorbente de humedad de la presente invención, no hay limitación particular alguna siempre que sea capaz de satisfacer las características del objeto de la presente invención, como las propiedades ignífugas. Sin embargo, en el uso aplicado como fibra, hay muchos casos en los que se prefiere un peso específico bajo desde el punto de vista de que la fibra no sea densa o del mezclado con otras fibras y, para ser más específico, se prefiere un peso específico no mayor que $1,8 \text{ g/cm}^3$. A este respecto, el magnesio es un metal ligero que tiene un peso específico bajo y es divalente por lo que se pueden introducir muchos grupos carboxilo del tipo de sal magnésica en cantidad pequeña y, en comparación con otros metales, se puede preparar con magnesio fibra que tiene peso específico bajo. Debido probablemente a esta razón, se consigue una propiedad ignífuga alta incluso si la cantidad por peso de la fibra es relativamente pequeña en comparación con otros metales, lo cual es también una de las características de la presente invención.

Como la fibra muy ignífuga y absorbente de humedad de la presente invención se usa en aplicaciones en las que se requieren propiedades ignífugas, hay muchos casos en los que se demandan características de estabilidad térmica y se prefiere que el índice de conservación de la resistencia a la tracción después de 1.000 horas a 180°C sea no menor que 80% o que el índice de contracción durante 30 minutos a 300°C sin tensión sea no mayor que 20%.

Con respecto a la forma de la estructura de fibra de la presente invención, se pueden citar hilo, hilo recubierto, filamento, textiles, artículo tricotado, tela no tejida, producto similar al papel, producto laminar, producto estratificado y producto similar al algodón (incluidos los de forma de esferas y grumos) y productos a los que se aplica una cubierta. Con respecto a la distribución de la fibra muy ignífuga y absorbente de humedad de la presente invención, entre sus ejemplos están fibras distribuidas de modo sustancialmente uniforme por mezclado con otros materiales y, en el caso de estructuras que tienen varias capas, fibras presentes de manera concentrada en cualquiera de las capas (que pueden ser una sola o varias capas) o fibras distribuidas en cada capa en una proporción específica. En consecuencia, con respecto a la estructura de fibra de la presente invención, hay numerosos productos que son combinación de las formas antes citadas y formas contenidas. La decisión sobre qué estructura se ha de preparar se toma apropiadamente teniendo en cuenta la contribución de la fibra de la presente invención dependiendo del modo de uso del producto final demandado.

Cuando se analiza en detalle la estructura, ésta comprende la fibra muy ignífuga y absorbente de humedad de la presente invención, sola o junto con otro material en forma de mezcla casi homogénea, o está en forma estratificada de dos a cinco capas en las que los otros materiales se estratifican por adherencia, fusión, interposición, etc. También hay otro producto en el que, aunque esté estratificado, no se realiza una unión positiva sino que la estructura estratificada se mantiene por un soporte.

El uso del producto final en el que se utiliza la estructura de fibra de la presente invención se puede clasificar en general en los siguientes grupos: uso por el hombre; artículos de dormitorios, como ropa de cama, almohadas y cojines; artículos de interiores, como cortinas y alfombras; y usos industriales, como materiales para automóviles, vehículos, aviones, instrumentos eléctricos, piezas eléctricas/electrónicas, materiales para edificios, materiales agrícolas y materiales de construcción. Dependiendo del uso, la estructura óptima se puede seleccionar de una sola capa o de varias capas juntas y si fuera necesario, con una cubierta para satisfacer las funciones demandadas.

Es necesario que la estructura de fibra de la presente invención contenga la fibra muy ignífuga y absorbente de humedad de la presente invención y no hay limitación particular alguna en cuanto a la cantidad de la citada fibra sino que esta cantidad se puede seleccionar teniendo en cuenta la función necesaria para el uso en consideración. Sin embargo, cuando la cantidad de la fibra muy ignífuga y absorbente de humedad de la presente invención es demasiado baja, hay casos en los que apenas se puede conseguir la función deseada y, para ser más específico, se prefiere que la cantidad sea no menor que 5% y, en la práctica, es más preferido que sea no menor que 10%. Cuando la cantidad de la fibra muy ignífuga y absorbente de humedad de la presente invención es 100%, se puede decir que el producto tiene las mejores propiedades ignífugas y de absorción de humedad. Con respecto a las propiedades ignífugas de la estructura que comprende la fibra de la presente invención, no hay limitación particular alguna siempre que se puedan conseguir las propiedades ignífugas, dependiendo del uso real. Sin embargo, se prefiere tener una propiedad ignífuga no menores que la autoincombustibilidad y tener un LOI no menor que 28. En consecuencia, también se prefiere fijar la cantidad de fibra de la presente invención de manera que se pueda conseguir un LOI no menor que 28.

Con respecto a otros materiales que se pueden mezclar con la fibra muy ignífuga y absorbente de humedad de la presente invención, no hay limitación particular alguna. Ejemplos de fibras que se pueden seleccionar apropiadamente para dicho mezclado son fibras naturales, fibras sintéticas, fibras semisintéticas, fibras de celulosa, fibras inorgánicas, caucho, resinas, plásticos y películas. Con respecto a las propiedades ignífugas del material que se puede mezclar, tampoco hay limitación particular alguna aunque se prefiere mezclar con otros materiales ignífugos, como fibras ignífugas, resinas ignífugas, fibras ignífugas de plástico, fibras ignífugas de caucho y fibras inorgánicas ignífugas. Con respecto al método de conseguir propiedades ignífugas en dichos materiales, no hay limitación particular alguna y se pueden usar compuestos orgánicos, como compuestos del tipo de fosfatos, del tipo de fosfatos halogenados, del tipo de fosfatos condensados, del tipo de fósforo rojo, del tipo de cloro, del tipo de bromo, del tipo de guanidina y del tipo de melamina, y compuestos inorgánicos, como trióxido de antimonio, hidróxido magnésico e hidróxido de aluminio. Sin embargo, por cuestiones de inocuidad y medioambientales se prefiere un compuesto que no sea perjudicial, como compuestos de guanidina y melamina o hidróxido magnésico, hidróxido de aluminio, etc.

Se prefiere que la fibra muy ignífuga y absorbente de humedad de la presente invención tenga propiedades antibacterianas y/o antifúngicas o desodorantes además de las propiedades ignífugas y de absorción de humedad. Como ya se ha mencionado, con respecto al uso de la presente invención, también es frecuente el uso por el hombre y, cuando se aplica la propiedad antibacteriana y/o antifúngica o la propiedad desodorizante, se prepara un producto que es bueno por cuestiones de higiene y que tiene la ventaja de que se puede evitar la generación de polvo y malos olores debido a la generación de bacterias u hongos. Para aumentar dicha característica, también es posible usar además agentes antibacterianos orgánicos o inorgánicos usados comúnmente.

Con respecto a las propiedades desodorizantes, hay muchos campos en los que se demandan propiedades desodorizantes, por ejemplo, artículos de dormitorios, como ropa de cama, almohadas y cojines; artículos de interiores, como cortinas y alfombras; y materiales industriales, por ejemplo, para automóviles, vehículos, aviones, instrumentos eléctricos, piezas eléctricas/electrónicas, materiales para edificios, materiales agrícolas y materiales de

construcción, que se prefiere tengan propiedades desodorizantes como función de la fibra de la presente invención. Cuando se pueda conseguir la propiedad desodorizante, también es posible usar un desodorizante.

Con respecto a otras funciones, se prefiere que la fibra tenga propiedades electrostáticas. Cuando se use un material ignífugo, una chispa de electricidad estática puede desencadenar fuego, explosión, etc. y, por lo tanto, hay muchos casos en los que se demandan propiedades electrostáticas que eviten la electricidad estática que pueda originar fuego. Con respecto al nivel electrostático, en un material que comprende 30% en peso de fibra de la presente invención se prefiere que la resistencia eléctrica a la fricción y la vida media sean menores que 2.000 V y 1,0 segundo respectivamente.

Ejemplos

A continuación se ilustra la presente invención por medio de los siguientes ejemplos, aunque la presente invención no está limitada por los siguientes ejemplos. En los ejemplos, los términos "parte(s)" y "%" son en peso, salvo que se indique lo contrario. En primer lugar se explicará el método de evaluación de cada característica y el método de representación del resultado de la evaluación.

Cantidad total de grupos carboxilo (mmol/g)

Se pesa con exactitud un muestra de fibra secada al aire de aproximadamente 1 g (X g), se le añaden 200 ml de una solución acuosa 1N de ácido clorhídrico y se deja la mezcla en reposo durante 30 minutos. Se filtra a través de un filtro de vidrio y se lava con agua. Se repite tres veces el tratamiento con ácido clorhídrico y finalmente se lava bien con agua hasta que el pH del filtrado sea 5 o más. Después, se añade la mezcla a 200 ml de agua, se ajusta el pH a 2 por adición de solución acuosa 1N de ácido clorhídrico y se determina la curva de valoración por un método común usando una solución acuosa 0,1N de hidróxido sódico. A partir de la citada curva de valoración, se determina la cantidad (Y cm³) de solución acuosa de hidróxido sódico consumido por los grupos carboxilo y se calcula la cantidad total de grupos carboxilo por la siguiente fórmula:

$$\text{Cantidad total de grupos carboxilo (mmol/g)} = 0,1Y/X$$

Cantidad de grupos carboxilo del tipo de sal (mmol/g), proporción de grupos carboxilo del tipo de sal (% en moles) y contenido de magnesio (%)

Se pesa con exactitud una muestra de fibra secada al aire, se somete a descomposición ácida mediante un método común usando una solución mixta de ácido sulfúrico concentrado y ácido nítrico concentrado y se cuantifica el metal contenido en forma de sal con el grupo carboxilo mediante espectroscopia de absorción atómica por un método común y se divide por el peso atómico del citado metal para calcular la cantidad de grupos carboxilo del tipo de sal. La "cantidad de grupos carboxilo del tipo de sal" se divide por la "cantidad total de grupos carboxilo" antes determinada y se expresa como fracción molar para determinar la proporción de grupos carboxilo del tipo de sal.

El magnesio se cuantifica por espectroscopia de absorción atómica usando el mismo método anterior y la cantidad de magnesio por fibra se expresa como porcentaje en peso.

Absorción de humedad saturada (%) y absorción de humedad saturada a humedad baja (%)

Se seca una muestra de fibra de aproximadamente 5 g usando una estufa de aire caliente a 105°C durante 16 horas y se determina su peso (W₁ g). Después, se mantiene la muestra durante 24 horas en una sala mantenida a una temperatura constante de 20°C y a una humedad relativa constante de 65%. Después de este período de acondicionamiento, se pesa de nuevo la muestra (W₂ g). A partir de los pesos obtenidos se calcula la absorción de humedad por la siguiente fórmula:

$$\text{Absorción de humedad saturada (\%)} = [(W_2 - W_1) / W_1] \times 100$$

La absorción de humedad saturada a baja humedad se calcula por el mismo método anterior excepto que la muestra se mantiene durante 24 horas en una sala mantenida a una temperatura constante de 20°C y a una humedad relativa constante de 40%.

Factor de multiplicación por absorción de agua

Se sumerge una muestra de fibra (5 g) en agua pura, se deja en reposo durante 3 horas a 30±5°C y después se somete a un tratamiento de deshidratación usando una centrifuga de deshidratación que gira a 1.000g durante 3 minutos. Se determina el peso (W₃ g) de la muestra deshidratada. Después, la citada muestra se seca en una estufa de aire caliente a 105°C hasta sequedad absoluta y se determina el peso (W₄ g) de la citada muestra absolutamente seca. El factor de multiplicación por absorción de agua se calcula por la siguiente fórmula:

$$\text{Factor de multiplicación por absorción de agua} = [(W_3 - W_4)] / W_4$$

Índice de oxígeno mínimo (LOI)

5 Se determina de acuerdo con el método JIS K 7201-2. Cuando su valor es alto, la propiedad ignífuga es alta.

Norma UL

10 Se determina de acuerdo con UL-94 "Método de ensayo de combustión vertical" en el método de ensayo de resistencia al fuego de UL (UNDERWRITER Laboratorios). Se expresa como V-0 > V-1 > V-2 en el orden de propiedad mayor de resistencia al fuego.

Formación de humo

15 Se realizó este ensayo de acuerdo con ASTM E-662 en el que se mide y cuantifica la concentración de humo como índice de transmisión de luz (Ds). Cuanto menor sea su valor, más baja será la propiedad de formación de humo.

Propiedades de fusión y de formación de un orificio por combustión

20 Se coloca un cigarrillo encendido sobre una tela no tejida hecha de la fibra de la invención y se observa la situación hasta que el cigarrillo se haya consumido totalmente. Después de la combustión del cigarrillo, se comprueba la superficie de la citada tela no tejida y se confirma el estado fundido y el estado en el que se hizo un orificio por la combustión.

Resistencia a la tracción (cN/dtex) y alargamiento (%) de la fibra y tenacidad en el nudo de la fibra (cN/dtex)

25 La evaluación de estas propiedades se realiza de acuerdo con JIS L 1015.

Retención (%) de la resistencia a la tracción en aire caliente

30 Se evalúa de acuerdo con JIS L 1095.

Índice de contracción por aire caliente (%)

35 Se usa un filamento que comprende la fibra de la invención. Se deja en reposo a 200°C durante 30 minutos sin tensión y se divide el cambio de la longitud de la fibra antes y después de la medición por la longitud de la fibra antes de la medición. El resultado se expresa como porcentaje.

Peso específico (g/cm³) de la fibra

40 Se evalúa de acuerdo con JIS L 1013 (método por flotación).

Capacidad desodorante [Índice de desodorización (%) de sustancias olorosas]

45 Se coloca una muestra (2 g) de fibra de la invención en una bolsa Tedlar, se cierra herméticamente y se introduce en ella 3 litros de aire. Después, se introduce en la bolsa Tedlar una sustancia olorosa a una concentración inicial (W₅) fijada para cada sustancia olorosa, se deja en reposo a temperatura ambiente durante 120 minutos y se mide la concentración (W₆) de la citada sustancia olorosa en la bolsa Tedlar mediante un tubo de detección Kitagawa. Al mismo tiempo, en una bolsa Tedlar en la que no se había colocado muestra alguna se coloca una sustancia olorosa a la concentración inicial fijada para cada sustancia olorosa y, después de 120 minutos, se mide la concentración (W₇) de la sustancia olorosa que se usa como ensayo de control. A partir de los resultados anteriores, se calcula el índice de desodorización por la siguiente fórmula:

$$\text{Índice de desodorización (\%)} \text{ de la sustancia olorosa} = [(W_7 - W_6) / W_7] \times 100$$

55 En este ensayo, las sustancias olorosas usadas y sus concentraciones iniciales fueron amoníaco (10 ppm), acetaldehído (30 ppm), ácido acético (50 ppm) y sulfuro de hidrógeno (10 ppm).

Propiedad antibacteriana

60 Se usa tela no tejida y se mide la actividad bacteriostática y la actividad antibacteriana de acuerdo con JIS L 1902 ("método de absorción de solución bacteriana"). Las cepas de bacterias usadas para el ensayo antibacteriano fueron *Escherichia coli* NBRC 3972 y *Pseudomonas aeruginosa* NBRC 3080. Cuanto mayor sea el valor obtenido, mayor es la propiedad antibacteriana.

Propiedad antiestática

Se mide la resistencia eléctrica a la fricción y la vida media de acuerdo con JIS L 1094 ("método de ensayo electrostático de textiles y telas no tejidas").

Ejemplo 1

Se preparó una solución original para hilar en la que un polímero del tipo de acrilonitrilo que comprendía 90% de acrilonitrilo y 10% de acrilato de metilo se disolvió en una solución acuosa del 48% de tiocianato sódico. Se sometió esta solución a hilado, lavado con agua, alargamiento, ondulación y tratamiento térmico por un método convencional, dando un material de fibra de 0,9 dtex x 70 mm. A este material de fibra (1 kg) se añadió 5 kg de una solución de 30% en peso de hidrato de hidracina y se realizó un tratamiento de reticulación a 98°C durante 3 horas. Se lavó con agua la citada fibra reticulada y se añadió 9 kg de una solución de hidróxido sódico del 3% en peso, seguido de hidrólisis a 92°C durante 5 horas. Después, la fibra se trató con solución acuosa 1N de ácido nítrico para convertir los grupos carboxilo a grupos del tipo de H, se lavó con agua y se ajustó el pH a 12 con NaOH 1N, seguido de lavado con agua, dando una fibra que tenía grupos carboxilo del tipo de sal sódica. Después, se añadió 8 kg de solución acuosa del 10% de nitrato magnésico y se realizó el tratamiento de conversión a sal magnésica a 60°C durante 2 horas. La mezcla se lavó bien con agua, se deshidrató y se sometió a tratamiento con aceite y secado dando la fibra muy ignífuga y absorbente de humedad de la presente invención.

Los resultados de la evaluación de la fibra resultante se indican en la tabla 1. Estos resultados confirman que la propiedad ignífuga fue tan alta como un valor del LOI de 38,5 y el índice de absorción de humedad saturada fue tan alto como 41%. Cuando se midió la cantidad de grupos carboxilo de la fibra resultante, la cantidad total de grupos carboxilo fue 6,6 y 5,7 mmol/g, de los que el 87% fueron grupos carboxilo del tipo de sal magnésica por lo que la cantidad de magnesio fue 6,9% en peso de la fibra, que es una cantidad de magnesio suficiente.

También se midieron otras características de esta fibra. Con respecto a la propiedad de absorción de humedad, el índice de absorción de humedad saturada a baja humedad a 20 y 40% de humedad relativa fue 19%, que es más del 20% menor que el 41%, que fue el índice de absorción de humedad saturada a 20°C y 65% de humedad relativa, con lo que se observó una capacidad excelente de absorción de humedad. En la medición del índice de absorción de humedad saturada, no se observó cambio alguno en la fibra. Con respecto a la característica tras la absorción de agua, el factor de multiplicación por absorción de agua fue 1,1 y el índice de variación de la longitud de la fibra tras el secado y la longitud de la fibra tras la absorción de agua en ese tiempo fue 18%, que está en un nivel independiente del procesamiento de la estructura, etc.

Con respecto a las propiedades ignífugas y de combustión distintas del LOI, se preparó una tela no tejida que tenía un gramaje de 200 g/m² exclusivamente de la fibra resultante y se evaluaron sus características. Los resultados fueron que, en la evaluación de acuerdo con la norma UL, incluso cuando se dejó que se aproximara la llama y se realizó la combustión, la retención de la llama fue 0 segundos y no se generó goteo alguno por lo que la característica de combustión fue tan buena que se valoró como V-0. También se realizaron evaluaciones de las propiedades de fusión y formación de un orificio por combustión y, en el caso de un cigarrillo encendido, no se observó ni fusión ni formación de un orificio por lo que las propiedades de propagación de la llama y prevención de la llama fueron excelentes. Además, el valor de la propiedad de formación de humo por combustión fue 1%, que es un valor muy bajo en comparación con la concentración de humo de 40 a 50

Otras propiedades de la fibra resultante fueron: resistencia a la tracción 1,5 cN/dtex; alargamiento en la tracción 15%; y tenacidad en el nudo 1,0 cN/dtex, que son valores suficientes para una buena aptitud de procesamiento de la fibra. Además, el índice de retención de la resistencia a la tracción en aire caliente a 180°C fue 118% y el índice de contracción en aire caliente fue 1,5%, por lo que la fibra tenía también excelente estabilidad térmica. El peso específico de la citada fibra fue 1,53 g/cm³ y la fibra tenía también la propiedad de que no originó problemas en su procesamiento.

Los resultados de la evaluación de la capacidad desodorante de la fibra preparada en el ejemplo 1 fueron: índice de eliminación del olor de amoníaco 90%; índice de eliminación del olor de acetaldehído 85%; índice de eliminación del olor de ácido acético 87%; e índice de eliminación del olor de sulfuro de hidrógeno 68%, con lo que se observó un efecto desodorante para todas estas sustancias olorosas. Con respecto a las propiedades antibacterianas, se ensayó una muestra de 200 g de tela no tejida preparada exclusivamente de la citada fibra con los resultados de que el valor de la actividad bacteriostática y el valor de la actividad antibacteriana frente a *Escherichia coli* fue no menor que 4,7 y no menor que 1,4 respectivamente y el valor de la actividad bacteriostática y el valor de la actividad antibacteriana frente a *Pseudomonas aeruginosa* fue no menor que 4,4 y no menor que 1,6 respectivamente, valores que demuestran excelentes propiedades antibacterianas en todos los casos.

Tabla 1

	Ejemplos					Ej. comparativos		
	1	2	3	4	5	1	2	3
Cantidad de grupos carboxilo del tipo de sal magnésica (mmol/g)	5,7	6,3	4,9	3,7	7,2	3,8	2,9	9,1
Proporción de grupos carboxilo del tipo de sal magnésica (% en moles)	87	93	72	96	92	56	43	96
Cantidad de Mg contenido (% en moles)	6,9	7,7	5,9	4,5	8,7	4,6	3,5	11,1
Índice de absorción de humedad saturada (a 20°C y 65% de humedad relativa)	41	40	47	36	40	48	31	–
Índice de oxígeno límite (LOI)	38,5	42	36	35	46	32	29	–

5 Ejemplo 2

Se realizó el mismo método del ejemplo 1 hasta la etapa de hidrólisis para preparar una fibra reticulada que tenía grupos carboxilo del tipo de sal sódica. Después del tratamiento de hidrólisis, la citada fibra se lavó con agua, se añadió 8 kg de solución acuosa del 10% de nitrato magnésico, y se realizó el tratamiento de conversión a sal magnésica a 60°C durante 2 horas. Después de lavarla bien con agua, se sometió a deshidratación, tratamiento con aceite y secado dando la fibra muy ignífuga y absorbente de humedad de la presente invención. Los resultados de la evaluación de la fibra resultante fueron, como se indica en la tabla 1, que el LOI fue 42 y el índice de absorción de humedad saturada fue 40% por lo que las propiedades ignífugas y de absorción de agua fueron excelentes. Particularmente en comparación con el ejemplo 1, aunque la cantidad total de grupos carboxilo fue la misma, la proporción de grupos carboxilo del tipo de sal magnésica fue alta y, debido al incremento del contenido de magnesio, se observó una mejora imprevista del LOI.

Ejemplo 3

Se realizó el mismo método del ejemplo 1 excepto que, en el tratamiento de conversión al tipo de sal magnésica, para preparar la fibra muy ignífuga y absorbente de humedad de la presente invención, la cantidad de solución acuosa del 10% de nitrato magnésico se redujo de 8 kg a 3 kg. Los resultados de la evaluación de la fibra resultante fueron, como se indica en la tabla 1, que el LOI fue 36 y el índice de absorción de humedad saturada fue 47% por lo que las propiedades ignífugas y de absorción de agua fueron excelentes. Particularmente en comparación con el ejemplo 1, aunque la cantidad total de grupos carboxilo fue la misma, la proporción de grupos carboxilo del tipo de sal magnésica fue baja y, debido a la disminución relativa del contenido de magnesio, el valor del LOI fue un poco menor que en el ejemplo 1. Sin embargo, con respecto a los grupos carboxilo residuales del tipo de sal, la mayoría de ellos fue del tipo de sal sódica y, como resultado, se obtuvo un producto que tenía un índice alto de absorción de humedad.

Ejemplo 4

Se realizó el mismo método del ejemplo 2 excepto que, en el tratamiento de reticulación, la cantidad añadida de hidrato de hidracina fue 8 kg y el tiempo de reacción fue 6 horas para dar la fibra muy ignífuga y absorbente de humedad de la presente invención. Los resultados de la evaluación de la fibra resultante fueron, como se indica en la tabla 1, que el LOI fue 35 y el índice de absorción de humedad saturada fue 36% por lo que los valores de las propiedades ignífugas y de absorción de agua están dentro de niveles permisibles. En comparación con los otros ejemplos, aunque la cantidad de grupos carboxilo del tipo de sal magnésica fue alta, la cantidad de grupos carboxilo del tipo de sal magnésica y el contenido de magnesio fueron relativamente bajos, probablemente porque la reticulación se realizó intensamente por lo que los valores de las propiedades ignífugas y de absorción de humedad fueron relativamente bajos.

Ejemplo 5

Se realizó el mismo método del ejemplo 1 excepto que, en el tratamiento de reticulación, la cantidad añadida de hidrato de hidracina fue 3 kg y el pH se ajustó a 13 por adición de NaOH 1N, para dar la fibra muy ignífuga y absorbente de humedad de la presente invención. Los resultados de la evaluación de la fibra resultante fueron, como se indica en la tabla 1, que el LOI fue 46 y el índice de absorción de humedad saturada fue 40% por lo que los valores de las propiedades ignífugas y de absorción de agua están dentro de niveles muy buenos. En comparación con los otros ejemplos, la propiedad ignífuga fue particularmente buena, debido al hecho de que la reticulación se realizó de modo relativamente suave y se aumentó el pH. La cantidad de grupos carboxilo del tipo de sal magnésica y el contenido de magnesio fueron altos por lo que se pudo conseguir un valor alto de la propiedad ignífuga.

Ejemplo comparativo 1

Se realizó el mismo método del ejemplo 2 excepto que, en el tratamiento de conversión al tipo de sal magnésica, la cantidad añadida de solución acuosa del 10% de nitrato magnésico se redujo a 2 kg, para dar fibra que tenía propiedades ignífugas y de absorción de humedad. Los resultados de la evaluación de la fibra resultante fueron, como se indica en la tabla 1, que el LOI fue 32 y el índice de absorción de humedad saturada fue 48% por lo que, aunque la propiedad de absorción de humedad fue buena, la propiedad ignífuga fue inferior e insuficiente para usos en los que se demanda un valor alto de la propiedad ignífuga. Además, en el ensayo de combustión, aunque no se observó llama, se observó el fenómeno de que el fuego se mantenía y propagaba. Las características se deben probablemente al hecho de que, como resultado de una conversión insuficiente de sodio en magnesio, disminuyó la proporción de grupos carboxilo del tipo de sal magnésica y la cantidad de grupos carboxilo del tipo de sal magnésica y la cantidad de magnesio contenido fueron bajas. Con respecto al fenómeno de la propagación del fuego, se supone que es resultado del hecho del alto contenido de grupos carboxilos del tipo de sal sódica.

Ejemplo comparativo 2

Se realizó el mismo método del ejemplo 1 excepto que el ajuste del pH por adición de NaOH 1N fue a 7, dando fibra que tenía propiedades ignífugas y de absorción de humedad. Los resultados de la evaluación de la fibra resultante fueron, como se indica en la tabla 1, que el LOI fue 29 y el índice de absorción de humedad saturada fue 31% por lo que los valores de las propiedades ignífugas y de absorción de humedad fueron muy bajos e insuficientes para usos en los que se demanda un valor alto ambas propiedades. Como grupos funcionales distintos de grupos carboxilo del tipo de sal magnésica en la fibra había grupos del tipo de ácido carboxílico (grupos carboxilo del tipo H), por lo que probablemente las propiedades ignífugas y de absorción de humedad disminuyeron más con respecto al ejemplo comparativo 1.

Ejemplo comparativo 3

Se intentó preparar una fibra que tenía propiedades ignífugas y de absorción de humedad por el mismo método del ejemplo 2 excepto que, en el tratamiento de reticulación, la cantidad añadida de hidrato de hidracina fue 1 kg y las condiciones de la reacción se cambiaron a 90°C y 1 hora y, en el tratamiento de hidrólisis, la concentración de la solución de hidróxido sódico se cambió a 10%. Hasta después de la hidrólisis, se pudo preparar un producto que tenía forma fibrosa aunque considerablemente hinchado pero, cuando se realizó el tratamiento de conversión a magnesio, no se obtuvo fibra sino un polvo pulverizado. Se recogió y evaluó el polvo resultante. Los resultados se indican en la tabla 1. Por lo tanto, es probable que, como la cantidad de grupos carboxilo del tipo de sal es demasiado alta, no se pudo conservar la forma fibrosa.

Ejemplo comparativo 4

Se realizó el mismo método del ejemplo 1 excepto que se usó nitrato de cobre en lugar de nitrato magnésico, dando una fibra que tenía propiedades ignífugas y de absorción de humedad. El resultado de la evaluación de la fibra resultante fue que la cantidad de grupos carboxilo del tipo de sal de cobre fue 5,7 mmol/g, la proporción de grupos carboxilo del tipo de sal de cobre fue 84% y el contenido de ion cobre en la citada fibra fue 18,1%. Los valores del LOI y del índice de absorción de humedad de la citada fibra fueron 34 y 28% respectivamente. El LOI fue insuficiente para usos en los que se demanda un valor alto de la propiedad ignífuga y la propiedad de absorción de humedad también fue baja. Se midió el peso específico de la fibra resultante que fue 2,1 g/cm³ por lo que la fibra era considerablemente más densa en comparación con fibras comunes y no adecuada para usos tales como prendas de vestir. Además, la citada fibra contenía cobre que es un metal pesado que causa problemas de inocuidad y medioambientales.

Ejemplo 6

Se mezclaron fibra de la presente invención preparada en el ejemplo 1 y una fibra ignífuga de poliéster (HEIM[®], fabricada por Toyobo) en una proporción de 30/70 y se sometió la mezcla a hilado, cardado y estirado por métodos convencionales para preparar hilo de número métrico 1/40 y 630 T/M de número de torsiones. Se aplicó este hilo a una máquina lisa de tricotar de 20 galgas para preparar una tela tricotada de 200±20 g/m² de gramaje. No hubo problemas en cuanto a aptitud de procesamiento y se pudo preparar una tela tricotada que tenía la estructura de fibra de la presente invención. El LOI medido de la tela tricotada resultante fue 32 por lo que se pudo confirmar que tenía mejores propiedades ignífugas que el poliéster ignífugo convencional. Además, en el caso de tejidos hechos sólo de fibra ignífuga de poliéster, hubo contracción por el fuego pero esta tela tricotada tenía la característica de no contraerse.

Cuando se evaluó las propiedades antiestáticas de la tela resultante, su resistencia eléctrica a la fricción fue 700 V mientras que su vida media fue 0,1 segundos que fue el nivel límite para la medición por lo que la tela tenía muy buenas propiedades antiestáticas. Debido a dichas características, se puede evitar la generación de electricidad estática y también es posible evitar fuego, explosión, etc. originados por chispas electrostáticas.

Ejemplo 7

5 Se mezclaron la fibra de la presente invención preparada en el ejemplo 1 y una fibra ignífuga de poliéster (HEIM[®],
fabricada por Toyobo) (proporción de mezcla 20/80%) y la mezcla se sometió a un hilado mixto dando un hilo de
número métrico 1/52 (número de torsiones 700 T/M). Con urdimbres preparadas empastando el hilo resultante con
una pasta compuesta principalmente de PVA y urdiendo y con tramas preparadas tiñendo el hilo resultante con una
10 máquina de teñir en bobinas sin empastar, se tejió una tela de tafetán de 35,4 hilos de urdimbre por centímetro y
27,5 hilos de trama por centímetro usando una máquina de tejer de alta velocidad, y la tela tejida resultante se
despastó, se lavó a fondo, se le aplicó un agente de ajuste de la textura (suavizante aniónico) en una proporción de
0,3% en peso (con respecto a la tela) y se secó durante 1 minuto en una máquina de secado con aire caliente cuya
temperatura era 150°C, para preparar una muestra de un producto tejido de 120 g/m² de gramaje que tenía la
estructura de fibra de la presente invención. Para evaluar la propiedad ignífuga del producto tejido resultante se
midió el LOI, que fue tan bueno como 31.

15 Ejemplo 8

La fibra de la presente invención preparada en el ejemplo 1 y una fibra ignífuga de poliéster ("HEIM"[®], fabricada por
Toyobo) se mezclaron (proporción de mezcla 50/50%), se sometieron a una apertura preliminar usando una
20 máquina de mezclar fibras y se transformaron en una tela enmarañada de 200 g/m² de gramaje usando un aparato
en el que estaban conectados un enrejado que proporcionaba la materia prima, una carda plana, un dispositivo para
apilar la banda continua cardada y un dispositivo de agujeteado. Después, la tela resultante se secó a 160°C durante
60 segundos y se pasó por unos rodillos de calandria diseñados a 160°C a una velocidad de 10 m/min, para
preparar una tela no tejida que tenía la estructura de fibra de la presente invención. Cuando se midió el LOI de la
25 tela no tejida resultante, ésta tenía una propiedad ignífuga tan alta como 35. También se intentó quemar con un
mechero pero, aunque estaba en forma combustible de tela no tejida, apenas se observó combustión por lo que
tenía buena propiedad ignífuga.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una fibra muy ignífuga y absorbente de humedad, caracterizada porque comprende un polímero orgánico que tiene una estructura reticulada y grupos carboxilo del tipo de sal, en la que la cantidad de grupos carboxilo del tipo de sal en la fibra es 3 a 9 mmol/g y no menos del 70% de dichos grupos carboxilo del tipo de sal son del tipo de sal magnésica, y el índice de absorción de humedad saturada a 20°C y 65% de humedad relativa y el índice de oxígeno mínimo son no menor que 35% en peso y no menor que 35, respectivamente.
- 10 2. La fibra muy ignífuga y absorbente de humedad de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la estructura reticulada comprende una estructura de amina preparada por reacción de un compuesto de hidracina con los grupos nitrilo contenidos en un polímero rico en nitrilo en el que el contenido de monómero vinílico que tiene un grupo nitrilo es no menor que 50% en peso.
- 15 3. La fibra muy ignífuga y absorbente de humedad de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en la que la fibra contiene no menos de 4% en peso de magnesio.
- 20 4. La fibra muy ignífuga y absorbente de la humedad de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el peso específico de la fibra es no mayor que 1,8 g/cm³.
5. Una estructura de fibra ignífuga caracterizada porque se usa, por lo menos en una parte de la estructura, la fibra muy ignífuga y absorbente de humedad de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
6. La estructura de fibra ignífuga de acuerdo con la reivindicación 5, en la que el índice de oxígeno mínimo es no menor que 28.