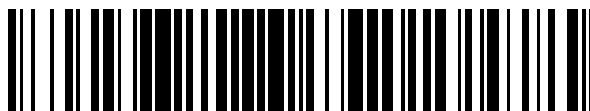


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 390 369**

51 Int. Cl.:
C08L 33/20 (2006.01)
D01F 6/18 (2006.01)
D01F 9/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07859859 .6**
96 Fecha de presentación: **19.12.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2241598**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.10.2010**

54 Título: **Dispersión que contiene polímero ignífugo, fibra ignífuga y fibra de carbono**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
12.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
12.11.2012

73 Titular/es:
TORAY INDUSTRIES, INC. (100.0%)
1-1, NIHONBASHI-MUROMACHI 2-CHOME CHUO-
KU
TOKYO, 103-8666, JP

72 Inventor/es:
SUDO, MASAFUMI;
KAWAKAMI, DAISUKE y
ISHIDA, TOMIHIRO

74 Agente/Representante:
PONTI SALES, Adelaida

ES 2 390 369 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

Dispersión que contiene polímero ignífugo, fibra ignífuga y fibra de carbono

5 CAMPO TÉCNICO

[0001] La presente invención se refiere a una dispersión que contiene un polímero ignífugo, y una fibra ignífuga obtenida por conformación del mismo, y una fibra de carbono obtenida por carbonización de la fibra ignífuga.

10

TÉCNICA ANTERIOR

[0002] Dado que una fibra ignífuga es excelente en resistencia al calor y resistencia a la llama, se usa ampliamente, por ejemplo, en la pantalla contra salpicaduras para proteger el cuerpo humano de los gránulos de hierro de alta temperatura que salen despedidos en un trabajo de soldadura, o de una chispa de soldadura y, además, en el material termoaislante incombustible de un avión, y la demanda de la fibra ignífuga en estos campos se encuentra en aumento.

15

[0003] Además, la fibra ignífuga es importante también como una materia prima intermedia para obtener una fibra de carbono. La fibra de carbono se usa ampliamente en diversas utilidades como, por ejemplo, materiales aeronáuticos para aviación/espaciales como aviones y cohetes, y en artículos deportivos como raquetas de tenis, palos de golf y cañas de pescar y, además, está empezando a usarse en el campo de las utilidades de la maquinaria de transporte de barcos y automóviles, debido a sus excelentes propiedades dinámicas, sus diversas propiedades químicas y su ligereza. Además, en los últimos años, la aplicación a partes de instrumentos electrónicos como cubiertas para teléfonos móviles y ordenadores personales, y utilidades en electrodos de pilas de combustible es objeto de una fuerte demanda, debido a las propiedades de alta conductividad eléctrica y radiación térmica de la fibra de carbono.

20

25

[0004] La fibra de carbono se obtiene generalmente por calentamiento de una fibra ignífuga a una alta temperatura en un gas inerte como nitrógeno, y por tratamiento de carbonización de la fibra. Además, una fibra ignífuga convencional, por ejemplo, una fibra ignífuga de poliacrilonitrilo (PAN) se obtiene sometiendo una fibra precursora de PAN a una reacción de ignifugación (reacción de ciclación + reacción de oxidación de PAN) a una alta temperatura de 200 a 300°C en aire. Esta reacción de ignifugación es una reacción exotérmica, y es una reacción en forma de fibra, es decir, en un estado de fase sólida. Por este motivo, es necesario un tratamiento de larga duración para el control de la temperatura y, con el fin de completar la ignifugación en un tiempo deseado, es necesario limitar la finura de la fibra individual de la fibra precursora de PAN a una finura pequeña de un valor especificado o inferior. Así, no puede decirse que el procedimiento conocido actualmente de ignifugación sea un procedimiento suficientemente eficaz.

30

35

[0005] Como un procedimiento para resolver los problemas técnicos mencionados anteriormente, se está estudiando la solubilización con un disolvente. Por ejemplo, se ha propuesto la técnica de tratamiento térmico de un polvo de polímero de acrilonitrilo en una atmósfera inerte hasta que la densidad sea 1,20 g/cm³ o más, disolviéndolo en un disolvente para reducirlo a fibra, y de tratamiento térmico del material fibroso resultante (véase Documento de Patente 1). Sin embargo, dado que esta propuesta usa un polvo de polímero de acrilonitrilo, del cual no se ha obtenido una reacción de ignifugación, existe el problema de que el cambio en la viscosidad de la solución con el tiempo es elevado, y con frecuencia se produce fácilmente la rotura del hilo. Además, dado que como disolvente se usa un disolvente fuertemente ácido como ácido sulfúrico y ácido nítrico que descompone fácilmente un polímero orgánico general, es necesario usar un aparato de un material especial que tenga anticorrosión, lo cual no resulta práctico desde el punto de vista del coste.

40

45

50

[0006] Además, se ha propuesto análogamente un procedimiento de mezclado de un polvo de polímero con base de acrilonitrilo tratado térmicamente y un polvo de polímero de acrilonitrilo no tratado térmicamente para disolver la mezcla en un disolvente ácido (véase Documento de Patente 2), pero el problema de la impartición de anticorrosión al aparato, y de la inestabilidad de la solución, siguen sin resolverse.

55

[0007] Además, se ha propuesto un procedimiento de tratamiento térmico de una solución de poliacrilonitrilo en dimetilformamida para convertir el poliacrilonitrilo en un polímero con una estructura ciclada (véase Documento no de Patente 1). Sin embargo, en esta propuesta, dado que la concentración del polímero es del 0,5%, por lo que es una solución diluida, y la viscosidad es demasiado baja, la conformación y el moldeado en una fibra sustancial son difíciles y, cuando se intenta aumentar la concentración, el polímero precipita, y es imposible su uso como solución.

60

[0008] Además, se ha propuesto una solución obtenida modificando poliacrilonitrilo con una amina primaria (véase Documento no de Patente 2), pero esta solución imparte carácter hidrófilo al poliacrilonitrilo en sí, cuya ignifugación no ha progresado, y la idea técnica es totalmente diferente a la de una solución que contiene polímero ignífugo.

65

[0009] Los autores de la presente invención consiguieron obtener una dispersión que contiene un polímero ignífugo que puede ser conformado en hilos o películas, haciendo reaccionar poliacrilonitrilo mediante el uso de un nucleófilo y un agente de oxidación en un disolvente polar, y esto ya lo han propuesto (véase Documento de Patente 3).

[0010] Como un medio para mejorar adicionalmente la productividad de un producto ignífugo obtenido por este procedimiento, se esperan mejoras en la estabilidad en una etapa para producir un cuerpo conformado, en particular estabilidad de producción en una etapa de coagulación que incluye un sitio de coagulación para conformación en una forma de hilo, y un sitio de lavado para eliminar productos químicos y restos de disolvente en el hilo.

Documento de Patente 1: JP-B nº 63-14.093

Documento de Patente 2: JP-B nº 62-57.723

Documento de Patente 3: WO-05/080.448 y EP-1.717.252

Documento no de Patente 1: "Polymer Science (USSR)" (Polym. Sci. USSR), 1968, vol. 10, pág. 1537

Documento no de Patente 2: "Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry" (J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.), 1990, vol. 28, pág. 1623

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

Problemas que deben resolverse mediante la invención

[0011] A la vista de los problemas mencionados anteriormente, un objeto de la presente invención es proporcionar una dispersión que contenga un polímero ignífugo que pueda mejorar la estabilidad de conformación del polímero ignífugo durante la expulsión desde el orificio de una hilera, y la estabilidad física de un producto conformado en una etapa de lavado.

Medios para resolver los problemas

[0012] La presente invención adopta los siguientes medios con el fin de resolver los problemas mencionados anteriormente. Es decir, una dispersión que contiene un polímero ignífugo es una dispersión en la que un polímero ignífugo se dispersa en un disolvente orgánico, en la que la resistencia a la tracción del polímero ignífugo por área en sección transversal en agua es de 1,0 MPa o más y 6,5 MPa o menos, y en la que el polímero ignífugo se obtiene por tratamiento térmico de una dispersión en la que un polímero de acrilonitrilo dispersado en un disolvente orgánico polar recibe tratamiento térmico en presencia de al menos una clase de un ácido, un anhídrido ácido o un cloruro ácido.

[0013] Según un aspecto preferible de la dispersión que contiene un polímero ignífugo de la presente invención, el disolvente orgánico es un disolvente orgánico polar. Es preferible que la cantidad de la suma total del ácido, el anhídrido ácido y el cloruro ácido esté en un intervalo de 0,05 partes en peso a 7,0 partes en peso basándose en 10,0 partes en peso del polímero de acrilonitrilo.

[0014] Según un aspecto preferible de la dispersión que contiene un polímero ignífugo de la presente invención, el ácido es un ácido carboxílico o un ácido sulfónico, y entre los ejemplos del ácido carboxílico se incluyen un ácido monocarboxílico como ácido benzoico, ácido hidroxibenzoico, ácido metilbenzoico y ácido aminobenzoico, y un ácido dicarboxílico como ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico. Los ejemplos del ácido sulfónico incluyen ácido metanosulfónico, ácido toluensulfónico, y un ácido aminosulfónico como taurina, ácido sulfanílico y ácido ortanílico.

[0015] En la presente invención, la dispersión que contiene un polímero ignífugo puede ser conformada en una fibra ignífuga, y la fibra ignífuga puede ser carbonizada para producir una fibra de carbono.
Efecto de la invención

[0016] Según la presente invención, se obtiene una dispersión que contiene un polímero ignífugo en la que la liberación desde una boca de expulsión es extraordinariamente adecuada para la conformación de la dispersión que contiene un polímero ignífugo. En esta dispersión que contiene un polímero ignífugo, en particular, dado que la liberación en el sitio del orificio de la hilera de expulsión se hace adecuada con la conformación en una forma de hilo, se hace posible suprimir la rotura o adhesión de la fibra individual en el sitio del orificio de la hilera de expulsión. Además, dado que se obtiene un producto conformado que tiene una alta resistencia física en la coagulación, el daño en el producto conformado se reduce considerablemente en una etapa de eliminación de un medio dispersante residual en el producto conformado, es decir, puede mejorarse la velocidad de una fase de lavado. Estos efectos son extremadamente notables en la conformación de la dispersión que contiene un polímero ignífugo en una forma de hilo y, en particular, el efecto de supresión es importante en un procedimiento de hilatura en húmedo.

[0017] Además, también se mejora la resistencia física de una fibra de carbono obtenida por carbonización de una fibra ignífuga obtenida por hilatura en húmedo de la dispersión que contiene un polímero ignífugo de la

presente invención. Por otra parte, debido a la buena liberación de la dispersión que contiene un polímero ignífugo de la presente invención desde un orificio de hilera, puede aumentarse la densidad de agujeros en el orificio de hilera, y puede conseguirse ahorro de espacio. Por tanto, se mejora la eficacia de la producción.

5 MEJOR MODO DE REALIZAR LA INVENCION

[0018] En la dispersión que contiene un polímero ignífugo de la presente invención en la que se dispersa un polímero ignífugo en un disolvente orgánico, es importante que la resistencia a la tracción en agua por área unitaria en sección transversal del polímero ignífugo sea de 1,0 MPa o más y 6,5 MPa o menos.

[0019] La resistencia a la tracción en agua por área unitaria en sección transversal en la presente invención se obtiene estirando la dispersión que contiene un polímero ignífugo en forma de película, coagulando la película en agua, cortando la película coagulada según un tamaño predeterminado, midiendo la resistencia a la tracción de la película en agua con una máquina de prueba de tracción y dividiendo su valor por un área en sección transversal de un plano vertical a la dirección de la tracción.

[0020] Los detalles de un procedimiento de medida de la resistencia a la tracción en agua son los siguientes. Es decir, se vierten 5 g aproximadamente de la dispersión que contiene un polímero ignífugo conservado a una temperatura de 40°C en un lado de una placa de vidrio secada suficientemente a una temperatura de 40°C, a una anchura de aproximadamente 3 cm a la izquierda y a la derecha de una línea central, y se aplica de manera que tenga un grosor constante con un aplicador de tipo Baker. Se coloca de inmediato con suavidad en un recipiente de 20 cm x 20 cm x 10 cm llenado con agua acondicionada a una temperatura de 25°C a 30°C, con el plano de la película hacia arriba. Después de dejar reposar durante 1 minuto, se deja tal cual mientras el agua acondicionada a una temperatura de 25°C a 30°C fluye a un recipiente a una velocidad de 200 mL por minuto de manera que no toque directamente la película. Posteriormente, la película se corta a un tamaño de 7 mm x 15 mm con la hoja de una cuchilla para obtener una sección transversal de la película. La sección transversal de la película se separa lentamente de la placa de vidrio, se mide el grosor en el agua en diez puntos, y se define un valor promedio del mismo como grosor de la película. Esta sección transversal de la película que tiene un grosor de película de 100 µm a 150 µm se introduce en un equipo de prueba de tracción de manera que un sitio de longitud de muestra pasa a ser de 10 mm, y se mide el coeficiente de tracción en agua a un coeficiente de tracción de 20 mm/min. El número de medida n es 25, y como resistencia a la tracción en agua se define un valor obtenido dividiendo el promedio de los valores resultantes por un área en sección transversal en una dirección vertical a la dirección de la tracción. Como equipo de prueba de tracción se usa el Modelo 1125 fabricado por Instron.

[0021] Este valor de la resistencia a la tracción en agua por área unitaria en sección transversal se define como un índice de la dureza de coagulación de la dispersión que contiene un polímero ignífugo. Cuando se conforma un polímero ignífugo que tiene un valor de 1,0 MPa o más y 6,5 MPa o menos, se mejora la estabilidad de etapa del producto conformado, en particular, la rotura de fibra individual en una etapa de coagulación en un baño de coagulación en la conformación en una forma de hilo, y se suprime la etapa de lavado para eliminar el medio dispersante, y se obtiene una fibra ignífuga que tiene una calidad excelente. Además, cuando esta fibra ignífuga es carbonizada mediante un procedimiento normal, en comparación con una fibra de carbono obtenida de una dispersión que contiene otro polímero ignífugo, puede obtenerse una fibra de carbono excelente en resistencia física.

[0022] En la presente invención, cuando la resistencia a la tracción en agua por área unitaria en sección transversal es de 2,0 MPa o más y 6,5 MPa o menos en el intervalo mencionado anteriormente, se suprime la fusión entre fibras en una etapa de secado. Además, cuando la resistencia a la tracción en agua por área unitaria en sección transversal es de 3,0 MPa o más y 6,5 MPa o menos, aumentando el coeficiente de estiramiento en una etapa de hilatura y una etapa de secado, se hace extraordinariamente fácil la mejora de la propiedad de orientación de la fibra.

[0023] En la presente invención, el polímero ignífugo es un polímero que tiene resistencia a la llama, y la dispersión que contiene un polímero ignífugo es una dispersión en la que un polímero ignífugo como componente se dispersa en un disolvente orgánico. En la presente memoria descriptiva, la dispersión es un fluido viscoso, y puede usarse una dispersión que tenga fluidez en la conformación y el moldeo, no sólo que tenga fluidez a una temperatura normal, sino que se incluye también un sólido y un gel que no tengan fluidez a cierta temperatura, incluyendo todos los que tengan fluidez en torno a una temperatura de procesamiento mediante calentamiento y una fuerza de cizalla.

[0024] Cuando la contrapresión en el orificio de una hilera durante el procesamiento de la dispersión que contiene un polímero ignífugo es menor, la dispersión puede expulsarse más fácilmente, mientras que cuando una cierta viscosidad es demasiado baja, en algunos casos se obtiene con dificultad una forma conformada objeto. Por este motivo, la viscosidad de una solución de la dispersión que contiene un polímero ignífugo medida con un viscosímetro de tipo B a una temperatura de procesamiento es preferentemente de 1 Pa·s o más y 100 Pa·s o menos, más preferentemente de 2,5 Pa·s o más y 50 Pa·s o menos.

[0025] En la dispersión que contiene un polímero ignífugo de la presente invención, es preferible que el contenido del polímero ignífugo sea de 5 partes en peso o más y de 45 partes en peso o menos basándose en la cantidad total de la dispersión que contiene polímero ignífugo. Cuando el contenido del polímero ignífugo es inferior a 5 partes en peso, la calidad se deteriora de manera que en algunos casos se produce la abertura de un agujero en un producto moldeado en la conformación de la dispersión que contiene un polímero ignífugo, mientras que cuando el contenido es superior a 45 partes en peso, la fluidez de la dispersión que contiene un polímero ignífugo se reduce, y en algunos casos la conformación se dificulta. El contenido del polímero ignífugo es más preferentemente de 6 partes en peso o más y de 30 partes en peso o menos.

[0026] Como disolvente orgánico en la presente invención, se usa preferentemente un disolvente orgánico polar. El disolvente orgánico polar usado preferentemente en la presente invención tiene una permitividad relativa según se mide con un medidor LCR a una temperatura normal de preferentemente 2 o más, más preferentemente 10 o más. Cuando la permitividad relativa tiene este valor, es posible dispersar el polímero ignífugo de forma más estable, la extracción del medio dispersante en el procedimiento de coagulación es fácil, y la manipulación es fácil. Cuando la permitividad relativa es demasiado pequeña, la extracción del medio dispersante se dificulta en el uso de un baño de coagulación acuoso en un procedimiento de coagulación. Además, la permitividad relativa no tiene ningún límite superior en particular, pero cuando el límite superior es demasiado grande, en algunos casos se hace difícil dispersar de manera estable el polímero ignífugo. Por tanto, es preferible usar un disolvente orgánico polar que tenga una permitividad relativa de 80 o menos.

[0027] Entre los ejemplos del disolvente orgánico polar usados preferentemente en la presente invención se incluyen sulfóxido de dimetilo (DMSO), N-metil-2-pirrolidona (NMP), dimetilformamida (DMF), dimetilacetamido (DMAc), sulfolano, dimetilimidazolidona, etilenglicol y dietilenglicol. Como disolvente orgánico polar son más preferibles DMSO, NMP, DMF y DMAc y, entre ellos, desde el punto de vista de la magnitud de la solubilidad en una sal, se usan preferentemente DMSO y DMF en particular. Estos disolventes orgánicos polares pueden usarse en solitario, o pueden usarse dos o más clases mediante mezclado.

[0028] Es preferible que el contenido del disolvente orgánico sea de 45 partes en peso o más y de 95 partes en peso o menos basándose en la cantidad total de la dispersión que contiene un polímero ignífugo. Cuando el contenido del disolvente orgánico es menor que 45 partes en peso, la estabilidad dispersante de la dispersión que contiene un polímero ignífugo se reduce extraordinariamente, y la fluidez se pierde en algunos casos, mientras que cuando el contenido del disolvente orgánico es de más de 95 partes en peso, la viscosidad de la dispersión que contiene un polímero ignífugo se reduce, y la conformación en sí se hace difícil en algunos casos.

[0029] En la presente invención, resistencia a la llama tiene sustancialmente el mismo significado que el término "incombustibilidad", y se usa de manera que incluye el significado del término "pirorretardante". Específicamente, resistencia a la llama es una denominación genérica que indica una naturaleza según la cual el fuego se propaga con dificultad, es decir, el material se quema con dificultad. Como medio para valorar específicamente el rendimiento de resistencia a la llama, por ejemplo, en el documento JIS-Z-2.150 (1966) se describe un procedimiento de prueba de incombustibilidad frente a la llama de un material delgado (procedimiento del mechero Merker 45°). Se calienta la muestra que se valorará (tabla, placa, lámina, película, tela gruesa, etc., que tenga un grosor inferior a 5 mm) con un mechero durante un tiempo específico, y la determinación puede realizarse valorando el tiempo de persistencia de la llama y la duración de la carbonización después del fuego. Cuando el tiempo de persistencia de la llama es breve, o cuando la duración de la carbonización es corta, se determina que el rendimiento de resistencia a la llama (incombustibilidad) es excelente. En el caso de un producto de fibra, en el documento JIS-L-1.091 (1977) se describe un procedimiento de prueba de combustión de una fibra. Después de una prueba mediante este procedimiento, puede determinarse la resistencia a la llama de manera semejante midiendo un área de carbonización y un tiempo de persistencia de la llama.

[0030] En la presente invención, existen varias conformaciones/formas de un polímero ignífugo y un artículo moldeado ignífugo, y el grado del rendimiento de resistencia a la llama se extiende en un intervalo amplio desde una resistencia a la llama muy elevada de ausencia de fuego hasta cierta medida de combustión continua después del inicio del fuego. En la presente invención, el objeto es el que se reconoce en un nivel no inferior a lo determinado como rendimiento de resistencia a la llama mediante un procedimiento de valoración específico mostrado en los Ejemplos descritos más adelante. Específicamente, es preferible un resultado excelente o bueno en el rendimiento de resistencia a la llama en el procedimiento de valoración de la resistencia a la llama descrito más adelante. En particular, en una fase de un polímero ignífugo, la conformación/forma del polímero varía dependiendo de la condición de aislamiento, y se incluye fácilmente una extensión considerable como carácter propio de la resistencia a la llama y, por tanto, se adopta un procedimiento de valoración después del moldeo en una forma constante.

[0031] También puede medirse de forma similar un artículo moldeado ignífugo como una fibra ignífuga obtenida por moldeo de un polímero ignífugo por los medios específicos de valoración de la resistencia a la llama mostrados en los Ejemplos descritos más adelante.

5 **[0032]** Un polímero ignífugo, un precursor del cual es un polímero de acrilonitrilo de la presente invención, tiene una estructura que es químicamente similar a la de un polímero ignífugo obtenido calentando un polímero de acrilonitrilo fibroso al aire. Aunque la estructura de ambos polímeros ignífugos no se ha aclarado completamente, se cree que estos polímeros tienen estructuras de anillo de naftiridina, anillo de acridona y anillo de naftiridina hidrogenada generados por una reacción de ciclación o una reacción de oxidación de un grupo nitrilo, según se describe en referencias que analizan una fibra ignífuga de acrilonitrilo (Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry) (J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.), 1986, vol. 24, pág. 3101. Un polímero ignífugo dispersado en un disolvente orgánico no tiene desorden aun cuando permanezca un grupo nitrilo sin reaccionar, siempre que no se deteriore la resistencia a la llama, y no tiene desorden aun cuando se genere una cantidad menor de un enlace de reticulación entre moléculas, y la solubilidad no se deteriora. Desde este punto de vista, el polímero de acrilonitrilo que es un precursor del polímero ignífugo puede ser de cadena lineal, o ramificado. Alternativamente, el polímero puede contener, en un esqueleto del mismo, otro componente de copolimerización como acrilato o metacrilato y compuestos de vinilo aleatoriamente o como bloque.

15 **[0033]** El peso molecular del polímero ignífugo puede ser un peso molecular que tenga una viscosidad que depende del procedimiento de moldeo, y es preferible que el peso molecular medio en masa (Mw) de un polímero precursor según se mide mediante cromatografía de permeación de gel (GPC) sea de 1.000 a 1.000.000. Cuando el peso molecular medio en masa del polímero precursor es menor que 1.000.000, el tiempo necesario para la ignifugación puede acortarse, pero dado que la interacción intermolecular como un enlace de hidrógeno entre polímeros ignífugos se debilita, se hace posible obtener una resistencia suficiente en un artículo moldeado conformado. Por otra parte, cuando el peso molecular en masa del polímero precursor es mayor que 1.000.000, dado que el tiempo necesario para la termoestabilización se alarga, el coste de producción aumenta, y la interacción molecular debida a un enlace hidrófobo entre polímeros ignífugos se hace demasiado intensa, el polímero se gelifica al enfriarse, y se hace difícil obtener fluidez de la dispersión que contenga un polímero ignífugo a la temperatura de conformación, en algunos casos. El peso molecular medio en masa del polímero precursor es más preferentemente de 10.000 a 50.000, más preferentemente todavía de 20.000 a 300.000.

30 **[0034]** La estructura química del polímero ignífugo es preferentemente de tal forma que una solución del mismo se mide con un aparato de resonancia magnética nuclear (RMN) para ^{13}C , y la estructura tiene una señal en un intervalo de 150 a 200 ppm, y es preferible que la estructura tenga un pico de absorción máxima aproximadamente en 1.600 cm^{-1} por espectrometría infrarroja (IR). Cuando el polímero tiene un pico en un intervalo en los procedimientos de medida, puede decirse que se trata de un polímero ignífugo que tiene una resistencia al calor especialmente alta.

35 **[0035]** En la presente invención, se obtiene un polímero ignífugo por tratamiento térmico de un polímero en el estado en el que se dispersa en un disolvente orgánico más que por tratamiento térmico de un material individual sólido de un polímero de acrilonitrilo como precursor. Dado que un sólido del polímero ignífugo tiene una baja afinidad por un disolvente polar, y se dispersa con dificultad en algunos casos, se selecciona el tratamiento térmico de la dispersión.

40 **[0036]** Cuando la dispersión de un polímero de acrilonitrilo como precursor se somete a tratamiento térmico para obtener ignifugación, las condiciones de temperatura, tiempo y aparato, y de procedimiento no están limitadas en particular en la medida en que progrese la ignifugación. El procedimiento de calentamiento no tiene limitaciones especiales, y puede usarse cualquier aparato de calentamiento comercializado por la industria, del cual un representante es la circulación con un medio de calentamiento con revestimiento, un calentador con camisa, un baño de aceite o un calentador de inmersión. Sin embargo, cuando se realiza ignifugación a alta temperatura, dado que aumenta el riesgo de ebullición del disolvente, y también la ignición o inflamabilidad, es preferible realizar ignifugación en el punto de ebullición del disolvente usado o menor. Además, en relación con el tiempo de reacción, dado que la reacción de ignifugación es una reacción exotérmica, una reacción en un tiempo breve dificulta la eliminación del calor, lo que en algunos casos conduce a una reacción sin control, y por tanto es preferible ajustar el tiempo de reacción a 30 minutos o más. Por otra parte, cuando se realiza ignifugación durante un periodo de tiempo prolongado, la cantidad de la producción por unidad de tiempo se reduce, y por tanto no resulta productivo; el tiempo de reacción se sitúa preferentemente en un plazo de 24 horas, más preferentemente 1 hora o más y 12 horas o menos.

55 **[0037]** En la presente invención, cuando se realiza ignifugación por tratamiento térmico de una dispersión de un polímero de acrilonitrilo como precursor, una reacción puede avanzar a una baja temperatura de 160°C o menos usando un agente oxidante y un agente de ciclación, siendo un aspecto preferible.

60 **[0038]** El agente oxidante en la presente invención es un compuesto que tiene una acción de extracción de un átomo de hidrógeno de un polímero precursor mediante una reacción, o una acción de donación de un átomo de oxígeno, y entre los ejemplos específicos del agente oxidante se incluyen un compuesto de base nitrogenada y un compuesto con base de quinona desde el punto de vista de la seguridad y la reactividad.

- 5 **[0039]** Como compuesto de base nitrogenada, considerando la estabilidad térmica en una reacción, es más preferible un compuesto mononitrado que tenga un anillo aromático, entre cuyos ejemplos se incluyen nitrobenzono, o-, m- y p-nitrotolueno, o-, m- y p-nitrofenol, nitroxileno y nitronaftaleno, y en particular se usan preferentemente nitrobenzono y o-, m- y p-nitrotolueno. Entre los ejemplos del compuesto con base de quinona se incluyen 1,4-benzoquinona, cloranilo, bromanilo, cloro-1,4-benzoquinona, dicloro-1,4-benzoquinona, bromo-1,4-benzoquinona, dibromo-1,4-benzoquinona, tetrafluoro-1,4-benzoquinona, 2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona, ortobenzoquinona, ortocloranilo y ortobromanilo, y en particular se usan preferentemente 1,4-benzoquinona, cloranilo, dicloro-1,4-benzoquinona y 2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona.
- 10 **[0040]** La cantidad de adición de estos agentes oxidantes no está limitada en particular, pero es preferentemente de 0,01 a 20,0 partes en peso, más preferentemente de 0,1 a 10,0 partes en peso basándose en 10,0 partes en peso del polímero precursor. Estos agentes oxidantes pueden usarse en solitario, o pueden usarse mezclando dos o más clases.
- 15 **[0041]** El agente de ciclación en la presente invención es un compuesto que procede de un sitio esquelético no cíclico en una estructura cíclica por generación de un enlace, y entre los ejemplos específicos del agente de ciclación se incluyen nucleófilos orgánicos como compuestos con base de amina, compuestos con base de guanidina, compuestos con base de alcohol, compuestos con base de aminoalcohol, compuestos con base de ácido carboxílico, compuestos con base de tiol y compuestos con base de amidina, compuestos de alcóxidos metálicos, compuestos de amidas metálicas, compuestos de imidas metálicas, hidruros metálicos, hidróxidos metálicos y carbonatos metálicos y sales metálicas de ácidos carboxílicos. Desde el punto de vista de la magnitud de la eficacia de la ciclación y la estabilidad del reactivo, se usan preferentemente compuestos con base de aminas, compuestos de guanidinas, compuestos de aminoalcoholes, compuestos de alcóxidos metálicos y compuestos de imidas metálicas. Entre ellos, desde el punto de vista de la propiedad de dispersión del polímero ignífugo, se usan preferentemente en particular compuestos con base de aminoalcoholes.
- 20 **[0042]** Como compuestos con base de aminas puede usarse cualquier compuesto siempre y cuando tenga un esqueleto de amina, y entre los ejemplos se incluyen amoniaco, metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, alilamina, pentilamina, octilamina, dodecilamina, anilina, bencilamina, toluidina, etilendiamina, propanodiamina, ciclohexanodiamina, decametilendiamina, 3,5-piridindiamina, N,N-dimetiletildiamina, N,N-dietiletildiamina, 3,5-dimetilbenceno-2,4-diamina y 1,12-dodecanodiamina.
- 25 **[0043]** Como compuestos con base de guanidina puede usarse cualquier compuesto siempre y cuando tenga una estructura de guanidina, y entre los ejemplos se incluyen carbonato de guanidina, tiocianato de guanidina, acetato de guanidina, fosfato de guanidina, clorhidrato de guanidina, nitrato de guanidina, sulfato de guanidina, metilguanidina, etilguanidina, dimetilguanidina, aminoguanidina, fenilguanidina, naftilguanidina, nitroguanidina, nitrosoguanidina, acetilguanidina, cianoguanidina y guanilurea, y en particular se usan preferentemente carbonato de guanidina, acetato de guanidina y fosfato de guanidina.
- 30 **[0044]** Entre los ejemplos de los compuestos con base de aminoalcohol se incluyen monoetanolamina y dietanolamina, entre los ejemplos de los compuestos de alcóxidos metálicos de propanolamina se incluyen terc-butóxido de potasio, terc-butóxido de sodio, metóxido de potasio, metóxido de sodio, etóxido de potasio, etóxido de sodio, isopropóxido de potasio, isopropóxido de sodio, isobutóxido de potasio, isobutóxido de sodio y fenóxido de sodio, y en particular se usan preferentemente terc-butóxido de potasio y terc-butóxido de sodio.
- 35 **[0045]** Entre los ejemplos de los compuestos de imidas metálicas se incluyen ftalimida de potasio y ftalimida de sodio y, entre ellos, se usa preferentemente ftalimida de potasio.
- 40 **[0046]** La cantidad de adición de estos agentes de ciclación no está limitada en particular, pero es preferentemente de 0,01 a 50,0 partes en peso, más preferentemente de 0,1 a 20,0 partes en peso, más preferentemente todavía de 0,3 a 10,0 partes en peso basándose en 10,0 partes en peso del polímero precursor.
- 45 **[0047]** En la presente invención, con el fin de obtener el polímero ignífugo que tiene una resistencia a la tracción en agua por área unitaria en sección transversal de 1,0 MPa o más y 6,5 MPa o menos, es necesario añadir un ácido cuando se trata térmicamente la dispersión de un polímero de acrilonitrilo. El ácido puede añadirse antes del tratamiento térmico o durante el tratamiento térmico.
- 50 **[0048]** El ácido según se usa en la presente memoria descriptiva puede definirse como un ácido definido como un ácido mediante la donación y aceptación de un protón, o bien como un ácido definido como un ácido por donación y aceptación de un electrón. Alternativamente, pueden usarse dos o más clases entre ellos por mezclado.
- 55 **[0049]** Específicamente, entre los ejemplos del ácido definido como un ácido por donación y aceptación de un protón se incluyen preferentemente ácidos inorgánicos como ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico y ácido bromhídrico, ácidos carboxílicos como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido isobutírico, ácido valérico, ácido caproico, ácido enántico, ácido carpílico, ácido pelargónico, ácido cáprico,
- 60

ácido táurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido margárico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido araquidónico, ácido benzoico, ácido metilbenzoico, ácido ftálico, anhídrido fumárico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido salicílico, ácido gálico, ácido pirúvico, ácido láctico, ácido málico, ácido cítrico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido aconítico, ácido glutárico, ácido adípico, feruloilo, ácido hidroxibenzoico, ácido homosalicílico, ácido pirocatecuico, ácido resorcílico, ácido gentísico, ácido vanílico, ácido isovanílico, ácido orsenílico, ácido asarónico, ácido mandélico, ácido ftalónico, ácido bencílico, ácido florético, ácido trópico y ácido cumárico, y ácidos sulfónicos como ácido metanosulfónico, ácido trifluorometanosulfónico, ácido etanosulfónico, taurina, ácido propanosulfónico, ácido hidroxipropanosulfónico, ácido bencenosulfónico, ácido tosílico, ácido alcanforsulfónico, ácido ortanílico, ácido metanílico, ácido sulfanílico, ácido naftalenosulfónico y ácido aminonaftalenosulfónico.

[0050] Ácido carboxílico y ácido sulfónico referidos en la presente memoria descriptiva son el nombre genérico de un compuesto que tiene un grupo carboxilo o un grupo de ácido sulfónico, respectivamente, y puede tener otro grupo funcional como grupo hidroxilo y un grupo amino en una molécula.

[0051] Además, entre los ejemplos del ácido definido por donación y aceptación de un electrón se incluyen ácidos de Lewis como cloruro de aluminio, cloruro de cinc, cloruro de hierro, triflato de plata, cianuro de hierro y cloruro de cobre.

[0052] Entre ellos, desde el punto de vista de la disponibilidad en gran cantidad y a un coste bajo, y de la inclusión de no metal, es preferible usar un ácido carboxílico o un ácido sulfónico que tenga una carga ambiental baja, y excelencia en propiedad de manipulación a gran escala. Entre los ácidos carboxílicos se prefiere un ácido carboxílico que tenga alta solubilidad en un disolvente polar usado en una reacción, tenga un punto de ebullición alto y pueda fijarse a una temperatura de reacción que sea alta, específicamente, un ácido monocarboxílico como ácido benzoico, ácido hidroxibenzoico, ácido metilbenzoico y ácido aminobenzoico, y se usa preferentemente un ácido dicarboxílico como ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico.

[0053] Entre ellos, son preferibles el ácido ftálico y el ácido isoftálico y el ácido tereftálico que son un ácido dicarboxílico, y se reduce espectacularmente la rotura del hilo en la etapa de hilatura, y se mejora la estabilidad de la etapa. Esto se considera del modo siguiente: debido a la presencia de dos grupos carboxilo en una molécula de un ácido, se produce reticulación entre polímeros ignífugos, y aumenta la interacción debido al entrelazamiento entre los polímeros ignífugos.

[0054] En referencia al ácido sulfónico, dado que el punto de ebullición del ácido metanosulfónico que tiene un peso molecular pequeño es 167°C, puede fijarse una temperatura de reacción elevada aun cuando se seleccione cualquier compuesto, por tanto, puede usarse preferentemente cualquiera siempre y cuando sea un compuesto que tenga un grupo de ácido sulfónico. Sin embargo, dado que el ácido aminosulfónico, que es un ácido sulfónico que tiene un grupo amino en una molécula, puede mejorar la dureza de coagulación del polímero ignífugo sin inhibir la capacidad nucleófila de un agente de ciclación, es más preferible. Es decir, cuando se usa ácido aminosulfónico, existe también el efecto de reducir la cantidad de adición de un agente de ciclación, y es posible ahorrar materia prima y residuos. Entre ellos, debido a su fácil disponibilidad industrial, pueden servir de ejemplo preferentemente en particular la taurina y el ácido sulfanílico.

[0055] En la presente invención, como ácido puede usarse también preferentemente un anhídrido ácido y un cloruro ácido. Un anhídrido ácido mencionado en la presente memoria descriptiva se refiere a un compuesto en una forma en que dos grupos acilo comparten un átomo de oxígeno, perdiendo una molécula de agua de dos grupos carboxilo de un ácido carboxílico definido en el Dictionary of Chemistry (Tokyo Kagaku Dojin). Entre los ejemplos específicos del anhídrido ácido se incluyen preferentemente anhídrido adípico, anhídrido succínico, anhídrido butírico, anhídrido cítrico, anhídrido tartárico, anhídrido hexanoico, anhídrido benzoico y anhídrido ftálico.

[0056] Además, el cloruro ácido se refiere a un compuesto en el que un grupo hidroxilo contenido en un grupo carboxilo de ácido carboxílico definido en el Dictionary of Chemistry (Tokyo Kagaku Dojin) es sustituido por cloro. Entre los ejemplos específicos del cloruro ácido se incluyen preferentemente cloruro de acetilo, cloruro de propionilo, cloruro de pivaloilo, cloruro de butanoilo, cloruro de benzoilo, cloruro de anisol, cloruro de naftoilo y dicloruro de ftaloilo.

[0057] Cuando la cantidad de un ácido, un anhídrido ácido y un cloruro ácido que se va a añadir a la dispersión que contiene un polímero precursor que es un polímero de acrilonitrilo es pequeña, el efecto evidente se aprecia poco. Por otra parte, cuando se añade una cantidad grande de un ácido o similar, la progresión de la reacción de ignifugación se ralentiza, y en algunos casos precipita un polímero precursor. Por tanto, la cantidad de la suma total del ácido, el anhídrido ácido y el cloruro ácido está en un intervalo de preferentemente 0,05 partes en peso a 7,0 partes en peso, más preferentemente de 0,1 partes en peso a 5,0 partes en peso basándose en 10,0 partes en peso del polímero precursor.

[0058] Específicamente, por ejemplo, la cantidad de adición de un ácido cuando se usa un polímero de acrilonitrilo como polímero precursor, y se usa un ácido dicarboxílico como ácido está preferentemente en un

intervalo de 0,05 partes en peso a 5,0 partes en peso basándose en 10,0 partes en peso del polímero de acrilonitrilo. Cuando la cantidad de adición del ácido es superior a 50 partes en peso, la estabilidad de dispersión de la dispersión que contiene un polímero ignífugo se reduce, y en algunos casos la fluidez se pierde fácilmente. La cantidad de adición del ácido está más preferentemente en un intervalo de 0,1 partes en peso a 2,0 partes en peso.

5 **[0059]** En la presente invención, el procedimiento de eliminar un medio dispersante de una dispersión que contiene un polímero ignífugo conformado no está limitado en particular, aunque entre los ejemplos se incluye un procedimiento de evaporación de un medio dispersante a partir de una dispersión que contiene un polímero ignífugo conformado por calentamiento o reducción de una presión, un procedimiento de inmersión de una dispersión que
10 contiene un polímero ignífugo conformado en una solución de coagulación, y extracción de un medio dispersante en la solución de coagulación, y similares. En la presente invención, es preferible un procedimiento de extracción de un medio dispersante en una solución de coagulación que es sencillo de controlar, y tiene alta productividad de procesamiento.

15 **[0060]** Como solución de coagulación, se usa preferentemente un mal disolvente del polímero ignífugo, que sea compatible con el medio dispersante. En la presente invención, es preferible usar una solución de coagulación acuosa como solución de coagulación y, con el fin de facilitar la recuperación de un medio dispersante extraído, es preferible usar una solución de coagulación de un sistema de mezcla de agua, y un disolvente que sea de la misma
20 clase que el de un medio dispersante usado en la dispersión que contiene un polímero ignífugo. En estas soluciones de coagulación puede mezclarse un disolvente distinto al medio usado en la dispersión que contiene un polímero ignífugo y, desde el punto de vista de la recuperación del disolvente, es preferible constituir una solución de coagulación sólo de agua, y un disolvente que sea de la misma clase que el del medio dispersante usado en la dispersión que contiene un polímero ignífugo. Además, la proporción entre mezcla de agua y disolvente en la
25 solución de coagulación es preferentemente de 1:9 a 9:1, más preferentemente de 2:8 a 8:2, más preferentemente todavía de 3:7 a 7:3. La adopción de esta proporción de mezclado permite además controlar la velocidad de coagulación, y las propiedades que dependen de la utilidad también pueden controlarse mediante la solución de coagulación. Además, la solución de coagulación puede contener una sal inorgánica, un agente de ajuste del pH, un agente de tratamiento de etapa y un agente promotor de la reacción de una dispersión como un compuesto que
30 facilite la extracción de un medio dispersante.

[0061] En la presente invención, como procedimiento de conformación de la dispersión que contiene un polímero ignífugo en una fibra, pueden adoptarse procedimientos como un procedimiento de hilatura en húmedo, un procedimiento de hilatura en seco-húmedo, un procedimiento de hilatura en seco, un procedimiento de hilatura rápida, un procedimiento de electrohilatura, un procedimiento de tela no tejida, un procedimiento de soplado-fusión y
35 un procedimiento de hilatura por fuerza centrífuga. Entre ellos, el procedimiento de hilatura en húmedo y el procedimiento de hilatura en seco-húmedo tienen alta productividad, y se aplican preferentemente en la presente invención. En particular, en el procedimiento de hilatura en húmedo, dado que el medio dispersante empieza a ser eliminado inmediatamente después de la conformación de la dispersión que contiene un polímero ignífugo, la productividad es alta, e incluso cuando la resistencia de la fibra inmediatamente después de la conformación es
40 baja, la fibra puede producirse a baja velocidad, y la manipulación es sencilla. El procedimiento de hilatura en húmedo mencionado en la presente memoria descriptiva es un procedimiento consistente en la introducción de la dispersión que contiene un polímero ignífugo en un orificio de hilera que tiene una pluralidad de agujeros después del peso/filtrado, la expulsión de la dispersión a través de un agujero del orificio de hilera por una presión aplicada a la dispersión que contiene un polímero ignífugo para conformarlo e inmediatamente la coagulación de la dispersión conformada con una solución de coagulación. Además, la hilatura en seco-húmedo es un procedimiento consistente
45 en la expulsión de la dispersión que contiene un polímero ignífugo a través del agujero de un orificio de hilera para conformarlo, el movimiento por canal de la dispersión expulsada en una fase aérea y la coagulación con una solución de coagulación.

50 **[0062]** Como material del orificio de hilera usado en la presente memoria descriptiva puede usarse convenientemente SUS, oro y platino. Además, un aspecto preferible desde el punto de vista de la reducción en la extensión de un área en sección transversal de fibra individual en el agregado de fibras ignífugas resultante es que, antes de que la dispersión que contiene un polímero ignífugo pase al agujero del orificio de hilera, sea filtrada o dispersada la dispersión que contiene un polímero ignífugo usando un filtro sinterizado de una fibra inorgánica, o una
55 tela tejida, un tejido de punto y una tela no tejida consistente en una fibra sintética como una fibra de poliéster y una fibra de poliamida como filtro.

[0063] Puede usarse un diámetro de agujero del orificio de hilera en un intervalo comprendido preferentemente entre 0,01 y 0,5 mm, y una longitud del agujero comprendida en un intervalo arbitrario
60 preferentemente de 0,01 a 1 mm. Además, puede usarse cualquier número de agujero de orificio de hilera en un intervalo comprendido preferentemente entre 10 y 1.000.000. Como configuración de los agujeros puede usarse cualquier alineación como, por ejemplo, alineación en zigzag, y la dispersión puede dividirse previamente de manera que se realice fácilmente la separación de fibra.

65 **[0064]** Es preferible que la etapa de coagulación, cuando se realice hilatura en húmedo, use una combinación de dos o más baños de coagulación. Un primer baño tiene el objetivo principal de formar un polímero ignífugo en

forma de hilo, un segundo baño o posterior tiene el objetivo principal de eliminar los reactivos y el medio dispersante residuales en un hilo coagulado, es decir, el lavado; por tanto, el baño de coagulación en su conjunto puede ser compacto.

5 **[0065]** La temperatura de la solución de coagulación puede ser una temperatura arbitraria en el punto de coagulación o más y en el punto de ebullición o menos de una solución de coagulación en el primer baño, y puede ajustarse convenientemente en conformidad con una propiedad de coagulación y la capacidad de paso de la etapa del polímero ignífugo.

10 **[0066]** Con el fin de hacer una estructura de un hilo coagulado compacta, es preferible que la temperatura de la solución de coagulación esté en un intervalo de 20°C o más y 40°C o menos. Además, en el baño segundo o posterior que tiene el objeto principal del lavado, es posible una temperatura arbitraria del punto de coagulación o más y el punto de ebullición o menos de la solución de coagulación, y cuando se usa agua en la solución de coagulación, es preferible que la temperatura de la solución de coagulación sea de 60°C o más y 85°C o menos.
15 Adoptando dicha temperatura para la solución de coagulación, los reactivos y el medio dispersante residuales en el hilo formado en el primer baño son extraídos con eficacia. Además, es preferible que la concentración de un mal disolvente en la solución de coagulación se incremente con el paso a través de una etapa de coagulación.

[0067] Es preferible que se imparta un lubricante descrito más adelante al hilo de fibra en un estado de retención de agua después del lavado con agua y el estirado. Como procedimiento de impartición de un lubricante, considerando que el lubricante puede impartirse uniformemente en el interior de un hilo de fibra, puede seleccionarse y usarse un procedimiento arbitrariamente y, en concreto, se adoptan medios como inmersión de un hilo de fibra en un baño de lubricante, y pulverización y adición gota a gota a un hilo de fibra en movimiento en el canal. Es preferible que la concentración del lubricante en la impartición en la presente memoria descriptiva esté comprendida en un intervalo del 0,01 al 20% en peso. En la presente memoria descriptiva, el lubricante consiste, por ejemplo, en un componente de lubricante principal como silicona y un componente de diluyente para diluirlo, y la concentración del lubricante es la proporción entre el contenido de un componente de lubricante principal con respecto al lubricante total.
20
25

30 **[0068]** La magnitud de adhesión de un componente de lubricante es tal que la proporción de materia neta con respecto al peso en seco de un hilo de fibra está comprendida en un intervalo preferentemente del 0,1 al 5% en peso, más preferentemente del 0,3 al 3% en peso, más preferentemente todavía del 0,5 al 2% en peso. Cuando la magnitud de adhesión del componente de lubricante es demasiado pequeña, se produce la fusión entre hilos individuales y, cuando la magnitud de adhesión es demasiado grande, en algunos casos la extensión de la combustión con el fuego reduce la resistencia a la tracción de la fibra de carbono resultante.
35

[0069] Como procedimiento de secado de un hilo de fibra, pueden seleccionarse y combinarse convenientemente un procedimiento de puesta en contacto directamente de un hilo de fibra con una pluralidad de rodillos secos y calientes, un procedimiento de suministro de aire caliente o vapor de agua a un hilo de fibra, un procedimiento de irradiación de un hilo de fibra con rayos infrarrojos u ondas electromagnéticas de alta frecuencia y un procedimiento de producción del estado de presión reducida. Normalmente, cuando se suministra aire caliente, puede realizarse suministrando el aire caliente en paralelo con, o de forma ortogonal a, la dirección de movimiento de un hilo de fibra. Como sistema de calentamiento por radiación puede usarse radiación infrarroja lejana, radiación infrarroja media y radiación infrarroja cercana, y también puede seleccionarse irradiación con un microondas. La temperatura de secado puede estar comprendida arbitrariamente en un intervalo de aproximadamente 50 a 450°C y, generalmente, en el caso de una temperatura baja, se requiere un tiempo prolongado y, en el caso de una temperatura alta, el hilo puede secarse en un tiempo breve.
40
45

[0070] Un material moldeado de una fibra o similar obtenido por conformación y moldeo de la dispersión que contiene un polímero ignífugo en la presente invención contiene en algunos casos numerosos poros. En muchos casos, es deseable que se incremente adicionalmente la resistencia mecánica del material moldeado. Como medio para mejorar esta resistencia mecánica, es preferible que el medio avance a través de la etapa de sinterización/cocción para el cierre de poros por tratamiento térmico del artículo moldeado obtenido según se describe anteriormente.
50
55

[0071] En la etapa, la condición como perfil de temperatura y como velocidad de paso de la etapa depende del material, y el artículo moldeado se somete preferentemente a un tratamiento térmico a una temperatura que es menor que la temperatura de reblandecimiento del artículo moldeado en 50°C, más preferentemente en el punto de reblandecimiento o más. A una temperatura de tratamiento menor que (temperatura de punto de reblandecimiento – 50°C) es difícil cerrar los poros contenidos en el artículo moldeado. Además, en particular no existe ningún límite superior de temperatura, pero cuando el artículo moldeado se reblandece, y la forma se conserva con dificultad, es preferible elevar la temperatura de tratamiento en algunas fases, o elevar la temperatura de tratamiento de modo continuo.
60

65 **[0072]** Además, cuando el punto de reblandecimiento del mismo se reduce con un plastificante, puede realizarse la sinterización/cocción a la vez que se suprime la reacción de degradación térmica. Un componente del

plastificante puede estar contenido de antemano en la dispersión que contiene un polímero ignífugo, y desde el punto de vista de la recuperación de un medio dispersante que contiene un polímero ignífugo, es preferible que el componente sea impartido entre una etapa de coagulación y una etapa de sinterización/cocción. El plastificante no está limitado en particular siempre y cuando reduzca el punto de reblandecimiento, y desde el punto de vista de la impartición uniforme al artículo moldeado, y de la dispersión en una dispersión, es preferible que el plastificante sea un líquido. Entre otros, un aspecto preferible es el uso de agua que es respetuosa con el medio ambiente y tiene un alto nivel de seguridad, y un aspecto preferible adicional es el uso de agua que contenga un tensioactivo, con el fin de mejorar la propiedad de adherencia al hilo.

5
10
15
[0073] En la presente invención, en el tratamiento térmico por el que el artículo moldeado de una fibra o similar es convertido en un cuerpo sometido a sinterización/cocción, la estructura química del artículo moldeado puede cambiarse. Por ejemplo, en el caso en el que el polímero ignífugo es un compuesto de polímero de base condensada, el peso molecular del mismo se incrementa mediante polimerización en fase sólida en atmósfera de vacío y, en el caso en el que el polímero es un polímero ignífugo que tiene un esqueleto de acridona o un esqueleto de pirimidina, en algunos casos cambia a una estructura de grafito. Se hace que estos cambios tengan lugar después de que los poros contenidos en el artículo moldeado se hayan reducido por tratamiento térmico. Al hacerlo, puede obtenerse un cuerpo sometido a sinterización/cocción que tenga pocos poros, y sea excelente en cuanto a propiedades mecánicas.

20
[0074] En la presente invención, el tratamiento térmico por el que el artículo moldeado se convierte en un artículo sometido a sinterización/cocción puede no estar acompañado de un cambio en la estructura química del artículo moldeado. Por ejemplo, en el caso de la sílice y el óxido de titanio obtenidos por un procedimiento de transición de sol-gel, por tratamiento térmico a una temperatura adecuada, no sólo se cierran sustancialmente los poros entre partículas, sino que además se obtiene un artículo sometido a sinterización/cocción adecuado.

25
[0075] Además, en una etapa de tratamiento térmico tras la cocción/sinterización, puede impartirse deformación en forma de estirado y compresión al artículo moldeado. Mediante estas deformaciones, la forma del artículo sometido a cocción/sinterización resultante se hace más preferible, y es posible mejorar las propiedades mecánicas del mismo y otras propiedades.

30
[0076] En la presente invención, una fibra ignífuga conformada y moldeada puede mostrar la forma de un agregado de fibras como, por ejemplo, un multifilamento y similar. En la presente invención, puede obtenerse un agregado de fibras de carbono por tratamiento térmico, en atmósfera inerte, denominado tratamiento de carbonización de un agregado de fibras ignífugas. El agregado de fibras de carbono puede obtenerse mediante tratamiento térmico del agregado de fibras ignífugas de la presente invención a una temperatura máxima comprendida en un intervalo apropiado de 300°C o más y menor de 2.000°C en la atmósfera inerte. Más preferentemente, como parte inferior de la temperatura máxima, son preferibles 800°C o más, 1.000°C o más, y 200°C o más en este orden y, como parte superior de la temperatura máxima, pueden usarse también 1.800°C o menos. Alternativamente, el agregado resultante de fibras de carbono es objeto adicionalmente de tratamiento térmico a una temperatura de preferentemente 2.000 a 3.000°C en atmósfera inerte, con lo que puede obtenerse también un agregado de fibras de carbono que tenga una estructura de grafito desarrollada.

40
[0077] Como resistencia del agregado resultante de fibras de carbono, son preferibles 100 MPa o más, 200 MPa o más y 300 MPa o más en este orden, y como parte mayor de la resistencia son adecuados 10.000 MPa o menos, 8.000 MPa o menos y 6.000 MPa o menos en este orden. Cuando la resistencia es demasiado baja, en algunos casos el agregado no puede usarse como fibra de refuerzo. Es más preferible una resistencia superior, pero cuando la resistencia es de 1.000 MPa, en muchos casos es suficiente para el objeto de la presente invención.

50
[0078] Además, el diámetro de fibra de una fibra individual que constituye el agregado de fibras de carbono es preferentemente de 1 nm a 7×10^4 nm, más preferentemente de 10 a 5×10^4 nm, más preferentemente todavía de 50 a 10^4 nm. Cuando el diámetro de fibra es menor que 1 nm, en algunos casos la fibra se rompe fácilmente y, cuando el diámetro de fibra es mayor que 7×10^4 nm, existe la tendencia a que se genere fácilmente un defecto en sentido inverso.

55
60
[0079] Además, la densidad relativa del agregado de fibras de carbono obtenido en la presente invención es preferentemente de 1,3 a 2,4, más preferentemente de 1,6 a 2,1, más preferentemente todavía de 1,6 a 1,75. Cuando la densidad relativa es menor que 1,3, en algunos casos la fibra se rompe fácilmente, y cuando la densidad relativa es mayor que 2,4, existe la tendencia a que fácilmente se genere un defecto en sentido inverso. La densidad relativa puede medirse mediante un procedimiento de inmersión líquida o un procedimiento de flotación y hundimiento. En la presente memoria descriptiva, la fibra individual de fibra de carbono puede contener una parte hueca como una fibra hueca. En este caso, la parte siguiente puede ser continua o discontinua.

65 El agregado de fibras de carbono resultante puede ser tratado mediante electrolisis con el fin de modificar una superficie del mismo. Como solución de electrolisis usada en el tratamiento de electrolisis pueden usarse soluciones ácidas como ácido sulfúrico, ácido nítrico y ácido clorhídrico, o álcalis como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio e hidróxido de tetraetilamonio, o sales de los mismos como solución acuosa. En la presente memoria descriptiva, la

cantidad de electricidad requerida en el tratamiento de electrolisis puede seleccionarse convenientemente dependiendo de la fibra de carbono que se aplicará.

[0080] Mediante tratamiento de electrolisis, la capacidad de adherencia entre un material de fibra de carbono y una matriz en el material compuesto obtenido puede hacerse adecuada, y se resuelve el problema de la destrucción por fragilidad de un material compuesto debido una adhesión demasiado intensa, así como la reducción en la resistencia a la tracción en la dirección de la longitud de la fibra, y el problema de que la resistencia a la tracción en la dirección de la longitud de la fibra sea alta, pero la capacidad de adherencia con una resina es inferior, y la propiedad de resistencia en la dirección transversal de la fibra no se manifiesta, y en el material compuesto resultante llega a manifestarse una propiedad de resistencia equilibrada.

[0081] Posteriormente, con el fin de impartir convergencia al agregado de fibras de carbono resultante, puede impartirse también un agente de dimensionamiento. Como agente de dimensionamiento, puede seleccionarse arbitrariamente un agente de dimensionamiento que tenga buena compatibilidad con una resina dependiendo de la clase de resina que se usará.

[0082] Específicamente, cuando el agregado de fibras de carbono se obtiene del polímero ignífugo por medio de un agregado de fibras ignífugas, se realiza continuamente la hilatura de un polímero ignífugo que contiene solución con el fin de obtener un agregado de fibras ignífugas, y hasta el tratamiento de carbonización sin una etapa de bobinado, se incluyen adicionalmente el tratamiento de superficie y la etapa de impartición de agente de dimensionamiento, y así, el agregado de fibras de carbono puede producirse mediante un procedimiento continuo.

[0083] Desde el punto de vista del menor coste, puede adoptarse un procedimiento para producir continuamente el agregado de fibras de carbono mediante un procedimiento a partir del polímero ignífugo al agregado de fibras de carbono.

Ejemplos

[0084] A continuación, la presente invención se explicará específicamente por medio de Ejemplos. Todos los valores de propiedades físicas y las propiedades de cada Ejemplo se midieron mediante los siguientes procedimientos.

<Resistencia a la tracción por área unitaria en sección transversal en agua>

[0085] Se vertieron 5 g aproximadamente de una dispersión de polímero ignífugo conservada a una temperatura de 40°C en un lado de una placa de vidrio que había sido secada suficientemente a una temperatura de 40°C, a una anchura de 3 cm aproximadamente a la izquierda y a la derecha de una línea central, y se aplicó con un aplicador de tipo Baker de manera que el grosor se mantuvo constante. Se colocó de inmediato con suavidad en un recipiente de 20 cm x 20 cm x 10 cm llenado con agua acondicionada a una temperatura de 25°C a 30°C, con el plano de la película hacia arriba. Después de dejar reposar durante 1 minuto, se dejó tal cual mientras el agua acondicionada a una temperatura de 25°C a 30°C fluía en el recipiente a una velocidad de 200 mL por minuto de manera que no tocara directamente la película. Posteriormente, se cortó la película con un tamaño de 7 mm x 15 mm con la hoja de una cuchilla para obtener una sección transversal de la película. La sección transversal de la película se separó lentamente de la placa de vidrio, se midió el grosor en agua en diez puntos, y se definió un promedio del mismo como el grosor de película. Esta sección transversal de la película que tenía un grosor de película de 100 µm a 150 µm se introdujo en un equipo de prueba de tracción de manera que el sitio de longitud de muestra fuera de 10 mm, y se midió el coeficiente de tracción en agua como un coeficiente de tracción de 20 mm/min. El número de medida n fue 25, y el valor obtenido dividiendo el promedio de los valores resultantes con un área en sección transversal en la dirección vertical con la dirección de la tracción se definió como resistencia a la tracción en agua. Como equipo de prueba de tracción se usó el Modelo 1125 fabricado por Instron.

<Valoración de rotura del hilo en lavado-I>

[0086] Se hizo pasar una dispersión de polímero ignífugo acondicionada a una temperatura de 30°C a través de un filtro sinterizado, y se bobinó un hilo de fibra a una velocidad de 1,3 m/min mientras la dispersión se expulsaba a una velocidad de 10 cc por minuto en un baño de coagulación consistente en 55 partes en peso de sulfóxido de dimetilo y 45 partes en peso de agua acondicionada a una temperatura de 30°C a través del orificio de una hilera que tenía 1.000 agujeros con un diámetro de agujero de 0,05 mm, el hilo se bobinó inmediatamente en un baño de agua acondicionado a una temperatura de 70°C a una velocidad de 1,7 m/min durante 3 horas sin secado, las fibras individuales que flotaban o se sedimentaron en el baño de agua se filtraron y se recogieron y, cuando la masa después de secado a 120°C durante 2 horas fue de 0 mg o más y de menos de 15 mg, se definió como excelente (Ⓢ) y, cuando la masa fue de 15 mg o más y de menos de 50 mg, se definió como buena (O) y, cuando la masa fue de 50 mg o más, se definió como inferior (x), y así se realizó la valoración.

<Valoración de rotura del hilo en lavado-II>

[0087] Se hizo pasar una dispersión de polímero ignífugo acondicionada a una temperatura de 30°C a través de un filtro sinterizado, y se bobinó un hilo de fibra a una velocidad de 3,0 m/min mientras la dispersión se expulsaba a una velocidad de 10 cc por minuto en un baño de coagulación consistente en 55 partes en peso de sulfóxido de dimetilo y 45 partes en peso de agua acondicionada a una temperatura de 30°C a través del orificio de una hilera que tenía 1.000 agujeros con un diámetro de agujero de 0,05 mm, el hilo se bobinó inmediatamente en un baño de agua acondicionada a una temperatura de 70°C a una velocidad de 6,0 m/min durante 3 horas sin secado, las fibras individuales que flotaban o se sedimentaron en el baño de agua se filtraron y se recogieron y, cuando la masa después de secado a 120°C durante 2 horas fue de 0 mg o más y de menos de 15 mg, se definió como excelente (Ⓢ) y, cuando la masa fue de 15 mg o más y de menos de 50 mg, se definió como buena (O) y, cuando la masa fue de 50 mg o más, se definió como inferior (x), y así se realizó la valoración.

<Aislamiento de polímero ignífugo y medida de concentración>

[0088] Se pesó una dispersión que contenía un polímero ignífugo, se colocaron 4 g aproximadamente en 500 ml de agua, y se llevó a ebullición. Se extrajo un sólido una vez, se colocó de nuevo en 500 ml de agua y se llevó a ebullición. La materia sólida residual se colocó en una bandeja de aluminio, y se secó en un horno a una temperatura de 120°C durante 1 hora, y se aisló un polímero ignífugo. Se pesó la materia sólida aislada, y se calculó la proporción con respecto al peso de la dispersión original que contenía un polímero ignífugo para obtener la concentración.

<Medida de RMN del polímero ignífugo>

[0089] Se midió un espectro de RMN de un polímero ignífugo a temperatura ambiente a una frecuencia nuclear de medida de 67,9 MHz, y una anchura de espectro de 15.015 kHz usando un espectro del disolvente conocido como patrón interno. Como aparato se usó GX-270 fabricado por JEOL Ltd.

<Medida IR (espectrofotómetro infrarrojo)>

[0090] Después de someter un polímero ignífugo a extracción de un disolvente en agua caliente a alta temperatura, se midió por IR usando el instrumento de medida FT-IR (fabricado por Shimadzu) usando una pastilla obtenida por triturado y mezclado de 2 mg de un material liofilizado y 300 mg de KBr para absorción en infrarrojo con un mortero, y procesamiento de la mezcla con el equipo de moldeo de pastilla.

<Medida de la densidad relativa de la fibra>

[0091] Los autores de la invención fabricaron un aparato automático de medida de la densidad relativa mediante un procedimiento de inmersión en líquido, equipado con un balance de electrones, y se realizó la medida según JIS Z 8807 (1976). Como líquido se usó etanol, y se colocó una muestra en el interior, seguido por la medición. Se humedeció suficientemente una muestra en otro baño usando etanol antes de la colocación por anticipado, y se realizó un procedimiento de desespumado.

<Procedimiento de valoración de la resistencia a la llama de la fibra>

[0092] Se calentó un agregado de fibra de tipo haz consistente en 1.500 fibras individuales con la llama de un mechero Merker que tenía una altura de 160 mm, y un diámetro interno de 20 mm durante 10 segundos en una longitud de muestra de 30 cm según JIS L 1091 (1977), se obtuvo un tiempo de persistencia de la llama y una longitud de carbonización, y se valoró la resistencia a la llama a partir de estos valores usando los criterios siguientes.

[Resistencia a la llama excelente]: El tiempo de persistencia de la llama es 10 segundos o menos, y la longitud de carbonización es 5 cm o menos.

[Resistencia a la llama buena]: El tiempo de persistencia de la llama es 10 segundos o menos, y la longitud de carbonización es 10 cm o menos.

[Presencia de resistencia a la llama]: El tiempo de persistencia de la llama es 10 segundos o menos, y la longitud de carbonización es 15 cm o menos.

[Inferior]: El tiempo de persistencia es de más de 10 segundos, o la longitud de carbonización es de más de 15 cm.

El número de medida n es 5, y el estado en el que el número correspondiente es máximo se define como resistencia a la llama de una muestra. Cuando no se determina la valoración, se añade valoración n = 5, y se repite la medida hasta que se determina la valoración.

<Resistencia a la tracción, módulo de elasticidad en tracción y elongación por tracción de una fibra individual>

[0093] En cualquier caso, se realiza una prueba de tracción según JIS L1013 (1999). Se adhirió una fibra individual que tenía una longitud de 25 mm a un pedazo de papel que tenía una superficie lisa y lustrosa una a una en intervalos de 5 mm de anchura, en un estado en el que ambos extremos se estiraron levemente con un adhesivo de manera que la longitud de muestra fuera de 20 mm aproximadamente. Se fijó una muestra a las pinzas de un instrumento de medida de tracción de la fibra, se cortó el pedazo de papel cerca de las pinzas superiores, y se midió

la muestra en una longitud de muestra de 20 mm, y con un coeficiente de tracción de 20 mm/min. El número de medida n fue 50, y se definió el promedio como la resistencia a la tracción, el módulo de elasticidad en tracción y la elongación por tracción, respectivamente. En los Ejemplos, como instrumento de medida de tracción de la fibra se usó el Modelo 1125 fabricado por Instron.

5

(Ejemplo 1)

[0094] Una dispersión en la que se dispersaron 10,0 partes en peso de un homopolímero de acrilonitrilo como polímero precursor, 3,5 partes en peso de monoetanolamina como agente de ciclación, 8,0 partes en peso de ortonitrotolueno como agente oxidante y 3,0 partes en peso de ácido benzoico como ácido en 75,5 partes en peso de sulfóxido de dimetilo como disolvente orgánico se sometió a agitación a una temperatura de 150°C durante 8 horas, y se enfrió a una temperatura de 30°C para obtener una dispersión en la que se dispersó un polímero ignífugo en sulfóxido de dimetilo. El grosor medio de una película fabricada por el procedimiento de <Resistencia a la tracción por área unitaria en sección transversal en agua>, de la dispersión resultante que contenía un polímero ignífugo fue de 141 μm , y la resistencia a la tracción por área en sección transversal fue de 3,15 MPa. Además, la concentración del polímero ignífugo de la dispersión resultante que contenía un polímero ignífugo fue del 12,1% en peso y, cuando el polímero ignífugo aislado a partir de la dispersión que contenía un polímero ignífugo se analizó mediante RMN-13C, existía claramente un pico derivado del polímero ignífugo que no se confirmó en poli(acrilonitrilo) como polímero precursor, disolvente orgánico o modificador, a entre 160 y 180 ppm. Además, cuando se analizó mediante IR, había un pico claro en 1.600 cm^{-1} .

[0095] Cuando esta dispersión que contenía un polímero ignífugo se valoró por hilatura mediante el procedimiento de <Valoración de rotura del hilo en lavado-I>, no había ninguna (0 mg) fibra individual flotando o sedimentada en el baño de agua, y la valoración fue excelente (Ⓢ). Además, no hubo presencia de rotura u obstrucción de fibras individuales en el sitio del orificio de la hilera. A continuación, cuando se realizó la valoración mediante hilatura por el procedimiento de <Valoración de rotura del hilo en lavado-II>, había 10 mg de fibras cortas flotando o sedimentadas en el baño de agua, y la valoración fue excelente (Ⓢ). Posteriormente, se impartió un lubricante de aminosilicona, y el hilo se secó a una temperatura de 220°C durante 3 minutos en un horno de circulación de aire caliente. La densidad relativa del hilo seco fue de 1,30, y la elongación del hilo seco fue del 3,0%. Además, el hilo seco se estiró 1,5 veces y, al mismo tiempo, se sometió a tratamiento térmico a una temperatura de 300°C durante 3 minutos en un horno de circulación de aire caliente para obtener un haz de fibras ignífugas. La finura de un hilo individual en el haz de fibras ignífugas resultante fue de 1,0 dtex, la resistencia fue de 2,3 g/dtex, y la elongación fue del 18%. Cuando se valoró la resistencia a la llama, el hilo viró a rojo sin arder, y se observó que el hilo tenía una resistencia a la llama excelente con una longitud de carbonización de 1 cm. Además, el haz de fibras ignífugas obtenido del polímero ignífugo fue sometido a precarbonización a una temperatura de 300 a 800°C en la atmósfera de nitrógeno, y fue tratado por carbonización a una temperatura de 1.400°C en la atmósfera de nitrógeno para obtener un haz de fibras de carbono. La resistencia del haz de fibras de carbono resultante fue de 3.600 MPa, el módulo de elasticidad fue de 230 GPa y la densidad relativa fue de 1,78.

(Ejemplo 2)

[0096] Se realizó un experimento de la misma manera que en el Ejemplo 1 con la salvedad de que se usaron 3,0 partes en peso de ácido p-hidroxibenzoico como ácido. El grosor medio de una película fabricada por el procedimiento de <Resistencia a la tracción por área unitaria en sección transversal en agua>, de la dispersión resultante que contenía un polímero ignífugo fue de 141 μm , y la resistencia a la tracción por área en sección transversal fue de 2,86 MPa. Durante esto, no se produjo rotura del hilo individual ni obstrucción en el sitio del orificio de hilera. Además, la concentración del polímero ignífugo en la dispersión que contenía un polímero ignífugo fue del 12,2% en peso y, cuando el polímero ignífugo aislado a partir de la dispersión que contenía un polímero ignífugo fue analizado por RMN-13C, existía claramente un pico derivado del polímero ignífugo que no se confirma en poli(acrilonitrilo) como polímero precursor, disolvente orgánico o modificador, a entre 160 y 180 ppm. Además, cuando se analizó por IR, había un pico claro en 1.600 cm^{-1} . Cuando esta dispersión que contenía un polímero ignífugo se valoró por hilatura mediante el procedimiento de <Valoración de rotura del hilo en lavado-I>, había 0 mg de fibras individuales flotando o sedimentadas en el baño de agua, y la valoración fue excelente (Ⓢ). Además, no hubo presencia de rotura u obstrucción de fibras individuales en el sitio del orificio de hilera. A continuación, cuando se realizó la valoración por hilatura mediante el procedimiento de <Valoración de rotura del hilo en lavado-II>, se obtuvieron 16 mg de una fibra corta flotando o sedimentada en el baño de agua, y la valoración fue buena (O). La densidad relativa del hilo seco obtenido a partir de esto fue de 1,30, y la elongación del hilo seco fue del 3,1%. Además, la resistencia del haz de la fibra ignífuga fue de 2,3 g/dtex, y la elongación fue del 17,5%. Cuando se valoró la resistencia a la llama de esta fibra, el haz viró a rojo sin arder, y se observó que tenía una resistencia a la llama excelente con una longitud de carbonización de 1,5 cm. Además, la resistencia del haz de fibras de carbono fue de 3.200 MPa, el módulo de elasticidad fue de 220 GPa y la densidad relativa fue de 1,74.

(Ejemplo 3)

[0097] Se realizó un experimento como en el Ejemplo 1, con la salvedad de que se usaron 2,5 partes en peso de monoetanolamina como agente de ciclación, 7,0 partes en peso de ortonitrotolueno como agente oxidante, 3,0

partes en peso de ácido p-hidroxibenzoico como ácido y 77,5 partes en peso de sulfóxido de dimetilo como disolvente orgánico. El grosor medio de una película fabricada por el procedimiento de <Resistencia a la tracción por área unitaria en sección transversal en agua> de la dispersión resultante que contenía un polímero ignífugo fue de 130 μm , y la resistencia a la tracción por área en sección transversal fue de 2,46 MPa. Durante esto, no se produjo rotura del hilo individual ni obstrucción en el sitio del orificio de la hilera. Además, la concentración del polímero ignífugo en la dispersión que contenía un polímero ignífugo fue del 12,1% en peso y, cuando el polímero ignífugo aislado a partir de la dispersión que contenía un polímero ignífugo fue analizado por RMN-13C, existía claramente un pico derivado del polímero ignífugo que no se confirmó en poliacrilonitrilo como polímero precursor, disolvente orgánico o modificador, a entre 160 y 180 ppm. Además, cuando se analizó por IR, había un pico claro en 1.600 cm^{-1} . Cuando esta dispersión que contenía un polímero ignífugo se valoró por hilatura mediante el procedimiento de <Valoración de rotura del hilo en lavado-I>, había 2 mg de fibras individuales flotando o sedimentadas en el baño de agua, y la valoración fue excelente (⊕). Además, no hubo presencia de rotura u obstrucción de fibras individuales en el sitio del orificio de hilera. A continuación, cuando se realizó la valoración por hilatura mediante el procedimiento de <Valoración de rotura del hilo en lavado-II>, había 26 mg de fibras cortas flotando o sedimentadas en el baño de agua, y la valoración fue buena (O). La densidad relativa del hilo seco obtenido a partir de esto fue de 1,31, y la elongación del hilo seco fue del 3,0%. Además, la resistencia del haz de la fibra ignífuga fue de 2,2 g/dtex, y la elongación fue del 18,0%. Cuando se valoró la resistencia a la llama de esta fibra, el haz viró a rojo sin arder, y se observó que tenía una resistencia a la llama excelente con una longitud de carbonización de 1,0 cm. Además, la resistencia del haz de fibras de carbono fue de 3.250 MPa, el módulo de elasticidad fue de 235 GPa y la densidad relativa fue de 1,75.

(Ejemplo 4)

[0098] Se realizó un experimento de la misma manera que en el Ejemplo 1 con la salvedad de que se usaron 5,0 partes en peso de ácido bencenosulfónico como ácido. El grosor medio de una película fabricada por el procedimiento de <Resistencia a la tracción por área unitaria en sección transversal en agua>, de la dispersión resultante que contenía un polímero ignífugo fue de 124 μm , y la resistencia a la tracción por área en sección transversal fue de 1,19 MPa. Además, la concentración del polímero ignífugo en la dispersión de un polímero ignífugo fue del 12,1% en peso y, cuando el polímero ignífugo aislado a partir de la dispersión que contenía un polímero ignífugo fue analizado por RMN-13C, existía claramente un pico derivado del polímero ignífugo que fue confirmado en poliacrilonitrilo como polímero precursor, disolvente orgánico o modificador, a entre 160 y 180 ppm. Además, cuando se analizó por IR, había un pico claro en 1.600 cm^{-1} . Cuando esta dispersión que contenía un polímero ignífugo se valoró por hilatura mediante el procedimiento de <Valoración de rotura del hilo en lavado-I>, había 18 mg de fibras individuales flotando o sedimentadas en el baño de agua, y la valoración fue buena (O). Además, no hubo presencia de rotura u obstrucción de fibras individuales en el sitio del orificio de hilera. A continuación, cuando se realizó la valoración por hilatura mediante el procedimiento de <Valoración de rotura del hilo en lavado-II>, había 45 mg de fibras cortas flotando o sedimentadas en el baño de agua, y la valoración fue buena (O). La densidad relativa del hilo seco obtenido a partir de esto fue de 1,32, y la elongación del hilo seco fue del 2,8%. Además, la resistencia del haz de la fibra ignífuga fue de 2,0 g/dtex, y la elongación fue del 17,5%. Cuando se valoró la resistencia a la llama de esta fibra, el haz viró a rojo sin arder, y se observó que tenía una resistencia a la llama excelente con una longitud de carbonización de 1,0 cm. Además, la resistencia del haz de fibras de carbono fue de 3.300 MPa, el módulo de elasticidad fue de 235 GPa y la densidad relativa fue de 1,74.

(Ejemplo 5)

[0100] Se realizó un experimento de la misma manera que en el Ejemplo 1 con la salvedad de que se usaron 0,75 partes en peso de ácido tereftálico como ácido. El grosor medio de una película fabricada por el procedimiento de <Resistencia a la tracción por área unitaria en sección transversal en agua>, de la dispersión resultante que contenía un polímero ignífugo fue de 137 μm , y la resistencia a la tracción por área en sección transversal fue de 5,03 MPa. Además, la concentración del polímero ignífugo en la dispersión del polímero ignífugo fue del 12,1% en peso y, cuando el polímero ignífugo aislado a partir de la dispersión que contenía un polímero ignífugo fue analizado por RMN-13C, existía claramente un pico derivado del polímero ignífugo que fue confirmado en poliacrilonitrilo como polímero precursor, disolvente orgánico o modificador, a entre 160 y 180 ppm. Además, cuando se analizó por IR, había un pico claro en 1.600 cm^{-1} . Cuando se sometió a hilatura esta dispersión que contenía un polímero ignífugo mediante los procedimientos de <Valoración de rotura del hilo en lavado-I> y <Valoración de rotura del hilo en lavado-II>, la masa en seco de fibras individuales flotando o sedimentadas en el baño de agua fue de 0 mg en los dos procedimientos, y la valoración de los dos fue excelente (⊕). La densidad relativa del hilo seco obtenido a partir de esto fue de 1,34, y la elongación del hilo seco fue del 3,0%. Además, la resistencia del haz de la fibra ignífuga fue de 2,5 g/dtex, y la elongación fue del 16,0%. Cuando se valoró la resistencia a la llama de esta fibra, el haz viró a rojo sin arder, y se observó que tenía una resistencia a la llama excelente con una longitud de carbonización de 1,0 cm. Además, la resistencia del haz de fibras de carbono fue de 3.800 MPa, el módulo de elasticidad fue de 240 GPa y la densidad relativa fue de 1,76.

(Ejemplo 6)

[0101] Se realizó un experimento de la misma manera que en el Ejemplo 1 con la salvedad de que se usaron 0,75 partes en peso de ácido adípico como ácido. El grosor medio de una película fabricada por el procedimiento de <Resistencia a la tracción por área unitaria en sección transversal en agua>, de la dispersión resultante que contenía un polímero ignífugo fue de 125 μm , y la resistencia a la tracción por área en sección transversal fue de 3,19 MPa. Además, la concentración del polímero ignífugo en la dispersión del polímero ignífugo fue del 12,2% en peso y, cuando el polímero ignífugo aislado a partir de la dispersión que contenía un polímero ignífugo fue analizado por RMN-13C, existía claramente un pico derivado del polímero ignífugo que fue confirmado en poliacrilonitrilo como polímero precursor, disolvente orgánico o modificador, a entre 160 y 180 ppm. Además, cuando se analizó por IR, había un pico claro en 1.600 cm^{-1} . Cuando esta dispersión que contenía un polímero ignífugo se valoró por hilatura mediante el procedimiento de <Valoración de rotura del hilo en lavado-I>, había 0 mg de fibras individuales flotando o sedimentadas en el baño de agua, y la valoración fue buena (O). Además, no hubo presencia de rotura u obstrucción de fibras individuales en el sitio del orificio de hilera. A continuación, cuando se realizó la valoración por hilatura mediante el procedimiento de <Valoración de rotura del hilo en lavado-II>, había 8 mg de fibras cortas flotando o sedimentadas en el baño de agua, y la valoración fue buena (O). Además, la resistencia del haz de fibras de carbono fue de 3.210 MPa, el módulo de elasticidad fue de 220 GPa y la densidad relativa fue de 1,78.

(Ejemplo 7)

[0102] Se realizó un experimento según la misma manera que en el Ejemplo 1 con la salvedad de que no se añadió ácido, y se añadieron 2,0 partes en peso de anhídrido ftálico. El grosor medio de una película fabricada por el procedimiento de <Resistencia a la tracción por área unitaria en sección transversal en agua>, de la dispersión resultante que contenía un polímero ignífugo fue de 136 μm , y la resistencia a la tracción por área en sección transversal fue de 2,09 MPa. Además, la concentración del polímero ignífugo en la dispersión que contenía un polímero ignífugo fue del 12,1% en peso y, cuando el polímero ignífugo aislado a partir de la dispersión que contenía un polímero ignífugo fue analizado por RMN-13C, existía claramente un pico derivado del polímero ignífugo que no se confirmó en poliacrilonitrilo como polímero precursor, disolvente orgánico o modificador, a entre 160 y 180 ppm. Además, cuando se analizó por IR, había un pico claro en 1.600 cm^{-1} . Cuando esta dispersión que contenía un polímero ignífugo se valoró por hilatura mediante el procedimiento de <Valoración de rotura del hilo en lavado-I>, había 2 mg de fibras individuales flotando o sedimentadas en el baño de agua, y la valoración fue excelente (⊙). Además, no hubo presencia de rotura u obstrucción de fibras individuales en el sitio del orificio de la hilera. A continuación, cuando se realizó la valoración por hilatura mediante el procedimiento de <Valoración de rotura del hilo en lavado-II>, había 16 mg de fibras cortas flotando o sedimentadas en el baño de agua, y la valoración fue buena (O). La resistencia del haz de fibras de carbono obtenido a partir de esto fue de 3.200 MPa, el módulo de elasticidad fue de 230 GPa y la densidad relativa fue de 1,71.

(Ejemplo 8)

[0103] Se realizó un experimento según la misma manera que en el Ejemplo 1 con la salvedad de que no se añadió ácido, y se añadieron 3,0 partes en peso de cloruro de benzoílo. El grosor medio de una película fabricada por el procedimiento de <Resistencia a la tracción por área unitaria en sección transversal en agua>, de la dispersión resultante que contenía un polímero ignífugo fue de 140 μm , y la resistencia a la tracción por área en sección transversal fue de 2,79 MPa. Además, la concentración del polímero ignífugo en la dispersión que contenía un polímero ignífugo fue del 12,3% en peso y, cuando el polímero ignífugo aislado a partir de la dispersión que contenía un polímero ignífugo fue analizado por RMN-13C, existía claramente un pico derivado del polímero ignífugo que no se confirmó en poliacrilonitrilo como polímero precursor, disolvente orgánico o modificador, a entre 160 y 180 ppm. Además, cuando se analizó por IR, había un pico claro en 1.600 cm^{-1} . Cuando esta dispersión que contenía un polímero ignífugo se valoró por hilatura mediante el procedimiento de <Valoración de rotura del hilo en lavado-I>, había 3 mg de fibras individuales flotando o sedimentadas en el baño de agua, y la valoración fue excelente (⊙). Además, no hubo presencia de rotura u obstrucción de fibras individuales en el sitio del orificio de la hilera. A continuación, cuando se realizó la valoración por hilatura mediante el procedimiento de <Valoración de rotura del hilo en lavado-II>, había 18 mg de fibras cortas flotando o sedimentadas en el baño de agua, y la valoración fue buena (O). La resistencia del haz de fibras de carbono obtenido a partir de esto fue de 3.150 MPa, el módulo de elasticidad fue de 210 GPa y la densidad relativa fue de 1,73.

(Ejemplo 9)

[0104] Se realizó un experimento de la misma manera que en el Ejemplo 1 con la salvedad de que se usaron 0,1 partes en peso de taurina como ácido. El grosor medio de una película fabricada por el procedimiento de <Resistencia a la tracción por área unitaria en sección transversal en agua>, de la dispersión resultante que contenía un polímero ignífugo fue de 125 μm , y la resistencia a la tracción por área en sección transversal fue de 4,93 MPa. Además, la concentración del polímero ignífugo en la dispersión de un polímero ignífugo fue del 12,4% en peso y, cuando el polímero ignífugo aislado a partir de la dispersión que contenía un polímero ignífugo fue analizado por RMN-13C, existía claramente un pico derivado del polímero ignífugo que fue confirmado en poliacrilonitrilo como polímero precursor, disolvente orgánico o modificador, a entre 160 y 180 ppm. Además, cuando se analizó por IR,

había un pico claro en 1.600 cm^{-1} . Cuando esta dispersión que contenía un polímero ignífugo se valoró por hilatura mediante el procedimiento de <Valoración de rotura del hilo en lavado-I>, había 0 mg de fibras individuales flotando o sedimentadas en el baño de agua, y la valoración fue buena (O). Además, no hubo presencia de rotura u obstrucción de fibras individuales en el sitio del orificio de hilera. A continuación, cuando se realizó la valoración por hilatura mediante el procedimiento de <Valoración de rotura del hilo en lavado-II>, había 4 mg de fibras cortas flotando o sedimentadas en el baño de agua, y la valoración fue buena (O). Posteriormente, se impartió un lubricante de aminosilicona, y se secó el hilo a una temperatura de 220°C durante 4 minutos en un horno de circulación de aire caliente. La densidad relativa del hilo seco fue de 1,32, y la elongación del hilo seco fue del 3,1%. Además, el hilo seco se estiró 1,5 veces y, al mismo tiempo, se sometió a tratamiento térmico a una temperatura de 300°C durante 3 minutos en un horno de circulación de aire caliente para obtener un haz de fibras ignífugas. La finura de un hilo individual en el haz de fibras ignífugas resultante fue de 1,0 dtex, la resistencia fue de 2,4 g/dtex y la elongación fue del 15%. Además, cuando se valoró la resistencia a la llama, el haz viró a rojo sin arder, y se observó que el hilo tenía una resistencia a la llama excelente con una longitud de carbonización de 1 cm. Además, se carbonizó mediante el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, la resistencia del haz de fibras de carbono resultante fue de 3.330 MPa, y el módulo de elasticidad fue de 298 GPa y la densidad relativa fue de 1,78.

(Ejemplo 10)

[0105] Se realizó un experimento como en el Ejemplo 1 con la salvedad de que se usaron 0,5 partes en peso de ácido sulfanílico como ácido. El grosor medio de una película fabricada por el procedimiento de <Resistencia a la tracción por área unitaria en sección transversal en agua>, de la dispersión resultante que contenía un polímero ignífugo fue de $127\text{ }\mu\text{m}$, y la resistencia a la tracción por área en sección transversal fue de 5,08 MPa. Además, la concentración del polímero ignífugo en la dispersión del polímero ignífugo fue del 12,6% en peso y, cuando el polímero ignífugo aislado a partir de la dispersión que contenía un polímero ignífugo fue analizado por RMN- ^{13}C , existía claramente un pico derivado del polímero ignífugo que fue confirmado en poliacrilonitrilo como polímero precursor, disolvente orgánico o modificador, a entre 160 y 180 ppm. Además, cuando se analizó por IR, había un pico claro en 1.600 cm^{-1} . Cuando esta dispersión que contenía un polímero ignífugo se valoró por hilatura mediante el procedimiento de <Valoración de rotura del hilo en lavado-I>, había 0 mg de fibras individuales flotando o sedimentadas en el baño de agua, y la valoración fue buena (O). Además, no hubo presencia de rotura u obstrucción de fibras individuales en el sitio del orificio de hilera. A continuación, cuando se realizó la valoración por hilatura mediante el procedimiento de <Valoración de rotura del hilo en lavado-II>, había 0 mg de fibras cortas flotando o sedimentadas en el baño de agua, y la valoración fue buena (O). Además, la densidad relativa del hilo seco obtenida a partir de esto fue de 1,30, y la elongación del hilo seco fue del 3,2%. Además, la resistencia del haz de la fibra ignífuga fue de 2,5 g/dtex, y la elongación fue del 18,0%. Cuando se valoró la resistencia a la llama de esta fibra, el haz viró a rojo sin arder, y se observó que tenía una resistencia a la llama excelente con una longitud de carbonización de 1,0 cm. Además, la resistencia del haz de fibras de carbono fue de 3.520 MPa, el módulo de elasticidad fue de 267 GPa y la densidad relativa fue de 1,77.

(Ejemplo 11)

[0106] Se realizó un experimento según la misma manera que en el Ejemplo 1 con la salvedad de que se usaron 2,0 partes en peso de monoetanolamina como agente de ciclación, 1,5 partes en peso de nitrobenzeno como agente oxidante y 0,3 partes en peso de taurina como ácido. El grosor medio de una película fabricada por el procedimiento de <Resistencia a la tracción por área unitaria en sección transversal en agua>, de la dispersión resultante que contenía un polímero ignífugo fue de $125\text{ }\mu\text{m}$, y la resistencia a la tracción por área en sección transversal fue de 5,91 MPa. Además, la concentración del polímero ignífugo en la dispersión del polímero ignífugo fue del 12,3% en peso y, cuando se valoró el polímero ignífugo aislado a partir de la dispersión que contenía un polímero ignífugo, había un pico claro en 1.600 cm^{-1} . Cuando esta dispersión que contenía un polímero ignífugo se valoró por hilatura mediante el procedimiento de <Valoración de rotura del hilo en lavado-I>, había 0 mg de fibras individuales flotando o sedimentadas en el baño de agua, y la valoración fue excelente (Ⓢ). Además, no hubo presencia de rotura u obstrucción de fibras individuales en el sitio del orificio de hilera. A continuación, cuando se realizó la valoración por hilatura mediante el procedimiento de <Valoración de rotura del hilo en lavado-II>, había 0 mg de fibras cortas flotando o sedimentadas en el baño de agua, y la valoración fue excelente (Ⓢ). Además, la densidad relativa del hilo seco obtenido fue de 1,32, y la elongación del hilo seco fue del 3,0%. Además, la resistencia del haz de la fibra ignífuga fue de 2,3 g/dtex, y la elongación fue del 19,0%. Cuando se valoró la resistencia a la llama de esta fibra, el haz viró a rojo sin arder, y se observó que tenía una resistencia a la llama excelente con una longitud de carbonización de 3,0 cm. Además, la resistencia del haz de fibras de carbono fue de 3.100 MPa, el módulo de elasticidad fue de 240 GPa y la densidad relativa fue de 1,79.

(Ejemplo 12)

[0107] Se realizó un experimento según la misma manera que en el Ejemplo 1 con la salvedad de que se añadieron 2,5 partes en peso de monoetanolamina como agente de ciclación, 1,2 partes en peso de nitrobenzeno como agente oxidante y 0,2 partes en peso de taurina como ácido. El grosor medio de una película fabricada por el procedimiento de <Resistencia a la tracción por área unitaria en sección transversal en agua>, de la dispersión resultante que contenía un polímero ignífugo fue de $135\text{ }\mu\text{m}$, y la resistencia a la tracción por área en sección

transversal fue de 4,00 MPa. Además, la concentración del polímero ignífugo en la dispersión de un polímero ignífugo fue del 12,2% en peso y, cuando se valoró el polímero ignífugo aislado a partir de la dispersión que contenía un polímero ignífugo, había un pico claro en 1.600 cm^{-1} . Cuando esta dispersión que contenía un polímero ignífugo se valoró por hilatura mediante el procedimiento de <Valoración de rotura del hilo en lavado-I>, había 1 mg de fibras individuales flotando o sedimentadas en el baño de agua, y la valoración fue excelente (®). Además, no hubo presencia de rotura u obstrucción de fibras individuales en el sitio del orificio de hilera. A continuación, cuando se realizó la valoración por hilatura mediante el procedimiento de <Valoración de rotura del hilo en lavado-II>, había 5 mg de fibras cortas flotando o sedimentadas en el baño de agua, y la valoración fue excelente (®). Además, la densidad relativa del hilo seco obtenido fue de 1,31, y la elongación del hilo seco fue del 3,1%. Además, la resistencia del haz de la fibra ignífuga fue de 2,2 g/dtex, y la elongación fue del 19,0%. Cuando se valoró la resistencia a la llama de esta fibra, el haz viró a rojo sin arder, y se observó que tenía una resistencia a la llama excelente con una longitud de carbonización de 4,0 cm. Además, la resistencia del haz de fibras de carbono fue de 3.020 MPa, el módulo de elasticidad fue de 250 GPa y la densidad relativa fue de 1,78.

15 (Ejemplo 13)

[0108] Se realizó un experimento como en el Ejemplo 1 con la salvedad de que se usaron 0,75 partes en peso de ácido ftálico como ácido. El grosor medio de una película fabricada por el procedimiento de <Resistencia a la tracción por área unitaria en sección transversal en agua>, de la dispersión resultante que contenía un polímero ignífugo fue de $145\text{ }\mu\text{m}$, y la resistencia a la tracción por área en sección transversal fue de 4,96 MPa. Además, la concentración del polímero ignífugo en la dispersión de un polímero ignífugo fue del 12,4% en peso y, cuando el polímero ignífugo aislado a partir de la dispersión que contenía un polímero ignífugo fue analizado por RMN-13C, existía claramente un pico derivado del polímero ignífugo que fue confirmado en poliácridonitrilo como polímero precursor, disolvente orgánico o modificador, a entre 160 y 180 ppm. Además, cuando se analizó por IR, había un pico claro en 1.600 cm^{-1} . Cuando esta dispersión que contenía un polímero ignífugo se valoró por hilatura mediante el procedimiento de <Valoración de rotura del hilo en lavado-I>, había 1 mg de fibras individuales flotando o sedimentadas en el baño de agua, y la valoración fue buena (O). Además, no hubo presencia de rotura u obstrucción de fibras individuales en el sitio del orificio de hilera. A continuación, cuando se realizó la valoración por hilatura mediante el procedimiento de <Valoración de rotura del hilo en lavado-II>, había 3 mg de fibras cortas flotando o sedimentadas en el baño de agua, y la valoración fue buena (O). La densidad relativa del hilo seco obtenido fue de 1,30, y la elongación del hilo seco fue del 3,0%. Además, la resistencia del haz de la fibra ignífuga fue de 2,2 g/dtex, y la elongación fue del 18,5%. Cuando se valoró la resistencia a la llama de esta fibra, el haz viró a rojo sin arder, y se observó que tenía una resistencia a la llama excelente con una longitud de carbonización de 1,5 cm. Además, la resistencia del haz de fibras de carbono fue de 3.250 MPa, el módulo de elasticidad fue de 235 GPa y la densidad relativa fue de 1,76.

35 (Ejemplo comparativo 1)

[0109] Se disolvió una solución en la que 10 partes en peso de un homopolímero de acrilonitrilo como polímero precursor, 3,5 partes en peso de monoetanolamina como agente de ciclación y 8,0 partes en peso de ortonitrotolueno como agente oxidante en 74,0 partes en peso de sulfóxido de dimetilo como disolvente orgánico se sometieron a agitación a una temperatura de 150°C durante 8 horas, y se enfrió a una temperatura de 30°C para obtener una dispersión en la que se dispersó el polímero ignífugo. El grosor medio de una película fabricada por el procedimiento de <Resistencia a la tracción por área unitaria en sección transversal en agua> de la dispersión resultante que contenía un polímero ignífugo fue de $143\text{ }\mu\text{m}$, y la resistencia a la tracción por área en sección transversal fue de 0,3 MPa. Además, la concentración del polímero ignífugo en la dispersión de un polímero ignífugo fue del 12,1% en peso y, cuando el polímero ignífugo aislado a partir de la dispersión que contenía un polímero ignífugo fue analizado por RMN-13C, existía claramente un pico derivado del polímero ignífugo que no se confirmó en poliácridonitrilo como polímero precursor, disolvente orgánico o modificador, a entre 160 y 180 ppm. Además, cuando se analizó por IR, había un pico claro en 1.600 cm^{-1} . Cuando esta dispersión que contenía un polímero ignífugo se sometió a hilatura mediante el procedimiento de <Valoración de rotura del hilo en lavado-I>, la masa en seco de fibras individuales flotando o sedimentadas en el baño de agua fue de 68 mg, y la valoración fue inferior (x). La densidad relativa del hilo seco obtenido a partir de esto fue de 1,28, y la elongación del hilo seco fue del 2,1%. Además, la resistencia del haz de la fibra ignífuga fue de 1,4 g/dtex, y la elongación fue del 13,0%. Cuando se valoró la resistencia a la llama de esta fibra, viró a rojo sin arder, y se observó que tenía una resistencia a la llama excelente con una longitud de carbonización de 1,5 cm. Además, la resistencia del haz de fibras de carbono fue de 1.500 MPa, el módulo de elasticidad fue de 145 GPa y la densidad relativa fue de 1,72.

[0110] Así, cuando se sometió a tratamiento térmico la dispersión en la que se dispersó un polímero de acrilonitrilo en un disolvente polar en la condición de ausencia de un ácido, de un anhídrido ácido y de un cloruro ácido, puede impartirse una resistencia a la llama suficiente a un polímero de acrilonitrilo, pero cuando se somete a tratamiento en la condición de ausencia de un ácido, de un anhídrido ácido y de un cloruro ácido, no puede obtenerse una resistencia suficiente en la conformación del polímero ignífugo en un hilo, se produce frecuentemente la rotura del hilo en las etapas, y está claro que las propiedades físicas del hilo ignífugo y la fibra de carbono resultantes se reducen extraordinariamente.

Tabla 1

	Ejemplo													Ejemplo comparativo				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13					
Materia prima	Polímero precursor	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0		
	Disolvente orgánico	75,5	75,5	77,5	75,5	75,5	75,5	75,5	75,5	75,5	75,5	75,5	75,5	75,5	75,5	75,5	74,0	
	Agente de ciclación	3,5	3,5	2,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	2,0	2,5	3,5	3,5	3,5	3,5	
	Agente oxidante	Parte	8,0	8,0	7,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	-	-	-	-	8,0	8,0	8,0
		Parte	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,5	-	-	-	-	-
		Parte	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,2	-	-	-	-
	Ácido (ácido monocarboxílico)	Parte	3,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		Parte	-	3,0	3,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Ácido (ácido dicarboxílico)	Parte	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		Parte	-	-	-	-	0,75	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,75
		Parte	-	-	-	-	-	-	-	-	0,75	-	-	-	-	-	-	-
	Ácido (ácido sulfónico)	Parte	-	-	-	5,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		Parte	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1	-	-	-
Anhidrido ácido	Parte	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5	-	-	
	Parte	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Cloruro de benzoilo	Parte	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	Parte	-	-	-	-	-	-	3,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

		141	141	141	130	124	137	125	136	140	125	127	125	135	145	143	
Propiedades / polímero ignífugo	Grosor medio de película	µm	141	141	130	124	137	125	136	140	125	127	125	135	145	143	
	Resistencia a la tracción por área en sección transversal	Mpa	3,15	2,86	2,46	1,19	5,03	3,19	2,09	2,79	4,93	5,08	5,91	4,00	4,96	0,30	
	Concentración de polímero ignífugo	%	12,1	12,2	12,1	12,1	12,1	12,2	12,2	12,1	12,3	12,4	12,6	12,3	12,2	12,4	12,1
	RIMN-13C	Presencia/ausencia	Presencia	Presencia	Presencia	Presencia	Presencia	Presencia	Presencia	Presencia	Presencia	Presencia	Presencia	Presencia	Presencia	Presencia	Presencia
	IR	Presencia/ausencia	Presencia	Presencia	Presencia	Presencia	Presencia	Presencia	Presencia	Presencia	Presencia	Presencia	Presencia	Presencia	Presencia	Presencia	Presencia
	Valoración de rotura del hilo en lavado 1	Ⓟ/Ⓞ/x	Ⓟ	Ⓟ	Ⓟ	Ⓞ	Ⓞ	Ⓟ	Ⓟ	Ⓟ	Ⓟ	Ⓟ	Ⓟ	Ⓟ	Ⓟ	Ⓟ	x
	Valoración de rotura del hilo en lavado 2	Ⓟ/Ⓞ/x	Ⓟ	Ⓞ	Ⓞ	Ⓞ	Ⓞ	Ⓟ	Ⓟ	Ⓞ	Ⓞ	Ⓞ	Ⓟ	Ⓟ	Ⓟ	Ⓟ	x
	Densidad relativa de hilo seco	-	1,30	1,30	1,31	1,32	1,32	1,34	-	-	-	1,32	1,30	1,32	1,31	1,30	1,28
	Elongación de hilo seco	%	3,0	3,1	3,0	2,8	3,0	3,0	-	-	-	3,1	3,2	3,0	3,1	3,0	2,1
	Resistencia del haz de fibras ignífugas	gf/dtex	2,3	2,3	2,2	2,0	2,5	2,5	-	-	-	2,4	2,5	2,3	2,2	2,2	1,4
	Elongación	%	18	17,5	18,0	17,5	16,0	16,0	-	-	-	15	18,0	19,0	19,0	18,5	13,0
	Resistencia a la llama	cm	1	1,5	1,0	1,0	1,0	1,0	-	-	-	1	1,0	3,0	4,0	1,5	1,5
	Resistencia	Mpa	3.600	3.200	3.250	3.300	3.300	3.800	3.210	3.200	3.150	3.330	3.520	3.100	3.020	3.250	1.500
	Módulo de elasticidad	Gpa	230	220	235	235	235	240	220	230	210	298	267	240	250	235	145
Densidad relativa	-	1,78	1,74	1,75	1,74	1,74	1,76	1,78	1,71	1,73	1,78	1,77	1,79	1,78	1,76	1,72	
Propiedades fibra de carbono																	

APLICABILIDAD INDUSTRIAL

5 **[0111]** La dispersión que contiene un polímero ignífugo de la presente invención tiene una liberación extraordinariamente buena desde la boca de expulsión después de su conformación. Así, en la dispersión que contiene un polímero ignífugo de la presente invención, en particular, dado que la liberación desde un sitio del orificio de la hilera de expulsión pasa a ser buena en la conformación en un hilo, se hace posible suprimir la rotura del hilo individual y la adhesión en el sitio del orificio de la hilera de expulsión y, además, dado que se obtiene un artículo conformado que tiene una alta resistencia física en coagulación, los daños en el artículo conformado se reducen considerablemente en la etapa de extracción del medio dispersante residual en el artículo conformado, es decir, en la fase de lavado, puede mejorarse la velocidad de la etapa, lo que resulta útil.

10

REIVINDICACIONES

1. Una dispersión que contiene un polímero ignífugo, que comprende un disolvente orgánico y un polímero ignífugo dispersado en el mismo, en la que el polímero ignífugo se obtiene por tratamiento térmico de una dispersión en la que un polímero de acrilonitrilo se dispersa en un disolvente orgánico polar, en presencia de al menos un ácido, un anhídrido ácido o un cloruro ácido, y en la que una resistencia a la tracción en agua por área unitaria en sección transversal del polímero ignífugo es 1,0 MPa o más y 6,5 MPa o menos, medida para una película obtenida estirando la dispersión que contiene el polímero ignífugo, coagulando la película en agua a entre 25°C y 30°C, cortando la película hasta un grosor de 100 μm a 150 μm , sujetando la película de manera que el sitio de longitud de muestra es de 10 mm, midiendo la resistencia a la tracción de la película en agua a una velocidad de 20 mm/min usando una máquina de prueba de tracción y dividiendo el valor de la resistencia a la tracción por un área en sección transversal de un plano perpendicular a la dirección de la prueba de tracción.
2. La dispersión que contiene un polímero ignífugo según la reivindicación 1, en la que el disolvente orgánico en la dispersión es un disolvente orgánico polar.
3. La dispersión que contiene un polímero ignífugo según la reivindicación 1 ó 2, en la que un disolvente orgánico polar es uno o más seleccionados entre sulfóxido de dimetilo (DMSO), N-metil-2-pirrolidona (NMP), dimetilformamida (DMF), dimetilacetamido (DMAc), sulfolano, dimetilimidazolidona, etilenglicol y dietilenglicol.
4. La dispersión que contiene un polímero ignífugo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en la que el contenido del polímero ignífugo es de 5 partes en peso o más a 45 partes en peso o menos basándose en la cantidad total de la dispersión.
5. La dispersión que contiene un polímero ignífugo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la cantidad de suma total de un ácido, un anhídrido ácido y un cloruro ácido está en un intervalo de 0,05 partes en peso a 7,0 partes en peso basándose en 10,0 partes en peso del polímero de acrilonitrilo.
6. La dispersión que contiene un polímero ignífugo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el ácido es un ácido carboxílico.
7. La dispersión que contiene un polímero ignífugo según la reivindicación 6, en la que el ácido carboxílico es un ácido monocarboxílico o un ácido dicarboxílico.
8. La dispersión que contiene un polímero ignífugo según la reivindicación 7, en la que el ácido monocarboxílico es ácido benzoico, ácido hidroxibenzoico, ácido metilbenzoico o ácido aminobenzoico.
9. La dispersión que contiene un polímero ignífugo según la reivindicación 7, en la que el ácido dicarboxílico es ácido ftálico, ácido isoftálico o ácido tereftálico.
10. La dispersión que contiene un polímero ignífugo según la reivindicación 6, en la que el ácido es un ácido sulfónico.
11. La dispersión que contiene un polímero ignífugo según la reivindicación 10, en la que el ácido sulfónico es un ácido aminosulfónico.
12. La dispersión que contiene un polímero ignífugo según la reivindicación 11, en la que el ácido aminosulfónico es taurina, o ácido sulfanílico.
13. Una fibra ignífuga que comprende una dispersión conformada, en la que la dispersión es la dispersión que contiene un polímero ignífugo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.
14. Una fibra de carbono que comprende una fibra ignífuga carbonizada, en la que la fibra ignífuga es la fibra ignífuga según la reivindicación 13.