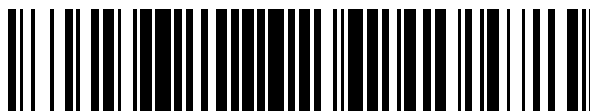


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 390 583**

51 Int. Cl.:

D01F 6/60 (2006.01)

D01D 5/06 (2006.01)

D01D 7/00 (2006.01)

D03D 15/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09754911 .7**

96 Fecha de presentación: **31.03.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2260131**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.12.2010**

54 Título: **Fibra de paraaramida y procedimiento para su preparación**

30 Prioridad:
31.03.2008 KR 20080030077
24.03.2009 KR 20090024846

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.11.2012

73 Titular/es:
KOLON INDUSTRIES, INC (100.0%)
Kolon Tower 1-23 Byulyang-Dong Kwacheon-Si
Kyunggi-do 427-040, KR

72 Inventor/es:
LEE, JAE YOUNG;
KIM, JAE YOUNG;
PARK, TAE HAK y
YEO, SANG YOUNG

74 Agente/Representante:
CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 390 583 T3

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

DESCRIPCIÓN

Fibra de paraaramida y procedimiento para su preparación.

5 **Campo de la técnica**

La presente invención se refiere a una fibra de paraaramida, y más particularmente, a una fibra paraaramida con una alta uniformidad de superficie y una gran resistencia, y a un procedimiento para su preparación.

10 **Antecedentes de la técnica**

La fibra de aramida se puede clasificar en una fibra de paraaramida y una fibra de meta-aramida, en la que la fibra de paraaramida está fabricada con una estructura en la que los anillos de benceno están conectados linealmente a través de un grupo amido (CONH). En este momento, la resistencia de la fibra de paraaramida que presenta un grosor de 5 mm es suficiente como para levantar y sostener un coche de dos toneladas. Por consiguiente, la fibra de paraaramida se utiliza en diversos campos de tecnología avanzada de la industria aeroespacial así como en la industria para el desarrollo de materiales resistentes al impacto de balas.

Un procedimiento para la fabricación de una fibra aromática de poliamida conocida comúnmente como fibra de aramida incluye las etapas de preparación de una poliamida aromática mediante la polimerización de una diamina aromática con cloruro de un diácido aromático en un solvente de polimerización que contiene N-metil-2-pirrolidona (NMP); preparación de una solución para hilado mediante la disolución de la poliamida aromática en una solución concentrada de ácido sulfúrico; y la preparación de un filamento mediante el hilado de solución para hilado utilizando una hilera y un baño de coagulación.

Esta fibra de aramida presenta una estructura de piel-núcleo en la que el módulo en una capa de la superficie de la fibra de aramida es más elevado que el módulo en un núcleo de la fibra de aramida. Es decir, si se aplica una tensión a la fibra de aramida, la tensión se concentra en la capa de la superficie de la fibra de aramida. Por consiguiente, una propiedad física en la capa de la superficie de la fibra de aramida es el componente más importante en el momento de determinar la resistencia de la fibra de aramida.

El documento US 4.340.559 A se refiere a unas fibras aromáticas de poliamida a partir de poliamidas aromáticas cuyas uniones en la cadena de extensión son coaxiales o paralelas y en dirección opuesta que se obtienen mediante un hilado por vía húmeda con hilera por vía seca en un baño de coagulación poco profundo que presenta un orificio en el fondo para la extracción del líquido de coagulación y las fibras en el que sólo una pequeña porción del líquido de coagulación es inferior a la entrada del orificio del baño en la proximidad del orificio del baño.

El documento US 4.898.704 (A) se refiere a un procedimiento en el que los filamentos de la poliamida aromática se pueden hilar a una velocidad sustancialmente elevada manteniendo una constancia alta. En especial, se refiere a un procedimiento para la preparación de filamentos a partir de una solución de un polímero mediante la extrusión de la solución a través de aperturas organizadas linealmente en una hilera para formar una espiral vertical de filamentos que viajan a una primera velocidad hacia abajo a través de un espacio, que eyecta en chorro láminas opuestas de líquido de coagulación a una segunda velocidad de cada lado de la espiral en un ángulo con dicha espiral para unirse en una línea común a través del grosor de la espiral por debajo de la parte frontal de la hilera, y cada una de estas láminas de líquido es más ancha que la espiral en la línea común, esta segunda velocidad presenta un componente vertical hacia abajo que es de aproximadamente un 20% a aproximadamente un 99% de dicha primera velocidad.

YANHUA ZHANG; YUDONG HUANG; LI LIU; LINA WU: "Surface modification of aramid fibers with γ -ray radiation for improving interfacial bonding strength with epoxy resin", JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, vol. 106, 15 de noviembre de 2007 (2007-11-15), páginas 2251-2262, da a conocer la radiación con rayos γ Co^{60} como procedimiento para la modificación de la superficie de fibras de aramida de Armos. Se seleccionaron dos tipos de medios de gas, N_2 y aire, para modificar la superficie de la fibra de aramida mediante irradiación con rayos γ . Después del tratamiento de la superficie de la fibra, los valores de tensión de cizallamiento de los compuestos aramida/epoxi aumentaron aproximadamente un 17,7 y un 15,8% respectivamente. Los elementos de la superficie de las fibras de aramida se determinaron mediante XPS, y este análisis demostró que la proporción de oxígeno/carbono había aumentado. El estado cristalino de las fibras de aramida se determinó mediante un instrumento de difracción de rayos X. La topografía de la superficie de las fibras se analizó con un microscopio de fuerza atómica y un microscopio electrónico de barrido. El grado de rugosidad de la superficie y la capacidad de humectación de la superficie de la fibra habían aumentado ambas debido a la radiación con rayos γ . Los resultados indicaron que la técnica de radiación con rayos γ , que es una forma adecuada de procesamiento por lotes para la industrialización, puede mejorar significativamente las propiedades de la superficie de los compuestos de fibras de aramida reforzadas con una matriz de compuestos de resina epoxi.

Sin embargo, un procedimiento de la técnica relacionado para preparar la fibra de aramida no puede desarrollar una resistencia elevada de la fibra de aramida puesto que se realiza sin tener en consideración la capa de la superficie

de la fibra de aramida.

Descripción de la invención

5 Problema técnico

Por consiguiente, la presente invención se ha realizado en vista de los problemas anteriores, y un objetivo de la presente invención consiste en proporcionar una fibra de aramida y un procedimiento para su preparación, que sea capaz de evitar uno o más problemas de la técnica relacionada.

10 El objetivo de la presente invención consiste en proporcionar una fibra de aramida con una resistencia elevada mediante la mejora de la uniformidad de la superficie de la fibra de aramida, y un procedimiento para su preparación. En adelante, por fibra de aramida se identifica como fibra de paraaramida.

15 Las ventajas adicionales, objetivos, y características de la invención se presentarán en parte en la descripción siguiente y en parte resultarán evidentes para los expertos en la materia al examinar la descripción siguiente o bien que aprenderán a partir de la puesta en práctica de la invención. Los objetivos y otras ventajas de la invención se pueden apreciar y alcanzar mediante la estructura especialmente indicada en la descripción escrita y sus reivindicaciones así como en las figuras adjuntas.

20 Solución técnica

Para el estudio de procedimientos de preparación de fibras de aramida que presentan una resistencia elevada, se descubrió que la uniformidad de la superficie de la fibra de aramida presentaba un efecto en la resistencia de la fibra de aramida. Es decir, la uniformidad elevada de la superficie de la fibra de aramida puede mejorar la resistencia de la fibra de aramida.

También, al estudiar los procedimientos para mejorar la uniformidad de la superficie de la fibra de aramida, se descubrió que la uniformidad de la superficie de la fibra de aramida se podía mejorar mediante el control del proceso de hilado.

Para conseguir estos objetivos y otras ventajas y según el objetivo de la invención, representado y ampliamente descrito en la presente memoria, un procedimiento para la preparación de una fibra de aramida comprende la preparación de una poliamida aromática mediante la polimerización de una diamina aromática con un haluro de diácido aromático; la preparación de una poliamida aromática mediante la polimerización de una diamina aromática con haluro de diácido aromático; la preparación de una solución para hilado mediante la disolución de la poliamida aromática en un solvente; y la extrusión de solución para hilado a través de una hilera, y pasando secuencialmente la solución para hilado a través de un espacio de aire, un baño de coagulación relleno con una solución de coagulación, y un tubo de coagulación que presenta una apertura a modo de surtidor, conectada con el fondo del baño de coagulación, para obtener un filamento, en el que la distancia, en el que una distancia desde la superficie superior de la solución de coagulación contenida en el baño de coagulación a la apertura a modo de surtidor del tubo de coagulación se sitúa dentro de un intervalo de entre 10 a 35 mm.

En otro aspecto de la presente invención, se presenta una fibra de paraaramida con una estructura en la que un grupo amido está conectado con los anillos aromáticos, y los anillos aromáticos están linealmente conectados a través del grupo amido, en el que la rugosidad de la superficie es RMS 0,2 μm o inferior, y una resistencia a la tracción está dentro de un intervalo de entre 19,4 cN/dtex y 23,0 cN/dtex (22 g/d y 26 g/d).

50 Efectos favorables

La fibra de aramida según la presente invención y el procedimiento para su preparación presenta las siguientes ventajas.

La uniformidad de la superficie de la fibra de aramida se puede mejorar debido a un hilado optimizado, que resulta de este modo en una resistencia a la tracción y una propiedad de elongación mejoradas.

Breve descripción de las figuras

La figura 1 es una vista esquemática que ilustra una máquina de hilado según una de las formas de realización de la presente invención.

Mejor modo de poner en práctica la invención

A continuación se hará referencia en detalle a las formas de realización de la presente invención, y cuyos ejemplos se ilustran con las figuras adjuntas. En la medida de lo posible, se utilizarán los mismos números de referencia en las figuras para referirse a las mismas partes o a partes similares.

En adelante, fibra de aramida según la presente invención y un procedimiento para su preparación será descrito haciendo referencia a las figuras adjuntas.

5 1. PREPARACIÓN DE LA POLIAMIDA AROMÁTICA

Primero, se prepara un solvente de polimerización.

El solvente de polimerización se prepara mediante la adición de una sal inorgánica a un solvente orgánico.

10 El solvente orgánico puede ser un solvente orgánico de base amida, un solvente orgánico con base urea, o una mezcla de ambos, por ejemplo, N-metil-2-pirrolidona (NMP); N,N'-dimetilacetamida (DMAc); hexametilfosforamida (HMPA); N,N,N',N'-tetrametil urea (TMU); N,N-dimetilformamida (DMF); o sus mezclas.

15 La sal inorgánica se añade para aumentar un grado de polimerización de la poliamida aromática. Con mayor detalle, la sal inorgánica puede ser una sal de metal alcali halogenada o una sal de metal alcalino térreo halogenada, por ejemplo, CaCl₂, LiCl, NaCl, HCl, LiBr o KBr. Esta sal inorgánica se puede añadir por separado, o se puede añadir como una mezcla de dos o más sales. El grado de polimerización de la poliamida aromática aumentará a medida que añadimos más sal inorgánica. Sin embargo, si se añade demasiada sal inorgánica, puede aparecer sal inorgánica sin disolver. Preferentemente, la sal inorgánica se proporciona a un 10% en peso o menos en todo el solvente de polimerización.

Después, se prepara una solución de mezcla mediante la disolución de diamina aromática en el solvente de polimerización.

25 Por ejemplo, la diamina aromática puede ser parafenilendiamina; 4,4'-diaminobifenilo; 2,6-naftalendiamina; 1,5-naftalendiamina; o 4,4'-diaminobenzanilida. Sin embargo, no se limita a éstas.

30 Después, se añade una cantidad predeterminada de haluro de diácido aromático a la mezcla de solución mientras se agita la mezcla de solución, consiguiendo de este modo una polimerización preliminar.

La polimerización de la diamina aromática con el haluro de diácido aromático evoluciona rápidamente al acompañarse con calor. En este caso, una velocidad de polimerización elevada puede provocar un problema relacionado con una gran diferencia de polimerización entre los polímeros que se obtienen finalmente. Con mayor detalle, como la reacción de polimerización no evoluciona simultáneamente en toda la solución de mezcla, el polímero polimerizado inicialmente presenta unas cadenas moleculares largas debido a una reacción de polimerización rápida, mientras que el polímero polimerizado al final presenta unas cadenas moleculares más cortas en comparación con las del polímero polimerizado inicialmente. Además, la velocidad de polimerización más rápida provoca una gran diferencia en grados de polimerización entre los polímeros obtenidos finalmente. Si existe una diferencia mayor en grados de polimerización entre los polímeros obtenidos al final, la propiedad de desviación será grande, debido a ello es difícil conseguir la propiedad deseada.

45 Por consiguiente, el proceso de polimerización sigue al proceso de polimerización preliminar relacionado con la preparación del polímero que presenta una cadena molecular de una longitud predeterminada, minimizando de esta forma la diferencia en grados de polimerización entre los polímeros obtenidos finalmente.

Un ejemplo del haluro de diácido aromático puede ser dicloruro de tereftaloilo; dicloruro de 4,4'-benzoilo; ácido 2,6-naftalendicarboxil dicloruro; o ácido 1,5-naftalendicarboxil dicloruro. Sin embargo, no se limita a éstos.

50 Después de completar el proceso de polimerización preliminar, se añade el haluro de un diácido aromático restante a la solución de mezcla mientras se agita a una temperatura de entre 0 y 30°C para el proceso de polimerización.

Como el haluro de diácido aromático reacciona con la diamina aromática a una proporción molar de 1:1, la diamina aromática y el haluro de diácido aromático se añaden a la misma proporción molar.

55 Preferentemente, las cantidades de diamina aromática y haluro de diácido aromático se ajustan de forma que la concentración del polímero que se obtiene finalmente en toda la solución de polimerización es de aproximadamente 5 a 20% en peso cuando el proceso de polimerización se ha completado. Si la concentración del polímero que se obtiene finalmente es inferior al 5% en peso, la velocidad de polimerización disminuye y la reacción de polimerización se ha de continuar durante un periodo de tiempo relativamente largo, por lo que disminuye la eficiencia económica. Si la concentración del polímero que se obtiene finalmente es superior al 20% en peso, es difícil conseguir una viscosidad intrínseca del polímero superior a 5,5 debido a una reacción de polimerización no deseada.

65 Un ejemplo detallado del polímero aromático que se obtiene finalmente mediante el proceso de polimerización puede ser poli(parafenilentereftalamida: PPD-T); poli(4,4'-benzanilida tereftalamida); poli(amida de ácido parafenilen-

4,4'-bifenilendicarboxílico); o poli(amida de ácido parafenilen-2,6-naftalendicarboxílico).

Después, se añade un compuesto alcalino a la solución polimerizada que contiene la poliamida aromática para neutralizar el ácido producido durante la reacción de polimerización.

El ácido producido durante la reacción de polimerización, por ejemplo, ácido clorhídrico, puede provocar una corrosión del aparato de polimerización. Por consiguiente, se añade un compuesto álcali inorgánico u orgánico a la solución polimerizada durante o después de la reacción de polimerización, por lo que el ácido producido por la reacción de polimerización se neutraliza.

Como la poliamida aromática obtenida mediante la reacción de polimerización se presenta en forma de virutas, la solución polimerizada que contiene la poliamida aromática presenta una fluidez baja. Para mejorar la fluidez, la solución polimerizada que contiene la poliamida aromática se convierte en una pasta al añadir agua a la solución polimerizada, y después, preferentemente, se realiza el procedimiento siguiente con la solución polimerizada de tipo pasta. Para esto, se ha de añadir agua así como un compuesto álcali a la solución polimerizada para el proceso de neutralización

El compuesto álcali inorgánico se puede seleccionar de entre los grupos de metales alcalinos o metales alcalino-térreos, hidruros de metales alcalino- térreos, hidróxido de metales alcalino- térreos u óxidos de metales alcalino-térreos, por ejemplo, NaOH, Li₂CO₃, CaCO₃, LiH, CaH₂, LiOH, Ca(OH)₂, Li₂O o CaO.

Después, se aplasta la poliamida aromática, de la cual se ha extraído el ácido mediante el procedimiento de neutralización.

Si el tamaño del grano del polímero es demasiado grande, consume un periodo de tiempo demasiado largo para que se lleve a cabo el proceso de extracción que se ha descrito, y la eficacia de la extracción del solvente de polimerización disminuye. A este respecto, se realiza un proceso de prensado para disminuir el tamaño del grano del polímero antes del proceso de extracción.

Después, se extrae el solvente de polimerización y se elimina de la poliamida aromática.

Como el solvente de polimerización utilizado para el proceso de polimerización está contenido en la poliamida aromática obtenida mediante la polimerización, el solvente de polimerización se ha de extraer de la poliamida aromática, y el solvente de polimerización extraído se ha de reutilizar para el proceso de polimerización.

El proceso de extracción que utiliza agua es el más económico y eficaz. El proceso de extracción se puede llevar a cabo en etapas secuenciales de instalación de un filtro en una cuba con una salida, verter el agua mientras se coloca el polímero encima del filtro, y liberar el solvente de polimerización contenido en el polímero junto con el agua a través de la salida.

Después del proceso de extracción, se realiza un proceso de deshidratación para extraer el agua restante. Después, la poliamida aromática se finaliza mediante un proceso de secado. Después, se puede realizar un proceso de clasificación para clasificar la poliamida aromática según el tamaño para el proceso de hilado.

2. PREPARACIÓN DE LA FIBRA DE PARAAMIDA

Se prepara una solución para hilado mediante la disolución de la poliamida aromática preparada mediante el procedimiento indicado anteriormente en un solvente.

El solvente puede utilizar ácido sulfúrico concentrado que presenta una concentración del 97 al 100%. En lugar del ácido sulfúrico concentrado, se puede utilizar ácido clorosulfúrico o ácido fluorosulfúrico.

Preferentemente, la concentración del polímero en la solución para hilado es de aproximadamente 10 a 25% en peso, para que se consiga una fibra con unas buenas propiedades.

A medida que la concentración del polímero de poliamida aumenta, la viscosidad de la solución para hilado también aumenta. Sin embargo, si la concentración del polímero es superior a un punto de concentración crítico, la viscosidad de solución fluido para hilado disminuye repentinamente. En este punto, la solución para hilado cambia de un estado ópticamente isotrópico a un estado ópticamente anisótropo sin formar una fase sólida. Las propiedades estructurales y funcionales de solución para hilado ópticamente anisótropo permiten la producción de una fibra de aramida que presenta una gran resistencia sin ningún proceso adicional de confección. Preferentemente, la concentración del polímero de poliamida en la solución para hilado es superior al punto de concentración crítico. Sin embargo, si la concentración del polímero de poliamida es demasiado elevada, puede provocar un problema de baja viscosidad en la solución para hilado.

Tal como se muestra en la Figura 1, después de que la solución para hilado se extrude a través de la hilera 10, la

ES 2 390 583 T3

solución para hilado pasa secuencialmente a través de un espacio de aire 17, un baño de coagulación 20, y un tubo de coagulación 30, preparando de esta forma un filamento 1.

5 La hilera 10 se proporciona con varios tubos capilares 15, en los que cada tubo capilar 15 presenta un diámetro de 0,1 mm o inferior. Si el diámetro de cada tubo capilar 15 de la hilera 10 es superior a 0,1 mm, la resistencia del filamento 1 disminuye debido a la escasa orientación molecular del filamento preparado.

10 En el espacio de aire 17 se puede utilizar una capa de aire o una capa de gas inerte. Para aumentar la propiedad del filamento preparado, es preferible que el espacio de aire presente una longitud de 2 a 20 mm.

10 El baño de coagulación 20 se coloca bajo la hilera 10, en la que el baño de coagulación 20 se llena con una solución de coagulación 22. Bajo el baño de coagulación 20, se encuentra el tubo de coagulación 30. El tubo de coagulación 30 está conectado con el fondo del baño de coagulación 20.

15 Por consiguiente, a medida que la solución para hilado desciende después de haberse extruido a través del tubo capilar 15 de la hilera 10, la solución para hilado se coagula al pasar secuencialmente a través del espacio de aire 17 y la solución de coagulación 22, preparando de esta forma el filamento 1. Este filamento 1 se libera a través del tubo de coagulación 30. Como la solución de coagulación 22, así como el filamento 1, se liberan a través del tubo de coagulación 30, la solución de coagulación se ha de suministrar continuamente al baño de coagulación 20 mediante una cantidad descargada.

25 También, en el tubo de coagulación 30 se encuentra una abertura de chorro 35 para que la solución de coagulación se eyecte en chorro desde la abertura de chorro 35 al filamento pasando a través del tubo de coagulación 30. La abertura de chorro 35 puede incluir varias aberturas a modo de surtidor, o puede tener forma de anillo alrededor de la periferia del tubo de coagulación 30. Preferentemente, la pluralidad de aberturas de salida 35 está colocado de tal forma que el ángulo de la solución de coagulación eyectada en chorro desde las aberturas de chorro es completamente simétrico en relación al filamento. Preferentemente, el ángulo de eyección en chorro de la solución de coagulación eyectada en chorro desde las aberturas de chorro es de aproximadamente 0° a 85° en relación con la dirección longitudinal del filamento. Especialmente para el procedimiento de producción comercial, el ángulo de eyección en chorro es de aproximadamente 20° a 40°.

35 Preferentemente, la distancia (L) desde la superficie superior de la solución de coagulación 22 contenida en el baño de coagulación 20 a la abertura de chorro 35 del tubo de coagulación 30, y más específicamente, al extremo superior de la abertura de chorro 35, se encuentra en un intervalo de entre 10 a 35 mm. Si la distancia (L) es inferior a 10 mm, la solución de coagulación es eyectada en chorro al filamento sin estar suficientemente coagulada, por lo que se puede dañar la orientación cristalina del filamento. Sin embargo, si la distancia (L) es superior a 35 mm, la solución de coagulación es eyectada en chorro al filamento completamente coagulada, por lo que se puede dañar la superficie del filamento. Por consiguiente, se ha de realizar un proceso para eyectar en chorro la solución de coagulación desde la abertura de chorro 35 en un estado en el que el filamento está coagulado adecuadamente. A este respecto, la distancia (L) se encuentra en un intervalo de entre 10 a 35 mm.

45 Preferentemente, la distancia (L₁) desde la superficie superior de la solución de coagulación 22 contenida en el baño de coagulación 20 al fondo del baño de coagulación 20 se encuentra dentro de un intervalo de entre 5 a 15 mm. Si la distancia (L₁) es inferior a 5 mm, es difícil controlar el proceso de hilado debido a un vórtice de aire. Sin embargo, si la distancia (L₁) es superior a 15 mm, el filamento está demasiado coagulado en el baño de coagulación 20, lo que dificultará fijar una posición de la abertura de chorro 35. Es decir, si el filamento está demasiado coagulado en el baño de coagulación 20, la abertura de chorro 35 se ha de colocar adyacente al extremo superior del tubo de coagulación 30 de forma que la solución de coagulación se eyecta en chorro antes de la coagulación completa del filamento. Sin embargo, si la abertura de chorro 35 se coloca demasiado adyacente al extremo superior del tubo de coagulación 30, puede ocasionar el problema que la solución de coagulación se eyecte en chorro con una convergencia insuficiente del filamento.

55 Preferentemente, la distancia (L₂) desde el fondo del baño de coagulación 20 a la abertura de chorro 35, y más específicamente, al extremo superior de la abertura de chorro 35, se sitúa dentro de un intervalo de 5 a 20 mm. Si la distancia (L₂) es inferior a 5 mm, la solución de coagulación se eyecta en chorro con una convergencia insuficiente del filamento, por lo que es difícil obtener una coagulación uniforme del filamento. Sin embargo, si la distancia (L₂) es superior a 20 mm, puede provocar un bombeo débil para la solución de coagulación 22 contenida en el baño de coagulación 20. Es decir, cuando se eyecta en chorro la solución de coagulación desde la abertura de chorro 35, se genera una diferencia de presión entre el baño de coagulación 20 y el tubo de coagulación 30, por la cual la solución de coagulación 22 contenida en el baño de coagulación 20 se bombea rápidamente al tubo de coagulación 30. En este caso, si la abertura de chorro 35 está colocada a una distancia lejana del fondo del baño de coagulación 20, la eficacia del bombeo de la solución de coagulación 22 disminuye.

65 La pluralidad de aberturas de chorro 35 se puede proporcionar a diferentes alturas de forma que la solución de coagulación se eyecta en chorro desde diferentes puntos al interior del tubo de coagulación 30 a través del grupo de aberturas de chorro 35. Por consiguiente, se distribuye una fuerza de arrastre aplicada al filamento de forma que la

superficie del filamento se uniformiza y se mejora la orientación, evitando de esta forma que la resistencia del filamento disminuya. También, la uniformidad de la superficie en el filamento se puede mejorar puesto que es posible evitar que el ácido sulfúrico se libere rápidamente desde el filamento.

5 Preferentemente, la proporción de la velocidad de eyección en chorro (V_1) de la solución de coagulación eyectada en chorro desde la abertura de chorro 35 a la velocidad de descarga (V_2) del filamento 1 descargado desde el tubo de coagulación 30 se puede situar dentro de un intervalo de entre 0,8:1 a 1,2:1. Si la diferencia entre la velocidad de eyección en chorro (V_1) de la solución de coagulación eyectada en chorro desde la abertura de chorro 35 y la velocidad de descarga (V_2) del filamento 1 descargado desde el tubo de coagulación 30 es superior, la superficie del filamento 1 puede resultar dañada. Especialmente, si la proporción $V_1: V_2$ se sitúa fuera de este intervalo, la superficie del filamento 1 puede resultar dañada. En consideración a la velocidad de descarga del filamento 1, la velocidad de eyección en chorro de la solución de coagulación eyectada en chorro desde la abertura de chorro 35 es de entre 150 a 800 mpm, preferentemente.

15 La solución de coagulación 22 puede ser una solución de ácido sulfúrico, y más preferentemente, una solución preparada mediante la adición de ácido sulfúrico en agua, etilenglicol, glicerol, alcohol, o sus mezclas. Para el procedimiento por el que la solución para hilado pasa a través de la solución de coagulación 22, el filamento se prepara extrayendo el ácido sulfúrico de la solución para hilado. En este punto, si el ácido sulfúrico se extrae rápidamente de la superficie del filamento, la superficie del filamento se coagula antes de que el ácido sulfúrico salga del filamento, por lo que la uniformidad del filamento disminuye. Para resolver este problema, la solución de coagulación 22 contiene ácido sulfúrico.

25 Preferentemente, la concentración de ácido sulfúrico en la solución de coagulación 22 es de aproximadamente 5 a 15% en peso. Si la concentración de ácido sulfúrico es inferior al 5% en peso, el ácido sulfúrico se puede extraer rápidamente del filamento. Sin embargo, si la concentración de ácido sulfúrico es superior al 15% en peso, es difícil que el ácido sulfúrico se elimine del filamento.

30 Preferentemente, la temperatura de la solución de coagulación 22 se sitúa dentro de un intervalo de entre 1 a 10°C. Si la temperatura de la solución de coagulación 22 es inferior a 1°C, es difícil que el ácido sulfúrico se elimine del filamento. Sin embargo, si la temperatura de la solución de coagulación 22 es superior a 10°C, el ácido sulfúrico se elimina rápidamente del filamento.

Después, el ácido sulfúrico restante se extrae del filamento obtenido.

35 El ácido sulfúrico permanece en el filamento preparado mediante el proceso de hilado. El ácido sulfúrico restante en el filamento se puede extraer mediante un procedimiento por vía húmeda que utiliza agua o una mezcla de agua y una solución alcalina.

40 El procedimiento por vía húmeda puede incluir etapas, por ejemplo, una primera etapa de humidificación del filamento que contiene el ácido sulfúrico en una solución acuosa cáustica del 0,3 al 1,3%, y una segunda etapa de humidificación del filamento en una solución acuosa cáustica del 0,01 al 0,1%.

Después, se realiza un proceso de secado para ajustar la cantidad de agua contenida en el filamento.

45 La cantidad de agua contenida en el filamento se puede ajustar controlando el tiempo de contacto entre el filamento y un rollo de secado, o la temperatura en el rollo de secado.

50 Para los procedimientos de hilado, humidificación, neutralización y secado indicados anteriormente, se aplica una tensión al filamento, en la que un valor optimizado de la tensión aplicada al filamento para el procedimiento de secado se determina basándose en todas las condiciones de los procedimientos. Sin embargo, es preferible que el filamento se seque bajo una tensión de aproximadamente 0,09 a 2,65 cN/dtex (0,1 a 3,0 gpd). Si la tensión para el proceso de secado es inferior a 0,09 cN/dtex (0,1 gpd), la resistencia del filamento disminuye debido a la disminución de la orientación molecular. Sin embargo, si la tensión para el proceso de secado es superior a 2,65 cN/dtex (3,0 gpd), el filamento se puede romper. Entonces, el grado de la tensión aplicada al filamento se puede controlar ajustando la velocidad de la superficie del rollo que mueve el filamento.

El rollo de secado se calienta por mecanismos predeterminados. En este punto, el rollo de secado se cubre por lo menos parcialmente con una emisión de calor que evita de esta forma una pérdida de calor, preferentemente.

60 La fibra de paraamida preparada mediante el procedimiento indicado anteriormente según la presente invención se forma con una estructura en la que el grupo amido está conectado con los anillos aromáticos, los anillos aromático están conectados linealmente a través del grupo amido, y la rugosidad de la superficie es la misma o inferior a RMS 0,2 μm .

65 La ligera rugosidad de la superficie indica que la uniformidad de la superficie es elevada. La fibra de aramida según la presente invención, que presenta una uniformidad de la superficie elevada, puede obtener una resistencia a la

tensión elevada de 19,4 cN/dtex a 23,0 cN/dtex (22 g/d a 26 g/d).

También, la fibra de aramida según la presente invención presenta una elongación de 2,8 a 35%. Si la superficie de la fibra no es uniforme, la fibra es propensa a la rotura debido a la elongación. Como la fibra de aramida de la presente invención presenta una uniformidad de la superficie elevada, no se rompe fácilmente debido a la elongación, lo que da como resultado un intervalo de elongación elevado.

También, la fibra de aramida de la presente invención presenta una resistencia máxima de 5N o inferior en el estirado de tejido, en la que el tejido es un tejido liso que presenta una densidad de tejedura de 260 g/m², y el tejido liso está realizado en fibra de aramida que presenta 167 tex (1500 denier) de urdimbre y trama.

En la presente memoria, la resistencia máxima en el estirado de un tejido indica la resistencia máxima cuando se estira una hebra de la fibra a partir del tejido obtenido al tejer la fibra. Si la fibra presenta una superficie uniforme, es fácil estirar la fibra a partir del tejido, ya que la resistencia es más pequeña. Es decir, una menor resistencia a los medios de estirado significa que la fibra presenta una uniformidad de la superficie elevada.

3. FORMAS DE REALIZACIÓN Y EJEMPLOS COMPARATIVOS

1) Forma de realización 1

Después de preparar un solvente de polimerización mediante la adición de CaCl₂ a N-metil-2-pirrolidona (NMP), se disuelve parafenilendiamina en el solvente de polimerización preparado, para preparar de esta forma una mezcla de solución.

Mientras se agita la mezcla de solución, se añade dicloruro de tereftaloilo a la mezcla de solución, en el que una proporción molar del dicloruro de tereftaloilo es idéntica a la de parafenilendiamina, preparando de esta forma poli(parafenileno-tereftalamida). En este punto, se añade primero una cantidad predeterminada del dicloruro de tereftaloilo a la mezcla de solución para la polimerización primaria, y después se añade el dicloruro de tereftaloilo restante a la mezcla de solución. Después, se añaden agua y NaOH a una solución de polimerización que contiene poli(parafenileno-tereftalamida) para de esta forma neutralizar el ácido. Después de la compresión de poli(parafenileno-tereftalamida), se extrae el solvente de polimerización del poli(parafenileno-tereftalamida) utilizando agua, y después se llevan a cabo los procedimientos de deshidratación y secado, obteniendo de esta forma una poliamida aromática final.

La poliamida aromática final se disuelve en ácido sulfúrico concentrado de 99%, preparando de esta forma una solución para hilado. Entonces, la concentración de la poliamida aromática en la solución para hilado es de aproximadamente 20%. Después, la solución para hilado se hace girar mediante la utilización de un aparato rotatorio que se muestra en la Figura 1. Es decir, después de la extrusión de solución para hilado a través de una hilera 10, la solución para hilado se coagula pasando a través de un espacio de aire 17 que presenta un diámetro de 7 mm, un baño de coagulación 20 llenado con una solución de coagulación 22 preparada con una solución de ácido sulfúrico que presenta una concentración del 10% en peso a una temperatura de 5°C, y un tubo de coagulación 30 colocado bajo el baño de coagulación 20 secuencialmente, para preparar de esta forma un filamento.

En este punto, la distancia (L) desde la superficie superior de la solución coagulación 22 contenida en el baño de coagulación 20 a la abertura de chorro 35 del tubo de coagulación 30 es de 20 mm; la distancia (L₁) desde la superficie superior de la solución coagulación 22 al fondo del baño de coagulación 20 es de 10 mm; y la distancia (L₂) desde el fondo del baño de coagulación 20 a la abertura de chorro 35 es de 10 mm.

También, la velocidad de eyección en chorro (V₁) de la solución de coagulación eyectada en chorro a través de la abertura de chorro 35 se fija a una velocidad de descarga equivalente (V₂) a la del filamento 1 descargado desde el tubo de coagulación 30. Es decir, tanto la velocidad de eyección en chorro (V₁) como la velocidad de descarga (V₂) se fijan a 600 mpm.

Después de esto, se extrae del filamento el ácido sulfúrico restante mediante un procedimiento por vía húmeda, después, se obtiene una fibra de aramida que presenta 167 tex (1500 denier) mediante el secado y el bobinado del filamento.

2) Forma de realización 2

Se obtiene una fibra de aramida mediante el mismo procedimiento indicado en la forma de realización 1 anterior a excepción de que la distancia (L) desde la superficie superior de la solución coagulación 22 contenida en el baño de coagulación 20 a la abertura de chorro 35 del tubo de coagulación 30 es de 10 mm; la distancia (L₁) desde la superficie superior de la solución coagulación 22 al fondo del baño de coagulación 20 es de 5 mm; y la distancia (L₂) desde el fondo del baño de coagulación 20 a la abertura de chorro 35 es de 5 mm.

3) Forma de realización 3

5 Se obtiene una fibra de aramida mediante el mismo procedimiento indicado en la forma de realización 1 anterior a excepción de que la distancia (L) desde la superficie superior de la solución coagulación 22 contenida en el baño de coagulación 20 a la abertura de chorro 35 del tubo de coagulación 30 es de 35 mm; la distancia (L₁) desde la superficie superior de la solución coagulación 22 al fondo del baño de coagulación 20 es de 15 mm; y la distancia (L₂) desde el fondo del baño de coagulación 20 a la abertura de chorro 35 es de 20 mm.

10 4) Forma de realización 4

15 Se obtiene una fibra de aramida mediante el mismo procedimiento indicado en la forma de realización 1 anterior a excepción de que la velocidad de eyección en chorro (V₁) de la solución de coagulación eyectada en chorro a través de la abertura de chorro 35 es de 700 mpm, y la velocidad de descarga (V₂) del filamento 1 descargado desde el tubo de coagulación 30 es de 600 mpm.

20 5) Forma de realización 5

25 Se obtiene una fibra de aramida mediante el mismo procedimiento indicado en la forma de realización 1 anterior a excepción de que la velocidad de eyección en chorro (V₁) de la solución de coagulación eyectada en chorro a través de la abertura de chorro 35 es de 500 mpm, y la velocidad de descarga (V₂) del filamento 1 descargado desde el tubo de coagulación 30 es de 600 mpm.

30 6) Ejemplo comparativo 1

35 Se obtiene una fibra de aramida mediante el mismo procedimiento indicado en la forma de realización 1 anterior a excepción de que la distancia (L) desde la superficie superior de la solución coagulación 22 contenida en el baño de coagulación 20 a la abertura de chorro 35 del tubo de coagulación 30 es de 8 mm; la distancia (L₁) desde la superficie superior de la solución coagulación 22 al fondo del baño de coagulación 20 es de 5 mm; y la distancia (L₂) desde el fondo del baño de coagulación 20 a la abertura de chorro 35 es de 3 mm.

40 7) Ejemplo comparativo 2

45 Se obtiene una fibra de aramida mediante el mismo procedimiento indicado en la forma de realización 1 anterior a excepción de que la distancia (L) desde la superficie superior de la solución coagulación 22 contenida en el baño de coagulación 20 a la abertura de chorro 35 del tubo de coagulación 30 es de 40 mm; la distancia (L₁) desde la superficie superior de la solución de coagulación 22 al fondo del baño de coagulación 20 es de 15 mm; y la distancia (L₂) desde el fondo del baño de coagulación 20 a la abertura de chorro 35 es de 25 mm.

50 8) Ejemplo comparativo 3

55 Se obtiene una fibra de aramida mediante el mismo procedimiento indicado en el ejemplo 2 anterior a excepción de que la velocidad de eyección en chorro (V₁) de la solución de coagulación eyectada en chorro a través de la abertura de chorro 35 es de 400 mpm, y la velocidad de descarga (V₂) del filamento 1 descargado desde el tubo de coagulación 30 es de 600 mpm.

60 9) Ejemplo comparativo 4

Se obtiene una fibra de aramida mediante el mismo procedimiento indicado en el ejemplo 2 anterior a excepción de que la velocidad de eyección en chorro (V₁) de la solución de coagulación eyectada en chorro a través de la abertura de chorro 35 es de 750 mpm, y la velocidad de descarga (V₂) del filamento 1 descargado desde el tubo de coagulación 30 es de 600 mpm.

10) Ejemplo comparativo 5

Se obtiene una fibra de aramida mediante el mismo procedimiento indicado en el ejemplo 1 anterior a excepción de que la solución de coagulación 20 está contenida en el baño de coagulación 20, en el que la solución se coagulación 20 se mantiene a una temperatura de 0°C.

11) Ejemplo comparativo 6

Se obtiene una fibra de aramida mediante el mismo procedimiento indicado en el ejemplo 1 anterior a excepción de que la solución de coagulación 20 está contenida en el baño de coagulación 20, en el que la solución de coagulación 20 se mantiene a una temperatura de 15°C.

12) Ejemplo comparativo 7

Se obtiene una fibra de aramida mediante el mismo procedimiento indicado en el ejemplo 1 anterior a excepción de que la solución de coagulación 20 está contenida en el baño de coagulación 20, en el que la solución de coagulación 20 está preparada a partir de una solución de ácido sulfúrico que presenta una concentración de 3% en peso.

13) Ejemplo comparativo 8

Se obtiene una fibra de aramida mediante el mismo procedimiento indicado en el ejemplo 1 anterior a excepción de que la solución de coagulación 20 está contenida en el baño de coagulación 20, en el que la solución de coagulación está preparada a partir de una solución de ácido sulfúrico que presenta una concentración de 20% en peso.

Las formas de realización y los ejemplos comparativos indicados anteriormente se pueden resumir en la Tabla 1 siguiente.

Tabla 1

	L (mm)	L ₁ (mm)	L ₂ (mm)	V ₁ (mpm)	V ₂ (mpm)	V ₁ :V ₂	Temperatura de la solución de coagulación (°C)	Concentración de la solución de coagulación (% en peso)
Forma de realización 1	20	10	10	600	600	1:1	5	10
Forma de realización 2	10	6	6	600	600	1:1	5	10
Forma de realización 3	35	15	20	600	600	1:1	5	10
Forma de realización 4	20	10	10	700	600	1,17:1	5	10
Forma de realización 5	20	10	10	500	600	0,83:1	5	10
Ejemplo comparativo 1	8	6	3	600	600	1:1	5	10
Ejemplo comparativo 2	40	15	25	600	600	1:1	5	10
Ejemplo comparativo 3	40	15	25	400	600	0,67:1	5	10
Ejemplo comparativo 4	40	15	25	750	600	1,25:1	5	10
Ejemplo comparativo 5	8	6	3	600	600	1:1	0	10
Ejemplo comparativo 6	8	6	3	600	600	1:1	15	10
Ejemplo comparativo 7	8	6	3	600	600	1:1	5	3
Ejemplo comparativo 8	8	6	3	600	600	1:1	5	20

En la tabla 1, L indica la distancia desde la superficie superior de la solución de coagulación 22 contenida en el baño de coagulación 20 a la abertura de chorro 35; L₁ indica la distancia desde la superficie superior de la solución de coagulación 22 al fondo del baño de coagulación 20; L₂ indica la distancia desde el fondo del baño de coagulación 20 a la abertura de chorro 35; V₁ indica la velocidad de eyección en chorro de la solución de coagulación eyectada en chorro desde la abertura de chorro 35; y V₂ indica la velocidad de descarga del filamento 1 descargado desde el tubo de coagulación 30.

4. EJEMPLOS EXPERIMENTALES

1) Medición de la rugosidad de la superficie de la fibra de aramida

Se preparan muestras cortando fibras de aramida de las formas de realización y los ejemplos comparativos respectivos, en los que cada fibra de aramida presenta una longitud de 25 cm. Después, se mide la rugosidad de la superficie de cada muestra mediante AFM (microscopio de fuerza atómica) que corresponde a un aparato de medición de la rugosidad de la superficie.

Con mayor detalle, después de fijar de forma estable cada muestra en un espacio en forma de V de un sustrato, se mide la rugosidad de cada muestra con un Nanoscope III Multimode comercializado por Digital Instruments de Inglaterra. Los resultados se muestran en la Tabla 2 a continuación.

2) Medición de la resistencia a la tracción de la fibra de aramida

Se preparan muestras cortando fibras de aramida de las formas de realización y los ejemplos comparativos respectivos, en los que cada fibra de aramida presenta una longitud de 25 cm. Después, se mide la resistencia a la tracción de cada muestra mediante el procedimiento experimental ASTM D-885.

Con mayor detalle, se mide una fuerza (g) cuando cada muestra se rompe a una velocidad de estiramiento de 300 mm/minuto utilizando un medidor Instron (Instron Engineering Corp., Canton, Mass.). Después, la fuerza medida se divide por un denier de la muestra, midiendo de esta forma la resistencia a la tracción (g/d). Los resultados se muestran en la Tabla 2 siguiente.

ES 2 390 583 T3

3) Medición de la elongación de la fibra de aramida

Se preparan muestras cortando fibras de aramida de las formas de realización y los ejemplos comparativos respectivos, en los que cada fibra de aramida presenta una longitud de 25 cm. Después, se mide la elongación de cada muestra.

Con mayor detalle, se mide una longitud de elongación cuando cada muestra se rompe a una velocidad de estiramiento de 300 mm/minuto utilizando un medidor Instron (Instron Engineering Corp., Canton, Mass.), después se calcula la elongación (%). Los resultados se muestran en la Tabla 2 a continuación.

4) Medición de la resistencia máxima al estirado de una fibra de aramida para un tejido.

Se preparan las muestras tejiendo de manera lisa un tejido con un tamaño de 80 mm X 80 mm, en la que el tejido se fabrica con urdimbre y trama utilizando fibras de aramida según las formas de realización y los ejemplos comparativos respectivos. En este punto, el tejido se fabrica con una densidad de tejido de 260 g/m². Después, se mide la resistencia máxima al estirado de la fibra de aramida de cada muestra cuando se estira una hebra de la fibra de aramida de cada muestra del tejido.

Con mayor detalle, se mide una fuerza máxima (N) cuando se estira una hebra de la fibra de aramida de cada muestra a una velocidad de estiramiento de 300 mm/minuto utilizando un medidor Instron (Instron Engineering Corp., Canton, Mass.). Los resultados se muestran en la Tabla 2 siguiente.

Tabla 2

	Rugosidad de la superficie (µm)	Resistencia a la tracción (cN/dtex) ((g/den))	Elongación (%)	Resistencia máxima al estirado de un tejido (N)
Forma de realización 1	0,10	22,5 (25,5)	3,45	3,9
Forma de realización 2	0,18	20,2 (22,9)	3,15	4,9
Forma de realización 3	0,11	22,2 (25,2)	3,43	4,1
Forma de realización 4	0,13	21,3 (24,1)	3,27	4,3
Forma de realización 5	0,15	20,8 (23,5)	3,24	4,6
Ejemplo comparativo 1	0,25	19,0 (21,5)	2,75	5,2
Ejemplo comparativo 2	0,21	19,2 (21,7)	2,79	5,1
Ejemplo comparativo 3	0,28	12,7 (21,2)	2,71	5,5
Ejemplo comparativo 4	0,27	18,8 (21,3)	2,73	5,3
Ejemplo comparativo 5	0,27	18,9 (21,4)	2,72	5,4
Ejemplo comparativo 6	0,32	18,5 (21,0)	2,70	5,7
Ejemplo comparativo 7	0,35	18,1 (20,5)	2,64	5,9
Ejemplo comparativo 8	0,40	17,7 (20,0)	2,60	6,2

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de una fibra de paraaramida que comprende:
- 5 preparar una poliamida aromática mediante la polimerización de una diamina aromática con haluro de diácido aromático;
- preparar una solución para hilado mediante la disolución de la poliamida aromática en un solvente; y
- 10 extrudir la solución para hilado a través de una hilera, y hacer pasar secuencialmente la solución para hilado a través de un espacio de aire, un baño de coagulación llenado con una solución de coagulación, y un tubo de coagulación que presenta una abertura de chorro, conectado con el fondo del baño de coagulación, para obtener un filamento,
- 15 en el que la distancia desde la superficie superior de la solución de coagulación contenida en el baño de coagulación hasta la abertura de chorro del tubo de coagulación se encuentra dentro de un intervalo de entre 10 y 35 mm.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la distancia desde el fondo del baño de coagulación hasta la abertura de chorro se encuentra dentro de un intervalo de entre 5 y 20 mm.
- 20 3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la distancia desde la superficie superior de la solución de coagulación contenida en el baño de coagulación hasta el fondo del baño de coagulación se encuentra dentro de un intervalo de entre 5 y 15 mm.
- 25 4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la pluralidad de aberturas de chorro está dispuesta a diferentes alturas de manera que una solución de coagulación se eyecta en chorro desde diferentes posiciones al interior del tubo de coagulación a su través.
5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que una proporción de una velocidad de eyección en chorro de la solución de coagulación eyectada en chorro desde la abertura de chorro y la velocidad de descarga del filamento descargado desde el tubo de coagulación se encuentra dentro de un intervalo de 0,8:1 a 1,2:1.
- 30 6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que la velocidad de eyección en chorro de la solución de coagulación eyectada en chorro desde la abertura de chorro se encuentra dentro de un intervalo de entre 150 y 800 ppm.
- 35 7. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la solución de coagulación contenida en el baño de coagulación es una solución de ácido sulfúrico, y la concentración de la solución de ácido sulfúrico se encuentra dentro de un intervalo de entre 5 y 15% en peso.
- 40 8. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la solución de coagulación contenida en el baño de coagulación es una solución de ácido sulfúrico, y la solución de ácido sulfúrico se mantiene a una temperatura de entre 1 y 10°C.
- 45 9. Fibra de paraaramida formada en una estructura tal que un grupo amida está conectado con los anillos aromáticos, y los anillos aromáticos están conectados linealmente a través del grupo amido, en la que la rugosidad de la superficie es RMS 0,2 μm o inferior, y la resistencia a la tracción se encuentra dentro de un intervalo de entre 19,4 cN/dtex y 23,0 cN/dtex (22 g/d y 26 g/d).
- 50 10. Fibra de paraaramida según la reivindicación 9, en la que la fibra de aramida presenta una elongación de 2,8 a 3,5%.
- 55 11. Fibra de paraaramida según la reivindicación 9, en la que la fibra de aramida presenta una resistencia máxima al estirado de un tejido de 5N o inferior, en la que el tejido es un tejido tejido liso que presenta una densidad de tejedura de 260 g/m^2 , y el tejido tejido liso está realizado en fibra de aramida que presenta 167 tex (1500 denier) de trama y urdimbre.

[Fig. 1]

