

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 516**

51 Int. Cl.:

D01D 5/06 (2006.01)
D01F 1/07 (2006.01)
D01F 1/10 (2006.01)
D01F 6/18 (2006.01)
D01F 9/22 (2006.01)
C08F 8/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.08.2006 E 06782320 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.01.2013 EP 1921183**

54 Título: **Fibra resistente a la llama, fibra de carbono y procedimientos para la producción de los dos tipos de fibras**

30 Prioridad:

09.08.2005 JP 2005230454
27.12.2005 JP 2005374085
16.01.2006 JP 2006007009

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.04.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

KAWAKAMI, DAISUKE;
HIGUCHI, TETSUNORI;
YAMASAKI, KATSUMI;
ISHIDA, TOMIHIRO y
YAMAOKA, KOICHI

74 Agente/Representante:

PONTI SALES, Adelaida

ES 2 400 516 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 resistente a la llama, fibra de carbono y procedimientos para la producción de los dos tipos de fibras.

5 [Campo técnico]

[0001] La presente invención se refiere a una fibra resistente a la llama, una fibra de carbono y un procedimiento de producción de las mismas, y en más detalle, se refiere a una fibra resistente a la llama en la que la variación de elongación a la rotura es pequeña y adecuada para obtener una fibra de carbono de alto rendimiento, una fibra de carbono de alto rendimiento y un procedimiento de producción de las mismas.

[Técnica anterior]

15 [0002] Dado que una fibra resistente a la llama es excelente en resistencia al calor y retardancia de llama, se ha usado ampliamente, por ejemplo, para láminas contra salpicaduras para proteger el cuerpo humano de los granulos de hierro de alta temperatura y las chispas de soldadura que salen despedidos en la operación de soldadura, y para aislantes térmicos resistentes al fuego para aeronaves, y su demanda en estos campos se encuentra en aumento.

20 [0003] Además, una fibra resistente a la llama es importante también como materia prima intermedia para obtener fibra de carbono. Dicha fibra de carbono ha sido ampliamente empleada, debido a sus diversas propiedades mecánicas y químicas y sus propiedades ligeras, para diversas aplicaciones, por ejemplo, materiales para aviación y aeroespaciales como aviones y cohetes, y artículos deportivos como raquetas de tenis, palos de golf y cañas de pescar, y se está usando también en campos para máquinas de transporte como barcos y automóviles. Además, en los últimos años, la fibra de carbono se ha requerido intensamente, debido a su alta conductividad eléctrica y a su propiedad de liberación de calor, para su aplicación en piezas de equipos electrónicos como envolturas para teléfonos móviles y ordenadores personales, y a electrodos de células de combustible.

30 [0004] Dicha fibra de carbono se obtiene generalmente por un tratamiento de carbonización de una fibra resistente a la llama mediante calentamiento a alta temperatura en un gas inerte como nitrógeno. Además, con respecto a la fibra resistente a la llama convencional, por ejemplo, se obtiene una fibra resistente a la llama basada en poliacrilonitrilo (en lo sucesivo, abreviado como PAN) preparando una fibra precursora a base de PAN resistente a la llama (reacción de ciclación y reacción de oxidación de PAN) a una alta temperatura de 200 a 300°C en el aire.

35 [0005] Sin embargo, esta reacción para hacer resistente a la llama es una reacción exotérmica y una reacción en una forma fibrosa, es decir, en un estado de fase sólida. Por tanto, se requiere un tratamiento de larga duración para el control de su temperatura, y el grosor de fibra de la fibra precursora a base de PAN necesita limitarse a un tamaño fino por debajo de un valor específico para hacer el acabado resistente a la llama dentro de un tiempo deseado. Así, es improbable que el procedimiento conocido en la actualidad para hacer resistente a la llama se contemple como un procedimiento suficientemente eficaz.

[0006] Como procedimiento para resolver los problemas técnicos mencionados anteriormente, se ha estudiado un procedimiento para preparar solución mediante un disolvente.

45 [0007] Por ejemplo, se desvela una técnica en la que se calienta un polímero a base de acrilonitrilo (en lo sucesivo, abreviado como AN) en una atmósfera inerte hasta que su densidad se convierte en 1,20 g/cm³ o más, y posteriormente se disuelve en un disolvente y se prepara en una fibra, y el material fibroso se somete a tratamiento térmico (por ejemplo, véase la Referencia de patente 1).

50 [0008] Sin embargo, existía el problema de que, como se usa un polvo de polímero de acrilonitrilo no bien preparado como resistente a la llama, dado que el cambio con el tiempo de la viscosidad de la solución es elevado, es probable que se produzca la rotura del hilo. Además, como se usaba un disolvente ácido fuerte como ácido sulfúrico o ácido nítrico para descomponer fácilmente los polímeros orgánicos corrientes, debe usarse un aparato hecho de materiales especiales que tenga resistencia a la corrosión, etc., lo cual no resultaba tampoco práctico en términos de coste.

[0009] Además, se propone un procedimiento de tal manera que se mezclan un polvo de polímero de acrilonitrilo sometido a tratamiento térmico y un polvo de polímero de acrilonitrilo no sometido a tratamiento térmico y se disuelven análogamente en un disolvente ácido (por ejemplo, véase la Referencia de patente 2), pero el problema sigue sin resolverse en lo relativo a proporcionar resistencia a la corrosión al aparato según se describe anteriormente y en lo relativo a la inestabilidad de la solución.

60 [0010] Además, se desvela que, por tratamiento térmico de una solución de PAN en dimetilformamida, el PAN se convierte en un polímero que tiene una estructura ciclada (por ejemplo, véase la Referencia no de patente

1), sin embargo, al ser la solución tan diluida que la concentración del polímero es del 0,5% y tan baja en viscosidad que es sustancialmente difícil que se forme o se moldee en una fibra o similar, un aumento en la concentración de las mismas provocó que el polímero precipitara haciéndolo incapaz de ser usado como solución.

5 **[0011]** Por otra parte, se desvela una solución en la que el PAN se modifica con una amina primaria (por ejemplo, véase la Referencia no de patente 2), pero dicha solución es de tal manera que se le imparte una propiedad hidrófila al PAN en sí, que no se vuelve resistente a la llama, y difiere totalmente en las ideas técnicas de una solución que contiene polímero resistente a la llama.

10 **[0012]** Además, se desvela una técnica en la que el rendimiento puede mejorarse junto con las propiedades físicas convirtiendo una fibra resistente a la llama en una fibra de carbono en una condición de carbonización específica (por ejemplo, véase la Referencia de patente 3), pero se ha demandado una compatibilidad entre ellas con un procedimiento más sencillo.

15 **[0013]** Con respecto a un polímero resistente a la llama soluble en un disolvente orgánico, los autores de la presente invención realizaron una propuesta (Referencia de patente 4). Sin embargo, en la producción de una fibra resistente a la llama mediante el empleo de dicha técnica, se ha deseado una capacidad de formación de fibra más estabilizada, una mejora de las propiedades físicas de la fibra resistente a la llama o de carbono obtenida, una disminución de la variación de las propiedades físicas entre fibras individuales en dichas estructuras de fibras, o similar.

20 **[0014]** Además, no podría decirse que, en una fibra resistente a la llama obtenida por el procedimiento descrito en la Referencia de patente 4, en comparación con una fibra resistente a la llama producida por la etapa convencional de hacer resistente a la llama en el aire, su resistencia mecánica sea necesariamente suficiente. El motivo es que, aunque se sabe que se muestran características mecánicas excelentes mediante la disposición de la orientación del polímero constituyente en la dirección del eje de la fibra, en el caso del procedimiento descrito en la Referencia de patente 4, el polímero resistente a la llama se extruye a partir de una hilera en un estado de no orientación, y por otra parte, es extremadamente difícil preparar la molécula altamente orientada mediante un estirado en el procedimiento, dado que la molécula del polímero resistente a la llama tiene una estructura rígida.

25 **[0015]** Por ejemplo, existe una tendencia general a que las fibras de carbono usadas en material de aeronaves estructural primario sean aquellas en las que se usa PAN como material de partida. Esto se debe a que la fibra es excelente en módulo de elasticidad a la tracción y resistencia en la dirección del eje de la fibra, además, dado que también es elevada la resistencia a la compresión, el material muestra una alta rigidez y, simultáneamente, es improbable que se produzca un defecto como una deformación cuando se moldea en un material compuesto. Por otra parte, en comparación con la fibra de carbono a base de PAN, la fibra de carbono a base de alquitrán tiene la característica de que su módulo de elasticidad a la tracción es elevado y su conductividad térmica o su conductividad eléctrica es también alta, y se usa como material para paneles de satélites artificiales, refuerzo para cementos, piezas de impresoras o máquinas fotocopiadoras, o similar.

30 **[0016]** En este caso, la diferencia de características de las dos fibras se basa en una diferencia de estructuras agregadas de grafeno según se describe anteriormente, pero la unidad más básica de la estructura agregada de grafeno es un cristal. Una relación bien conocida entre la estructura y las características de un cristal es la relación entre módulo o resistencia a la compresión y el tamaño del cristal. En general, en fibras de carbono, cuando aumenta el tamaño de cristal, aumenta el módulo. Esto se debe a que el módulo está relacionado con la regularidad estructural y se comprende que, cuando el tamaño de cristal aumenta y la regularidad estructural se incrementa, el movimiento molecular por una tensión externa disminuye y el módulo se hace más elevado. Además, cuando una fibra se comprime en la dirección del eje de la fibra, la máxima tensión a la cizalla se carga en la dirección de 45° con el eje de la fibra. Esta tensión a la cizalla actúa en las superficies cristalinas para provocar deslizamiento, pero dado que la fuerza presente entre los grafenos es la fuerza de van der Waals que es muy débil, cuando el cristal es grande es fácil y probable que se produzca una rotura. Es decir, cuando el cristal es grande, aparece la característica compensadora de que el módulo es elevado pero la resistencia a la compresión es baja. Esta solución de compensación en la fibra de carbono se desea desde hace muchos años, y la compatibilidad del módulo y la resistencia a la compresión es un problema para el que se desea encarecidamente una solución.

35 **[0017]** Además, cuando debe mejorarse la conductividad eléctrica o la conductividad térmica, resulta ventajoso que el tamaño de cristal sea grande. Esto se debe a que el cristal transmite electrones en la fibra de carbono, y es ventajoso hacer que el cristal, que es la trayectoria de los electrones, sea lo más grande posible para mantener su continuidad. Por otra parte, cuando el tamaño de cristal se hace grande para aumentar la conductividad eléctrica o la conductividad térmica, se introduce un defecto en el sentido de que la resistencia del material disminuye y este se vuelve frágil. Esto se debe, en general, a que cuando el tamaño de cristal se hace grande en la medida en que las moléculas se incorporan en el cristal, el espacio en el que las moléculas estaban presentes se convierte en un vacío y genera un defecto estructural.

5 [0018] Tal como se menciona anteriormente, con respecto a una fibra de carbono, existen algunos problemas de relación de compensación que se basan en su estructura y que son teóricamente difíciles de resolver. Con el fin de resolver estos problemas, se han hecho diversos esfuerzos durante muchos años. Por ejemplo, con respecto a la compatibilidad entre el módulo y la resistencia a la compresión de la fibra de carbono a base de PAN, se desvela la técnica siguiente.

10 [0019] Por ejemplo, cuando una fibra de base acrílica se somete a un tratamiento de carbonización, se desvela una técnica para obtener una fibra de carbono que tiene un módulo de elasticidad a la tracción elevado y una alta resistencia a la compresión elevando la temperatura a 2.200°C o más y estirando positivamente la fibra para evitar su relajación de la orientación. Sin embargo, debido a la alta temperatura de tratamiento térmico, el tamaño de cristal de la fibra de carbono se hace grande y la resistencia a la compresión no se incrementa según lo esperado (véase la Referencia de patente 5).

15 [0020] Además, se desvela una técnica para reducir el tamaño de cristal por radiación con haz de electrones (véase la Referencia de patente 6). Se trata de una técnica para reducir el movimiento molecular por reticulación por haz de electrones y evitar el crecimiento cristalino. Según esta técnica, aunque el tamaño de cristal de la fibra de carbono en la capa superficial de la fibra de carbono disminuye, dado que la temperatura máxima del tratamiento de carbonización se convierte en 2.000°C o más, el tamaño de cristal de la fibra de carbono en su conjunto no disminuye, y la mejora de la resistencia a la compresión era insuficiente.

20 [0021] Tal como se menciona anteriormente, se han estudiado varios procedimientos para mejorar las características de la fibra de carbono controlando una relación de estiramiento o similar durante tratamientos térmicos como en la formación de fibra o el tratamiento de carbonización. Sin embargo, a pesar de estos esfuerzos, no se ha obtenido una fibra de carbono a base de PAN cuyo módulo de elasticidad a la tracción y cuya resistencia a la compresión sean compatibles en un alto nivel.

25 [0022] En el caso de fibra de carbono a base de alquitrán que es otra fibra de carbono representativa, se está estudiando la técnica siguiente para mejorar su punto débil que es la resistencia a la compresión.

30 [0023] Por ejemplo, una técnica para mejorar la resistencia a la compresión de fibra de carbono mediante hilatura de un alquitrán contiene una fase ópticamente anisótropa del 5 al 40% a una viscosidad de hilatura extremadamente alta (varios miles de poises), y se carboniza (véase la Referencia de patente 7). Y se desvela un procedimiento para mejorar la resistencia a la compresión inyectando ion boro al vacío en una fibra de carbono a base de alquitrán (véase la Referencia de patente 8).

35 [0024] Sin embargo, en estas técnicas, en comparación con los procedimientos de producción convencionales de fibra de carbono, es necesaria una condición de procedimiento extremadamente específica o un medio de procedimiento poco práctico, y era difícil emplearlo como un procedimiento de producción industrial de fibra de carbono a base de alquitrán.

40 [0025] Las mencionadas anteriormente son técnicas relacionadas con la mejora de la resistencia a la compresión, pero existen otros muchos problemas pendientes de solución desde hace años, demasiados para poder mencionarlos aquí. Se han hecho diversos esfuerzos en relación con fibras de carbono a base de PAN y a base de alquitrán y se ha intentado mejorar las propiedades físicas mediante condiciones de proceso o por la mejora del precursor/fibra de carbono, pero todos ellos necesitan una mejora sustancial.

45 [0026] En relación con esto, los autores de la invención proponen un procedimiento de producción completamente diferente de la fibra de carbono convencional mencionada anteriormente producida usando una fibra resistente a la llama que puede obtenerse por oxidación al aire, es decir, un procedimiento de producción de fibra de carbono cuyo material de partida es un polímero resistente a la llama modificado con amina (véase la Referencia de patente 4). En dicho procedimiento de producción de fibra de carbono descrito en la referencia de patente, se acredita que el procedimiento de producción del polímero resistente a la llama que es el material de partida, en comparación con el procedimiento de producción de la fibra resistente a la llama convencional, no sólo es más bajo en coste de fabricación sino también excelente en seguridad y en entorno de trabajo. Sin embargo, la molécula del polímero resistente a la llama que será el material de partida tiene una estructura rígida, y es extremadamente difícil hacer que esta molécula esté altamente orientada, y como consecuencia, también era difícil obtener una fibra de carbono excelente en propiedades mecánicas.

60 [Referencia de patente 1] JP-S63-14093B

[Referencia de patente 2] JP S62-57723B

[Referencia de patente 3] Boletín oficial de patentes JP nº 2636509

[Referencia de patente 4] Descripción de WO-05/080448A

[Referencia de patente 5] JP-S63-211326A

5 [Referencia de patente 6] JP-H4-19219A

[Referencia de patente 7] JP-H2-14023A

[Referencia de patente 8] JP-H3-816A

10

[Referencia no de patente 1] "Polymer Science (USSR)" (Polym. Sci. USSR), 1968, Vol. 10, p. 1537

[Referencia no de patente 2] "Journal of Polymer Science, parte A: Polymer Chemistry" (J. Polym. Sci. part A: Polym. chem.), 1990, Vol. 28, p. 1623

15

[Referencia no de patente 3] Kensuke Okuda, "Carbon Fiber and Material compuesto Material", Kyoritsu Shuppan, 1988, p. 17

[Referencia no de patente 4] ed. Yutaka Maeda, "Recent Application Techniques and Market Expectation of Carbon Fiber", CMC Shuppan, 2000, p. 1-39

20

[Descripción de la invención]

[Problemas que deben ser resueltos por la invención]

25

[0027] El objeto de la presente invención es, a la vista de los problemas mencionados anteriormente, en una fibra resistente a la llama que puede obtenerse por una fibra que forma un polímero resistente a la llama, mejorar la capacidad de formación de la fibra para obtener un conjunto de fibra resistente a la llama de un rendimiento superior.

30

[Medios para resolver los problemas]

[0028] Para conseguir el objeto mencionado anteriormente, una fibra resistente a la llama de la presente invención tiene la constitución según la reivindicación 1. También se describe en la presente memoria descriptiva una fibra resistente a la llama que comprende un polímero resistente a la llama modificado por un compuesto a base de amina como constituyente, en el que la orientación molecular por medida de rayos X de ángulo amplio es del 65% o más y la densidad relativa es de 1,35 o más, o una fibra resistente a la llama que comprende el polímero resistente a la llama modificado por el compuesto a base de amina como constituyente, en el que el coeficiente de variación de áreas en sección transversal de una fibra individual es del 25% o menos.

35

[0029] Además, con el fin de conseguir el objeto mencionado anteriormente, el procedimiento de producción de una fibra resistente a la llama de la presente invención tiene la constitución según la reivindicación 7. También se describe en la presente memoria descriptiva:

40

(1) Un procedimiento de producción de una fibra resistente a la llama, en el que una fibra resistente a la llama se obtiene sometiendo a una solución que contiene un polímero resistente a la llama modificado por un compuesto a base de amina a una hilatura por vía húmeda o una hilatura por vía semiseca en un baño de coagulación de tal manera que el grado de hinchamiento del hilo coagulado en la salida del baño de coagulación es del 100 al 1.000% en peso.

45

(2) Un procedimiento de producción de una fibra resistente a la llama, en el que una fibra resistente a la llama se obtiene, después de someter una solución que contiene un polímero resistente a la llama modificado por un compuesto a base de amina a una hilatura por vía húmeda o una hilatura por vía semiseca en un baño de coagulación, sometiéndola por separado a un secado a entre 50 y 300°C y a un estirado a entre 200 y 350°C.

50

[0030] Además, la fibra de carbono de la presente invención puede ser producida por carbonización de la fibra resistente a la llama mencionada anteriormente según la reivindicación 1, y su tamaño de cristal L_c y su densidad relativa ρ satisfacen la relación de las fórmulas siguientes (1) o (2).

55

$$(1) \quad L_c \leq 3,5 \text{ nm} \quad \rho \geq 1,83$$

60

$$(2) \quad L_c > 3,5 \text{ nm} \quad \rho \geq 0,068 L_c + 1,592$$

[Efecto de la invención]

[0031] Según la presente invención, es posible producir de manera estable una fibra resistente a la llama de alto rendimiento. Además, es posible carbonizar una fibra resistente a la llama tal cual es, y es posible producir una fibra de carbono de alto rendimiento de manera eficaz.

[0032] Además, la estructura de la fibra de carbono de la presente invención tiene, en comparación con las fibras de carbono conocidas convencionalmente, la característica de que la densidad relativa es elevada para el mismo tamaño de cristal. Al realizar esta estructura, se hizo posible hacer compatibles un módulo elevado y una alta resistencia a la compresión, y además, se hizo posible también proporcionar una fibra de carbono excelente en resistencia de la fibra. Además, se hizo posible también proporcionar una fibra de carbono excelente en conductividad térmica o en conductividad eléctrica. Además, dado que tiene una nueva estructura de fibra que no se conocía, se espera que la fibra muestre características bastante nuevas aparte de las mencionadas anteriormente.

[Breve explicación de los dibujos]

[0033]

[fig. 1] La fig. 1 es una vista lateral esquemática para ilustrar el procedimiento de medida de la resistencia a la compresión en bucle de la fibra de carbono.

[fig. 2] La fig. 2 es un gráfico que muestra la posición de esfuerzo de compresión en la deformación (ϵ_c) mediante la representación del esfuerzo de compresión en bucle (ϵ) en el eje horizontal y el cociente entre el diámetro mayor y el diámetro menor (ϕ/D) en el eje vertical, que se usan para determinar la resistencia a la compresión en bucle de la fibra de carbono.

[Mejor forma de realización de la invención]

[0034] Un polímero resistente a la llama de la presente invención es un polímero que tiene resistencia a la llama y una solución que contiene polímero resistente a la llama es una solución en la que un componente que comprende principalmente el polímero resistente a la llama se disuelve en un disolvente orgánico. En este caso, la solución es un líquido viscoso y puede ser una solución que tenga una fluidez en la formación o el moldeo, e incluye no sólo soluciones que tienen fluidez a temperatura ambiente sino también cualesquiera que tengan fluidez en torno a la temperatura de procesamiento por calentamiento o por una fuerza de cizalla aun cuando sea un sólido o un gel que no tenga fluidez a cierta temperatura.

[0035] Además, en la presente invención, resistencia a la llama significa sustancialmente lo mismo que el término "resistencia al fuego" y se emplea de manera que incluye el significado del término "retardancia a la llama". En concreto, la resistencia a la llama es un término general que denota propiedades de dificultad para continuar la combustión, es decir, dificultad de arder. Como un significado específico para evaluar el rendimiento resistente a la llama, por ejemplo, en JIS Z 2150 (1966), se describe un procedimiento de prueba de resistencia al fuego de materiales finos (procedimiento de quemador Meckel a 45°). Puede determinarse calentando una muestra que será sometida a evaluación (tabla, placa, lámina, película, tejido grueso o similar que tenga un grosor de menos de 5 mm) con un quemador durante un tiempo específico para evaluar el tiempo de persistencia de la llama, la longitud carbonizada, etc., después de comenzar a arder. Un tiempo de persistencia de la llama más corto o una longitud carbonizada más corta se considera asociado a un mejor rendimiento resistente a la llama (resistente al fuego). Además, en el caso de productos de fibra, se describe un procedimiento de prueba de combustión de fibra en JIS L 1091 (1977). Después de la prueba mediante el procedimiento, puede determinarse análogamente mediante la medida de la zona carbonizada o del tiempo de persistencia de la llama. Las formas y configuraciones de los productos formados por polímeros resistentes a la llama o resistentes a la llama de la presente invención son de varias clases y condiciones, y el grado de propiedad resistente a la llama comprende un amplio intervalo desde resistencia a la llama muy alta que no muestra ninguna ignición a cierta continuación de la combustión después de la ignición, pero todos aquellos cuya propiedad de resistencia a la llama se considera en un nivel predeterminado o superior al procedimiento de evaluación específico descrito en los ejemplos mencionados más adelante se contemplan como objetos. En concreto, es preferible que la propiedad de resistencia a la llama sea "excelente" o "favorable". En particular, en una fase de polímero resistente a la llama, las formas y configuraciones de los polímeros cambian dependiendo de las condiciones de aislamiento, y en cuanto a la propiedad de resistencia a la llama, pueden incluir variaciones considerables, por lo cual es preferible adoptar el procedimiento de evaluación después de la conformación en una forma predeterminada.

[0036] Los productos moldeados resistentes a la llama como las fibras resistentes a la llama preparadas mediante conformación de polímeros resistentes a la llama también pueden medirse por medios específicos de valoración de la resistencia a la llama descritos en los ejemplos mencionados más adelante.

5 **[0037]** En la presente invención, el polímero resistente a la llama es el mismo o similar a la estructura química de la denominada fibra resistente a la llama o fibra estabilizada, y se ilustra un polímero a base de PAN calentado al aire como precursor, una materia prima de alquitrán a base de petróleo o carbón que se oxida, un precursor a base de resina fenólica o similares. Con vistas a la facilidad de disolución, es preferible el polímero resistente a la llama obtenido de un polímero a base de PAN como precursor.

10 **[0038]** En el caso de uso de un polímero a base de PAN como precursor, la estructura del polímero resistente a la llama no está completamente clara, pero según la literatura especializada en la que se analizó un polímero a base de PAN (Journal of Polymer Science, parte A: Polymer Chemistry Edition, 1986, Vol. 24, página 3101), se entiende que tiene un anillo de naftiridina, un anillo de acridona o un anillo de naftiridina hidrogenado generado por una reacción de ciclación o una reacción de oxidación de grupos nitrilo, y a la vista de su estructura, se denomina generalmente polímero de escalera. No hace falta decir que no se plantean problemas salvo que se deteriore la resistencia a la llama cuando queden grupos nitrilo sin reaccionar, y no se plantean problemas salvo que se deteriore la solubilidad cuando se provoca una reticulación por una cantidad muy pequeña entre las moléculas.

15 **[0039]** En el caso en el que el 13-C del polímero resistente a la llama en sí o de una solución del mismo se mida mediante un aparato de resonancia magnética nuclear (RMN), es preferible una estructura que tenga señales entre 150 y 200 ppm resultantes del polímero. La absorción en el intervalo hace favorable la resistencia a la llama.

20 **[0040]** El peso molecular del polímero resistente a la llama no está limitado en particular pero puede ser un peso molecular que tenga una viscosidad adecuada para su procedimiento de formación.

25 **[0041]** Además, como polímero resistente a la llama de la presente invención, se usa un polímero resistente a la llama modificado con un compuesto a base de amina. Como estado "modificado con un compuesto de amina" mencionado en la presente memoria descriptiva se incluye, por ejemplo, un estado de manera que un compuesto a base de amina reaccione químicamente con un precursor de polímero como materia prima, o un estado de manera que un compuesto a base de amina se introduzca en el polímero mediante una interacción como enlace de hidrógeno o fuerza de van der Waals. Mediante el siguiente procedimiento se encuentra que el polímero resistente a la llama en una solución que contiene polímero resistente a la llama está o no modificado con un compuesto a base de amina.

30 A. Un procedimiento espectroscópico, por ejemplo, un medio para analizar la diferencia en la estructura con el polímero no modificado usando el espectro de RMN mencionado anteriormente, un espectro de absorción de infrarrojo (IR) o similar.

35 B. Un medio para medir el peso del polímero resistente a la llama en una solución que contiene el polímero resistente a la llama mediante el procedimiento mencionado más adelante para confirmar si el peso aumentó o no con respecto al precursor de polímero usado como materia prima.

40 **[0042]** En el primer caso, se añade una parte originada del compuesto de amina usado como modificador como nuevo espectro en el espectro del polímero resistente a la llama modificado con el compuesto de amina con respecto al espectro de un polímero obtenido habitualmente por oxidación al aire (no modificado con un compuesto de amina).

45 **[0043]** En el segundo caso, comúnmente por oxidación al aire, se obtiene generalmente el mismo peso aproximadamente de una fibra resistente a la llama que el peso de la fibra precursora, pero es preferible que el peso aumente generalmente por la modificación con la amina 1,1 veces o más, además, 1,2 veces o más y además, 1,3 veces o más. Como límite superior de la cantidad aumentada, es preferible aumentar a 3 veces o menos, además, 2,6 veces o menos y además, 2,2 veces o menos. Cuando el cambio de peso es pequeño, la disolución de un polímero resistente a la llama puede hacerse insuficiente, y es posible que el componente del polímero se deje como un material extraño cuando se prepara en productos conformados resistentes a la llama o productos de carbono conformados. Por otra parte, cuando el cambio de peso es grande, puede deteriorar la resistencia a la llama del polímero.

55 **[0044]** En este caso, el polímero resistente a la llama puede ser insoluble en agua o puede ser soluble en agua. La insolubilidad en agua o la solubilidad en agua está relacionada con la selección de disolventes y el cambio de peso mencionado anteriormente, y se reconoce que, cuando se usa un compuesto a base de amina como disolvente, cuanto mayor es el grado de aumento de peso, mayor es la tendencia a ser soluble en agua, pero los detalles no están claros.

60 **[0045]** Además, el polímero insoluble en agua o soluble en agua puede seleccionarse adecuadamente mediante objetos y aplicaciones, pero cuando el tratamiento térmico se hace difícil, se vuelve más frecuentemente insoluble en agua en una fase posterior de productos formados.

[0046] El compuesto a base de amina susceptible de ser usado para la modificación con amina para obtener el polímero resistente a la llama puede ser cualquiera de los compuestos que tienen un grupo amino primario a cuaternario, y en concreto, se mencionan etanolaminas como monoetanolamina (en lo sucesivo, abreviado como MEA), dietanolamina, trietanolamina y N-aminoetiletanolamina, polietilendiaminas como etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina y N-aminoetilpiperazina, y o-, m- y p-fenilendiaminas.

[0047] En particular, aparte de los grupos amino, preferentemente tiene un grupo funcional que tiene un elemento como oxígeno, nitrógeno o azufre como grupo hidroxilo, y es preferible que el compuesto tenga dos o más grupos funcionales que incluyen el grupo amino y un grupo funcional distinto a dicha amina en términos de reactividad, etc. Este puede usarse como una clase o dos clases o más conjuntamente. En el caso de un compuesto que tiene un grupo funcional distinto al grupo amino, por ejemplo, grupo hidroxilo, es posible que el grupo hidroxilo modifique el polímero resistente a la llama.

[0048] El polímero resistente a la llama de la presente invención puede prepararse en una solución que usa un disolvente orgánico como disolvente. En lo que respecta al contenido del polímero resistente a la llama, como límite inferior es preferible el 2% en peso o más, el 10% en peso o más o el 20% en peso o más, en este orden, y como límite superior es preferible el 70% en peso o menos, el 60% en peso o menos o el 50% en peso o menos, en este orden. En el caso de una concentración baja, el efecto de la presente invención en sí no se deteriora pero la productividad en el moldeo es ocasionalmente baja, y en el caso de una alta concentración, la fluidez es tan baja que ocasionalmente provoca una dificultad en el procedimiento de moldeo. En este caso, la concentración del polímero resistente a la llama se calcula mediante la siguiente ecuación.

$$\text{Concentración de polímero resistente a la llama (\% en peso)} = 100 \times \frac{\text{peso de polímero resistente a la llama}}{\text{peso de solución que contiene el polímero resistente a la llama}}$$

En este caso, el peso del polímero resistente a la llama se determina usando un instrumento de análisis termogravimétrico (TG), como el peso del componente sólido residual cuando la solución que contiene polímero resistente a la llama se calienta en gas nitrógeno a una velocidad de 50°C/minuto hasta 300°C. En el caso en el que el polímero sólido pueda separarse mediante un coagulante (precipitante) adecuado, el peso de polímero resistente a la llama puede calcularse directamente a partir del peso de polímero coagulado. En concreto, en el caso de un polímero insoluble en agua, puede determinarse como el peso de polímero sólido después de que se vierta la solución que contiene el polímero resistente a la llama en agua, los componentes solubles en agua del polímero se lavan suficientemente y se retiran con agua caliente de 90°C y se secan.

[0049] Puede usarse un disolvente orgánico a base de amina como disolvente orgánico. Dicho disolvente puede ser cualquier compuesto que tenga una estructura de amina primaria a cuaternaria. Usando dicho disolvente orgánico a base de amina, se obtiene una solución que contiene polímero resistente a la llama en la que el polímero resistente a la llama se disuelve uniformemente, y se prepara un polímero resistente a la llama que tiene también una moldeabilidad favorable.

[0050] Además, el polímero resistente a la llama usado en la presente invención puede prepararse también en una solución usando un disolvente orgánico polar como disolvente. En este disolvente, puede contenerse un compuesto a base de amina como, por ejemplo, un disolvente orgánico a base de amina. Esto se debe a que el polímero resistente a la llama modificado con el compuesto a base de amina tiene una alta polaridad y el disolvente orgánico polar disuelve bien dicho polímero.

[0051] En este caso, los disolventes orgánicos polares son aquellos que tienen un grupo hidroxilo, grupo amino, grupo amida, grupo sulfonilo, grupo sulfona o similar, y son muy compatibles con el agua, y como ejemplos de los mismos pueden usarse etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicol que tiene un peso molecular de 200 a 1.000, sulfóxido de dimetilo (en lo sucesivo, abreviado como DMSO), dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metilpirrolidona o similar, o los descritos anteriormente como disolvente orgánico a base de amina, es decir, etanolaminas como MEA, dietanolamina, trietanolamina y N-aminoetiletanolamina, polietilendiaminas como etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina y N-aminoetilpiperazina, u o-, m- y p-fenilendiamina o similar, junto con un modificador de aminas. Estos pueden usarse como una sola clase, o como una mezcla de dos clases o más.

[0052] Sobre todo, es preferible sulfóxido de dimetilo al considerar que es aplicable también a la hilatura por vía húmeda porque el polímero resistente a la llama coagula fácilmente en agua, y además, se convierte fácilmente en un polímero denso y rígido.

[0053] En el caso de un disolvente a base de amina, el disolvente tiene preferentemente, aparte del grupo amino, un grupo funcional que tiene un elemento como oxígeno, nitrógeno y azufre como grupo hidroxilo, y es preferible que sea un compuesto que tiene dos o más grupos funcionales incluyendo el grupo amino y un grupo

funcional aparte de dichas aminas, considerando la solubilidad. Al preparar una solución que contenga polímero resistente a la llama en la que el polímero resistente a la llama se disuelva más uniformemente, es posible obtener una fibra resistente a la llama con menos materia extraña.

5 **[0054]** Además, dentro de un intervalo para no perjudicar al objeto, por ejemplo, cuando el polímero resistente a la llama es soluble en agua, puede prepararse en una solución uniforme usando otros disolventes como agua (por ejemplo, disolvente soluble en agua) en combinación con el disolvente orgánico polar. El uso de agua es preferible a la vista de la facilidad relativa de extraer el disolvente durante la formación mencionada más adelante o del coste. Cuando se añade agua, la cantidad que se añadirá con respecto a 100 partes en peso del polímero
10 resistente a la llama es, como límite inferior, 5 partes en peso o más, 10 partes en peso o más, o 20 partes en peso o más, y como límite superior, 300 partes en peso o menos, 200 partes en peso o menos, o 150 partes en peso o menos, en este orden.

15 **[0055]** Además, en el caso de un disolvente a base de amina, un disolvente orgánico polar como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicol que tiene un peso molecular de aproximadamente 200 a 1.000, DMSO, dimetilformamida, dimetilacetamida y N-metilpirrolidona puede estar contenido como una pequeña cantidad de otro componente que se mezclará. El uso de dicho compuesto junto con el disolvente orgánico a base de amina es preferible dado que no sólo puede obtenerse una solución que contiene el polímero resistente a la llama a un bajo coste sino que también facilita la extracción de disolventes en la etapa de hilatura que se menciona más adelante.

20 **[0056]** La viscosidad de la solución que contiene polímero resistente a la llama de la presente invención puede determinarse en un intervalo preferible que depende de cada procedimiento de formación, procedimiento de moldeo, temperatura de moldeo y clase de hilera o molde metálico cuando se usa el polímero. En general, puede usarse en un intervalo de 1 a 100.000 Pa·s en una medida a una temperatura de 50°C. Más preferentemente, es de
25 10 a 10.000 Pa·s y más preferentemente de 20 a 1.000 Pa·s. Dicha viscosidad puede medirse por varias clases de viscosímetros, por ejemplo, un viscosímetro rotatorio, un reómetro o un viscosímetro de tipo B. Puede estar en el intervalo mencionado anteriormente por uno cualquiera de los procedimientos de medida. Además, aun cuando la viscosidad está fuera de dicho intervalo, también puede usarse en la viscosidad apropiada por calentamiento o enfriamiento durante la hilatura.

30 **[0057]** A continuación, se explican ejemplos de procedimiento de fabricación de la solución que contienen el polímero resistente a la llama de la presente invención. Como ejemplos de procedimiento de obtención de la solución que contiene el polímero resistente a la llama de la presente invención, se ilustran los siguientes procedimientos.

35 A. Un procedimiento de preparación de un precursor de polímero resistente a la llama en una solución.

B. Un procedimiento de disolución directamente del componente del polímero resistente a la llama en un disolvente.

40 **[0058]** En cualquiera de los procedimientos mencionados anteriormente, como precursor de polímero como materia prima, por ejemplo, un polímero de base acrílica, un polímero cuya materia prima es alquitrán cuya materia prima es petróleo o carbón, puede usarse una resina fenólica o similar. Sobre todo, el polímero de base acrílica es preferible con vistas a la solubilidad.

45 **[0059]** Como polímero de base acrílica, con vistas a una progresión sencilla de la reacción para conseguir resistencia a la llama y solubilidad, es preferible que sea PAN que tenga una estructura derivada de AN. Cuando el PAN es un copolímero, es preferible que el PAN comprenda la unidad procedente del 85% en moles de AN o más, más preferentemente el 90% en moles o más y más preferentemente todavía el 92% en moles o más y otro componente del copolímero. Los procedimientos de polimerización de dicho polímero de base acrílica no están
50 limitados especialmente, si bien puede aplicarse un procedimiento de polimerización en solución, un procedimiento de polimerización en suspensión, un procedimiento de polimerización en suspensión espesa, un procedimiento de polimerización en emulsión o similar.

55 **[0060]** Como ejemplos concretos de los componentes de copolímero, pueden copolimerizarse una sal metálica de ácido allilsulfónico, sal metálica del ácido metallsulfónico, éster del ácido acrílico, éster del ácido metacrílico y acrilamida o similar. Y, además de los componentes de copolímero mencionados anteriormente, como componentes para promover la preparación de compuestos resistentes a la llama que contienen un grupo vinilo, en concreto, pueden copolimerizarse ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico o similar y una parte o la totalidad de estos pueden ser neutralizados con un componente alcalino como amoniaco. El peso molecular medio en número
60 del polímero de base acrílica puede ser seleccionado arbitrariamente desde aproximadamente 1.000 a 1.000.000. El peso molecular medio en número puede determinarse a partir de una medida de la viscosidad intrínseca o similar de una solución diluida.

[0061] En el caso en el que el precursor de polímero se disuelve en un disolvente orgánico polar, las formas y

configuraciones del precursor de polímero pueden ser cualesquiera entre en polvo, escamosas o fibrosas, y también puede usarse un residuo de polímero o un residuo de hilo producido durante la polimerización o hilatura como materia prima de reciclado. Es preferible que sean en polvo, en particular, partículas finas de 100 μm o menos, con vistas a la solubilidad en un disolvente. Además, también puede usarse una solución de polímero, obtenida disolviéndolas de antemano en un disolvente en una fase de monómero y polimerización mediante un procedimiento de polimerización apropiado, tal cual.

[0062] En el caso en el que el polímero resistente a la llama se disuelve directamente en un disolvente orgánico polar, como polímero puede usarse el precursor de polímero mencionado anteriormente oxidado en atmósfera de oxígeno a una temperatura apropiada, por ejemplo, de 200 a 300°C. Con respecto a dicho polímero cuya resistencia a la llama está bien promovida, su forma no está limitada en particular y puede ser fibrosa, en partículas, en polvo o porosa. Como dicho polímero resistente a la llama, un precursor de polímero preparado en la forma mencionada anteriormente puede hacerse de antemano resistente a la llama, por ejemplo, un precursor de polímero como, por ejemplo, un filamento puede hacerse resistente a la llama y posteriormente someterse a un corte o procesamiento o similar en una forma apropiada. Además, también pueden usarse productos resistentes a la llama comercializados, y también pueden usarse residuos producidos durante la fabricación de dichos productos resistentes a la llama. Según dichos procedimientos, se hace posible producir productos resistentes a la llama mediante reciclado una vez producidos residuos de fibras resistentes a la llama.

[0063] Incluso en el caso en el que el precursor de polímero se disuelve en un disolvente a base de amina o en un disolvente orgánico polar en presencia de un compuesto a base de amina, o incluso en el caso en el que el polímero resistente a la llama se disuelve en un disolvente a base de amina o en un disolvente orgánico polar en presencia de un compuesto a base de amina, la disolución puede realizarse a presión normal, o, como pudiera ser el caso, también puede realizarse en una presión aumentada o a una presión reducida. Como aparatos usados para la disolución, pueden usarse vasos de reacción corrientes equipados con un agitador, mezcladores como extrusores o amasadores, en solitario o en combinación.

[0064] En este caso, la disolución se realiza preferentemente usando de 100 a 1.900 partes en peso, más preferentemente de 150 a 1.500 partes en peso del disolvente a base de amina o del total del compuesto a base de amina y el disolvente orgánico polar con respecto a 100 partes en peso de polímero de base acrílica.

[0065] En el caso en el que el precursor de polímero se disuelve en un disolvente a base de amina o en un disolvente orgánico polar en presencia de un compuesto a base de amina y posteriormente se hace resistente a la llama, es preferible que se use un agente oxidante para hacerlo suficientemente resistente a la llama. Además, con el fin de mejorar adicionalmente el grado de resistencia a la llama de un polímero cuya resistencia a la llama se promueve, puede usarse un agente oxidante. Como dichos agentes oxidantes, pueden usarse agentes oxidantes orgánicos o inorgánicos. Sobre todo, es preferible añadir aire con vistas a la manipulación y el coste. Además, con el fin de hacer resistente a la llama y disolver en líquido uniformemente en una fase líquida, es preferible usar un agente oxidante que pueda mezclarse fácilmente en el sistema de disolvente. En concreto, se mencionan agentes oxidantes con base nitrogenada, base de nitróxido y base de quinona. Sobre todo, según se prefiere en particular, pueden mencionarse compuestos nitrogenados aromáticos como nitrobenzono, o-, m-, p-nitrotolueno, nitroxileno, o-, m-, p-nitrofenol, ácido o-, m-, p-nitrobenzoico. La cantidad que se añadirá de estos agentes oxidantes no está limitada en particular, pero es preferible que sea de 0,01 a 100 partes en peso, más preferentemente de 1 a 80 partes en peso y más preferentemente todavía de 3 a 60 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del precursor de polímero. Controlando dicha proporción de formación de compuestos, se hace fácil controlar la concentración de solución obtenida finalmente que contiene el polímero resistente a la llama en el intervalo preferible mencionado anteriormente.

[0066] En el caso en el que el precursor de polímero se disuelva en un disolvente a base de amina o en el disolvente orgánico polar en presencia del compuesto a base de amina y posteriormente se haga resistente a la llama, el disolvente a base de amina y el agente oxidante, o el compuesto a base de amina, el disolvente orgánico polar y el agente oxidante pueden mezclarse antes de añadir el precursor de polímero o pueden mezclarse simultáneamente con el precursor de polímero. Es preferible que el precursor de polímero, el compuesto a base de amina y el disolvente orgánico polar se mezclen de antemano y se calienten para ser disueltos, y a continuación los agentes oxidantes se añaden a la misma para obtener un polímero resistente a la llama, con vistas a la producción de materia menos insoluble. No hace falta decir que no se impide que se mezclen en dicha solución un componente distinto al precursor de polímero, el agente oxidante, el compuesto a base de amina y el disolvente orgánico polar.

[0067] Dicha solución mixta del precursor de polímero, el compuesto a base de amina y el disolvente orgánico polar y similar se calientan a una temperatura apropiada para promover con ello que el precursor de polímero se disuelva y se haga resistente a la llama. En este punto, es preferible que la temperatura es de 100 a 350°C, más preferentemente de 110 a 300°C y más preferentemente todavía de 120 a 250°C, aunque depende del disolvente y el agente oxidante que se usen. No hace falta decir que incluso en el caso en el que se disuelva un precursor de polímero cuya resistencia a la llama se promueve, puede promoverse la resistencia a la llama por

calentamiento.

[0068] Es preferible que no exista materia sin reaccionar, materia insoluble o gel en la solución que contenga polímero resistente a la llama usado en la presente invención obtenido por el procedimiento mencionado anteriormente, pero puede permanecer en una cantidad muy pequeña. Dependiendo de los casos, es preferible que la materia sin reaccionar o la materia insoluble se filtre/disperse usando un filtro sinterizado o similar antes de preparar la solución en una fibra.

[0069] En este caso, en la solución que contiene polímero resistente a la llama usado en la presente invención pueden estar contenidos una partícula inorgánica como sílice, alúmina o zeolita, un pigmento como negro de carbón, un agente desespumante como silicona, un estabilizador/retardante de llama como un compuesto fosforoso, varias clases de tensioactivos, y otros aditivos. Y pueden incluirse compuestos inorgánicos como cloruro de litio y cloruro de calcio con el fin de mejorar la solubilidad del polímero resistente a la llama. Estos compuestos pueden añadirse antes de promover la conversión en resistente a la llama o después de promover la conversión en resistente a la llama.

[0070] Además, en el caso en el que estén contenidos etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicol, DMSO, dimetilformamida, dimetilacetamida o similar, que es el compuesto polar mencionado anteriormente, estos compuestos pueden añadirse al disolvente orgánico a base de amina o estar contenidos en el precursor de polímero.

[0071] Dependiendo de la viscosidad, la concentración del polímero, el grado de conversión en resistente a la llama y la clase de disolvente o similar de la solución que contiene el polímero resistente a la llama obtenido finalmente, puede ajustarse apropiadamente al intervalo preferible mencionado anteriormente.

[0072] A continuación, se explica una fibra resistente a la llama en la que se emplea el polímero resistente a la llama. Una fibra resistente a la llama de la presente invención está compuesta por el polímero resistente a la llama modificado con el compuesto de amina en una parte o en la totalidad. En general, se agregan fibras únicas de una fibra resistente a la llama para formar un conjunto como un haz de fibras.

[0073] En la primera forma de realización de una fibra resistente a la llama de la presente invención, un coeficiente de variación de áreas en sección transversal de una fibra individual en dicho conjunto es del 25% o menos, preferentemente del 25% o menos, más preferentemente del 20% o menos. Es decir, al reducir el coeficiente de variación de las áreas en sección transversal de una fibra individual, es decir, al reducir la variación de las áreas en sección transversal de una fibra individual, dicha fibra resistente a la llama mejora en propiedad de estirado en la etapa de tratamiento de carbonización, y dado que se hace posible un estirado en una mayor proporción, se hace posible obtener una fibra de carbono que tiene altas propiedades físicas. En este caso, el coeficiente de variación de las áreas en sección transversal de una fibra individual puede determinarse del modo siguiente. Es decir, las fibras individuales que constituyen un conjunto se sitúan en paralelo para formar un haz, y el conjunto de las mismas se integra con una resina, y su sección transversal se observa al microscopio y se toma una fotografía con un aumento de 1.000, en cuyo caso el número total de las fibras individuales es de aproximadamente 500 fibras, en total, e incluso en el caso de 1.000 fibras o más, al menos el 20% de las fibras se muestrean, y se determina el área en sección transversal de fibras individuales, por ejemplo, usando un análisis de imagen, y dicho coeficiente de variación se determina mediante cálculo. En este caso, el coeficiente de variación se define como un valor de desviación típica de población/media x 100.

[0074] En la primera forma de realización de una fibra resistente a la llama de la presente invención, es preferible que su densidad relativa sea de 1,1 a 1,6, es más preferible de 1,15 a 1,55 y es todavía más preferible de 1,2 a 1,5 preferible. Cuando la densidad relativa es demasiado pequeña, hay muchos huecos en el interior de la fibra individual y resistencia de la fibra puede disminuir, por otra parte, cuando es demasiado grande, la compacidad se hace demasiado alta y su elongación a la rotura puede disminuir demasiado. La densidad relativa puede determinarse usando el procedimiento de inmersión o el procedimiento de inmersión-flotación según JIS Z 8807(1976).

[0075] En una segunda forma de realización de una fibra resistente a la llama descrita en la presente memoria descriptiva, es necesario que la orientación molecular mediante medida de rayos X de ángulo amplio sea del 65% o más, preferentemente del 70% o más, más preferentemente del 72%, y que la densidad relativa de una fibra resistente a la llama sea de 1,35 o más. Al hacer el grado de orientación molecular del 65% o más, es posible preparar una fibra resistente a la llama excelente de características mecánicas y altamente resistente al entorno. Cuando mayor sea el grado de orientación molecular, más preferible, pero cuando se intenta un grado de orientación del 85% o más, puede producirse una rotura del hilo o una generación de esponjamiento. La densidad relativa de una fibra resistente a la llama varía dependiendo de su peso molecular o de la cantidad residual de nitrilos del polímero resistente a la llama que constituye una fibra resistente a la llama, pero si es menor que 1,35, su resistencia al entorno es insuficiente. Es más preferentemente de 1,40 o más, más preferentemente todavía de 1,43 o más, y

cuanto más elevada más preferible, pero es difícil obtener una fibra resistente a la llama de más de 1,60.

[0076] Naturalmente, es más preferible que una fibra resistente a la llama de la presente invención tenga las dos características de la primera forma de realización y la segunda forma de realización mencionadas anteriormente.

[0077] Tal como se expone más adelante, una fibra resistente a la llama de la presente invención puede obtenerse a través de una etapa de hilatura de la solución mencionada anteriormente que contiene polímero resistente a la llama y una etapa de eliminación de disolvente.

[0078] Una fibra resistente a la llama de la presente invención puede ser fibra en filamentos o fibra cortada. Cuando es en filamentos, es apropiada para su uso como materia prima de fibra de carbono en formación tal cual en paralelo, y cuando es una fibra cortada, es apropiada, por ejemplo, como fibra rizada, para su uso como un material textil como una tela tejida, una tela de punto, una tela no tejida o similar.

[0079] Además, cuando se prepara en un haz de fibras, el número de fibras individuales en el haz se determina apropiadamente según el uso, aunque preferentemente es de 50 a 100.000 fibras/haz, más preferentemente de 100 a 80.000 fibras/haz y más preferentemente todavía de 200 a 60.000 fibras/haz, con vistas a una posterior capacidad de procesamiento de la fase.

[0080] Además, el grosor de cada fibra individual es, en el caso de que se use como materia prima de fibra de carbono, preferentemente de 0,00001 a 100 dtex, más preferentemente de 0,01 a 100 dtex. Por otra parte, es preferentemente de 0,1 a 100 dtex, más preferentemente de 0,3 a 50 dtex en el caso de que se procese en forma de tela. Además, el diámetro de una fibra individual es preferentemente de 1 nm a 100 μm , más preferentemente de 10 nm a 50 μm en el caso de que se use como materia prima de fibra de carbono. Por otra parte, es preferentemente de 5 a 100 μm , más preferentemente de 7 a 50 μm en el caso de que se procese en forma de tela.

[0081] Además, la forma en sección transversal de cada fibra individual puede ser circular, elíptica, de tipo envoltura o de forma indefinida dependiendo de los casos.

[0082] Además, en una fibra resistente a la llama de la presente invención, es preferible que la resistencia a la tracción de una fibra individual sea de 0,1 a 10 g/dtex, más preferentemente de 0,2 a 9 g/dtex y más preferentemente todavía de 0,3 a 8 g/dtex. Dicha resistencia a la tracción puede medirse usando un instrumento de pruebas de tracción de uso general (por ejemplo, Modelo 1125 fabricado por Instron Corporation) en conformidad con JIS L1015 (1981).

[0083] Además, la cantidad residual de disolvente componente contenida en una fibra resistente a la llama es preferentemente del 10% en peso o menos, más preferentemente del 5% en peso o menos y más preferentemente todavía del 1% en peso o menos. Si dicha cantidad residual de disolvente es demasiado grande, la resistencia a la llama puede deteriorarse.

[0084] A continuación, se explica un procedimiento de producción de una fibra resistente a la llama para obtener una fibra resistente a la llama de la presente invención.

[0085] Como procedimientos para hilatura de la solución que contiene polímero resistente a la llama en un estado fibroso, se emplea un procedimiento de hilatura por vía húmeda o un procedimiento de hilatura por vía semiseca para aumentar la productividad del procedimiento.

[0086] En concreto, la hilatura puede realizarse preparando la solución de polímero resistente a la llama mencionada anteriormente como solución de hilatura, elevando la presión mediante una bomba de aumento de la presión o similar a través de un tubo, dosificando y extruyendo mediante una bomba de engranajes o similar, y vertiendo desde una hilera. En este caso, como material de la hilera puede usarse apropiadamente SUS, oro, platino o similar.

[0087] Además, antes de que la solución de polímero resistente a la llama fluya en los orificios de la hilera, es preferible filtrar o dispersar la solución de polímero resistente a la llama usando un filtro sinterizado de la fibra inorgánica o fibra sintética mencionada anteriormente, por ejemplo, usando una tela tejida, una tela de punto, una tela no tejida o similar hecha de poliéster o poliamida como filtro, para reducir la variación de las áreas en sección transversal de una fibra individual del conjunto obtenido de fibra resistente a la llama.

[0088] Pueden emplearse valores arbitrarios, como diámetro del orificio de la hilera, de 0,01 a 0,5 mm ϕ , como longitud del orificio de 0,01 a 1 mm. Además, como número de orificios de la hilera, puede emplearse un número arbitrario de 10 hasta 1.000.000. Como disposición de orificio, puede emplearse un tipo arbitrario como configuración en zigzag, y los orificios pueden estar separados en grupos de manera que las fibras puedan separarse.

[0089] Desde la hilera, la solución de hilatura se vierte directa o indirectamente en un baño de coagulación para obtener un hilo coagulado. Es preferible que el líquido del baño de coagulación esté constituido por el disolvente usado como solución de hilatura y es más preferible un componente de aceleración de la coagulación con vistas a obtener facilidad y sencillez, y usar agua como componente de aceleración de la coagulación. Si se selecciona una sustancia insoluble en agua como polímero resistente a la llama, el agua puede usarse como componente de aceleración de la coagulación. La proporción entre el disolvente para hilatura y el componente de aceleración de la coagulación en el baño de coagulación y la temperatura del líquido del baño de coagulación, se seleccionan apropiadamente considerando la compacidad, la suavidad superficial, la capacidad de hilatura, etc., del hilo coagulado que se obtendrá, pero especialmente, como concentración del baño de coagulación, puede elegirse un intervalo arbitrario de disolvente/agua = 0/100 a 95/5, aunque es preferible de 30/70 a 70/30 y es especialmente preferible de 40/60 a 60/40. Además, la temperatura del baño de coagulación puede ser una temperatura arbitraria de 0 a 100°C. Además, como baño de coagulación, en el caso de un alcohol cuya compatibilidad con agua sea reducida como propanol o butanol, puede usarse como baño al 100%.

[0090] En este caso, en la primera forma de realización del procedimiento de producción de una fibra resistente a la llama de la presente invención, es necesario preparar un grado de hinchamiento del hilo coagulado obtenido a entre el 100 y el 1.000% en peso, preferentemente del 200 al 900% y más preferentemente todavía del 300 al 800%. El hecho de que el grado de hinchamiento del hilo coagulado se encuentre en estos intervalos se corresponde enormemente con la tenacidad y la flexibilidad del hilo coagulado y tiene una influencia en la capacidad de hilatura. El grado de hinchamiento se determina con vistas a la capacidad de hilatura y tiene una influencia en la propiedad de estirado en baño en etapas posteriores, aunque si está en este intervalo, el coeficiente de variación de las áreas en sección transversal de una fibra individual puede hacerse pequeña en la fibra resistente a la llama obtenida. Además, para dicho grado de hinchamiento, el hilo coagulado es normalmente amorfo. En este caso, si es amorfo o no puede determinarse mediante difracción de rayos X de ángulo amplio. Además, el grado de hinchamiento del hilo coagulado puede controlarse mediante una afinidad entre el polímero resistente a la llama que constituye el hilo coagulado y el baño de coagulación, la temperatura del baño de coagulación o la concentración del baño de coagulación, y haciendo la temperatura del baño de coagulación o la concentración del baño de coagulación en el intervalo mencionado anteriormente para el polímero resistente a la llama especificado, es posible prepararlo en el grado de hinchamiento del intervalo mencionado anteriormente.

[0091] A continuación, el hilo coagulado debe estirarse en un baño de estirado o lavarse en un baño de lavado con agua. Naturalmente, puede estirarse en el baño de estirado mientras se lava con agua en el baño de lavado con agua. La relación de estiramiento debe ser de 1,05 a 5 veces, preferentemente de 1,1 a 3 veces y más preferentemente de 1,15 a 2,5 veces. En el baño de estirado, se usa agua caliente o un disolvente/agua, el baño de estirado concentración como disolvente/agua puede estar en un intervalo arbitrario de 0/100 a 70/30. además, como baño de lavado con agua, se usa normalmente agua caliente y las temperaturas del baño de estirado y el baño de lavado con agua son preferentemente de 50 a 100°C, más preferentemente de 60 a 95°C y preferentemente en particular de 65 a 85°C.

[0092] En la presente invención, después de completar la coagulación, se seca la fibra y, si fuera necesario, se estira para convertirla en una fibra resistente a la llama.

[0093] Como procedimientos de secado, pueden seleccionarse y combinarse apropiadamente la puesta en contacto directa de la fibra con varios rodillos secados y calentados, insuflación de aire caliente o vapor, irradiación con rayos infrarrojos u ondas electromagnéticas de alta frecuencia, reducción de presión o similar. En el caso en el que se insufla aire caliente, la insuflación puede ser un flujo paralelo o un flujo transversal a la dirección de desplazamiento de la fibra. Como rayos infrarrojos para el tipo de calentamiento por radiación, puede emplearse rayos de infrarrojo lejano, rayos de infrarrojo medio y rayos de infrarrojo cercano y también puede seleccionarse una irradiación con microondas. La temperatura de secado puede seleccionarse arbitrariamente en el intervalo de aproximadamente 50 a 450°C, pero, en general, es posible el secado, en el caso de una temperatura baja, en un tiempo prolongado, y en el caso de una temperatura alta, en un tiempo breve.

[0094] Cuando la fibra es estirada después del secado, la densidad relativa de la fibra después del secado es, generalmente, de 1,15 a 1,5, preferentemente de 1,2 a 1,4 y más preferentemente de 1,2 a 1,35. El coeficiente de variación de las áreas en sección transversal de una fibra individual del conjunto de fibras después del secado es preferentemente del 5 al 30%, más preferentemente del 7 al 28% y más preferentemente todavía del 10 al 25%. Además, es preferible que la elongación a la rotura de una fibra individual en el conjunto de fibras después del secado sea del 0,5 al 20%. Además, con respecto al conjunto de fibras después del secado, es preferible que la energía de oxidación exotérmica (J/g) determinada por un análisis de calorímetro de barrido diferencial (DSC) sea de 50 a 400. Si se diera el caso, también podría realizarse un secado por lotes, no un secado continuo.

[0095] En el procedimiento de producción de la presente invención, el hilo coagulado obtenido por hilatura de la solución mencionada anteriormente que contiene polímero resistente a la llama, preferentemente después de superar la etapa de secado o similar mencionada anteriormente, se somete a un estirado en caliente en presencia

de agua. Tras superar dicha etapa, puede obtenerse una fibra resistente a la llama mencionada anteriormente con un grado de orientación molecular por rayos X de ángulo amplio del 65% o más y una densidad relativa de 1,35 o más.

5 **[0096]** Para dicha etapa de estirado, es preferible emplear procedimientos de calentamiento en un estado en el que la fibra contiene agua, como un estirado en un baño en el que se usa agua templada o agua caliente, o un estirado en el que se usa vapor, sometándolo a un estirado en caliente mediante un dispositivo de calor seco o rodillos después de impartir de antemano agua a la fibra, o similar, y es especialmente preferible el estirado en caliente mediante el estirado por vapor. Esto se basa en el descubrimiento de que el polímero resistente a la llama modificado con amina usado para producir una fibra resistente a la llama de la presente invención se plastifica significativamente con agua. En general, es difícil realizar la orientación por estirado de una fibra que consiste en una molécula que tiene una estructura química rígida como polímero resistente a la llama de la presente invención. Un polímero que tiene una cadena molecular rígida tiene generalmente un alto punto de fusión o punto de transición vítrea, y puede descomponerse sin plastificarse cuando sólo se eleva su temperatura. Para orientar dicho polímero rígido, son necesarias ideas especiales, por ejemplo, de manera que, en aramidias de tipo para o similar, los polímeros se orientan en hilera controlándolos en estados de cristal líquido. Sin embargo, como los autores de la invención han descubierto después de grandes esfuerzos, la fibra resistente a la llama modificada con amina de la presente invención es susceptible de ser estirada en una condición especificada de contenido en agua y temperatura. Se ha descubierto que una fibra resistente a la llama obtenida por una reacción de oxidación en fase gaseosa contiene el 5% o más de agua, pero su estirado es imposible dado que se forman reticulaciones entre moléculas debido a una reacción de oxidación aleatoria con el oxígeno. Por otra parte, se estima que el polímero modificado con amina de la presente invención no tiene reticulación entre moléculas, y se espera que las moléculas se plastifiquen cuando se desconecten las interacciones entre moléculas. En consecuencia, por las características de la presente invención de que, al someter la solución mencionada anteriormente que contiene polímero resistente a la llama a una hilatura por vía húmeda o semiseca, se hace posible un estirado con agua por primera vez, y se hace posible obtener una fibra resistente a la llama de alta densidad y alto grado de orientación.

15 **[0097]** En el caso en el que se emplee un estirado en baño, la temperatura es preferentemente de 70°C o más, más preferentemente de 80°C o más y es más preferible todavía el estirado a 90°C o más. En esta fase, la estructura de fibra ya se ha adensado, y no hay peligro de que se generen macrovacíos aun cuando se eleve la temperatura, y es preferible el estirado a la máxima temperatura posible dado que el efecto de orientación molecular se acentúa. Es preferible usar agua en el baño, aunque puede permitirse añadir un disolvente u otro compuesto para mejorar adicionalmente la propiedad de estirado.

20 **[0098]** Es preferible que la temperatura de estirado sea elevada, aunque 100°C es básicamente el límite superior del estirado en el baño. Por este motivo, se emplea más preferentemente un estirado en el que se usa vapor. Es preferible que la temperatura sea más alta, pero cuando se usa vapor saturado, dado que la presión interna del aparato es elevada, la fibra puede resultar dañada por la eyección del vapor. Para obtener una fibra resistente a la llama que tenga un grado de orientación del 65% o más, puede usarse un vapor saturado de 100°C o más y 150°C o menos. Cuando la temperatura supera los 150°C, el efecto plastificante alcanza gradualmente el máximo, y el daño en la fibra debido a la eyección de vapor se agrava bastante. Como aparato de tratamiento de estirado en el que se usa vapor saturado, se usa preferentemente un aparato ideado de manera que se proporcione con varios orificios en las entradas y salidas de la fibra para someter a presión el interior del aparato de tratamiento.

25 **[0099]** Es posible usar un vapor supercalentado a alta temperatura y presión normal, con el fin de evitar que la fibra resulte dañada por la eyección de vapor. Se hace posible calentando el vapor a presión normal mediante calentamiento eléctrico, vapor, calentamiento por inducción o similar e introduciéndolo a continuación en el aparato de tratamiento de estirado. Como temperatura es posible 100°C o más y 170°C o menos, si bien es preferible 110°C o más y 150°C o menos. Cuando la temperatura es demasiado alta, el agua contenida en el vapor disminuye, y se hace difícil conseguir el efecto de plastificación de la fibra.

30 **[0100]** Como relación de estiramiento en el baño y relación de estiramiento por vapor, es preferible 1,5 veces o más y es más preferible 2,0 veces o más. Con el fin de acelerar la orientación molecular, es preferible que la relación de estiramiento sea más elevada, pero específicamente no existe límite superior. Sin embargo, dadas las limitaciones en la estabilidad de conformado de la fibra, es imposible superar aproximadamente 6 veces en la mayoría de los casos.

35 **[0101]** Además, el concepto básico de la presente invención está presente en el uso del efecto plastificante por el componente de agua en una fibra resistente a la llama, y su procedimiento no está limitado al estirado en baño o al estirado con vapor. Por ejemplo, es posible estirar mediante calor con un horno de calor seco o un rodillo en caliente después de impartir el componente de agua.

40 **[0102]** Es posible usar una máquina de estirado de tipo sin contacto en la que se usa un horno de calor seco, o además, también una máquina de estirado con contacto en la que se usa una lámina de contacto o un rodillo en

caliente. Sin embargo, en el caso de la máquina de estirado con contacto, la evaporación del componente de agua es rápida, y es probable que la fibra se roce mecánicamente en el punto en el que comienza el estirado. Además, en el caso de una máquina de estirado sin contacto, se necesita una temperatura de 250°C o más, y como pudiera suceder, se provoca una descomposición del polímero. Además, cuando se usa la máquina de estirado sin contacto o la máquina de estirado con contacto, el efecto de estirado es bajo, y es más difícil obtener una fibra resistente a la llama de alta orientación que en un procedimiento de estirado en el que se usa componente de agua. Por estos motivos, es preferible emplear un estirado en baño o un estirado por vapor.

[0103] Preferentemente, la fibra así estirada se seca de nuevo, si fuera necesario. El contenido en agua de la fibra es preferentemente del 10% o menos y más preferentemente del 5% o menos. Como procedimiento de secado, puede seleccionarse o combinarse apropiadamente la puesta en contacto directa de la fibra con una pluralidad de rodillos secos y calientes o placas calientes, insuflación de aire caliente o vapor, irradiación con rayos infrarrojos o rayos electromagnéticos de alta frecuencia, reducción de presión o similar, pero para un secado de manera eficaz, es preferible secar mediante rodillos. No existe limitación en cuanto al número de rodillos. Como temperatura de los rodillos, es preferible 100°C o más y 300°C o menos y es más preferible 150°C o más y 200°C o menos. En esta etapa, si el secado es insuficiente, puede provocarse una rotura de la fibra cuando se carga tensión en la fibra en una etapa posterior de tratamiento térmico.

[0104] Es preferible que el hilo estirado y secado se someta posteriormente, según se necesite, a una etapa de tratamiento térmico. El polímero resistente a la llama usado en la presente invención no tiene muchas reticulaciones intermoleculares, y cuando se usa una fibra en la que este polímero se hila, se seca y se estira en solitario, dependiendo de sus condiciones, puede producirse una relajación de la orientación cuando el producto final se expone a una alta temperatura o a un producto químico. Para evitarlo, es preferible proporcionar reticulaciones mediante una reacción química después de la etapa de estirado. No existe limitación al procedimiento de tratamiento térmico, y la puesta en contacto directa de la fibra con una pluralidad de rodillos calientes o placas calientes, la insuflación de aire caliente o vapor, la irradiación con rayos infrarrojos u ondas electromagnéticas de alta frecuencia, la reducción de la presión o similar pueden seleccionarse y combinarse apropiadamente, pero con el fin de controlar la reacción química o de suprimir una variación de las estructuras de fibra, es preferible usar un dispositivo de calor seco. La temperatura o la duración del tratamiento se selecciona apropiadamente dependiendo del grado de oxidación del polímero resistente a la llama que se use, el grado de orientación de la fibra y las características requeridas del producto final, pero es preferible que la temperatura de tratamiento sea de 200°C o más y de 400°C o menos. Es más preferible un tiempo de tratamiento más corto para elevar la eficacia de la producción, pero cuando se eleva la temperatura por este motivo, como es probable que se produzca una diferencia estructural en la sección transversal, la temperatura se controla apropiadamente dependiendo de las características requeridas del producto. En concreto, el tiempo de tratamiento puede ser un valor arbitrario entre 0,01 y 60 minutos. Además, es preferible estirar la fibra cuando se somete a un tratamiento térmico. Sometiéndola a un estirado, puede incrementarse adicionalmente la orientación molecular. Es preferible que dicha relación de estiramiento sea de 1,05 a 4 veces. La relación de estiramiento se decide a partir de la resistencia o el grosor de una fibra resistente a la llama requeridos y de la capacidad de procesamiento y la temperatura de tratamiento térmico.

[0105] Es preferible que la fibra así obtenida no empiece a arder al ponerse en contacto con una llama, y es preferible que su LOI (índice de oxígeno mínimo) sea de 40 o más. Además, una fibra resistente a la llama de la presente invención tiene una alta orientación/alta densidad, unas características mecánicas adecuadas y una alta resistencia al entorno, como los productos químicos o el calor. En el caso en el que se estire después del secado, la temperatura de estirado es de 200 a 400°C, preferentemente de 200 a 350°C y la relación de estiramiento es de 1,1 a 4 veces, preferentemente de 1,2 a 3 veces y más preferentemente de 1,3 a 2,5. La relación de estiramiento se determina a partir de la resistencia o el grosor de una fibra resistente a la llama requeridos. Además, en el estirado, también es importante el tratamiento térmico, y dependiendo de su temperatura, puede seleccionarse un valor arbitrario entre 0,01 y 15 minutos como tiempo de tratamiento térmico. El estirado y el tratamiento térmico pueden realizarse simultáneamente o por separado.

[0106] Es preferible que la proporción residual de grupo acrílico de la fibra después del secado sea del 10% o más y del 50% o menos. La proporción residual del grupo acrílico mencionado en la presente memoria descriptiva es una proporción de grupo acrílico que no se oxida por reacción de oxidación en la molécula de polímero resistente a la llama que constituye la fibra. Como procedimiento de evaluación concreto, puede usarse una espectroscopia de infrarrojo. Se pesan 2 mg de muestra de fibra finamente triturada por trituración en forma congelada o similar y posteriormente se tritura y se mezcla en un mortero o similar con 300 mg de KBr. Se peletiza a una presión reducida y se mide su espectro infrarrojo. Aparece un máximo aproximadamente en 2.240 cm^{-1} que es el máximo del grupo acrílico, y se mide esta área de máximo. Por otra parte, de la misma forma, se toma un espectro de infrarrojo de PAN y se mide un área de máximo aparecida aproximadamente a 2.240 cm^{-1} . El área de máximo de la muestra medida dividida por el área de máximo de PAN y multiplicada por 100 se define como la proporción residual de grupo acrílico. Si la proporción residual de grupo acrílico es del 10% o más, se mantiene una flexibilidad molecular y se hace posible un estirado suave. Una proporción residual de grupo acrílico más preferible es del 20% o más y más preferentemente del 25% o más. Y es preferible que la proporción residual de grupo acrílico sea del 50% o menos.

Si el grupo acrílico permanece más, la etapa de tratamiento térmico de una fase posterior se convierte en un tratamiento de alta temperatura o tiempo prolongado, y el coste de fabricación se hace elevado. Una proporción residual de grupo acrílico más preferible es del 40% o menos, más preferentemente del 35% o menos.

5 **[0107]** En la segunda forma de realización del procedimiento de producción de una fibra resistente a la llama de la presente invención, aun cuando el grado de hinchamiento del hilo coagulado obtenido no esté en el intervalo especificado mencionado anteriormente, en el caso en el que se estire después del secado, realizando por separado el secado a entre 50 y 300°C y el estirado a entre 200 y 350°C como etapas independientes, puede prepararse la fibra resistente a la llama de la presente invención mencionada anteriormente. Habitualmente, el procedimiento de producción de una fibra resistente a la llama de la presente invención se hace más preferible si se tienen las dos características de la primera forma de realización y la segunda forma de realización mencionadas anteriormente.

10 **[0108]** En la presente invención, es posible impartir apropiadamente componentes de agente de lubricación a la fibra coagulada o a la fibra después de lavado con agua y estirado que está en un estado hinchado con agua, dependiendo de los requisitos de las etapas de procesamiento posteriores. En el caso en el que se imparta un componente de agente de lubricación, la concentración del agente de lubricación está generalmente entre el 0,01 y el 20% en peso. Como procedimiento de impartición, puede seleccionarse apropiadamente aplicarlo teniendo en cuenta que pueda impartirse uniformemente incluso en el interior del hilo, pero en concreto, se emplea una inmersión del hilo en un baño de agente de lubricación, una pulverización y caída en el hilo en desplazamiento o similar. En este caso, el agente de lubricación es, por ejemplo, uno que comprende un componente de agente de lubricación principal como silicona y una componente de diluyente que diluye el componente principal, y la concentración del agente de lubricación es aquella que contiene una proporción entre el componente principal del agente de lubricación y el agente de lubricación conjunto. La clase del componente del agente de lubricación no está limitada especialmente, pero puede impartirse un tensioactivo de poliéster o a base de poliéter, una silicona, una silicona modificada con amino, una silicona modificada con epóxido, una silicona modificada con poliéter, en solitario, o en combinación, y pueden impartirse también otros componentes de agente de lubricación.

20 **[0109]** La cantidad impartida de dicho componente de agente de lubricación se obtiene como la proporción entre componente puro y peso en seco de la fibra, y es preferible del 0,1 al 5% en peso, es más preferible del 0,3 al 3% en peso y es más preferible todavía del 0,5 al 2% en peso. Si la cantidad impartida del componente de agente de lubricación es demasiado pequeña, se genera una cohesión entre fibras individuales entre sí, y puede reducirse la resistencia a la tracción de la fibra de carbono obtenida, y si es demasiado grande, puede hacerse improbable que se consiga el efecto de la presente invención.

30 **[0110]** En el caso en el que una fibra resistente a la llama está en un estado de haz que comprende una pluralidad de fibras individuales, el número de fibras individuales contenidas en el haz puede seleccionarse apropiadamente según su finalidad de uso, pero para preparar el número preferible mencionado anteriormente, puede controlarse mediante el número de orificios de la hilera, o puede disponerse en paralelo una pluralidad de las fibras resistentes a la llama.

35 **[0111]** Además, para preparar el grosor de fibra individual en el intervalo preferible mencionado anteriormente, puede controlarse seleccionando el tamaño de orificio de hilera, o determinando apropiadamente la salida de la hilera.

40 **[0112]** Además, para preparar un grosor de una fibra individual grande, es preferible una extensión del tiempo de secado, o una elevación de la temperatura de secado con vistas a reducir el disolvente residual. Para obtener un artículo conformado fibroso resistente a la llama de un menor grosor de fibra individual, es preferible emplear un procedimiento de hilatura electrónico o similar. Mediante dicho procedimiento, puede conseguirse un grosor de fibra de un nivel de nanofibra como, por ejemplo, preferentemente un diámetro de 100 nm o menos, más preferentemente de 1 a 100 nm, más preferentemente todavía de 5 a 50 nm.

45 **[0113]** Además, la forma en sección transversal de la fibra individual puede controlarse mediante la forma del orificio para su extrusión desde la hilera como, por ejemplo, orificio circular, orificio elíptico, hendidura, etc., o mediante las condiciones de eliminación del disolvente.

50 **[0114]** En la presente invención, es posible obtener una fibra de carbono sometiendo una fibra resistente a la llama a un tratamiento térmico de alta temperatura en una atmósfera inerte, denominado tratamiento de carbonización. Como procedimientos concretos para obtener la fibra de carbono, puede obtenerse sometiendo la fibra resistente a la llama de la presente invención mencionada anteriormente a un tratamiento en una temperatura en el intervalo de, en una atmósfera inerte, una temperatura máxima de 300°C o más y de menos de 2.000°C. Más preferentemente, como límite inferior de la temperatura máxima, son preferibles 800°C o más, 1.000°C o más y 1.200°C o más, en este orden, y como límite superior de la temperatura máxima, también puede emplearse 1.800°C o menos. Además, mediante un calentamiento adicional de dicha fibra de carbono, en una atmósfera inerte, puede prepararse a entre 2.000 y 3.000°C, una fibra de carbono en la que se desarrolla una estructura de grafito.

[0115] En dicha fibra de carbono, como resistencia a la tracción son preferibles 100 MPa o más, 200 MPa o más y 300 MPa o más, más en concreto, es 1.000 MPa o más, más preferentemente 2.000 MPa o más y más preferentemente todavía 3.000 MPa o más. Además, como límite superior de la resistencia a la tracción, son apropiados 10.000 MPa o menos, 8.000 MPa o menos y 6.000 MPa o menos, en este orden. Si la resistencia a la tracción es demasiado baja, no puede usarse como fibra de refuerzo. Es más preferible que la resistencia a la tracción sea lo más alta posible, pero si se convierte a 1.000 MPa, es suficiente en la mayoría de los casos para la finalidad de la presente invención.

[0116] En cuanto a la fibra de carbono obtenida por la presente invención, en general, la densidad relativa es de 1,3 a 2,4, preferentemente de 1,6 a 2,1 y más preferentemente de 1,6 a 1,8. Si dicha densidad relativa es menor que 1,3, es probable que la fibra se rompa en algunos casos, y si supera 2,4, es probable, por el contrario, que se genere un defecto.

[0117] En este caso, en la fibra de carbono obtenida, si se satisface la relación de la siguiente ecuación de (1) o (2) en cuanto al tamaño de cristal L_c y la densidad relativa ρ , se obtiene el efecto tal como se menciona más adelante.

$$(1) \quad L_c \leq 3,5 \text{ nm} \quad \rho \geq 1,83$$

$$(2) \quad L_c > 3,5 \text{ nm} \quad \rho \geq 0,068 L_c + 1,592$$

La estructura de la fibra de carbono de la presente invención tiene la característica de que su densidad relativa es alta en comparación con la fibra de carbono conocida convencionalmente, incluso para el mismo tamaño de cristal. Es decir, el cristal constituido con la estructura agregada de grafeno es pequeño y hay muchos de ellos. Al realizar esta estructura, se obtuvo una fibra de carbono excelente en propiedades mecánicas como la resistencia de la fibra, el módulo, la resistencia a la compresión, la conductividad térmica y la conductividad eléctrica. Se entiende que la mejora de la resistencia a la compresión se basa en la supresión del tamaño de cristal, y que el módulo elevado se obtuvo aumentando el número de cristales y suprimiendo el movimiento molecular.

[0118] Es decir, entre la fibra de carbono de la presente invención, la fibra de carbono que satisface la ecuación (1) mencionada anteriormente puede realizar mejoras de rendimiento del producto haciendo el módulo elevado, en el campo en el que se establecen estrictos requisitos en relación con la resistencia a la compresión. Normalmente, en el caso en el que tamaño de cristal es pequeño, resulta difícil mejorar el módulo, pero en el caso de la fibra de carbono de la presente invención, dado que la densidad relativa es alta y el número de cristales es grande, es posible proporcionar un producto cuyo módulo es mayor que el convencional. Las propiedades mecánicas de un material compuesto en el que se usan preferentemente fibras de carbono está determinado principalmente por el módulo de fibra de carbono, y se hace posible usando la fibra de carbono de la presente invención para conseguir un alto rendimiento de todos los materiales compuestos. Es especialmente preferible para materiales para aeronaves y aplicaciones deportivas como palos de golf o cañas de pescar.

[0119] En este caso, el tamaño de cristal L_c , que es el grosor de cristal que corresponde a un plano 002, puede determinarse por una medida de rayos X de ángulo amplio. Es decir, se realiza una difracción por rayos X por rayo $\text{CuK}\alpha$ como fuente de rayos X en una fibra de carbono, y en cuanto a un espectro obtenido por barrido en la dirección ecuatorial, el tamaño de cristal se determina analizando el máximo de difracción que aparece en proximidad al ángulo de difusión $2\theta = 25^\circ$ del plano (002). Al principio, la difusión de fondo se deduce del espectro obtenido y el máximo de difracción en 002 se ajusta a la función de Gauss. A continuación, se determina la anchura a media banda β (radianes) de la función de Gauss y el tamaño de cristal se determina aplicando la ecuación de Debye-Scherrer.

[0120]

$$L_c = 0,9 \times \lambda / (\beta \times \cos \theta)$$

En este caso, λ es la longitud de onda del rayo X (0,154 nm), θ es la mitad del ángulo de difusión 2θ .

[0121] Entre la fibra de carbono de la presente invención, en el caso en el que la fibra de carbono satisface la ecuación mencionada anteriormente, el tamaño de cristal L_c es de 3,5 nm o menos. El tamaño de cristal no tiene ningún límite inferior especial, si bien preferentemente es de 3,0 nm o menos, más preferentemente de 2,5 nm o menos y más preferentemente todavía de 2,0 nm o menos. Cuanto menor sea el tamaño de cristal, más mejora se espera en la resistencia a la compresión, y por tanto es preferible, pero si el tamaño de cristal es tan bajo como aproximadamente 1,5 nm, es suficiente en la mayoría de los casos para la finalidad de la presente invención. Cuando el tamaño de cristal es menor que este, puede perderse la perfección del cristal en sí, y en caso contrario la resistencia a la compresión o el módulo de la fibra de carbono pueden disminuir.

[0122] Entre la fibra de carbono de la presente invención, una fibra de carbono cuyo tamaño de cristal L_c es de 3,5 nm o menos tiene, simultáneamente, una densidad relativa ρ de 1,83 o más, preferentemente de 1,85 o más, más preferentemente de 1,88 o más y más preferentemente todavía de 1,90 o más. Dicha densidad relativa puede medirse empleando un procedimiento de inmersión en líquido o un procedimiento de inmersión-flotación según JIS Z 8807(1976). Si dicha densidad relativa es menor que 1,83, no se muestra el módulo deseado y puede no ser adecuado para una fibra de refuerzo para diversos materiales compuestos. Cuanto mayor es dicha densidad relativa, más preferible es de cara a la mejora del módulo, pero si es de hasta 2,00 aproximadamente, puede ser suficiente para la finalidad de la presente invención. Si la densidad relativa es mayor que este valor, por el contrario su característica física podría deteriorarse.

[0123] Por otra parte, entre la fibra de carbono de la presente invención, una fibra de carbono que satisface la ecuación (2) mencionada anteriormente es aquella cuyo tamaño de cristal L_c supera 3,5 nm. Dicha fibra de carbono cuyo tamaño de cristal es grande es excelente en conductividad eléctrica o conductividad térmica. Esto se debe a que, como el tamaño de cristal que transmite electrones en la fibra de carbono es grande, se mantiene una continuidad del paso de electrones. Entre la fibra de carbono de la presente invención, una fibra de carbono cuyo L_c supera 3,5 nm es, simultáneamente, aquella cuya densidad relativa ρ satisface la relación, $\rho \geq 0,068 L_c + 1,592$. Si se satisface dicha ecuación, es posible mantener la resistencia características de material simultáneamente con la conductividad eléctrica o la conductividad térmica, y se hace posible su uso adecuado para diversos productos de fibra para reforzar las fibras conductoras de la electricidad o las fibras de liberación del calor. Cuando dicha densidad relativa satisface $\rho < 0,068 L_c + 1,592$, puede tener un defecto estructural dentro de la fibra, y no puede obtenerse una resistencia necesaria para dichas aplicaciones. Cuanto mayor es dicha densidad relativa, mejor es la resistencia de la fibra, y preferentemente $\rho \geq 0,068 L_c + 1,612$, más preferentemente $\rho \geq 0,068 L_c + 1,642$, más preferentemente todavía, $\rho \geq L_c + 1,662$, pero si es tan alta como aproximadamente $\rho = 0,068 L_c + 1,682$, es suficiente en la mayoría de los casos para la finalidad de la presente invención. Si es mayor que este valor, las características físicas de la fibra de carbono pueden deteriorarse.

[0124] En este caso, L_c no tiene límite superior especialmente, pero es preferible 100 nm o menos, es más preferible 70 nm y es todavía más preferible 50 nm. Si el tamaño de cristal es demasiado grande, la resistencia a la compresión disminuye y la fibra se hace difícil de manejar, y cuando se usa la fibra en L_c de 100 nm o menos, la conductividad eléctrica o la conductividad térmica también es suficiente en la mayoría de los casos.

[0125] Además, es bueno que, para dicha fibra de carbono, el diámetro de fibra individual sea de 1 nm a 7×10^4 nm, preferentemente de 10 a 5×10^4 nm y más preferentemente de 50 a 10^4 nm. Si dicho grosor de fibra individual es menor que 1 nm, puede ser fácil que la fibra se rompa, y si supera 7×10^4 nm, existe la inclinación a que sea probable que se genere un defecto. En este caso, la fibra individual de la fibra de carbono puede contener una parte hueca. En tal caso, la parte hueca puede ser continua o discontinua.

[0126] La fibra de carbono obtenida puede someterse a un tratamiento de electrolisis, para modificar su superficie. Como electrolito usado en la electrolisis, pueden usarse soluciones ácidas como ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido clorhídrico, o álcalis como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de tetraetilamonio o sales de los mismos como una solución acuosa. En este caso, la cantidad de electricidad requerida para la electrolisis puede seleccionarse apropiadamente dependiendo de la fibra de carbono a la que se aplicará.

[0127] Por dicho tratamiento de electrolisis, puede ser apropiada una propiedad adhesiva entre el material de la fibra de carbono y una matriz del material compuesto obtenido, y se resuelven problemas como una rotura por fragilidad del material compuesto debido a una adhesión demasiado intensa, el problema de que la resistencia a la tracción en la dirección de la fibra disminuya, o el problema de que, aunque la resistencia a la tracción en la dirección de la fibra sea elevada, las características de la resistencia en una dirección distinta a la de la fibra no se muestran debido a una baja adhesión con la resina, y en el material compuesto obtenido, pasan a mostrarse unas características de resistencia bien equilibradas en las dos direcciones de la dirección de la fibra y una dirección distinta a la de la fibra.

[0128] Después de esto, para impartir a la fibra de carbono obtenida una unidad de haz, es posible someterla a un tratamiento de apresto. Como agente de apresto, es posible seleccionar apropiadamente un agente de apresto que sea compatible con la resina dependiendo de clase de resina.

[0129] En concreto, en el caso en el que una fibra de carbono se obtiene por medio de una fibra resistente a la llama a partir del polímero resistente a la llama, puede producirse, después de que se hila una solución que contiene el polímero resistente a la llama para preparar una fibra resistente a la llama de forma continua hasta un tratamiento de carbonización sin incluir una etapa de arrollamiento, y posteriormente el tratamiento superficial y la etapa de impartición del agente de apresto se incluyen como un único procedimiento.

[0130] Con vistas a reducir el coste, es preferible producir la fibra de carbono a partir del polímero resistente a la llama en la fibra de carbono de forma continua como un único procedimiento.

[Ejemplos]

[0131] A continuación, la presente invención se explica más en concreto con referencia a ejemplos. En este caso, en los ejemplos, cada valor de las propiedades físicas o características se midió de la forma siguiente.

< Grado de hinchamiento de hilo coagulado >

[0132] Se determinó usando la siguiente ecuación basándose en un peso (W) después de eliminar suficientemente el agua depositada en la superficie de hilo coagulado y un peso (W0) después del secado a 180°C durante 2 horas mediante un secador de aire caliente.

[0133]

$$B = \{(W - W_0)/W_0\} \times 100 (\%)$$

<Concentración de una solución que contiene un polímero resistente a la llama >

[0134] Se pesaron con precisión aproximadamente 15 mg de una solución que contenía un polímero resistente a la llama y se calentó a una velocidad de 20°C/minuto desde 25°C hasta 300°C usando una balanza termogravimétrica (abreviado como instrumento TG), un tiempo en el que se midió el contenido de sólido residual como cantidad de polímero resistente a la llama, y se dividió la cantidad del polímero resistente a la llama por la cantidad de la solución que contenía polímero resistente a la llama para calcular una concentración del polímero resistente a la llama (% en peso) en porcentajes. En este caso, como balanza termogravimétrica, se usó TG-DTA 2000 SA fabricada por Seiko Instruments Inc.

[0135] En el caso en el que un polímero resistente a la llama se coaguló completamente en agua, se trataron repetidamente 5 g de una solución que contenía el polímero resistente a la llama tres veces durante 30 minutos con 1 litro de agua calentada a 90°C para recoger componentes sólidos en solitario, que se secaron a una temperatura de 120°C durante 1 hora para separar el polímero resistente a la llama. Se midió el peso de la misma, y se dividió la cantidad del polímero resistente a la llama por la cantidad de la solución del polímero resistente a la llama para calcular una concentración de polímero resistente a la llama (%) en porcentajes.

<Viscosidad de una solución que contiene un polímero resistente a la llama >

[0136] Usando Soliquidmeter (fabricado por Rheogogies Inc.) que es un reómetro de tipo placa-placa, se midió la viscosidad en las condiciones de una frecuencia de 0,1 Hz y una amplitud de 1°. Con respecto a la medida de la temperatura, se realizó una medida de 25°C a 150°C y se tomó un valor a 50°C como valor representativo.

<Procedimiento de evaluación de resistencia a la llama >

A. Polímero de forma indefinida

[0137] Se evaluó la resistencia a la llama de cada muestra en condiciones seleccionadas, pero por el procedimiento según el procedimiento de prueba de resistencia al fuego de materiales finos (procedimiento de quemador Meckel de 45°) en JIS Z 2150 (1966). En el caso de un polímero de forma indefinida, se trituró en partículas de aproximadamente 20 μm, que se prepararon en un disco que tenía un diámetro de 20 mm y un grosor de 1 mm usando una máquina de moldeo a presión (una presión de 10 MPa) para obtener una muestra. Este disco se colocó en un marco portaobjetos de prueba inclinado 45° colocado en una caja de prueba de combustión, y se calentó al fuego de un quemador Meckel que tenía una altura de 160 mm y un diámetro interior de 20 mm durante 10 segundos para evaluar el tiempo de persistencia de llama y si se dejó el disco como un carburo o no después de la combustión. Cuanto más corto es el tiempo de persistencia de la llama, es decir, el tiempo en el que la muestra siguió ardiendo con llama después del final del calentamiento, más excelente fue el resultado, pero se midió el área total que incluía el carburo que conservaba la forma de la muestra, y si se mantuvo el 70% o más del área antes de la medida, el rendimiento de resistencia a la llama se evaluó como "excelente". Si se mantuvo del 40 al 70% o más de la misma, el rendimiento de resistencia a la llama se determinó como "favorable" y si se mantuvo menos del 40% de la misma, el rendimiento de resistencia a la llama se determinó como "bajo".

B. Fibra

[0138] En el caso de una fibra, se prepararon 1.500 filamentos obtenidos por puesta en paralelo en una longitud de muestra de 30 cm para medir el tiempo de persistencia de la llama y la longitud carbonizada por la llama del mismo quemador Meckel de la misma forma que en la evaluación de polímero resistente a la llama, y evaluar la resistencia a la llama a partir de los valores. Se determinaron las siguientes condiciones: resistencia a la llama excelente (tiempo de persistencia de la llama de 10 segundos o menos, longitud carbonizada de 5 cm o menos),

resistencia a la llama favorable (tiempo de persistencia de la llama de 10 segundos o menos, longitud carbonizada de 10 cm o menos), resistente a la llama (tiempo de persistencia de la llama de 10 segundos o menos, longitud carbonizada de 15 cm o menos) o resistencia a la llama baja (tiempo de persistencia de la llama de más de 10 segundos, longitud carbonizada de más de 15 cm). El número de medidas fue n = 5 y el estado más frecuente se tomó como resistencia a la llama de la muestra.

< Resistencia a la tracción de fibra individual de varias fibras >

[0139] Se realizó una prueba de tracción para cualquiera de las fibras de acuerdo con JIS L1015(1981). Se fijó firmemente una fibra individual que tenía una longitud de 25 mm una a una con un adhesivo a una tira de papel con superficie lisa y brillante en intervalos de 5 mm de anchura en un estado de manera que los dos extremos de la misma se tensaran de forma holgada para tener una longitud de muestra de aproximadamente 20 mm. La muestra se fijó a las pinzas de un dispositivo de prueba de tracción de fibra individual y se cortó la tira de papel cerca de la pinza superior, y se midió en una longitud de muestra de 20 mm y una velocidad de tracción de 20 mm/minuto. El número de medidas fue de n = 50 y el valor medio se tomó como resistencia a la tracción.

< Densidad relativa medida en varios conjuntos de fibras >

[0140] Se preparó un dispositivo automático de medida de la densidad relativa con una balanza electrónica para un procedimiento de inmersión, en concreto, se usó etanol para un conjunto de fibras antes de tratamiento de carbonización y se usó diclorobenceno para un conjunto de fibras después de tratamiento de carbonización, en el que se colocó una muestra y se midió. En este caso, la muestra se humedeció previamente de forma suficiente en otro baño usando etanol o diclorobenceno antes de colocarla para realizar una operación desespumante.

<Coeficiente de variación de áreas en sección transversal de fibra individual>

[0141] Se determinó el coeficiente de variación de áreas en sección transversal de una fibra individual de la forma siguiente. Se muestreó un haz de hilos en el que las fibras individuales se dispusieron en paralelo en una posición arbitraria en 5 cm y se fijó el haz de fibras en conjunto integrándolo en una resina de epóxido. Se cortó este haz de fibras con un micrófono para dejar expuesta claramente su sección transversal, y se observó al microscopio la pieza cortada en conjunto, con un aumento de 1.000 veces y se tomó una fotografía. La fotografía de las áreas en sección transversal de las fibras individuales de todas las fibras individuales se realizaron en dos valores, blanco y negro, como datos de imagen, y se calculó un coeficiente de variación y se determinó a través de un análisis de imagen.

<Medida de la cristalinidad de varias fibras>

[0142] Se cortaron las fibras en una longitud de 4 cm, se fijaron usando a molde metálico y una solución alcohólica de colodión y se prepararon en una columna cuadrada como muestra de medida. La medida se realizó con $\text{CuK}\alpha$ (filtro de Ni) como una fuente de rayos X en una salida de 40 kV y 20 mA usando un dispositivo de difracción de rayos X de ángulo amplio. En este caso, en los ejemplos, como dispositivo de difracción de rayos X de ángulo amplio, se usó un dispositivo de difracción de rayos X de ángulo amplio fabricado por Rigaku Denki Corporation.

[0143] Con respecto al tamaño de cristal, tomando un patrón en dirección ecuatorial, se calculó mediante la ecuación de Debye-Scherrer a partir de la anchura a media banda del máximo de difracción 002.

<Cantidad residual de grupo acrílico >

[0144] Se pesaron 2 mg de una muestra de fibra finamente triturada por triturado en congelación, y posteriormente se trituró y se mezcló en un mortero con 300 mg de KBr. Se peletizó al vacío, y se sometió a una espectroscopia de infrarrojo mediante instrumento FTIR, PARAGON 1000, fabricado por Perkin Elmer. Se midió el área de máximo que apareció cerca de 2.240 cm^{-1} , y desde el área de máximo de PAN al área de máximo de IR de la muestra medida, se determinó la proporción residual de grupo acrílico según la ecuación siguiente.

$$\text{Proporción residual de grupo acrílico (\%)} = \frac{\text{Área máxima IR de muestra medida}}{\text{área máxima de PAN}} \times 100$$

<Resistencia a la compresión >

[0145] Se colocó una fibra individual de aproximadamente 10 cm en un portaobjetos, se dejaron caer una o dos gotas de glicerina en su parte central, se formó un bucle mientras se giraba la fibra individual y se colocó en la misma un portaobjetos preparado. Se colocó al microscopio y se proyectó la imagen en un monitor (TRC) mediante una cámara de vídeo conectada al microscopio, y mientras se observaba el bucle siempre en el ocular, se tiró de los dos extremos del bucle a una velocidad constante para provocar un esfuerzo mientras se presionaba con los dedos.

Además, se registró el comportamiento hasta la rotura con el vídeo y se midieron el diámetro menor (D) y el diámetro mayor (ϕ) del bucle mostrado en la fig. 1 en el TRC mientras se congelaba una imagen reproducida. Se calculó el esfuerzo (ϵ) en el punto de la fig. 1 desde el diámetro de la fibra individual (d) y D mediante la ecuación siguiente, y se representó en un gráfico en el que ϵ es el eje horizontal y la proporción entre el diámetro mayor y el diámetro menor, (ϕ/D), es el eje vertical (fig. 2).

$$E = 1,07 \times d/D$$

ϕ/D es un valor aproximadamente constante (aproximadamente 1,34) en la región no deformada por compresión, pero cuando se deformó por compresión, aumenta rápidamente. En consecuencia, el esfuerzo cuando ϕ/D empieza a aumentar rápidamente se toma como el esfuerzo de compresión en la deformación (ϵ_{cl}). Esto se mide para 10 fibras individuales, y se calcula el valor medio. El valor multiplicado por el módulo de elasticidad a la tracción de la hebra para el valor medio obtenido se toma como resistencia a la compresión de la fibra individual.

<Resistividad específica>

[0146] Se coloca una fibra individual de aproximadamente 10 cm en una película de poliéster de manera que forme una línea recta y se fijan sus dos extremos con una pasta de plata. Se pone en contacto un detector con las pastas de plata y se mide la resistencia eléctrica $R(\Omega)$ de una fibra individual. La longitud de la fibra $L(\text{mm})$ se determina midiendo de nuevo la distancia entre las pastas de plata. Además, se determina el área en sección transversal de la fibra, S , a partir de la medida de la densidad relativa (ρ) y el peso de la fibra por unidad de longitud (g/mm). La resistividad específica se calcula a partir de R , S y L . Se mide para tres fibras individuales y se determina la media.

(Ejemplo 1)

[0147] Se suministraron 100 partes en peso de AN, 0,6 partes en peso de ácido itacónico, 371 partes en peso de DMSO, 0,4 partes en peso de azobisisobutironitrilo (en lo sucesivo, abreviado como ABIN) y 1 parte en peso de octilmercaptano en un vaso de reacción, y después de suplir con nitrógeno, se calentó y polimerizó a 65°C durante 5 horas y a 75°C durante 7 horas, para preparar una solución que contenía PAN consistente en el 99,5% en moles de AN y el 0,5% en moles de ácido itacónico en DMSO como disolvente. Se desgasificó el sistema de reacción total usando una bomba y después de eliminar los monómeros por extracción al vacío a 30 hPa, se calentó a 160°C y se añadieron DMSO y MEA para reacción durante 60 minutos en una condición homogénea. Además, se añadió ONT y se hizo reaccionar a 160°C durante 120 minutos para obtener una solución negra que contenía un polímero resistente a la llama. En este punto, la proporción en peso del suministro era PAN/DMSO/MEA/ONT = 10/78/6/6.

[0148] La viscosidad de la solución enfriada y obtenida que contenía el polímero resistente a la llama era de 50 Pa·s a 25°C y 20 Pa·s a 50°C .

[0149] Además, se vertió este polímero resistente a la llama en agua caliente, se separó el polímero coagulado por filtración y se secó a 120°C para aislar el polímero resistente a la llama.

[0150] Cuando se midió la concentración del polímero resistente a la llama en esta solución que contenía polímero resistente a la llama, se encontró que era del 12,5% en peso. Cuando se evaluó la resistencia a la llama de este polímero resistente a la llama, el tiempo de persistencia de la llama era de sólo 8 segundos, la forma de disco se mantuvo casi al 100% y se encontró que la resistencia a la llama era excelente.

[0151] Esta solución que contenía polímero resistente a la llama se preparó en una fibra mediante un aparato de hilatura por vía húmeda. Después de que se hizo pasar la solución de polímero resistente a la llama a través de un filtro sinterizado, se extruyó a partir de una hilera que tenía 100 orificios de 0,05 mm de diámetro de orificio en un baño de 20°C de DMSO/agua = 50/50. En este punto, el grado de hinchamiento del hilo coagulado era del 700% en peso.

[0152] Además, en un baño de agua caliente de 80°C , se estiró 1,3 veces mientras se sustituían casi todos los disolventes por agua. Después de esto, se lavó adicionalmente haciendo pasar un rodillo a una velocidad de rodillo de 10 m/min en un baño de agua caliente. Después de esto, se secó durante 3 minutos en un horno de circulación de aire caliente a 220°C durante 3 minutos después de impartírsele un agente de lubricación de aminosilicona. La densidad relativa de la fibra seca fue de 1,30 y la elongación a la rotura fue del 3%.

[0153] Además, la fibra seca se trató térmicamente durante 3 minutos en un horno de circulación de aire caliente a 300°C mientras se estiraba 1,5 veces para obtener un haz de fibra resistente a la llama. El grosor de fibra individual del haz de fibra resistente a la llama obtenido fue de 1,0 dtex, la resistencia fue de 2,3 g/dtex, la elongación a la rotura fue del 18%, y cuando se evaluó una resistencia a la llama, se encontró que la fibra tenía una

resistencia a la llama tan excelente que viró a rojo sin arder y la longitud carbonizada fue de 1 cm. Además, el grado de variación de una fibra individual áreas en sección transversal fue del 15%, que era una variación pequeña. La fibra se proporcionó con una orientación molecular y una compacidad estructural tan suficientes que el grado de orientación fue del 70% y la densidad relativa fue de 1,46.

[0154] Además, se precarbonizó un haz de fibra resistente a la llama obtenido a partir del polímero resistente a la llama en atmósfera de nitrógeno, a 300 a 800°C y a continuación, en atmósfera de nitrógeno, se sometió a un tratamiento de carbonización a 1.400°C para obtener un haz de fibra de carbono. La resistencia del haz de fibra de carbono obtenido fue de 3.000 MPa, el módulo fue de 230 GPa y la densidad relativa fue de 1,75.

(Ejemplo comparativo 1)

[0155] Usando la misma solución de polímero resistente a la llama que la del Ejemplo 1, se preparó en forma de fibra mediante el aparato de hilatura por vía húmeda de la misma forma. La solución de polímero resistente a la llama, después de pasar a través de un filtro sinterizado, se extruyó en un baño de DMSO/agua = 10/90 de 20°C desde una hilera que tenía 100 orificios de 0,05 mm de diámetro. En este punto, el grado de hinchamiento del hilo coagulado era del 80% en peso.

[0156] Además, en un baño de agua caliente de 80°C, se intentó un estirado mientras se sustituían casi todos los disolventes por agua, pero el límite fue de 0,9 veces. Después de esto, se lavó adicionalmente en un baño de agua caliente haciendo pasar rodillos a una velocidad de rodillo de 10 m/min. Después de esto, se impartió un agente de lubricación de aminosilicona y a continuación se secó en un horno de circulación de aire caliente a 220°C durante 3 minutos. La densidad relativa de la fibra seca fue de 1,26 y la elongación a la rotura fue del 1,5%.

[0157] Además, se obtuvo un haz de fibra resistente a la llama sometiendo la fibra seca a un tratamiento térmico en un horno de circulación de aire caliente a 300°C durante 6 minutos mientras se estiraba 1,1 veces. El grosor de fibra individual del haz de fibra resistente a la llama obtenido fue de 1,0 dtex, la resistencia fue de 1,5 g/dtex, la elongación a la rotura fue del 13%, y cuando se evaluó la resistencia a la llama, se encontró que la fibra tenía una resistencia a la llama tan excelente que viró a rojo sin arder y la longitud carbonizada fue de 1 cm, pero el grado de variación de una fibra individual área en sección transversal fue del 35%, que es una variación importante. La fibra se proporcionó con una orientación molecular y una compacidad estructural tan bajas que el grado de orientación fue del 60% y la densidad relativa fue de 1,31.

[0158] Además, se precarbonizó un haz de fibra resistente a la llama obtenido en atmósfera de nitrógeno, a 300 a 800°C y a continuación, en atmósfera de nitrógeno, se sometió a un tratamiento de carbonización a 1.400°C para obtener un haz de fibra de carbono. La resistencia del haz de fibra de carbono obtenido fue de 1.800 MPa, el módulo fue de 180 GPa y la densidad relativa fue de 1,50, todos ellos menores que los del Ejemplo 1.

(Ejemplo comparativo 2)

[0159] Se suministraron 100 partes en peso de AN, 371 partes en peso de DMSO, 0,4 partes en peso de ABIN y 1 parte en peso de octilmercaptano en un vaso de reacción, y después de suplir con nitrógeno, se calentó y se polimerizó a 65°C durante 5 horas y a 75°C durante 7 horas, para preparar una solución que contenía PAN consistente en AN al 100% en moles en DMSO como disolvente. Se desgasificó todo el sistema de reacción usando una bomba y después de eliminar los monómeros por extracción al vacío a 30 hPa, se calentó a 160°C, y se añadieron DMSO, MEA y ONT al mismo y se hizo reaccionar a 160°C durante 60 minutos para obtener una solución negra que contenía un polímero resistente a la llama. En este punto, la proporción en peso del suministro era PAN/DMSO/MEA/ONT = 10/74/13/3.

[0160] La viscosidad de la solución enfriada y obtenida que contenía el polímero resistente a la llama fue de 50 Pa·s a 25°C y 20 Pa·s a 50°C.

[0161] Además, se vertió este polímero resistente a la llama en agua caliente, se separó por filtración el polímero coagulado y se secó a 120°C para aislar el polímero resistente a la llama. La proporción residual de grupo acrílico fue del 20%.

[0162] Cuando se midió la concentración del polímero resistente a la llama en esta solución que contenía polímero resistente a la llama, se encontró que era del 12,5% en peso. Cuando se evaluó la resistencia a la llama de este polímero resistente a la llama, el tiempo de persistencia de la llama era de sólo 9 segundos, la forma de disco se mantuvo casi al 100% y se encontró que la resistencia a la llama era excelente.

[0163] Esta solución que contenía polímero resistente a la llama se preparó en una fibra mediante un aparato de hilatura por vía húmeda, pero la fibra obtenida, después de hacerla pasar a través de un filtro sinterizado, extruyendo la solución de polímero resistente a la llama desde una hilera que tenía 1.000 orificios de 0,06 mm de

diámetro de orificio en un baño de 20°C de DMSO/agua = 40/60, tuvo una variación de grosor importante y al tirar se produjo rotura de la fibra. En este punto, el grado de hinchamiento del hilo coagulado era del 1.050% en peso que era muy alto.

5 **(Ejemplo 2)**

5 [0164] Se suministraron 100 partes en peso de AN, 371 partes en peso de DMSO, 0,4 partes en peso de ABIN y 1 parte en peso de octilmercaptano en un vaso de reacción, y después de suplir con nitrógeno, se calentó y se polimerizó a 65°C durante 5 horas y a 75°C durante 7 horas, para preparar una solución que contenía PAN
10 consistente en AN al 100% en moles en DMSO como disolvente. Se desgasificó todo el sistema de reacción usando una bomba y después de eliminar los monómeros por extracción al vacío a 30 hPa, se calentó a 160°C, y se añadieron DMSO, MEA y ONT al mismo y se hizo reaccionar a 160°C durante 60 minutos para obtener una solución negra que contenía un polímero resistente a la llama. En este punto, la proporción en peso del suministro era PAN/DMSO/MEA/ONT = 10/74/8/8.

15 [0165] La viscosidad de la solución enfriada y obtenida que contenía el polímero resistente a la llama fue de 50 Pa·s a 25°C y 20 Pa·s a 50°C.

20 [0166] Además, se vertió este polímero resistente a la llama en agua caliente, se separó por filtración el polímero coagulado y se secó a 120°C para aislar el polímero resistente a la llama. La proporción residual de grupo acrílico fue del 40%.

25 [0167] Cuando se midió la concentración del polímero resistente a la llama en esta solución que contenía polímero resistente a la llama, se encontró que era del 12,5% en peso. Cuando se evaluó la resistencia a la llama de este polímero resistente a la llama, el tiempo de persistencia de la llama fue de sólo 8 segundos, y se mantuvo en una forma de disco casi perfecta, y se encontró que la resistencia a la llama era excelente.

30 [0168] Esta solución que contenía polímero resistente a la llama se preparó en una fibra mediante un aparato de hilatura por vía húmeda. Se extruyó la solución de polímero resistente a la llama, después de hacerla pasar a través de un filtro sinterizado, desde una hilera que tenía 1.000 orificios de 0,06 mm de diámetro de orificio en un baño de 20°C de DMSO/agua = 40/60. En este punto, el grado de hinchamiento del hilo coagulado era del 450% en peso.

35 [0169] Además, el DMSO dentro de la fibra fue sustituido gradualmente por agua haciéndolo pasar a través de un baño de DMSO/ agua =30/70 de 60°C, y después sucesivamente a través de un baño de DMSO/agua = 20/80 de 70°C mientras se estiraba la fibra 1,3 veces, y finalmente, se sustituyeron casi todos los disolventes por agua en un baño de agua caliente de 70°C. Después de esto, se impartió a la fibra un agente de lubricación de aminosilicona como agente de lubricación del procedimiento y se secó durante 3 minutos mediante un dispositivo de calor seco de 200°C. La relación de estiramiento de la etapa de secado fue de 1,2 veces. La densidad relativa de la fibra seca fue de 1,27 y la elongación a la rotura fue del 3,8%. Además, la proporción residual del grupo acrílico fue del 35%. El grado de variación de las áreas en sección transversal de una fibra individual fue del 12%. El valor calorífico por DSC fue de 86 J/g.

45 [0170] El haz de fibra seca, denominado hilo seco, se sometió a un estirado por vapor en las siguientes condiciones. Con respecto al vapor, se introdujo en un elemento de tratamiento tubular de 40 cm, se proporcionaron respectivamente 5 unidades que tenían una apertura circular de 3 mm a los dos extremos de este tubo, y posteriormente se proporcionó una parte de tratamiento de drenaje. Se proporcionó un calentador alrededor del elemento de tratamiento tubular para evitar la acumulación de drenaje. La presión de vapor fue de 0,8 kg/cm², y la temperatura del vapor fue de 112°C. La relación de estiramiento fue de 2,2 veces.

50 [0171] El haz de fibras después del estirado se secó mediante un rodillo de 180°C, para obtener un contenido en agua del 2,1%.

55 [0172] Además, el haz de fibras se introdujo en un horno de circulación de aire caliente, se estiró 1,1 veces a 250°C en el horno y simultáneamente se sometió a tratamiento térmico durante 20 minutos para obtener un haz de fibra resistente a la llama.

60 [0173] El grosor de fibra individual del haz de fibra resistente a la llama obtenido fue de 2,0 dtex, la resistencia fue de 2,5 cN/ dtex, la elongación a la rotura fue del 23%, y cuando se evaluó la resistencia a la llama, se encontró que era una "resistencia a la llama excelente". Además, el grado de variación de las áreas en sección transversal de una fibra individual fue del 13%, que era una variación pequeña. La fibra se proporcionó con una orientación molecular y una compacidad estructural tan suficientes que el grado de orientación fue del 73% y la densidad relativa fue de 1,47.

5 [0174] Cuando esta fibra resistente a la llama se sometió a tratamiento térmico en seco en una estufa a 200°C durante 100 horas, su conservación de resistencia fue del 90%. Además, cuando se colocaron 50 ml de agua y 0,1 g de una fibra resistente a la llama en un recipiente resistente a la presión de 200 ml de capacidad y se sometió a tratamiento térmico en húmedo en una estufa a 120°C durante 100 horas, la conservación de resistencia fue del 93%. Además, cuando se trató la fibra con hidrato de sodio al 40% de concentración y ácido sulfúrico, se mantuvo a 50°C, durante 100 horas, las conservaciones de resistencia fueron del 91% y el 93%, respectivamente. Se encontró que la fibra tenía una buena resistencia a los dos tratamientos.

10 (Ejemplo 3)

15 [0175] Se obtuvo la fibra seca de la misma forma que en el Ejemplo 2 excepto por el cambio en las condiciones de secado de manera que la fibra se secó durante 10 minutos mediante un dispositivo de calor seco de 150°C y el cambio en la relación de estiramiento a 1,05 veces. La densidad relativa de la fibra seca fue de 1,21 y la elongación a la rotura fue del 1,1%. Además, la proporción residual del grupo acrílico fue del 36%. El grado de variación de las áreas en sección transversal de una fibra individual fue del 22%. El valor calorífico por DSC fue de 89 J/g.

20 [0176] Se obtuvo un haz de fibra resistente a la llama de la misma forma que en el Ejemplo 2 excepto por el uso de la fibra seca obtenida y el cambio en la relación de estiramiento al estirado por vapor a 2,4 veces.

25 [0177] El grosor de fibra individual del haz de fibra resistente a la llama obtenido fue de 2,2 dtex, la resistencia fue de 2,7 cN/ dtex, la elongación a la rotura fue del 20%, y cuando se evaluó la resistencia a la llama, se encontró que era una "resistencia a la llama favorable". Además, el grado de variación de las áreas en sección transversal de una fibra individual fue del 24%, que era una variación pequeña. La fibra se proporcionó con una orientación molecular y una compacidad estructural tan suficientes que el grado de orientación fue del 75% y la densidad relativa fue de 1,37.

30 [0178] Cuando esta fibra resistente a la llama se sometió a tratamiento térmico en seco a 200°C durante 100 horas, su conservación de resistencia fue del 83%. Además, cuando se sometió a tratamiento térmico en húmedo a 120°C durante 100 horas, la conservación de resistencia fue del 82%. Además, cuando se trató la fibra con hidrato de sodio al 40% de concentración y ácido sulfúrico, se mantuvo a 50°C, durante 100 horas, las conservaciones de resistencia fueron del 78% y el 81%, respectivamente. Aunque ligeramente inferior al Ejemplo 2, se encontró que la fibra tenía una buena resistencia a los dos tratamientos.

35 (Ejemplo 4)

40 [0179] Se obtuvo un hilo seco de la misma forma que en el Ejemplo 2 excepto por el cambio en las condiciones de secado de manera que la fibra se secó durante 0,5 minutos mediante un dispositivo de calor seco de 280°C y el cambio en la relación de estiramiento a 1,48 veces. La densidad relativa de la fibra seca fue de 1,48 y la elongación a la rotura fue del 4,6%. Además, la proporción residual del grupo acrílico fue del 33%. El grado de variación de las áreas en sección transversal de una fibra individual fue del 8%. El valor calorífico por DSC fue de 80 J/g.

45 [0180] Se obtuvo un haz de fibras estabilizado de la misma forma que en el Ejemplo 1 excepto por el uso de la fibra seca obtenida y el cambio en la relación de estiramiento al estirado por vapor a 1,8 veces. El grosor de fibra individual del haz de fibra resistente a la llama obtenido fue de 1,8 dtex, la resistencia fue de 1,8 cN/dtex, la elongación a la rotura fue del 17%, y cuando se evaluó la resistencia a la llama, se encontró que era una "resistencia a la llama excelente". Además, el grado de variación de las áreas en sección transversal de una fibra individual fue del 8%, que era una variación pequeña. La fibra se proporcionó con una orientación molecular y una compacidad estructural tan suficientes que el grado de orientación fue del 70% y la densidad relativa fue de 1,49.

50 [0181] Cuando esta fibra resistente a la llama se sometió a tratamiento térmico en seco a 200°C durante 100 horas, su conservación de resistencia fue del 91%. Además, cuando se sometió a tratamiento térmico en húmedo a 120°C durante 100 horas, la conservación de resistencia fue del 91%. Además, cuando se trató la fibra con hidrato de sodio al 40% de concentración y ácido sulfúrico, se mantuvo a 50°C, durante 100 horas, las conservaciones de resistencia fueron del 90% y el 93%, respectivamente. Se encontró que la fibra tenía una buena resistencia a los dos tratamientos.

55 (Ejemplo 5)

60 [0182] Se obtuvo un hilo seco de la misma forma que en el Ejemplo 2 excepto por el cambio en las condiciones de secado de manera que la fibra se secó durante 2 minutos mediante un dispositivo de calor seco de 180°C y el cambio en la relación de estiramiento a 1,1 veces. La densidad relativa de la fibra seca fue de 1,25 y la elongación a la rotura fue del 2,4%. Además, la proporción residual del grupo acrílico fue del 36%. El grado de

variación de las áreas en sección transversal de una fibra individual fue del 17%. El valor calorífico por DSC fue de 87 J/g.

5 **[0183]** Se estiró de la misma forma que en el Ejemplo 2 excepto por el uso de la fibra seca obtenida y el cambio en la relación de estiramiento al estirado por vapor a 2,3 veces.

10 **[0184]** El grosor de fibra individual del haz de fibra resistente a la llama obtenido fue de 2,1 dtex, la resistencia fue de 2,6 cN/ dtex, la elongación a la rotura fue del 21%, y cuando se evaluó la resistencia a la llama, se encontró que era una "resistencia a la llama favorable". Además, el grado de variación de las áreas en sección transversal de una fibra individual fue del 18%, que era una variación pequeña. La fibra se proporcionó con una orientación molecular y una compacidad estructural tan suficientes que el grado de orientación fue del 74% y la densidad relativa fue de 1,39.

15 **[0185]** Cuando esta fibra resistente a la llama se sometió a tratamiento térmico en seco a 200°C durante 100 horas, su conservación de resistencia fue del 82%. Además, cuando se sometió a tratamiento térmico en húmedo a 120°C durante 100 horas, la conservación de resistencia fue del 84%. Además, cuando se trató la fibra con hidrato de sodio al 40% de concentración y ácido sulfúrico, se mantuvo a 50°C, durante 100 horas, las conservaciones de resistencia fueron del 80% y el 86%, respectivamente. Se encontró que la fibra tenía una buena resistencia a los dos tratamientos.

20 **(Ejemplo 6)**

25 **[0186]** Se obtuvo un hilo seco de la misma forma que en el Ejemplo 2 excepto por el cambio en las condiciones de secado de manera que la fibra se secó durante 1 minuto mediante un dispositivo de calor seco de 250°C y el cambio en la relación de estiramiento a 1,4 veces. La densidad relativa de la fibra seca fue de 1,39 y la elongación a la rotura fue del 4,1%. Además, la proporción residual del grupo acrílico fue del 34%. El grado de variación de las áreas en sección transversal de una fibra individual fue del 10%. El valor calorífico por DSC fue de 86 J/g.

30 **[0187]** Se obtuvo un haz de fibra resistente a la llama de la misma forma que en el Ejemplo 2 excepto por el uso de la fibra seca obtenida y el cambio en la relación de estiramiento al estirado por vapor a 1,9 veces.

35 **[0188]** El grosor de fibra individual del haz de fibra resistente a la llama obtenido fue de 2,0 dtex, la resistencia fue de 2,0 cN/ dtex, la elongación a la rotura fue del 19%, y cuando se evaluó la resistencia a la llama, se encontró que era una "resistencia a la llama excelente". Además, el grado de variación de las áreas en sección transversal de una fibra individual fue del 13%, que era una variación pequeña. La fibra se proporcionó con una orientación molecular y una compacidad estructural tan suficientes que el grado de orientación fue del 72% y la densidad relativa fue de 1,48.

40 **[0189]** Cuando esta fibra resistente a la llama se sometió a tratamiento térmico en seco a 200°C durante 100 horas, su conservación de resistencia fue del 92%. Además, cuando se sometió a tratamiento térmico en húmedo a 120°C durante 100 horas, la conservación de resistencia fue del 95%. Además, cuando se trató la fibra con hidrato de sodio al 40% de concentración y ácido sulfúrico, se mantuvo a 50°C, durante 100 horas, las conservaciones de resistencia fueron del 90% y el 92%, respectivamente. Se encontró que la fibra tenía una buena resistencia a los dos tratamientos.

45 **(Ejemplo 7)**

50 **[0190]** Se obtuvo un hilo seco de la misma forma que en el Ejemplo 2 excepto por el cambio en las condiciones de secado de manera que la fibra se secó durante 1 minuto mediante una placa caliente de 130°C y el cambio en la relación de estiramiento a 1,1 veces. La densidad relativa de la fibra seca fue de 1,26 y la elongación a la rotura fue del 0,9%. Además, la proporción residual del grupo acrílico fue del 38%. El grado de variación de las áreas en sección transversal de una fibra individual fue del 23%. El valor calorífico por DSC fue de 90 J/g.

55 **[0191]** Se obtuvo un haz de fibra resistente a la llama de la misma forma que en el Ejemplo 2 excepto por el uso de la fibra seca obtenida y el cambio en la relación de estiramiento al estirado por vapor a 2,4 veces.

60 **[0192]** El grosor de fibra individual del haz de fibra resistente a la llama obtenido fue de 2,2 dtex, la resistencia fue de 1,5 cN/ dtex, la elongación a la rotura fue del 12%, y cuando se evaluó la resistencia a la llama, se encontró que era una "resistencia a la llama favorable". Además, el grado de variación de las áreas en sección transversal de una fibra individual fue del 26%, que era una variación pequeña. La fibra se proporcionó con una orientación molecular y una compacidad estructural tan suficientes que el grado de orientación fue del 68% y la densidad relativa fue de 1,36.

[0193] Cuando esta fibra resistente a la llama se sometió a tratamiento térmico en seco a 200°C durante 100 horas, su conservación de resistencia fue del 85%. Además, cuando se sometió a tratamiento térmico en húmedo a 120°C durante 100 horas, la conservación de resistencia fue del 83%. Además, cuando se trató la fibra con hidrato de sodio al 40% de concentración y ácido sulfúrico, se mantuvo a 50°C, durante 100 horas, las conservaciones de resistencia fueron del 70% y el 82%, respectivamente. Aunque ligeramente inferior al Ejemplo 2, etc., se encontró que la fibra tenía una buena resistencia a los dos tratamientos.

(Ejemplo 8)

[0194] Se obtuvo un haz de fibra resistente a la llama de la misma forma que en el Ejemplo 2 excepto por el cambio del estirado por vapor a un estirado en un baño de agua caliente de 90°C cuya relación de estiramiento fue de 1,7 veces.

[0195] El grosor de fibra individual del haz de fibra resistente a la llama obtenido fue de 2,2 dtex, la resistencia fue de 1,7 cN/ dtex, la elongación a la rotura fue del 25%, y cuando se evaluó la resistencia a la llama, se encontró que era una "resistencia a la llama excelente". Además, el grado de variación de las áreas en sección transversal de una fibra individual fue del 12%, que era una variación pequeña. La fibra se proporcionó con una orientación molecular y una compacidad estructural tan suficientes que el grado de orientación fue del 67% y la densidad relativa fue de 1,42.

[0196] Cuando esta fibra resistente a la llama se sometió a tratamiento térmico en seco a 200°C durante 100 horas, su conservación de resistencia fue del 91%. Además, cuando se sometió a tratamiento térmico en húmedo a 120°C durante 100 horas, la conservación de resistencia fue del 93%. Además, cuando se trató la fibra con hidrato de sodio al 40% de concentración y ácido sulfúrico, se mantuvo a 50°C, durante 100 horas, las conservaciones de resistencia fueron del 87% y el 90%, respectivamente. Se encontró que la fibra tenía una buena resistencia a los dos tratamientos.

(Ejemplo 9)

[0197] Se obtuvo un haz de fibra resistente a la llama de la misma forma que en el Ejemplo 2 excepto por el cambio del estirado por vapor a un estirado en un baño de agua caliente de 70°C cuya relación de estiramiento fue de 1,5 veces.

[0198] El grosor de fibra individual del haz de fibra resistente a la llama obtenido fue de 2,3 dtex, la resistencia fue de 1,6 cN/ dtex, la elongación a la rotura fue del 28%, y cuando se evaluó la resistencia a la llama, se encontró que era una "resistencia a la llama excelente". Además, el grado de variación de las áreas en sección transversal de una fibra individual fue del 14%, que era una variación pequeña. La fibra se proporcionó con una orientación molecular y una compacidad estructural tan suficientes que el grado de orientación fue del 66% y la densidad relativa fue de 1,40.

[0199] Cuando esta fibra resistente a la llama se sometió a tratamiento térmico en seco a 200°C durante 100 horas, su conservación de resistencia fue del 87%. Además, cuando se sometió a tratamiento térmico en húmedo a 120°C durante 100 horas, la conservación de resistencia fue del 90%. Además, cuando se trató la fibra con hidrato de sodio al 40% de concentración y ácido sulfúrico, se mantuvo a 50°C, durante 100 horas, las conservaciones de resistencia fueron del 84% y el 89%, respectivamente. Se encontró que la fibra tenía una buena resistencia a los dos tratamientos.

(Ejemplo 10)

[0200] Se suministraron 100 partes en peso de AN, 371 partes en peso de DMSO, 0,4 partes en peso de ABIN, 1 parte por peso de octilmercaptano en un vaso de reacción, y después de suplir con nitrógeno, se calentó y se polimerizó a 65°C durante 5 horas y a 75°C durante 7 horas, para preparar una solución que contenía PAN consistente en AN al 100% en moles en DMSO como disolvente. Se desgaseificó todo el sistema de reacción usando una bomba y después de eliminar los monómeros por extracción al vacío a 30 hPa, se calentó a 160°C, y se añadieron DMSO, MEA y ONT al mismo y se hizo reaccionar a 160°C durante 65 minutos para obtener una solución negra que contenía un polímero resistente a la llama. En este punto, la proporción en peso del suministro era PAN/DMSO/MEA/ONT = 10/74/8/8.

[0201] La viscosidad de la solución enfriada y obtenida que contenía el polímero resistente a la llama fue de 50 Pa·s a 25°C y 20 Pa·s a 50°C.

[0202] Además, se vertió este polímero resistente a la llama en agua caliente, se separó por filtración el polímero coagulado y se secó a 120°C para aislar el polímero resistente a la llama. La proporción residual de grupo acrílico fue del 14%.

[0203] Cuando se midió la concentración del polímero resistente a la llama en esta solución que contenía polímero resistente a la llama, se encontró que era del 12,5% en peso. Cuando se evaluó la resistencia a la llama de este polímero resistente a la llama, el tiempo de persistencia de la llama era de sólo 8 segundos, la forma de disco se mantuvo casi al 100% y se encontró que la resistencia a la llama era excelente.

[0204] Se obtuvo un hilo seco de la misma forma que en el Ejemplo 2, excepto por el uso del polímero resistente a la llama así obtenido. El grado de hinchamiento del hilo coagulado fue del 380% en peso. La densidad relativa de la fibra seca fue de 1,33 y la elongación a la rotura fue del 4,9%. Además, la proporción residual del grupo acrílico fue del 12%. El grado de variación de áreas en sección transversal de una fibra individual fue del 11%. El valor calorífico por DSC fue de 31 J/g.

[0205] Se obtuvo un haz de fibra resistente a la llama de la misma forma que en el Ejemplo 2, excepto por el uso de la fibra seca obtenida y el cambio en la relación de estiramiento al estirado por vapor a 1,6 veces.

[0206] El grosor de fibra individual del haz de fibra resistente a la llama obtenido fue de 2,2 dtex, la resistencia fue de 1,7 cN/ dtex, la elongación a la rotura fue del 14%, y cuando se evaluó la resistencia a la llama, se encontró que era una "resistencia a la llama excelente". Además, el grado de variación de las áreas en sección transversal de una fibra individual fue del 13%, que era una variación pequeña. La fibra se proporcionó con una orientación molecular y una compacidad estructural tan suficientes que el grado de orientación fue del 65% y la densidad relativa fue de 1,49.

[0207] Cuando esta fibra resistente a la llama se sometió a tratamiento térmico en seco a 200°C durante 100 horas, su conservación de resistencia fue del 91%. Además, cuando se sometió a tratamiento térmico en húmedo a 120°C durante 100 horas, la conservación de resistencia fue del 92%. Además, cuando se trató la fibra con hidrato de sodio al 40% de concentración y ácido sulfúrico, se mantuvo a 50°C, durante 100 horas, las conservaciones de resistencia fueron del 90% y el 93%, respectivamente. Se encontró que la fibra tenía una buena resistencia a los dos tratamientos.

(Ejemplo 11)

[0208] Se suministraron 100 partes en peso de AN, 371 partes en peso de DMSO, 0,4 partes en peso de ABIN, 1 parte por peso de octilmercaptano en un vaso de reacción, y después de suplir con nitrógeno, se calentó y se polimerizó a 65°C durante 5 horas y a 75°C durante 7 horas, para preparar una solución que contenía PAN consistente en AN al 100% en moles en DMSO como disolvente. Se desgaseificó todo el sistema de reacción usando una bomba y después de eliminar los monómeros por extracción al vacío a 30 hPa, se calentó a 160°C, y se añadieron DMSO, MEA y ONT al mismo y se hizo reaccionar a 160°C durante 55 minutos para obtener una solución negra que contenía un polímero resistente a la llama. En este punto, la proporción en peso del suministro era PAN/DMSO/MEA/ONT = 10/74/8/8.

[0209] La viscosidad de la solución enfriada y obtenida que contenía el polímero resistente a la llama fue de 50 Pa·s a 25°C y 20 Pa·s a 50°C.

[0210] Además, se vertió este polímero resistente a la llama en agua caliente, se separó por filtración el polímero coagulado y se secó a 120°C para aislar el polímero resistente a la llama. La proporción residual de grupo acrílico fue del 50%.

[0211] Cuando se midió la concentración del polímero resistente a la llama en esta solución que contenía polímero resistente a la llama, se encontró que era del 12,5% en peso. Cuando se evaluó la resistencia a la llama de este polímero resistente a la llama, el tiempo de persistencia de la llama era de sólo 8 segundos, la forma de disco se mantuvo casi al 100% y se encontró que la resistencia a la llama era excelente.

[0212] Se obtuvo un hilo seco de la misma forma que en el Ejemplo 2, excepto por el uso del polímero resistente a la llama así obtenido. El grado de hinchamiento del hilo coagulado era del 450% en peso. La densidad relativa de la fibra seca fue de 1,22 y la elongación a la rotura fue del 0,6%. Además, la proporción residual del grupo acrílico fue del 48%. El grado de variación de áreas en sección transversal de una fibra individual fue del 13%. El valor calorífico por DSC fue de 123 J/g.

[0213] Se obtuvo un haz de fibra resistente a la llama de la misma forma que en el Ejemplo 2, excepto por el uso de la fibra seca obtenida y el cambio en la relación de estiramiento al estirado por vapor a 2,6 veces.

[0214] El grosor de fibra individual del haz de fibra resistente a la llama obtenido fue de 2,1 dtex, la resistencia fue de 2,3 cN/ dtex, la elongación a la rotura fue del 22%, y cuando se evaluó la resistencia a la llama, se encontró que era una "resistencia a la llama". Además, el grado de variación de las áreas en sección transversal de una fibra individual fue del 16%, que era una variación pequeña. La fibra se proporcionó con una orientación

molecular y una compacidad estructural tan suficientes que el grado de orientación fue del 74% y la densidad relativa fue de 1,50.

[0215] Cuando esta fibra resistente a la llama se sometió a tratamiento térmico en seco a 200°C durante 100 horas, su conservación de resistencia fue del 77%. Además, cuando se sometió a tratamiento térmico en húmedo a 120°C durante 100 horas, la conservación de resistencia fue del 83%. Además, cuando se trató la fibra con hidrato de sodio al 40% de concentración y ácido sulfúrico, se mantuvo a 50°C, durante 100 horas, las conservaciones de resistencia fueron del 76% y el 80%, respectivamente. Se encontró que la fibra tenía una buena resistencia a los dos tratamientos.

(Ejemplo 12)

[0216] Se obtuvo un haz de fibra resistente a la llama de la misma forma que en el Ejemplo 2 excepto por el cambio al estirado por vapor, la presión de vapor a 4,2 kg/cm², la temperatura a 148°C y la relación de estiramiento a 2,0 veces. El grosor de fibra individual del haz de fibra resistente a la llama obtenido fue de 2,2 dtex, la resistencia fue de 2,3 cN/dtex, la elongación a la rotura fue del 20%, y cuando se evaluó la resistencia a la llama, se encontró que era una "resistencia a la llama excelente". Además, el grado de variación de las áreas en sección transversal de una fibra individual fue del 15%, que era una variación pequeña. La fibra se proporcionó con una orientación molecular y una compacidad estructural tan suficientes que el grado de orientación fue del 71% y la densidad relativa fue de 1,45.

[0217] Cuando esta fibra resistente a la llama se sometió a tratamiento térmico en seco a 200°C durante 100 horas, su conservación de resistencia fue del 92%. Además, cuando se sometió a tratamiento térmico en húmedo a 120°C durante 100 horas, la conservación de resistencia fue del 92%. Además, cuando se trató la fibra con hidrato de sodio al 40% de concentración y ácido sulfúrico, se mantuvo a 50°C, durante 100 horas, las conservaciones de resistencia fueron del 90% y el 94%, respectivamente. Se encontró que la fibra tenía una buena resistencia a los dos tratamientos.

(Ejemplo 13)

[0218] Se suministraron 100 partes en peso de AN, 371 partes en peso de DMSO, 0,4 partes en peso de ABIN y 1 parte en peso de octilmercaptano en un vaso de reacción, y después de suplir con nitrógeno, se calentó y se polimerizó a 65°C durante 5 horas y a 75°C durante 7 horas, para preparar una solución que contenía PAN consistente en AN al 100% en moles en DMSO como disolvente. Se desgaseificó todo el sistema de reacción usando una bomba y después de eliminar los monómeros por extracción al vacío a 30 hPa, se calentó a 160°C, y se añadieron DMSO, MEA y ONT al mismo y se hizo reaccionar a 160°C durante 60 minutos para obtener una solución negra que contenía un polímero resistente a la llama. En este punto, la proporción en peso del suministro era PAN/DMSO/MEA/ONT = 10/74/8/8.

[0219] La viscosidad de la solución enfriada y obtenida que contenía el polímero resistente a la llama fue de 50 Pa·s a 25°C y 20 Pa·s a 50°C.

[0220] Además, se vertió este polímero resistente a la llama en agua caliente, se separó por filtración el polímero coagulado y se secó a 120°C para aislar el polímero resistente a la llama. La proporción residual de grupo acrílico fue del 35%.

[0221] Cuando se midió la concentración del polímero resistente a la llama en esta solución que contenía polímero resistente a la llama, se encontró que era del 12,5% en peso. Cuando se evaluó la resistencia a la llama del polímero resistente a la llama aislado, el tiempo de persistencia de la llama era de sólo 8 segundos, la forma de disco se mantuvo casi al 100% y se encontró que la resistencia a la llama era excelente.

[0222] Esta solución que contenía polímero resistente a la llama se preparó en una fibra mediante un aparato de hilatura por vía húmeda. Se extruyó la solución de polímero resistente a la llama, después de hacerla pasar a través de un filtro sinterizado, desde una hilera que tenía 1.000 orificios de 0,06 mm de diámetro de orificio en un baño de 20°C de DMSO/agua = 40/60. En este punto, el grado de hinchamiento del hilo coagulado era del 700% en peso.

[0223] Además, el DMSO dentro de la fibra fue sustituido gradualmente por agua haciéndolo pasar a través de un baño de DMSO/ agua =30/70 de 60°C, después sucesivamente a través de un baño de DMSO/agua = 20/80 de 70°C mientras se estiraba la fibra 1,3 veces, y finalmente, se sustituyeron casi todos los disolventes por agua en un baño de agua caliente de 70°C. Después de esto, se impartió a la fibra un agente de lubricación de aminosilicona como agente de lubricación del procedimiento y se proporcionó una etapa de secado en la que se secó durante 3 minutos mediante un dispositivo de calor seco de 200°C. La relación de estiramiento de la etapa de secado fue de 1,2 veces.

[0224] La fibra seca se sometió a continuación al denominado estirado por vapor en el que se realiza un estirado en vapor. Con respecto al vapor, se introdujo en un elemento de tratamiento tubular de 40 cm, se proporcionaron respectivamente 5 unidades que tenían una apertura circular de 3 mm a los dos extremos de este tubo, y posteriormente se proporcionó una parte de tratamiento de drenaje. Se proporcionó un calentador alrededor del elemento de tratamiento tubular para evitar la acumulación de drenaje. La presión de vapor fue de 0,8 kg/cm², y la temperatura del vapor fue de 112°C. La relación de estiramiento en la etapa de estirado con vapor fue de 2,1 veces.

[0225] El haz de fibras después del estirado por vapor se secó mediante un rodillo de 180°C, para obtener un contenido en agua del 2,1%.

[0226] Además, el haz de fibras así obtenido se introdujo en un horno de circulación de aire caliente, se estiró 1,1 veces a 270°C en el horno y simultáneamente se sometió a tratamiento térmico durante 15 minutos para obtener un haz de fibra resistente a la llama.

[0227] La resistencia a la tracción de una fibra individual del haz de fibra resistente a la llama obtenido fue de 2,3 cN/dtex, la elongación a la rotura por tracción fue del 20%, y cuando se evaluó la resistencia a la llama, se encontró que la fibra tenía una resistencia a la llama tan excelente que viró a rojo sin arder. La fibra se proporcionó con una orientación molecular y una compacidad estructural tan suficientes que el grado de orientación fue del 73% y la densidad relativa fue de 1,47.

[0228] Además, el haz de fibra resistente a la llama obtenido, como primera etapa de carbonización, se precarbonizó en atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 650°C durante 2 minutos bajo una relación de estiramiento de 1 vez, y a continuación como segunda etapa de carbonización, se sometió a un tratamiento de carbonización en atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 1.450°C durante 3 minutos bajo una relación de estiramiento de 0,96 veces para obtener un haz de fibra de carbono. Del haz de fibra de carbono obtenido, la resistencia a la tracción de una fibra individual fue de 3,3 GPa, el módulo de elasticidad a la tracción fue de 260 GPa, la densidad relativa fue de 1,88. La fibra de carbono tenía una resistencia a la compresión, una resistividad específica y unas características mecánicas tan excelentes que el tamaño de cristal fue de 1,8 nm, la resistencia a la compresión fue de 4,88 GPa y la resistividad específica fue de $1,3 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$.

(Ejemplo 14)

[0229] Se obtuvieron un haz de fibra resistente a la llama y un haz de fibra de carbono de la misma forma que en el Ejemplo 2 excepto por el cambio, en la etapa de secado, de la temperatura a 150°C, el tiempo a 10 minutos y la relación de estiramiento a 1,05 veces y, en la etapa de estirado con vapor, de la relación de estiramiento a 2,3 veces.

[0230] La resistencia a la tracción de una fibra individual del haz de fibra resistente a la llama obtenido fue de 2,4 cN/dtex, la elongación a la rotura por tracción fue del 17%, y cuando se evaluó la resistencia a la llama, se encontró que la fibra tenía una resistencia a la llama tan excelente que viró a rojo sin arder. La fibra se proporcionó con una orientación molecular y una compacidad estructural tan suficientes que el grado de orientación fue del 74% y la densidad relativa fue de 1,38.

[0231] Del haz de fibra de carbono obtenido, la resistencia a la tracción de una fibra individual fue de 3,0 GPa, el módulo de elasticidad a la tracción fue de 230 GPa y la densidad relativa fue de 1,84. La fibra de carbono tenía una resistencia a la compresión, una resistividad específica y unas características mecánicas tan excelentes que el tamaño de cristal fue de 1,9 nm, la resistencia a la compresión fue de 4,71 GPa y la resistividad específica fue de $1,3 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$.

(Ejemplo 15)

[0232] Se obtuvieron un haz de fibra resistente a la llama y un haz de fibra de carbono de la misma forma que en el Ejemplo 2 excepto por el cambio, en la etapa de secado, de la temperatura a 280°C, el tiempo a 0,5 minutos y la relación de estiramiento a 1,48 veces y, en la etapa de estirado con vapor, de la relación de estiramiento a 1,7 veces.

[0233] La resistencia a la tracción de una fibra individual del haz de fibra resistente a la llama obtenido fue de 1,7 cN/dtex, la elongación a la rotura por tracción fue del 17%, y cuando se evaluó la resistencia a la llama, se encontró que la fibra tenía una resistencia a la llama tan excelente que viró a rojo sin arder. La fibra se proporcionó con una orientación molecular y una compacidad estructural tan suficientes que el grado de orientación fue del 70% y la densidad relativa fue de 1,53.

[0234] Del haz de fibra de carbono obtenido, la resistencia a la tracción de una fibra individual fue de 3,1

GPa, el módulo de elasticidad a la tracción fue de 250 GPa y la densidad relativa fue de 1,86. La fibra de carbono tenía una resistencia a la compresión, una resistividad específica y unas características mecánicas tan excelentes que el tamaño de cristal fue de 1,9 nm, la resistencia a la compresión fue de 4,74 GPa y la resistividad específica fue de $1,3 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$.

5

(Ejemplo 16)

[0235] Se obtuvieron un haz de fibra resistente a la llama y un haz de fibra de carbono de la misma forma que en el Ejemplo 2 excepto por el cambio, en la etapa de secado, del dispositivo de calor seco a un dispositivo de contacto de placa caliente, su temperatura a 130°C, el tiempo de tratamiento a 1 minuto y la relación de estiramiento a 1,1 veces y, en la etapa de estirado con vapor, de la relación de estiramiento a 2,3 veces.

10

[0236] La resistencia a la tracción de una fibra individual del haz de fibra resistente a la llama obtenido fue de 1,5 cN/dtex, la elongación a la rotura por tracción fue del 13%, y cuando se evaluó la resistencia a la llama, se encontró que la fibra tenía una resistencia a la llama tan excelente que viró a rojo sin arder. La fibra se proporcionó con una orientación molecular y una compacidad estructural tan suficientes que el grado de orientación fue del 68% y la densidad relativa fue de 1,37.

15

[0237] Del haz de fibra de carbono obtenido, la resistencia a la tracción de una fibra individual fue de 3,2 GPa, el módulo de elasticidad a la tracción fue de 230 GPa y la densidad relativa fue de 1,83. La fibra de carbono tenía una resistencia a la compresión, una resistividad específica y unas características mecánicas tan excelentes que el tamaño de cristal fue de 2,3 nm, la resistencia a la compresión fue de 4,57 GPa y la resistividad específica fue de $1,3 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$.

20

25 **(Ejemplo 17)**

[0238] Se obtuvieron un haz de fibra resistente a la llama y un haz de fibra de carbono de la misma forma que en el Ejemplo 2 excepto por el cambio del estirado por vapor a un estirado en baño de agua caliente y su temperatura a 90°C y la relación de estiramiento a 1,5 veces.

30

[0239] La resistencia a la tracción de una fibra individual del haz de fibra resistente a la llama obtenido fue de 1,7 cN/dtex, la elongación a la rotura por tracción fue del 23%, y cuando se evaluó la resistencia a la llama, se encontró que la fibra tenía una resistencia a la llama tan excelente que viró a rojo sin arder. La fibra se proporcionó con una orientación molecular y una compacidad estructural tan suficientes que el grado de orientación fue del 67% y la densidad relativa fue de 1,44.

35

[0240] Del haz de fibra de carbono obtenido, la resistencia a la tracción de una fibra individual fue de 2,9 GPa, el módulo de elasticidad a la tracción fue de 220 GPa y la densidad relativa fue de 1,90. La fibra de carbono tenía una resistencia a la compresión, una resistividad específica y unas características mecánicas tan excelentes que el tamaño de cristal fue de 2,2 nm, la resistencia a la compresión fue de 4,60 GPa y la resistividad específica fue de $1,4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$.

40

(Ejemplo 18)

[0241] Se obtuvieron un haz de fibra resistente a la llama y un haz de fibra de carbono de la misma forma que en el Ejemplo 2 excepto por el cambio del estirado por vapor a un estirado en baño de agua caliente y su temperatura a 70°C y la relación de estiramiento a 1,4 veces.

45

[0242] La resistencia a la tracción de una fibra individual del haz de fibra resistente a la llama obtenido fue de 1,6 cN/dtex, la elongación a la rotura por tracción fue del 30%, y cuando se evaluó la resistencia a la llama, se encontró que la fibra tenía una resistencia a la llama tan excelente que viró a rojo sin arder. La fibra se proporcionó con una orientación molecular y una compacidad estructural tan suficientes que el grado de orientación fue del 66% y la densidad relativa fue de 1,42.

50

[0243] Del haz de fibra de carbono obtenido, la resistencia a la tracción de una fibra individual fue de 2,7 GPa, el módulo de elasticidad a la tracción fue de 210 GPa y la densidad relativa fue de 1,92. La fibra de carbono tenía una resistencia a la compresión, una resistividad específica y unas características mecánicas tan excelentes que el tamaño de cristal fue de 2,4 nm, la resistencia a la compresión fue de 4,52 GPa y la resistividad específica fue de $1,4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$.

55

60

(Ejemplo 19)

[0244] Se desgasificó una solución que contenía PAN consistente en AN al 100% en moles en DMSO como disolvente usando una bomba y después de eliminar los monómeros por extracción al vacío a 30 hPa, se calentó a

160°C y se añadieron DMSO, MEA y ONT para reaccionar a 160°C durante 70 minutos para obtener una solución negra que contenía un polímero resistente a la llama. En este punto, la proporción en peso del suministro era PAN/DMSO/MEA/ONT = 10/74/8/8 y la proporción residual de grupo acrílico fue del 15%. Se obtuvieron un haz de fibra resistente a la llama y un haz de fibra de carbono de la misma forma que en el Ejemplo 1 excepto por el cambio, en la etapa de estirado con vapor, de la relación de estiramiento a 1,5 veces, y en la etapa de tratamiento térmico, del tiempo de tratamiento térmico a 10 minutos.

[0245] La resistencia a la tracción de una fibra individual del haz de fibra resistente a la llama obtenido fue de 1,7 cN/dtex, la elongación a la rotura por tracción fue del 14%, y cuando se evaluó la resistencia a la llama, se encontró que la fibra tenía una resistencia a la llama tan excelente que viró a rojo sin arder. La fibra se proporcionó con una orientación molecular y una compacidad estructural tan suficientes que el grado de orientación fue del 65% y la densidad relativa fue de 1,51.

[0246] Del haz de fibra de carbono obtenido, la resistencia a la tracción de una fibra individual fue de 2,9 GPa, el módulo de elasticidad a la tracción fue de 225 GPa y la densidad relativa fue de 1,91. La fibra de carbono tenía una resistencia a la compresión, una resistividad específica y unas características mecánicas tan excelentes que el tamaño de cristal fue de 2,2 nm, la resistencia a la compresión fue de 4,59 GPa y la resistividad específica fue de $1,3 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$.

(Ejemplo 20)

[0247] Se desgasificó una solución que contiene PAN consistente en AN al 100% en moles en DMSO como disolvente usando una bomba y después de eliminar los monómeros por extracción al vacío a 30 hPa, se calentó a 160°C y se añadieron DMSO, MEA y ONT para reaccionar a 160°C durante 50 minutos para obtener una solución negra que contenía un polímero resistente a la llama. En este punto, la proporción en peso del suministro era PAN/DMSO/MEA/ONT = 10/74/8/8 y la proporción residual de grupo acrílico fue del 47%. Se obtuvieron un haz de fibra resistente a la llama y un haz de fibra de carbono de la misma forma que en el Ejemplo 1 excepto por el cambio, en la etapa de estirado con vapor, de la relación de estiramiento a 2,5 veces, y en la etapa de tratamiento térmico, del tiempo de tratamiento térmico a 20 minutos.

[0248] La resistencia a la tracción de una fibra individual del haz de fibra resistente a la llama obtenido fue de 2,3 cN/dtex y la elongación a la rotura por tracción fue del 22%, y cuando se evaluó la resistencia a la llama, se encontró que la fibra tenía una resistencia a la llama tan excelente que viró a rojo sin arder. La fibra se proporcionó con una orientación molecular y una compacidad estructural tan suficientes que el grado de orientación fue del 74% y la densidad relativa fue de 1,52.

[0249] Del haz de fibra de carbono obtenido, la resistencia a la tracción de una fibra individual fue de 3,2 GPa, el módulo de elasticidad a la tracción fue de 255 GPa y la densidad relativa fue de 1,86. La fibra de carbono tenía una resistencia a la compresión, una resistividad específica y unas características mecánicas tan excelentes que el tamaño de cristal fue de 1,8 nm, la resistencia a la compresión fue de 4,84 GPa y la resistividad específica fue de $1,5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$.

(Ejemplo 21)

[0250] Se obtuvieron un haz de fibra resistente a la llama y un haz de fibra de carbono de la misma forma que en el Ejemplo 2, excepto por el cambio, en la etapa de estirado con vapor, la temperatura a 148°C y la relación de estiramiento a 2,0 veces.

[0251] La resistencia a la tracción de una fibra individual del haz de fibra resistente a la llama obtenido fue de 2,1 cN/dtex y la elongación a la rotura por tracción fue del 19%, y cuando se evaluó la resistencia a la llama, se encontró que la fibra tenía una resistencia a la llama tan excelente que viró a rojo sin arder. La fibra se proporcionó con una orientación molecular y una compacidad estructural tan suficientes que el grado de orientación fue del 71% y la densidad relativa fue de 1,46.

[0252] Del haz de fibra de carbono obtenido, la resistencia a la tracción de una fibra individual fue de 3,1 GPa, el módulo de elasticidad a la tracción fue de 245 GPa y la densidad relativa fue de 1,88. La fibra de carbono tenía una resistencia a la compresión, una resistividad específica y unas características mecánicas tan excelentes que el tamaño de cristal fue de 1,7 nm, la resistencia a la compresión fue de 4,95 GPa y la resistividad específica fue de $1,3 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$.

(Ejemplo 22)

[0253] Se obtuvieron un haz de fibra resistente a la llama y un haz de fibra de carbono de la misma forma que en el Ejemplo 2, excepto por el cambio, en la etapa de tratamiento térmico, de la temperatura a 290°C, el tiempo a 5

minutos y la relación de estiramiento a 1,3 veces.

[0254] La resistencia a la tracción de una fibra individual del haz de fibra resistente a la llama obtenido fue de 2,4 cN/dtex y la elongación a la rotura por tracción fue del 18%, y cuando se evaluó la resistencia a la llama, se encontró que la fibra tenía una resistencia a la llama tan excelente que viró a rojo sin arder. La fibra se proporcionó con una orientación molecular y una compacidad estructural tan suficientes que el grado de orientación fue del 73% y la densidad relativa fue de 1,48.

[0255] Del haz de fibra de carbono obtenido, la resistencia a la tracción de una fibra individual fue de 3,0 GPa, el módulo de elasticidad a la tracción fue de 235 GPa y la densidad relativa fue de 1,92. La fibra de carbono tenía una resistencia a la compresión, una resistividad específica y unas características mecánicas tan excelentes que el tamaño de cristal fue de 2,2 nm, la resistencia a la compresión fue de 4,65 GPa y la resistividad específica fue de $1,2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$.

(Ejemplo 23)

[0256] Se obtuvieron un haz de fibra resistente a la llama y un haz de fibra de carbono de la misma forma que en el Ejemplo 2, excepto por el cambio, en la etapa de tratamiento térmico, de la temperatura a 240°C, el tiempo a 30 minutos y la relación de estiramiento a 1,05 veces.

[0257] La resistencia a la tracción de una fibra individual del haz de fibra resistente a la llama obtenido fue de 2,2 cN/dtex y la elongación a la rotura por tracción fue del 21%, y cuando se evaluó la resistencia a la llama, se encontró que la fibra tenía una resistencia a la llama tan excelente que viró a rojo sin arder. La fibra se proporcionó con una orientación molecular y una compacidad estructural tan suficientes que el grado de orientación fue del 71% y la densidad relativa fue de 1,45.

[0258] Del haz de fibra de carbono obtenido, la resistencia a la tracción de una fibra individual fue de 3,0 GPa, el módulo de elasticidad a la tracción fue de 240 GPa y la densidad relativa fue de 1,84. La fibra de carbono tenía una resistencia a la compresión, una resistividad específica y unas características mecánicas tan excelentes que el tamaño de cristal fue de 1,7 nm, la resistencia a la compresión fue de 4,96 GPa y la resistividad específica fue de $1,5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$.

(Ejemplo 24)

[0259] Se obtuvo un haz de fibra de carbono de la misma forma que en el Ejemplo 2, excepto por el cambio de la temperatura en la segunda etapa de carbonización a 1.950°C, y después del tratamiento de la segunda etapa de carbonización, adicionalmente como tercera etapa de carbonización, la adición de un tratamiento, en atmósfera de nitrógeno, a una temperatura de 2.250°C, durante 3 minutos bajo una relación de estiramiento de 1,01 veces.

[0260] Del haz de fibra de carbono obtenido, la resistencia a la tracción de una fibra individual fue de 3,0 GPa, el módulo de elasticidad a la tracción fue de 370 GPa y la densidad relativa fue de 1,95. La fibra de carbono tenía una resistencia a la compresión, una resistividad específica y unas características mecánicas tan excelentes que el tamaño de cristal fue de 2,5 nm, la resistencia a la compresión fue de 4,38 GPa y la resistividad específica fue de $1,0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$.

(Ejemplo 25)

[0261] Se obtuvo un haz de fibra de carbono de la misma forma que en el Ejemplo 12, excepto por el cambio, en la tercera etapa de carbonización, de la temperatura a 2.500°C y la relación de estiramiento a 1,03 veces.

[0262] Del haz de fibra de carbono obtenido, la resistencia a la tracción de una fibra individual fue de 2,8 GPa, el módulo de elasticidad a la tracción fue de 480 GPa y la densidad relativa fue de 1,98. La fibra de carbono tenía una resistencia a la compresión, una resistividad específica y unas características mecánicas tan excelentes que el tamaño de cristal fue de 3,3 nm, la resistencia a la compresión fue de 3,88 GPa y la resistividad específica fue de $0,8 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$.

(Ejemplo 26)

[0263] Se obtuvo un haz de fibra de carbono de la misma forma que en el Ejemplo 12, excepto por el cambio, en la tercera etapa de carbonización, de la temperatura a 2.750°C y la relación de estiramiento a 1,09 veces.

[0264] Del haz de fibra de carbono obtenido, la resistencia a la tracción de una fibra individual fue de 2,6 GPa, el módulo de elasticidad a la tracción fue de 600 GPa y la densidad relativa fue de 2,02. La fibra de carbono tenía una resistencia a la compresión, una resistividad específica y unas características mecánicas tan excelentes

que el tamaño de cristal fue de 4,0 nm, la resistencia a la compresión fue de 3,55 GPa y la resistividad específica fue de $0,7 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$.

(Ejemplo comparativo 3)

5
 [0265] Se preparó una solución de DMSO del 20% en peso de PAN, cuya proporción de copolimerización molar de AN y ácido itacónico fue de 99,7:0,3 y su peso molecular medio en peso por medida de GPC (Mw) fue de 300.000. Después de que se coagulara esta solución con un líquido de coagulación de 60°C consistente en DMSO/agua = 50:50, se estiró 5 veces en agua caliente y después de lavarlo adicionalmente con agua, se impartió un agente de lubricación de silicona. Se secó en un dispositivo de calor seco de 180°C bajo una relación de estiramiento de 1 durante 3 minutos. Se introdujo vapor en un elemento de tratamiento tubular de 40 cm, se proporcionaron respectivamente 5 unidades que tenían una apertura circular de 3 mm a los dos extremos de este tubo, y posteriormente se proporcionó una parte de tratamiento de drenaje. Se proporcionó un calentador alrededor del elemento de tratamiento tubular para evitar la acumulación de drenaje. La presión de vapor fue de $4,0 \text{ kg/cm}^2$, y la temperatura del vapor fue de 150°C. Después se sometió a un estirado de 3 veces durante 4×10^{-3} segundos por este vapor, se trató térmicamente mediante un rodillo caliente de 180°C para obtener un contenido en agua del 2,5% y se arrolló. Se sometió esta fibra a un tratamiento de estabilización a 240°C durante 60 minutos bajo una relación de estiramiento de 1,1 veces y se obtuvo un haz de fibra resistente a la llama.

20 [0266] La resistencia a la tracción de la fibra individual del haz de fibra resistente a la llama obtenido fue de 2,5 cN/dtex, la elongación a la rotura fue del 15%, y cuando se evaluó la resistencia a la llama, se encontró que la fibra tenía una resistencia a la llama tan excelente que viró a rojo sin arder. El grado de orientación fue del 76% y la densidad relativa fue de 1,28 y se encontró que, aunque la orientación molecular era alta, la compacidad estructural era insuficiente.

25 [0267] Además, el haz de fibra resistente a la llama obtenido, como primera etapa de carbonización, se precarbonizó en atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 650°C durante 2 minutos bajo una relación de estiramiento de 1 vez, y a continuación como segunda etapa de carbonización, se sometió a un tratamiento de carbonización en atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 1.450°C durante 3 minutos bajo una relación de estiramiento de 0,96 veces para obtener un haz de fibra de carbono. Del haz de fibra de carbono obtenido, la resistencia a la tracción de una fibra individual fue de 2,9 GPa, el módulo de elasticidad a la tracción fue de 190 GPa, la densidad relativa fue de 1,74. El tamaño de cristal fue de 1,9 nm, la resistencia a la compresión fue de 4,88 GPa y la resistividad específica fue de $1,7 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ y, aunque la fibra de carbono era excelente en propiedades de tracción, los rendimientos de resistencia a la compresión y resistividad específica fueron insuficientes.

(Ejemplo comparativo 4)

35 [0268] Se obtuvo un haz de fibra de carbono de la misma forma que en el Ejemplo comparativo 2, excepto por el cambio de la temperatura en la segunda etapa de carbonización a 1.950°C, y después del tratamiento de la segunda etapa de carbonización, adicionalmente como tercera etapa de carbonización, la adición de un tratamiento, en atmósfera de nitrógeno, a una temperatura de 2.250°C durante 3 minutos bajo una relación de estiramiento de 1,01 veces.

40 [0269] Del haz de fibra de carbono obtenido, la resistencia a la tracción de una fibra individual fue de 2,7 GPa, el módulo de elasticidad a la tracción fue de 320 GPa y la densidad relativa fue de 1,75. El tamaño de cristal fue de 3,5 nm, la resistencia a la compresión fue de 3,72 GPa y la resistividad específica fue de $1,1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ y, aunque la fibra de carbono era excelente en propiedades de tracción, los rendimientos de resistencia a la compresión y resistividad específica fueron insuficientes.

(Ejemplo comparativo 5)

50 [0270] Se obtuvo un haz de fibra de carbono de la misma forma que en el Ejemplo comparativo 2, excepto por el cambio, en la tercera etapa de carbonización, de la temperatura a 2.500°C y la relación de estiramiento a 1,03 veces.

55 [0271] Del haz de fibra de carbono obtenido, la resistencia a la tracción de una fibra individual fue de 2,5 GPa, el módulo de elasticidad a la tracción fue de 430 GPa y la densidad relativa fue de 1,85. El tamaño de cristal fue de 4,3 nm, la resistencia a la compresión fue de 3,27 GPa y la resistividad específica fue de $0,9 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ y, aunque la fibra de carbono era excelente en propiedades de tracción, los rendimientos de resistencia a la compresión y resistividad específica fueron insuficientes.

(Ejemplo comparativo 6)

60 [0272] Se obtuvo un haz de fibra de carbono de la misma forma que en el Ejemplo comparativo 2, excepto

ES 2 400 516 T3

por el cambio, en la tercera etapa de carbonización, de la temperatura a 2.750°C y la relación de estiramiento a 1,09 veces.

5 **[0273]** Del haz de fibra de carbono obtenido, la resistencia a la tracción de una fibra individual fue de 2,3 GPa, el módulo de elasticidad a la tracción fue de 550 GPa y la densidad relativa fue de 1,91. El tamaño de cristal fue de 5,9 nm, la resistencia a la compresión fue de 2,52 GPa y la resistividad específica fue de $0,8 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ y, aunque la fibra de carbono era excelente en propiedades de tracción, los rendimientos de resistencia a la compresión y resistividad específica fueron insuficientes.

10 [Aplicabilidad industrial]

15 **[0274]** Una fibra resistente a la llama de la presente invención puede emplearse ampliamente como artículos de fibra resistente al fuego. Además, sometiendo una fibra resistente a la llama a un tratamiento de carbonización para convertirla en una fibra de carbono de alto rendimiento, puede emplearse ampliamente como una fibra de refuerzo de materiales compuestos.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una fibra resistente a la llama que comprende un polímero resistente a la llama que es soluble en un disolvente orgánico polar y está modificado en un disolvente orgánico polar por un compuesto a base de amina y un agente oxidante como constituyente, en el que el coeficiente de variación de áreas en sección transversal de una fibra individual es del 25% o menos.
- 10 2. Una fibra resistente a la llama según la reivindicación 1 en la que la orientación molecular por medida de rayos X de ángulo amplio es del 65% o más y la densidad relativa es 1,35 o más.
3. Una fibra resistente a la llama según la reivindicación 1 ó 2 en la que el polímero resistente a la llama se obtiene de un polímero a base de PAN como precursor.
- 15 4. Una fibra resistente a la llama según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el compuesto a base de amina se selecciona entre etanolaminas, polietileno-poli-aminas, N-aminoetilpiperazina y o-, m- y p-fenilendiaminas.
- 20 5. Una fibra resistente a la llama según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4* en la que el disolvente orgánico polar se selecciona entre etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicol que tienen un peso molecular de 200 a 1.000, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, dimetilacetamida y n-metilpirrolidona.
- 25 6. Una fibra resistente a la llama según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en la que el agente oxidante se selecciona entre nitrobenzoceno, nitrotolueno, nitroxileno, nitrofenol y ácido nitrobenzoico.
- 30 7. Un procedimiento de producción de una fibra resistente a la llama según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que una fibra resistente a la llama se obtiene sometiendo una solución que contiene un polímero resistente a la llama modificado por un compuesto a base de amina y un agente oxidante en un disolvente orgánico polar a una hilatura por vía húmeda o una hilatura por vía semiseca en un baño de coagulación y a un secado de tal manera que el grado de hinchamiento del hilo coagulado en la salida del baño de coagulación es del 100 al 1.000% en peso.
- 35 8. Un procedimiento según la reivindicación 7, que comprende además una etapa de estirado, y una fibra proporcionada en la etapa de estirado tiene una proporción residual de grupo acrílico del 30% o más y el 70% o menos y una densidad relativa de 1,2 o más.
- 40 9. Un procedimiento de producción de fibra resistente a la llama según la reivindicación 7 u 8 que comprende, después de someter la solución que contiene un polímero resistente a la llama a una hilatura por vía húmeda o una hilatura por vía semiseca en un baño de coagulación, la realización por separado de un secado a entre 50 y 300°C y un estirado a entre 200 y 350°C.
- 45 10. Un procedimiento de producción de una fibra de carbono, en el que una fibra resistente a la llama según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 es carbonizada.
- 50 11. Una fibra de carbono que puede obtenerse por carbonización de una fibra resistente a la llama según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la relación entre el tamaño de cristal L_c y la densidad relativa ρ satisface la relación de la fórmula siguiente (1) o (2).

$$(1) L_c \leq 3,5 \text{ nm } \rho \geq 1,83$$

$$(2) L_c > 3,5 \text{ nm } \rho \geq 0,068 L_c + 1,592$$

55

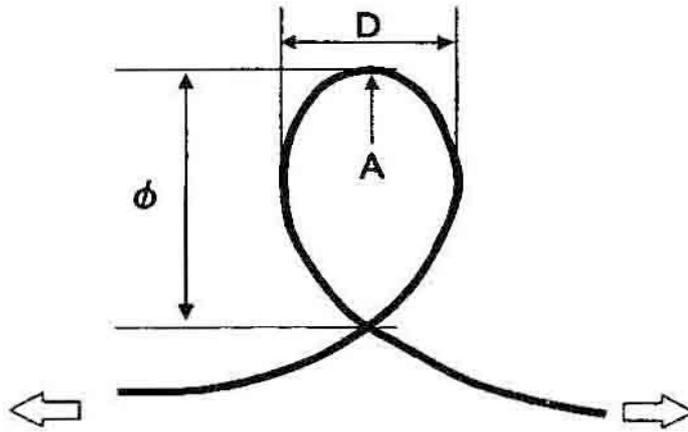


Fig. 1

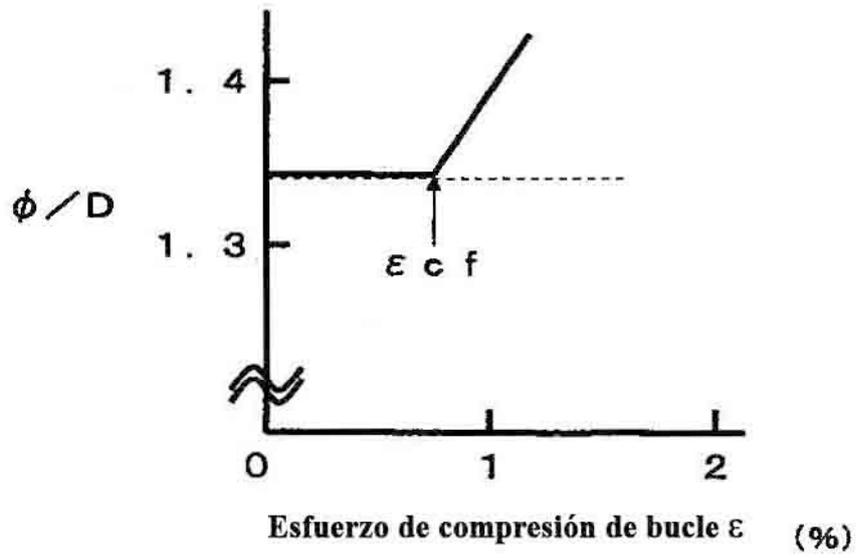


Fig. 2