

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 440 550**

51 Int. Cl.:

C08F 220/44 (2006.01)

C08F 4/40 (2006.01)

D01F 6/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.05.2009 E 09754559 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.10.2013 EP 2281847**

54 Título: **Copolímero de acrilonitrilo y procedimiento para la fabricación del mismo, disolución de copolímero de acrilonitrilo y fibra de poliacrilonitrilo precursora para fibra de carbono y procedimiento para fabricar el mismo**

30 Prioridad:

30.05.2008 JP 2008142446

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

29.01.2014

73 Titular/es:

**MITSUBISHI RAYON CO., LTD. (100.0%)
1-1, Marunouchi 1-chome, Chiyoda-ku
Tokyo, JP**

72 Inventor/es:

**HIROTA, NORIFUMI;
SINMEN, YUUSUKE;
MATSUYAMA, NAOMASA;
NII, TAKESHI y
SHIBATANI, HARUMI**

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 440 550 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

Copolímero de acrilonitrilo y procedimiento para la fabricación del mismo, disolución de copolímero de acrilonitrilo y fibra de poliacrilonitrilo precursora para fibra de carbono y procedimiento para fabricar el mismo.

5

CAMPO TÉCNICO

La presente invención se refiere a un copolímero de acrilonitrilo adecuado para fibra de poliacrilonitrilo, en particular, para la producción de fibra precursora (precursor) para fibra de carbono, a un procedimiento para producir el copolímero de acrilonitrilo, una disolución del copolímero de acrilonitrilo y una fibra de poliacrilonitrilo precursora para fibra de carbono y un procedimiento para producir la fibra de poliacrilonitrilo precursora para la fibra de carbono.

10

La presente solicitud reivindica la prioridad de la solicitud de patente japonesa n.º 2008-142.446 presentada el 30 de mayo, 2008, cuyo contenido se incorpora en el presente documento por referencia.

15

ANTECEDENTES DE LA TÉCNICA

La fibra de poliacrilonitrilo tiene características tales como voluminosidad, textura y transparencia en el teñido similares a la lana, y se usa en una variedad de usos. La fibra de poliacrilonitrilo también se usa en general como precursora de la fibra de carbono.

20

La fibra de poliacrilonitrilo en general se produce por hilado en húmedo o en chorro seco y húmedo de la disolución de hilado, en el que un copolímero de acrilonitrilo se disuelve en un disolvente orgánico o inorgánico para la transformación de la disolución de hilado en fibra después de estiramiento, lavado y secado para la densificación de la fibra así formada.

25

Como disolvente para la disolución de hilado, se usa ampliamente un disolvente tipo amida tal como dimetilformamida o dimetilacetamida, dimetilsulfóxido, o similares.

Sin embargo, hay el problema de que la estabilidad en el almacenamiento de la disolución de hilado no es buena cuando se usa un disolvente amida como disolvente para la disolución de hilado.

30

Como contramedida para dicho problema se describe, por ejemplo, una tecnología en el documento de patente 1 en el que se disuelve un copolímero de acrilonitrilo en un disolvente amida tal como dimetilacetamida en el que el contenido de dimetilamina no es mayor que una determinada cantidad y por lo tanto, se mejora la estabilidad de una disolución así obtenida (disolución de hilado). Mediante dicha tecnología, se eliminan la gelación y coloración con el almacenamiento prolongado. Sin embargo, como para la disolución mencionada antes, hay casos en el que la estabilidad de la disolución a alta temperatura (estabilidad térmica) es insuficiente porque, por ejemplo, se produce la hidrólisis de la dimetilacetamida con el tiempo con una temperatura alta y se deja desarrollar una reacción de ciclación del polímero por la dimetilamina generada por la hidrólisis.

35

40

En el documento de patente 2, se describe que la fibra de poliacrilonitrilo se obtiene a partir de una disolución (disolución de hilado) en la que un copolímero de acrilonitrilo que no tiene menos de una cantidad fijada de grupo sulfato y/o grupo sulfonato en el extremo del polímero se disuelve en dimetilacetamida. La fibra de poliacrilonitrilo así obtenida tiene una densidad excelente y es adecuada para la producción de fibra de carbono. Sin embargo, hay casos en el que la estabilidad térmica de la disolución es insuficiente, al igual que en el caso mencionado antes.

45

En el documento de patente 3, se describe que se suprime el cambio de viscosidad de una disolución (disolución de hilado) por disolución de un copolímero de acrilonitrilo que no tiene menos de una cantidad fijada de grupo sulfato y/o grupo sulfonato, en un disolvente tal como dimetilsulfóxido, que no tiene un enlace amida. Dicha disolución se prefiere desde el punto de vista de la estabilidad. Sin embargo, existe el problema de que la fibra de poliacrilonitrilo obtenida por el uso de la disolución mencionada antes es inferior en densidad que la obtenida usando un disolvente amida.

50

REFERENCIAS DE LA TÉCNICA ANTERIOR

55

DOCUMENTOS DE PATENTE

Documento de patente 1: Solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º Hei 9-13.220

Documento de patente 2: Publicación internacional n.º WO 1999/10.572

Documento de patente 3: Solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º Hei 11-200.140

60

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

PROBLEMA A RESOLVER POR LA INVENCION

65

La presente invención se ha hecho en vista de las circunstancias mencionadas antes y los objetos de la presente

invención son proporcionar un copolímero de acrilonitrilo con una excelente estabilidad térmica como disolución (disolución de hilado) cuando se disuelve en un disolvente amida y capaz de formar fibra de poli(acrilonitrilo) densa adecuada para producir fibra de carbono, y un procedimiento para producir la misma; una disolución de copolímero de acrilonitrilo en la que el copolímero de acrilonitrilo mencionado antes se disuelve en un disolvente amida; y fibra de poli(acrilonitrilo) precursora para la fibra de carbono obtenida usando la disolución de copolímero de acrilonitrilo mencionada antes, y un procedimiento para producir la misma.

MEDIOS PARA RESOLVER EL PROBLEMA

10 El copolímero de acrilonitrilo de la presente invención es uno que comprende un grupo sulfonato derivado de un iniciador de la polimerización en una cantidad de $1,0 \times 10^{-5}$ equivalente/g o más, siendo el valor (relación en equivalentes) de (contenido de grupo sulfato derivado del iniciador de la polimerización/contenido total de grupo sulfonato y grupo sulfato) 0,4 o menor.

15 El procedimiento para producir un copolímero de acrilonitrilo de la presente invención comprende copolimerizar acrilonitrilo con un monómero vinílico, usando un persulfato y un sulfito como iniciadores de la polimerización.

El procedimiento para producir un copolímero de acrilonitrilo de la presente invención comprende copolimerizar acrilonitrilo con un monómero vinílico, usando un persulfato y un sulfito como iniciadores de la polimerización, seguido de la hidrólisis del grupo sulfato en un copolímero así obtenido.

20 El procedimiento para producir un copolímero de acrilonitrilo de la presente invención comprende hidrolizar el grupo sulfato en un copolímero en una disolución del copolímero.

25 La disolución del copolímero de acrilonitrilo de la presente invención comprende el copolímero de acrilonitrilo mencionado antes y un disolvente amida.

El procedimiento para producir fibra de poli(acrilonitrilo) precursora para la fibra de carbono de la presente invención, comprende la etapa de hilar la disolución de copolímero de acrilonitrilo mencionada antes como disolución de hilado.

30 La fibra de poli(acrilonitrilo) precursora para la fibra de carbono de la presente invención comprende un copolímero de acrilonitrilo que tiene un grupo sulfonato derivado de un iniciador de la polimerización en una cantidad de $1,0 \times 10^{-5}$ eq/g, siendo el valor (relación en equivalentes) de (contenido del grupo sulfato derivado del iniciador de la polimerización/contenido total del grupo sulfonato y el grupo sulfato) 0,4 o menor.

EFECTO DE LA INVENCION

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un copolímero de acrilonitrilo con una excelente estabilidad térmica como disolución (disolución de hilado) cuando se disuelve en un disolvente amida y capaz de formar fibra de poli(acrilonitrilo) densa adecuada para producir fibra de carbono; un procedimiento para producir el copolímero de acrilonitrilo; una disolución de copolímero de acrilonitrilo en la que el copolímero de acrilonitrilo mencionado antes se disuelve en un disolvente amida; una fibra de poli(acrilonitrilo) precursora para la fibra de carbono, usando la fibra de poli(acrilonitrilo) precursora la disolución de copolímero de acrilonitrilo mencionada antes, y un procedimiento para producir la fibra de poli(acrilonitrilo) precursora.

BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

Figura 1: Una imagen micrográfica de una sección transversal de una fibra coagulada obtenida por hilado de una disolución de copolímero mantenida a 85 °C durante 21 días en el ejemplo 1.

Figura 2: Una imagen micrográfica de una sección transversal de una fibra coagulada obtenida por hilado de una disolución de copolímero mantenida a 85 °C durante 21 días en el ejemplo 2.

Figura 3: Una imagen micrográfica de una sección transversal de una fibra coagulada obtenida por hilado de una disolución de copolímero mantenida a 85 °C durante 21 días en el ejemplo comparativo 1.

Figura 4: Una imagen micrográfica de una sección transversal de una fibra coagulada obtenida por hilado de una disolución de copolímero en el ejemplo 6.

Figura 5: Una imagen micrográfica de una sección transversal de una fibra coagulada obtenida por hilado de una disolución de copolímero en el ejemplo 5.

MEJOR MODO DE LLEVAR A CABO LA INVENCION

65 Copolímero de acrilonitrilo y procedimiento para producir el mismo

En la presente invención, "copolímero de acrilonitrilo" significa un copolímero que contiene unidades de acrilonitrilo y unidades de un monómero distinto del acrilonitrilo.

Obsérvese que "unidad" significa unidad que se repite que constituye un polímero.

5 "Unidad de acrilonitrilo" significa una unidad formada por escisión de un doble enlace etilénico del acrilonitrilo.

Los ejemplos del monómero distinto del acrilonitrilo incluyen monómeros vinílicos que se describirán más adelante.

10 La proporción de unidades de acrilonitrilo en un copolímero de acrilonitrilo es preferiblemente 90 % en masa o más de las unidades de monómeros totales que constituyen el copolímero de acrilonitrilo, y más preferiblemente 95 % en masa o más, con el fin de reducir los defectos originados por los constituyentes del copolímero distintos del acrilonitrilo en la fibra de carbono resultante y mejorar la calidad y rendimiento de la fibra de carbono resultante.

15 El límite superior de la proporción de unidades de acrilonitrilo es preferiblemente 99,5 % en masa o menos y más preferiblemente 99 % en masa o menos teniendo en cuenta la solubilidad del copolímero en el disolvente.

20 El copolímero de acrilonitrilo de la presente invención contiene un grupo sulfonato derivado de un iniciador de la polimerización como un grupo terminal del polímero. El copolímero de acrilonitrilo mencionado antes puede contener un grupo sulfato derivado de un iniciador de la polimerización además del grupo sulfonato mencionado antes. El grupo sulfonato y/o grupo sulfato mencionados antes (en lo sucesivo denominados colectivamente grupo ácido fuerte) tienen una función importante en el control de la densidad de la fibra que se va a fabricar usando el copolímero de acrilonitrilo.

25 En la presente invención, el contenido del grupo sulfonato mencionado antes es $1,0 \times 10^{-5}$ eq/g o más y preferiblemente $1,2 \times 10^{-5}$ eq/g o más.

30 Cuando el contenido del grupo sulfonato mencionado antes es menor de $1,0 \times 10^{-5}$ eq/g, se entiende que la estabilidad térmica de una disolución obtenida por disolución del copolímero de acrilonitrilo en un disolvente amida se vuelve mala y por lo tanto aumenta el número de microhuecos en una fibra obtenida por hilado de la disolución mencionada antes, después de mantenerla a una alta temperatura durante un tiempo prolongado y por lo tanto disminuye la densidad. La disminución de la densidad de la fibra mencionada antes produce una disminución del rendimiento de la fibra de carbono que se va a obtener finalmente y por lo tanto esto no es preferible.

35 Obsérvese que, en la presente invención, el contenido de un grupo funcional en el copolímero de acrilonitrilo tal como un grupo sulfonato o grupo sulfato significa un equivalente en moles del grupo funcional por 1 g del copolímero.

40 Aunque el límite superior del contenido del grupo sulfonato mencionado antes no está particularmente limitado, el peso molecular del copolímero de acrilonitrilo disminuye cuando el contenido total del grupo sulfonato y el grupo sulfato (en lo sucesivo denominado también el contenido total de grupo ácido fuerte) se hace grande. Se entiende que la disminución del peso molecular produce la disminución de la densidad de la fibra que se va a obtener usando una disolución del copolímero, porque la disminución del peso molecular produce una disminución de la viscosidad de la disolución.

45 Por lo tanto, el contenido del grupo sulfonato mencionado antes preferiblemente es una cantidad tal que el contenido total del grupo ácido fuerte en el copolímero de acrilonitrilo es menor de $4,0 \times 10^{-5}$ eq/g y más preferiblemente menor de $3,2 \times 10^{-5}$ eq/g.

50 El límite inferior del contenido total del grupo ácido fuerte en el copolímero de acrilonitrilo es preferiblemente $1,0 \times 10^{-5}$ eq/g o más, y más preferiblemente $1,2 \times 10^{-5}$ eq/g o más, teniendo en cuenta la densidad de la fibra que se va a producir usando el copolímero de acrilonitrilo.

55 Además, aunque el copolímero de acrilonitrilo de la presente invención puede contener un grupo sulfato derivado de un iniciador de la polimerización, el valor (relación en equivalentes) de (contenido del grupo sulfato mencionado antes/contenido total del grupo ácido fuerte) es necesariamente 0,4 o menor y preferiblemente menor de 0,35, y puede ser 0. El valor mencionado antes representa una proporción del grupo sulfato en el grupo ácido fuerte. Cuando la proporción del grupo sulfato mencionado antes supera la relación en equivalentes de 0,4, hay casos en el que el grupo sulfato en el extremo del polímero es hidrolizado y por lo tanto el número de microhuecos aumenta notablemente en una fibra obtenida por hilado, y por lo tanto la densidad disminuye cuando una disolución obtenida por disolución del copolímero de acrilonitrilo mencionado antes en un disolvente amida se mantiene a una temperatura alta durante un tiempo prolongado. Cuando la proporción del grupo sulfato mencionado antes es una relación en equivalentes de 0,4 o menor, no aumenta el número de microhuecos en una fibra obtenida por hilado incluso en el caso en el que la disolución mencionada antes se mantenga a una temperatura alta durante un periodo de tiempo largo, y por lo tanto se asegura la densidad porque permanece un número suficiente de grupos sulfonato sin ser hidrolizados.

65 La causa del fenómeno en el que el número de microhuecos aumenta notablemente cuando la proporción del grupo sulfato mencionado antes es alta, se cree que es que el número de grupos sulfato en el extremo del polímero se reduce por hidrólisis y por lo tanto aumenta la tasa de difusión de agua en la fibra en el momento de la coagulación en la etapa

de hilado. Por lo tanto, se cree que la estabilidad de la disolución con el tiempo en el caso en el que la disolución se almacene con una temperatura alta durante un tiempo prolongado, mejora más cuando la proporción del grupo sulfato en el extremo del polímero es menor.

5 Los procedimientos para obtener el contenido del grupo sulfonato o el valor de (contenido del grupo sulfato mencionado antes/contenido total del grupo ácido fuerte) en el copolímero de acrilonitrilo mencionado antes, se ilustran por los siguientes procedimientos, aunque no están limitados a estos.

10 El contenido total del grupo ácido fuerte en el extremo del polímero en el copolímero de acrilonitrilo mencionado antes (contenido total del grupo sulfonato y el grupo sulfato) (como equivalentes de azufre o ion sulfato) se determina previamente por análisis elemental o valoración del grupo ácido fuerte.

15 Por separado, después de la hidrólisis el grupo sulfato terminal mediante calentamiento a reflujo del copolímero de acrilonitrilo mencionado antes con una disolución acuosa de ácido clorhídrico, el contenido del grupo sulfato en el extremo del polímero se calcula por la medición de la cantidad de ion sulfato generado en un líquido así obtenido por cromatografía de iones o similar.

20 El contenido del grupo sulfonato en el extremo del polímero se puede obtener restando el contenido de grupo sulfato del contenido total de grupo ácido fuerte mencionado antes.

Además, el valor (contenido del grupo sulfato mencionado antes/contenido total del grupo ácido fuerte) se puede obtener por división del contenido del grupo sulfato entre el contenido total del grupo ácido fuerte, mencionado antes.

25 Además, se puede calcular el contenido del grupo sulfonato en el extremo del polímero y el valor de (contenido del grupo sulfato mencionado antes/contenido total del grupo ácido fuerte), con un procedimiento distinto del procedimiento mencionado antes, de forma que el copolímero de acrilonitrilo después de someterlo a hidrólisis se seca y se mide la cantidad de azufre derivado del grupo sulfonato terminal por análisis elemental o similar, y después se lleva a cabo el cálculo.

30 Como análisis elemental mencionado antes, se puede citar un procedimiento en el que el óxido de azufre (gaseoso) generado por combustión de una muestra se absorbe en una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno y se lleva a cabo la cromatografía de iones del líquido absorbente así obtenido, y se analiza cuantitativamente el contenido de azufre como equivalente de ion sulfato. Como procedimiento de combustión para la combustión de la muestra, se pueden citar un procedimiento en cápsula de combustión, un procedimiento en matraz de combustión y similar. Como
35 análisis cuantitativo, se pueden citar la cromatografía de iones, espectroscopía de emisión atómica ICP, y similares.

El copolímero de acrilonitrilo se puede producir por una copolimerización de acrilonitrilo con un monómero distinto de acrilonitrilo en presencia de un iniciador de la polimerización.

40 En la presente invención, el grupo ácido fuerte (grupo sulfonato y/o grupo sulfato) derivado del iniciador de la polimerización se introduce en el extremo del polímero del copolímero de acrilonitrilo.

45 Como procedimiento para introducir el grupo ácido fuerte derivado del iniciador de la polimerización en el extremo del polímero del copolímero de acrilonitrilo, se puede citar un procedimiento que usa un iniciador de la polimerización redox en el que se combinan un agente reductor que contiene un sulfito y un agente oxidante que contiene un persulfato.

Como persulfato mencionado antes, se pueden citar persulfato amónico, persulfato sódico y persulfato potásico.

50 Como sulfito mencionado antes, se pueden citar hidrogenosulfito amónico, hidrogenosulfito sódico y sulfito sódico.

Además, se puede añadir por separado una sal de Fe^{2+} tal como sulfato ferroso como un agente reductor.

Además, se puede añadir ácido sulfúrico para el propósito del ajuste del pH.

55 Cuando se usa el iniciador de la polimerización redox mencionado antes, se introducen un grupo sulfato derivado del persulfato mencionado antes y un grupo sulfonato derivado del sulfito mencionado antes, en el extremo del polímero del copolímero de acrilonitrilo.

60 Por lo tanto, se puede ajustar de forma relativamente fácil el contenido del grupo sulfonato mencionado antes o la proporción del grupo sulfato mencionado antes en el copolímero de acrilonitrilo que se va a obtener, mediante el control de una combinación o una proporción del persulfato y el sulfito en el iniciador de la polimerización redox mencionado antes. Por ejemplo, en el caso en el que se reduce la proporción del grupo sulfato mencionado antes, la polimerización se puede llevar a cabo reduciéndose la proporción del persulfato que se va a añadir.

65 Además, en el caso en el que se permite que la proporción del grupo sulfato sea 0, se puede llevar a cabo la polimerización sin usar el persulfato.

Por ejemplo, se puede obtener un polímero en el que la proporción del grupo sulfato es 0 mediante el uso combinado de un clorato tal como clorato sódico como un agente oxidante en lugar del sulfato y el sulfito como agente de reducción.

5 Además, como procedimiento para reducir la proporción del grupo sulfato en el copolímero, se puede usar un procedimiento en el que el copolímero de acrilonitrilo se produce usando un iniciador de la polimerización rédox que tiene una combinación de un agente reductor que contiene el sulfito y un agente oxidante que contiene el persulfato, y después se hidroliza el grupo sulfato. Como procedimiento para la hidrólisis del grupo sulfato en el copolímero, se usa preferiblemente un procedimiento de dispersión del copolímero en una disolución acuosa que contiene un ácido tal como ácido clorhídrico o ácido sulfúrico, y calentamiento del mismo para la hidrólisis, un procedimiento de disolución del copolímero en un disolvente y después dejar que el copolímero reaccione con el agua que existe en el disolvente manteniendo la disolución de copolímero resultante con calentamiento durante un periodo prolongado para descomponer el grupo sulfato, o similares.

15 Como monómero distinto del acrilonitrilo, se puede citar un monómero vinílico copolimerizable con acrilonitrilo. Los ejemplos del monómero vinílico mencionado antes incluyen (met)acrilatos, tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de butilo y (met)acrilato de hexilo, monómeros vinílico halogenados tales como cloruro de vinilo, bromuro de vinilo y cloruro de vinilideno, ácidos tales como ácido (met)acrílico, ácido itacónico y ácido crotónico y sales de los mismos, maleimida, fenilmaleimida, (met)acrilimida, 20 estireno, α -metilestireno y acetato de vinilo. Estos compuestos se pueden usar solos o en combinación de dos o más clases de los mismos.

En la presente invención, preferiblemente se usa un monómero vinílico que tiene un grupo ácido carboxílico como el monómero vinílico mencionado antes con el fin de potenciar la reactividad de la oxidación en un procedimiento de 25 producción de fibra de carbono, sometiendo la fibra precursora a tratamiento térmico. Por consiguiente, se puede obtener un copolímero de acrilonitrilo que tiene un grupo ácido carboxílico.

Obsérvese que el grupo ácido carboxílico mencionado antes por una parte puede tener una función para potenciar la reactividad de oxidación en la etapa de tratamiento térmico, mientras que por otra parte puede convertirse en un defecto 30 de la fibra de carbono, por lo tanto, es preferible controlar el contenido del grupo ácido carboxílico en el copolímero de acrilonitrilo.

Específicamente, el límite inferior del contenido del grupo ácido carboxílico en el copolímero de acrilonitrilo es preferiblemente $5,0 \times 10^{-5}$ eq/g o más, y más preferiblemente $5,5 \times 10^{-5}$ eq/g o más. Cuando el contenido del grupo 35 ácido carboxílico es menor de $5,0 \times 10^{-5}$ eq/g, la reactividad de oxidación en la etapa de tratamiento térmico es insuficiente y por lo tanto es necesario un tratamiento adicional a una temperatura alta. El tratamiento a una temperatura alta puede producir fácilmente una reacción incontrolada y por lo tanto se hace difícil obtener una propiedad estable de funcionamiento a través de la etapa de tratamiento térmico. En cambio, es necesario llevar a cabo un tratamiento térmico lento para así suprimir la reacción incontrolada, ya que esto no es económico y por lo tanto no es preferible.

40 Además, el límite superior del contenido del grupo ácido carboxílico en el copolímero de acrilonitrilo es preferiblemente $2,0 \times 10^{-4}$ eq/g o menos, y más preferiblemente $1,8 \times 10^{-4}$ eq/g o menos. Cuando el contenido del grupo ácido carboxílico supera $2,0 \times 10^{-4}$ eq/g, la reacción de ciclación de los grupos nitrilos en el polímero se hace rápida y, por lo tanto, puede ocurrir que la reacción de oxidación no avance al interior de la fibra y, por lo tanto, se forma una estructura 45 oxidada solo en la cercanía de la capa de la superficie de la fibra. Cuando la fibra tiene dicha estructura, es difícil suprimir la descomposición de la parte central de la fibra, donde la estructura oxidada se ha formado de forma insuficiente, en una temperatura mayor de la sucesiva etapa de carbonización, y por lo tanto el rendimiento de la fibra de carbono, en particular, el módulo de tensión es notablemente menor, y por lo tanto, esto no es preferido.

50 El contenido del grupo ácido carboxílico en el copolímero de acrilonitrilo se puede controlar controlando la proporción del monómero vinílico que tiene un grupo ácido carboxílico en los monómeros totales que se van a usar.

Los ejemplos de los monómeros vinílicos que tienen un grupo ácido carboxílico incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido crotónico. Entre estos compuestos, se prefieren el ácido acrílico, 55 ácido metacrílico y ácido itacónico. Estos compuestos se pueden usar solos o en combinaciones de dos o más clases de los mismos.

Además, se puede usar acrilamida como el monómero vinílico mencionado antes. La reactividad de oxidación y la velocidad de la reacción de ciclación térmica en la etapa de tratamiento térmico son gobernadas principalmente por el 60 contenido del grupo ácido carboxílico en el copolímero de acrilonitrilo, pero son potenciadas fuertemente por la coexistencia de una pequeña cantidad de unidades de acrilamida en el copolímero de acrilonitrilo. Además, la inclusión de unidades de acrilamida en el copolímero de acrilonitrilo puede mejorar la solubilidad del copolímero de acrilonitrilo en un disolvente amida o puede mejorar la densidad de la fibra coagulada hilada por hilado en húmedo o hilado en chorro seco y húmedo.

65 El contenido de unidades de acrilamida en el copolímero de acrilonitrilo es preferiblemente de 0,5 a 5 % en masa y más

preferiblemente de 1,0 a 4,0 % en masa.

El procedimiento de polimerización no es crítico y se puede usar un procedimiento convencional tal como la polimerización por precipitación en medio acuoso, polimerización en disolución o polimerización en emulsión. Entre estos procedimientos, se prefiere la polimerización por precipitación en medio acuoso porque tiene una productividad excelente y puede reducir componente innecesarios tales como monómeros residuales mediante una etapa de lavado.

Como condiciones de polimerización, se pueden usar condiciones convencionales que se usan en la producción del copolímero de acrilonitrilo.

Por ejemplo, la temperatura de polimerización es preferiblemente de 20 a 80 °C y más preferiblemente de 40 a 70 °C.

Además, el pH es preferiblemente 4 o menor y más preferiblemente 3,5 o menor, desde el punto de vista del aumento de la velocidad de oxidación y reducción de un iniciador de la polimerización que se va a usar.

La polimerización se puede parar, por ejemplo, por adición de un terminador de la polimerización.

Después de la polimerización, se prefiere eliminar las impurezas tales como residuos tales como el monómero y el iniciador de la polimerización sin reaccionar, y otros al máximo, del copolímero de acrilonitrilo obtenido por la reacción de polimerización con el fin de suprimir la hidrólisis del grupo sulfato en el extremo del polímero.

Disolución de copolímero de acrilonitrilo

La disolución de copolímero de acrilonitrilo de la presente invención (en lo sucesivo, denominada también la disolución de la presente invención) contiene el copolímero de acrilonitrilo mencionado antes y un disolvente amida. La disolución tiene una alta estabilidad térmica incluso en el caso en el que se usa un disolvente amida como disolvente, y puede mantener no menos de un determinado contenido del grupo terminal ácido fuerte del copolímero de acrilonitrilo en la disolución, en el caso de almacenamiento durante tiempo prolongado con calor, permitiendo así producir fibra más densa por hilado. Por lo tanto, esta disolución es adecuada para producir fibra de poli(acrilonitrilo), en particular, fibra precursora (precursor) para fibra de carbono.

El disolvente amida no es crítico siempre que pueda disolver el copolímero de acrilonitrilo y se puede usar para ello un disolvente amida convencional. Los ejemplos específicos de los mismos incluyen dimetilacetamida, dimetilformamida y N-metilpirrolidona. Estos compuestos se pueden usar solos o en combinación de dos o más clases de los mismos.

En la presente invención, el disolvente amida preferiblemente es dimetilacetamida y/o dimetilformamida, y más preferiblemente dimetilacetamida porque se puede obtener una fibra de copolímero de acrilonitrilo que tiene una alta densidad.

Aunque la concentración del copolímero de acrilonitrilo (concentración de polímero) en la disolución de la presente invención no es crítica, se prefiere que la disolución tenga no menos de una determinada concentración de polímero como disolución de hilado para así obtener una fibra coagulada densa en el momento del hilado. Por lo tanto, la concentración de polímero de la disolución de la presente invención, preferiblemente es 17 % en masa o más, y más preferiblemente 19 % en masa o más. Además, la concentración de polímero mencionada antes es preferiblemente 25 % en masa o menos.

La disolución de la presente invención se puede producir por disolución del copolímero de acrilonitrilo mencionado antes en un disolvente amida.

Como procedimiento para disolver el copolímero de acrilonitrilo en un disolvente amida, se puede usar cualquier procedimiento convencional.

Fibra de poli(acrilonitrilo) precursora para fibra de carbono y procedimiento para producir la misma

Como fibra de poli(acrilonitrilo) precursora para fibra de carbono de la presente invención, es necesario que el copolímero de acrilonitrilo tenga un grupo sulfonato derivado de un iniciador de la polimerización en una cantidad de $1,0 \times 10^{-5}$ eq/g o más, y que el valor (relación en equivalentes) de (contenido de grupo sulfato derivado del iniciador de la polimerización/contenido total del grupo sulfonato y el grupo sulfato) sea 0,4 o menor.

Puesto que el copolímero de acrilonitrilo tiene dichas características mencionadas antes, el número de microhuecos se hace pequeño en el momento de la coagulación, y por lo tanto la fibra precursora mencionada antes tiene una estructura densa, y por lo tanto los defectos de la fibra de carbono obtenida por el tratamiento térmico disminuyen y se puede obtener una fibra de carbono que tiene características excelentes.

Aunque se ha mencionado anteriormente el procedimiento para obtener el contenido del grupo sulfonato o el valor de (contenido del grupo sulfato mencionado antes/contenido total del grupo ácido fuerte) en el copolímero de acrilonitrilo en

la fibra precursora mencionada antes, si es necesario, se puede llevar a cabo previamente una operación para eliminar un agente oleoso o similar que se pega a una muestra. Como procedimiento para eliminar un agente oleoso, se puede usar preferiblemente un procedimiento de extracción y eliminación del agente oleoso de la muestra mediante disolvente orgánico calentado a reflujo. Además, también se puede llevar a cabo un procedimiento, si es necesario, en el que la fibra precursora mencionada antes se disuelve en un disolvente y se obtiene una disolución, y la disolución resultante se añade gota a gota en un disolvente pobre tal como agua, y después se llevan a cabo la reprecipitación, filtración y secado, y se obtiene una muestra en forma de polvo para la posterior medición.

El procedimiento de producción de la fibra de poliacrilonitrilo precursora para fibra de carbono de la presente invención, contiene la etapa de hilado usando la disolución de copolímero de acrilonitrilo mencionada antes como disolución de hilado.

Como procedimiento de hilado se puede adoptar el hilado en húmedo, hilado en chorro seco y húmedo e hilado en seco, y aunque se puede usar cualquiera de estos procedimientos, se prefieren el hilado en húmedo y el hilado en chorro seco y húmedo, desde el punto de vista de la productividad del hilado y producción de alta resistencia de la fibra de carbono.

En el hilado, se extruye la disolución de hilado de un agujero del inyector que tiene una sección transversal circular a un baño de coagulación (hilado en húmedo), o la disolución de hilado se extruye de un poro del inyector al aire y después se introduce en un baño de coagulación (hilado en chorro seco y húmedo), y así se obtiene una fibra coagulada.

De acuerdo con la concentración de polímero y la relación de estiramiento, el ángulo de hilado se debe determinar de forma adecuada para así dar fibras que tienen un denier deseado.

Las propiedades de esta fibra coagulada son muy importantes para obtener fibras precursoras densas y homogéneas, y cuando la densidad u homogeneidad de una estructura de fibra de la fibra precursora mencionada antes es insuficiente, se pueden generar defectos y, por lo tanto, deteriorar el rendimiento de la fibra de carbono.

Entre las propiedades de la fibra coagulada, las importantes incluyen la existencia de microhuecos. Obsérvese que microhuevo es un término genérico de un huevo que tiene un tamaño máximo de 0,1 a varios μm y que tiene forma esférica, ahusada o cilíndrica. Cuando hay muchos microhuecos, la fibra coagulada se vuelve opaca y por lo tanto se vuelve turbia, pero prácticamente no hay microhuecos en la fibra coagulada que se va a obtener en la presente invención, de modo que la fibra coagulada no se vuelve opaca y turbia. Se puede obtener una fibra precursora con excelentes densidad y uniformidad a partir de dicha fibra coagulada que no tiene microhuecos.

En la presente invención, el número de microhuecos en una fibra coagulada preferiblemente es menor de 1 en una longitud de 1 mm de la fibra coagulada en la dirección de la fibra.

La detección de microhuecos o el recuento de los mismos se puede llevar a cabo fácilmente por observación directa de la fibra coagulada mediante un microscopio óptico o por observación del corte transversal después de cortar la fibra coagulada con un procedimiento adecuado (tal como corte con una cuchilla de afeitar).

Como baño de coagulación, se puede usar preferiblemente una disolución acuosa que contiene un disolvente para usar para la disolución de hilado. Las propiedades de la fibra coagulada se pueden controlar ajustando las condiciones del baño de coagulación. Por ejemplo, ajustando la concentración del disolvente contenido, se proporciona una fibra coagulada que tiene una porosidad de 50 % o menos.

La concentración del disolvente contenido en el baño de coagulación es variable y depende del disolvente que se va a usar y, por ejemplo, cuando se usa dimetilacetamida, preferiblemente es de 50 a 80 % en masa y más preferiblemente de 60 a 75 % en masa.

Además, es mejor la temperatura más baja del baño de coagulación y normalmente la temperatura de coagulación del baño es 50 °C o menor y más preferiblemente 40 °C o menor. Cuando se disminuye la temperatura, se puede obtener fibra coagulada más densa. Obsérvese que cuando la temperatura se disminuye, disminuye la velocidad de estirado de la fibra coagulada y por lo tanto disminuye la productividad, y por lo tanto es preferible fijar la temperatura en un intervalo adecuado. La temperatura del baño de coagulación es preferiblemente 0 °C o superior y más preferiblemente 5 °C o superior.

La fibra coagulada así obtenida después se pasa por etapas convencionales y se conforma en la fibra de poliacrilonitrilo precursora para la fibra de carbono. Las etapas mencionadas antes incluyen desolvatación, estiramiento en un baño de coagulación, aplicación de agente oleoso, secado y posterior estiramiento después de estiramiento por vapor o después de estiramiento térmico en seco.

La fibra de carbono se puede producir por tratamiento térmico de la fibra de poliacrilonitrilo precursora para fibra de carbono mencionada antes. El tratamiento térmico se puede llevar a cabo por tratamientos de oxidación y carbonización convencionales.

EJEMPLOS

En lo sucesivo, la presente invención se explicará más específicamente con referencia a ejemplos, pero la presente invención no está limitada a estos ejemplos.

5 En los ejemplos, "AN" representa acrilonitrilo, "AAm" representa acrilamida y "MAA" representa ácido metacrílico.

Los procedimientos de medición y los procedimientos de evaluación en estos ejemplos son los siguientes.

10 (A) Composición de un copolímero

La composición de un copolímero (proporción de las respectivas unidades de monómeros (relación en masa)) se obtuvo por la relación de integración de los desplazamientos químicos en la medición por RMN de ¹H ("GSZ-400 Superconducting FT-NMR", fabricado por JEOL Ltd.), usando el disolvente dimetilsulfóxido-d6, en condiciones de
15 acumulación de 40 veces y temperatura de medición de 120 °C.

El contenido (eq/g) del grupo ácido carboxílico en el copolímero de acrilonitrilo se calculó a partir de la relación en masa de unidades de ácido metacrílico en el copolímero.

20 (B) Cuantificación del grupo sulfonato y el grupo sulfato

(i)
Se pasó una disolución de copolímero en dimetilformamida al 2 por ciento en peso por una resina de intercambio iónico mezcla de una resina de intercambio catiónico y una resina de intercambio aniónico para la separación de las impurezas
25 ionizadas, y después se pasó por una resina de intercambio catiónico para así cambiar los iones de grupos fuertemente ácidos en tipos ácido. Posteriormente, se determinaron los equivalentes totales del grupo sulfonato y el grupo sulfato por 1 g de copolímero (el contenido (b) del grupo ácido fuerte total en el extremo del polímero) por valoración potenciométrica.

30 (ii)
Se dispersaron 2 g de copolímero en 20 ml de disolución acuosa de ácido clorhídrico que tenía una concentración de 0,1 mol/l, y la dispersión resultante se calentó a reflujo a 80 °C durante 2 h para así hidrolizar el grupo sulfato en el extremo del polímero.

35 Después de hidrólisis, la dispersión resultante se filtró y se llevó a cabo la cuantificación del grupo sulfato en la parte líquida por cromatografía iónica, y se determinó el contenido de ion sulfato por 1 g del copolímero (el contenido (a) del grupo sulfato en el extremo del polímero).

(iii)
40 A partir de los valores (b) y (a) obtenidos antes, se calculó el valor de (b-a) (el contenido de grupo sulfonato en el extremo del polímero) y el valor de (a/b) (contenido de grupo sulfato/contenido de grupo ácido fuerte total), respectivamente.

45 (C) Observación de la sección transversal de una fibra coagulada

Se tomaron como muestras fibras extraídas de un baño de coagulación, se lavaron con agua y se cortó cada fibra con una cuchilla de afeitar en perpendicular a la dirección de la fibra y se observó su corte transversal mediante un microscopio óptico.

50 (D) Resistencia a la tracción de la hebra y módulo de tensión de la hebra de fibra de carbono

Estos valores se midieron de acuerdo con el procedimiento descrito en JIS R 7601.

Ejemplo 1

55 (1-1)

En un recipiente de polimerización de 80 litros equipado con una pala de agitación de turbina, se cargaron previamente 57,4 kg de agua desionizada y 19,1 kg de un monómero que tenía la relación de composición mostrada en la tabla 1
60 (siendo el agua/monómero (relación en masa) 3,0).

Por separado, como iniciador de la polimerización rédox, se disolvieron 0,4 % en masa de persulfato amónico, 0,6 % en masa de hidrogenosulfito amónico, 0,3 ppm de sulfato ferroso (Fe₂SO₄.7H₂O) y 0,07 % en masa de ácido sulfúrico, cada uno con respecto al monómero, en agua desionizada respectiva e independientemente, y se prepararon las disoluciones
65 de iniciador de la polimerización.

- Las disoluciones de iniciador de la polimerización se suministraron de forma continua al recipiente de polimerización y se llevó a cabo la polimerización. En este momento, el pH del líquido de reacción se ajustó a 3,0 suministrando ácido sulfúrico, la temperatura de la polimerización se mantuvo a 50 °C, se llevó a cabo suficiente agitación, y la suspensión polimerizada se extrajo de un puerto de rebose del recipiente de polimerización de forma que el tiempo de permanencia medio de una dispersión de polímero-agua (suspensión de polímero) era 70 min. A la suspensión polimerizada así extraída se añadió una disolución acuosa de terminador de la polimerización obtenida por disolución de 0,5 % en masa de oxalato sódico y 1,5 % en masa de bicarbonato sódico en agua desionizada, de forma que el pH de la suspensión de polímero resultante era de 5,5 a 6,0, y se paró la polimerización.
- 10 Una suspensión de polímero así preparada se sometió a tratamiento de deshidratación con filtro continuo Oliver, y la torta de filtración se dispersó en agua desionizada a 70 °C, con una masa 10 veces mayor que la del polímero y se volvió a transformar en suspensión de polímero. Posteriormente, la suspensión de polímero resultante se sometió a tratamiento de deshidratación con el filtro continuo Oliver otra vez, la torta de filtración se conformó en pelets, se secaron a 80 °C durante 8 h con un secador de circulación de aire caliente, se trituraron con un molino de martillos, y se
- 15 obtuvo un polvo. El polvo así obtenido se añadió a dimetilacetamida y se disolvió con calor de forma que se obtuvo una disolución de polímero al 5 % en masa, y la disolución resultante se añadió gota a gota lentamente en agua desionizada, con una masa aproximadamente 20 veces mayor que la de la disolución de polímero, mientras se mezclaba con una mezcladora, y el polímero se volvió a precipitar, se filtró otra vez, se sometió a tratamiento de deshidratación, se conformó en pelets, se secaron a 80 °C durante 8 h con un secador de circulación de aire caliente, se
- 20 trituraron con un molino de martillos y así se obtuvo el copolímero A.

Se midieron en la composición (a), (b), (b-a) y (a/b) del copolímero A. Los resultados se muestran en la tabla 2.

(1-2)

- 25 El copolímero A se disolvió en dimetilacetamida de forma que se preparó una disolución de copolímero al 21 % en masa.

- 30 La disolución de copolímero mencionada antes (disolución de hilado) se mantuvo a 85 °C durante 21 días y después se enfrió a 70 °C, y se extruyó a través de una hilera que tenían un diámetro de poro de 0,075 mm y un número de agujeros de 6.000 a una disolución acuosa de dimetilacetamida que tenía una concentración de 66 % en masa y una temperatura del baño de 38 °C, y se obtuvo la fibra coagulada. Esta fibra coagulada era transparente y no tenía microhuecos. En la figura 1 se muestra una imagen de microscopía de una sección transversal en un plano perpendicular a la dirección de la fibra de la fibra coagulada. Está claro a partir de la imagen que no se encontraron
- 35 microhuecos en el corte transversal de la fibra coagulada.

(1-3)

- 40 La fibra coagulada así obtenida se sometió a estiramiento de 1,5 veces en el aire y después a estiramiento de 3,4 veces en agua caliente, mientras se sometía a lavado y desolvatación, y después se sumergió en un agente de aceite de silicona, y se secó y densificó mediante un cilindro calefactor a 140 °C. Posteriormente, la fibra resultante se sometió a estiramiento de 1,5 veces sobre una placa caliente a 180 °C y se enrolló a una velocidad de enrollamiento de 100 m/min y se obtuvo una fibra precursora que tenía una sección transversal circular de 1,1 denier.

- 45 La fibra precursora se sometió a tratamiento de oxidación en un horno de oxidación de circulación de aire caliente de 230 a 260 °C durante 50 min, mientras se sometía a 5 % de elongación, y se transformó en fibra oxidada, y posteriormente la fibra resultante se sometió a tratamiento térmico a baja temperatura a una temperatura máxima de 600 °C durante 1,5 min en atmósfera de nitrógeno con una tasa de elongación de 5 % y después se sometió a tratamiento térmico en un horno de tratamiento térmico de alta temperatura que tenía una temperatura máxima de 1.200 °C, durante aproximadamente 1,5 min, en atmósfera de nitrógeno, mientras se sometía a elongación de -4 %, y se
- 50 obtuvo la fibra de carbono. La fibra de carbono así obtenida tenía una resistencia de la hebra de 531 kg/mm² y un módulo de la hebra de 26,1 ton/mm².

(1-4)

- 55 Además, la disolución de copolímero mencionada antes mantenida a 85 °C durante 21 días, se diluyó con dimetilacetamida 4,2 veces en masa con respecto a la disolución de copolímero y así se hizo una disolución de copolímero al 5 % en masa, y esta disolución se añadió gota a gota lentamente en agua desionizada, con una masa aproximadamente 20 veces mayor que la de la disolución de copolímero, mientras se mezclaba con una mezcladora, y el polímero se volvió a precipitar, se filtró, y se sometió a tratamiento de deshidratación. Después, el copolímero se
- 60 conformó en pelets, se secaron a 80 °C durante 8 h con un secador de circulación de aire caliente, se trituraron con un molino de martillos y así se obtuvo el copolímero A'.

Se midieron (a), (b), (b-a) y (a/b) del copolímero A' mencionado antes (copolímero A después de mantenerlo a 85 °C durante 21 días).

- 65 Entre estos valores, se calculó la relación de disminución (%) de (a) con respecto a (a) antes de mantener el

copolímero A a 85 °C durante 21 días, [((a) antes de mantener el copolímero A a 85 °C durante 21 días – (a) después de mantener el copolímero A a 85 °C durante 21 días)/(a) antes de mantener el copolímero A a 85 °C durante 21 días x 100]. Se supone que esta disminución de (a) es causada por la hidrólisis del grupo sulfato.

- 5 Igualmente, se calculó la relación de disminución (%) de (b) con respecto a (b) antes de mantener el copolímero A a 85 °C durante 21 días.

Los resultados de estos valores se muestran en la tabla 2.

10 Ejemplo 2

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en (1-1) del ejemplo 1, excepto que se cambiaron las condiciones de polimerización como se muestra en la tabla 1, y se obtuvo el copolímero B. Se midieron en la composición (a), (b), (b-a) y (a/b) del copolímero B. Los resultados se muestran en la tabla 2.

- 15 Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en (1-2) del ejemplo 1, excepto que se usó el copolímero B mencionado antes y se preparó una disolución de copolímero (disolución de hilado). Esta disolución se mantuvo a 85 °C durante 21 días y después se llevó a cabo el mismo procedimiento que en (1-2) del ejemplo 1 y se produjo la fibra coagulada. En la figura 2 se muestra una imagen de microscopía de una sección transversal en un plano perpendicular a la dirección de la fibra de la fibra coagulada. Estaba claro a partir de la imagen que no se encontraron microhuecos en el corte transversal de la fibra coagulada.

- 25 Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en (1-3) del ejemplo 1, usando la fibra coagulada así obtenida y se produjo una fibra precursora que tenía una sección transversal circular de 1,1 denier. Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en (1-3) del ejemplo 1, usando la fibra precursora así obtenida y se produjo la fibra de carbono. La fibra de carbono así obtenida tenía una resistencia de la hebra de 501 kg/mm² y un módulo de la hebra de 25,3 ton/mm².

- 30 Además, se llevó a cabo el mismo tratamiento de reprecipitación que en (1-4) del ejemplo 1, usando la disolución de copolímero mencionada antes, mantenida a 85 °C durante 21 días, y se obtuvo el copolímero B'. Se midieron (a), (b), (b-a) y (a/b) del copolímero B' mencionado antes.

- 35 Además, de la misma forma que en el ejemplo 1, se calcularon la relación de disminución (%) de (a) con respecto a (a) antes de mantener el copolímero B a 85 °C durante 21 días, y la relación de disminución (%) de (b) con respecto a (b) antes de mantener el copolímero B a 85 °C durante 21 días. Los resultados se muestran en la tabla 2.

Ejemplo comparativo 1

- 40 Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en (1-1) del ejemplo 1, excepto que se cambiaron las condiciones de polimerización como se muestra en la tabla 1 y se obtuvo el copolímero C. Se midieron en la composición (a), (b), (b-a) y (a/b) del copolímero C. Los resultados se muestran en la tabla 2.

- 45 Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en (1-2) del ejemplo 1, excepto que se usó el copolímero C mencionado antes y se preparó una disolución de copolímero (disolución de hilado). Esta disolución de hilado se mantuvo a 85 °C durante 21 días y después se enfrió a 70 °C, y se extruyó en una disolución acuosa de dimetilacetamida que tenía una concentración de 66 % en masa y una temperatura del baño de 38 °C, pero la fibra coagulada obtenida se volvió blanca y se suponía que se generaron microhuecos. En la figura 3 se muestra una imagen de microscopía de una sección transversal en un plano perpendicular a la dirección de la fibra de la fibra coagulada. Estaba claro a partir de la imagen que había muchos microhuecos en el corte transversal de la fibra coagulada.

- 50 Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en (1-3) del ejemplo 1, usando la fibra coagulada así obtenida y se produjo una fibra precursora que tenía una sección transversal circular de 1,1 denier. Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en (1-3) del ejemplo 1 y se produjo la fibra de carbono. La fibra de carbono así obtenida tenía una resistencia de la hebra de 380 kg/mm² y un módulo de la hebra de 22,8 ton/mm².

- 55 Además, se llevó a cabo el mismo tratamiento de reprecipitación que en (1-4) del ejemplo 1, usando la disolución de copolímero mencionada antes, mantenida a 85 °C durante 21 días, y se obtuvo el copolímero C'. Se midieron (a), (b), (b-a) y (a/b) del copolímero C' mencionado antes.

- 60 Además, de la misma forma que en el ejemplo 1, se calcularon la relación de disminución (%) de (a) con respecto a (a) antes de mantener el copolímero C a 85 °C durante 21 días, y la relación de disminución (%) de (b) con respecto a (b) antes de mantener el copolímero C a 85 °C durante 21 días. Los resultados se muestran en la tabla 2.

Ejemplo 3

- 65 Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en (1-1) del ejemplo 1, excepto que se cambiaron las condiciones de polimerización como se muestra en la tabla 1 y se obtuvo el copolímero D. Se midieron en la composición (a), (b), (b-a)

y (a/b) del copolímero D. Los resultados se muestran en la tabla 2.

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en (1-2) del ejemplo 1, excepto que se usó el copolímero D mencionado antes y se preparó una disolución de copolímero (disolución de hilado). Esta disolución se mantuvo a 85 °C durante 21 días y después se llevó a cabo el mismo procedimiento que en (1-2) del ejemplo 1 y se produjo la fibra coagulada. No se encontraron microhuecos en el corte transversal de la fibra coagulada.

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en (1-3) del ejemplo 1, usando la fibra coagulada así obtenida y se produjo una fibra precursora que tenía una sección transversal circular de 1,1 denier. Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en (1-3) del ejemplo 1, usando la fibra precursora así obtenida y se produjo la fibra de carbono. La fibra de carbono así obtenida tenía una resistencia de la hebra de 515 kg/mm² y un módulo de la hebra de 25,8 ton/mm².

Además, se llevó a cabo el mismo tratamiento de reprecipitación que en (1-4) del ejemplo 1, usando la disolución de copolímero mencionada antes, mantenida a 85 °C durante 21 días, y se obtuvo el copolímero D'. Se (a), (b), (b-a) y (a/b) del copolímero D' mencionado antes.

Además, de la misma forma que en el ejemplo 1, se calcularon la relación de disminución (%) de (a) con respecto a (a) antes de mantener el copolímero D a 85 °C durante 21 días, y la relación de disminución (%) de (b) con respecto a (b) antes de mantener el copolímero B a 85 °C durante 21 días.

El agente oleoso de la fibra precursora se eliminó por calentamiento a reflujo de la fibra con acetona durante 4 h y después se obtuvo una disolución de fibra precursora al 5 % en masa en dimetilacetamida. Esta disolución se añadió gota a gota lentamente en agua desionizada, con un volumen aproximadamente 20 veces mayor que el de la fibra precursora, mientras se mezclaba con una mezcladora y el copolímero en la fibra precursora se volvió a precipitar, se filtró, se sometió a tratamiento de deshidratación, se conformó en pelets, y se secó a 80 °C durante 8 h con un secador de circulación de aire caliente, y se midieron (a), (b), (b-a) y (a/b) del copolímero en la fibra precursora mencionada antes. Los resultados se muestran en la tabla 2.

Ejemplos comparativos 2 y 3

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en (1-1) del ejemplo 1, excepto que se cambiaron las condiciones de polimerización como se muestra en la tabla 1 y se obtuvieron los copolímeros E y F. Se midieron en la composición (a), (b), (b-a) y (a/b) de cada uno de los copolímeros E y F. Los resultados se muestran en la tabla 2.

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en (1-2) del ejemplo 1, excepto que se usó el copolímero E o F mencionados antes y se preparó una disolución de copolímero (disolución de hilado). Esta disolución de hilado se mantuvo a 85 °C durante 21 días y después se enfrió a 70 °C, y se extruyó en una disolución acuosa de dimetilacetamida que tenía una concentración de 66 % en masa y una temperatura del baño de 38 °C, pero la fibra coagulada así obtenida se volvió blanca, y se supuso que se generaron microhuecos.

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en (1-3) del ejemplo 1, usando la fibra coagulada así obtenida y se produjo una fibra precursora que tenía una sección transversal circular de 1,1 denier. Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en (1-3) del ejemplo 1, usando la fibra precursora así obtenida y se produjo la fibra de carbono. La resistencia de la hebra y el módulo de la hebra de la fibra de carbono así obtenida se muestran en la tabla 2.

Además, se llevó a cabo el mismo tratamiento de reprecipitación como en (1-4) del ejemplo 1, usando la disolución de copolímero mencionada antes, mantenida a 85 °C durante 21 días, y se obtuvo el copolímero E' o F'. Se midieron (a), (b), (b-a) y (a/b) del copolímero E' o F' mencionados antes. Además, de la misma forma que en el ejemplo 1, se calcularon la relación de disminución (%) de (a) con respecto a (a) antes de mantener el copolímero E o F a 85 °C durante 21 días, y la relación de disminución (%) de (b) con respecto a (b) antes de mantener el copolímero E o F a 85 °C durante 21 días.

Además, se midieron (a), (b), (b-a) y (a/b) del copolímero en la fibra precursora mencionada antes de la misma forma que en el ejemplo 3. Los resultados se muestran en la tabla 2.

Tabla 1

		Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. comp. 1	Ej. comp. 2	Ej. comp. 3	Ej. 7	Ej. comp. 5	Ej. comp. 6	
Agua desionizada (W)	kg	57,4	57,4	57,4	57,4	57,4	57,4	57,4	57,4	57,4	
Monómero (M)	% en masa	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1	
		Relación de composición	AN	96	96	96	96	96	96	96	96
		AAm	3	3	3	3	3	3	3	3	3
		MAA	1	1	1	1	1	1	1	1	
(W/M) (relación en masa)	-	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
Persulfato amónico (O)	% en masa	0,40	0,31	0,26	0,74	0,55	0,83	0,56	2,22	3,00	
Hidrogenosulfito amónico (R)	% en masa	0,60	0,62	0,78	0,37	0,55	0,25	0,67	1,11	0,90	
R/O (relación en masa)	-	1,5	2,0	3,0	0,5	1,0	0,3	1,2	0,5	0,3	
Sulfato ferroso	ppm	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	
Ácido sulfúrico	% en masa	0,07	0,07	0,12	0,04	0,10	0,05	0,07	0,12	0,10	
Temperatura de polimerización		50	50	50	50	50	50	50	50	50	

Tabla2

			Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. comp. 1	Ej. comp. 2	Ej. comp. 3
	unidades de AN	% en masa	96	96	96	96	96	96
	unidades de AAm	% en masa	3	3	3	3	3	3
	unidades de MAA	% en masa	1	1	1	1	1	1
Relación de composición	Contenido de grupos ácido carboxílico	equivalente/g	12x10-4	12x10-4	12x10-4	12x10-4	12x10-4	12x10-4
	(a)	equivalente/g	8,0x10-6	4,0x10-6	3,0x10-6	8,0x10-6	5,0x10-6	1,0x10-6
	(b)	equivalente/g	3,1x10-5	2,0x10-5	2,6x10-5	1,5x10-5	1,3x10-5	1,5x10-5
Antes de mantenerlo	(b-a)	equivalente/g	2,3x10-5	1,6x10-5	2,3x10-5	7,0x10-6	8,0x10-6	5,0x10-5
	(a/b)	-	0,26	0,2	0,12	0,53	0,38	0,67
	(a)	equivalente/g	1,3x10-6	1,0x10-6	1,0x10-6	1,8x10-6	1,0x10-6	2,0x10-6
	(b)	equivalente/g	2,4x10-5	1,7x10-5	2,4x10-5	8,8x10-6	9,0x10-6	7,0x10-6
Después de mantenerlo (a 85 °C durante 21 días)	(b-a)	equivalente/g	2,3x10-5	1,6x10-5	2,3x10-5	7,0x10-6	8,0x10-6	5,0x10-6
	(a/b)	-	0,05	0,06	0,04	0,20	0,11	0,29
	Relación de disminución de (a)	%	84	75	67	78	80	80
	Relación de disminución de (b)	%	23	15	8	41	31	53
	(a)	equivalente/g	-	-	1,0x10-6	-	1,0x10-6	2,0x10-6
	(b)	equivalente/g	-	-	2,4x10-5	-	9,0x10-6	7,0x10-6
Fibra precursora	(b-a)	equivalente/g	-	-	2,3x10-5	-	8,0x10-6	5,0x10-6
	(a/b)	-	-	-	0,04	-	0,11	0,29
	Resistencia de la hebra	kg/mm	531	501	515	380	390	370
	Módulo de la hebra	ton/mm2	26,1	25,3	25,8	22,8	23,0	22,4

(a): Contenido de grupos sulfato, (b): Contenido total de grupos ácido fuerte, (b-a): Contenido de grupos sulfonato
(a/b): Contenido de grupos sulfato/Contenido total de grupos ácido fuerte

Como se muestra en los resultados en la tabla 2, es evidente que el contenido de grupo sulfato en el copolímero se reduce por hidrólisis, y por lo tanto aumenta la proporción de grupos sulfonato terminales, por el hecho de que la disolución de copolímero se ha mantenido a 85 °C durante 21 días. No se observó ninguna diferencia en (a), (b) y (a/b) entre el copolímero en la disolución de copolímero después de mantenerla a 85 °C durante 21 días y el copolímero en la fibra precursora obtenida por hilado de la disolución después de mantenerla a 85 °C durante 21 días. En los ejemplos 1 a 3, la relación de disminución de (b) era pequeña, y no se observaron microhuecos en la fibra coagulada que se obtiene a partir de la disolución mencionada antes. A partir de estos resultados, se confirmó que la estabilidad térmica de la disolución obtenida en cada uno de los ejemplos 1 a 3 era buena. Además, la fibra de carbono obtenida a partir de la fibra precursora obtenida de la disolución mencionada antes, tenía excelentes características de la hebra.

10

Ejemplo 4

Se dispersó polvo del copolímero A obtenido en el ejemplo 1 en disolución acuosa de ácido clorhídrico 0,1 mol/l con un peso 10 veces mayor que el del polvo y se preparó una dispersión. La dispersión se calentó a reflujo a aproximadamente 100 °C durante 4 h y después se filtró, y el copolímero recuperado se lavó con agua desionizada con un volumen aproximadamente 20 veces mayor que el del copolímero, y después se conformó en pelets. Los pelets se secaron a 80 °C durante 8 h con un secador de circulación de aire caliente y se trituraron con un molino de martillos, y se obtuvo el copolímero A".

20 Se midieron en la composición (a), (b), (b-a) y (a/b) del copolímero A" mencionado antes. Los resultados se muestran en la tabla 3.

El copolímero A" se disolvió en dimetilacetamida de forma que se preparó una disolución de copolímero al 21 % en masa.

25

La disolución de copolímero mencionada antes (disolución de hilado) se ajustó a 70 °C, y se extruyó a través de una hilera que tenía un diámetro de poro de 0,075 mm y un número de agujeros de 6.000 a una disolución acuosa de dimetilacetamida que tenía una concentración de 66 % en masa y una temperatura del baño de 38 °C, y se obtuvo la fibra coagulada. Esta fibra coagulada era transparente y no tenía microhuecos.

30

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el ejemplo 1 usando la fibra coagulada así obtenida y se obtuvo una fibra precursora que tenía una sección transversal circular de 1,1 denier. Se midieron (a), (b), (b-a) y (a/b) del copolímero en la fibra precursora mencionada antes de la misma forma que en el ejemplo 3. Los resultados se muestran en la tabla 3.

35

Además, se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el ejemplo 1 usando la fibra precursora, y se obtuvo la fibra de carbono. La fibra de carbono así obtenida tenía una resistencia de la hebra de 525 kg/mm² y un módulo de la hebra de 25,6 ton/mm².

40 Ejemplo 5

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el ejemplo 4, excepto que se usó el copolímero B y se obtuvo el copolímero B". Se midieron en la composición (a), (b), (b-a) y (a/b) del copolímero B". Los resultados se muestran en la tabla 3.

45

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el ejemplo 3 usando el copolímero B" y se obtuvo la fibra coagulada. Esta fibra coagulada era transparente y no tenía microhuecos.

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el ejemplo 1 usando la fibra coagulada así obtenida y se obtuvo una fibra precursora que tenía una sección transversal circular de 1,1 denier. Se midieron (a), (b), (b-a) y (a/b) del copolímero en la fibra precursora de la misma forma que en el ejemplo 3. Los resultados se muestran en la tabla 3.

Además, se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el ejemplo 1 usando la fibra precursora, y se obtuvo la fibra de carbono. La fibra de carbono así obtenida tenía una resistencia de la hebra de 490 kg/mm² y un módulo de la hebra de 24,9 ton/mm².

55

Ejemplo comparativo 4

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el ejemplo 4, excepto que se usó el copolímero C y se obtuvo el copolímero C". Se midieron en la composición (a), (b), (b-a) y (a/b) del copolímero C". Los resultados se muestran en la tabla 3.

60

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el ejemplo 3 usando el copolímero C" y se obtuvo la fibra coagulada. Sin embargo, la fibra coagulada se volvió blanca y se supuso que se generaron microhuecos.

65

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el ejemplo 1 usando la fibra coagulada así obtenida y se obtuvo una

ES 2 440 550 T3

fibra precursora que tenía una sección transversal circular de 1,1 denier. Se midieron (a), (b), (b-a) y (a/b) del copolímero en la fibra precursora de la misma forma que en el ejemplo 3. Los resultados se muestran en la tabla 3.

Además, se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el ejemplo 1, usando la fibra precursora y se obtuvo la fibra de carbono. La fibra de carbono así obtenida tenía una resistencia de la hebra de 360 kg/mm² y un módulo de la hebra de 22,5 ton/mm².

Tabla 3

			Ej. 4	Ej. 5	Ej. comp.4
Relación de composición	de unidades de AN	% en masa	96	96	96
	de unidades de AAm	% en masa	3	3	3
	de unidades de MAA	% en masa	1	1	1
Contenido de grupos ácido carboxílico		equivalente/g	1,2 x 10 ⁻⁴	1,2 x 10 ⁻⁴	1,2 x 10 ⁻⁴
Copolímero (después de hidrólisis)	de (a)	equivalente/g	0	0	0
	(b)	equivalente/g	2,3 x 10 ⁻⁵	1,6 x 10 ⁻⁵	7,0 x 10 ⁻⁶
	(b-a)	equivalente/g	2,3 x 10 ⁻⁵	1,6 x 10 ⁻⁵	7,0 x 10 ⁻⁶
	(a/b)	-	0	0	0
Fibra precursora	(a)	equivalente/g	0	0	0
	(b)	equivalente/g	2,3 x 10 ⁻⁵	1,6 x 10 ⁻⁵	7,0 x 10 ⁻⁶
	(b-a)	equivalente/g	2,3 x 10 ⁻⁵	1,6 x 10 ⁻⁵	7,0 x 10 ⁻⁶
	(a/b)	-	0	0	0
Resistencia de la hebra		kg/mm ²	525	490	360
Módulo de la hebra		ton/mm ²	25,6	24,9	22,5

- (a): Contenido de grupos sulfato
 10 (b): Contenido total de grupos ácido fuerte
 (b-a): Contenido de grupos sulfonato
 (a/b): Contenido de grupos sulfato/Contenido total de grupos ácido fuerte

Como se muestra en los resultados de la tabla 3, es evidente que el contenido de grupos sulfato en el copolímero se hace cero por hidrólisis producida por tratamiento a reflujo con ácido clorhídrico. No se observó ninguna diferencia en el contenido de grupos sulfonato terminales en el copolímero entre el polímero sometido a tratamiento de hidrólisis y la fibra precursora obtenida a partir de este. En los ejemplos 4 y 5, el contenido del grupo sulfato en el copolímero era grande, de modo que no se observaron microhuecos en la fibra coagulada obtenida a partir de la disolución mencionada antes. Además, la fibra de carbono obtenida a partir de la fibra precursora obtenida a partir de la disolución mencionada antes tenía excelentes características de la hebra.

Ejemplo 6

El copolímero A obtenido en el ejemplo 1 se disolvió en dimetilacetamida de forma que se preparó una disolución de copolímero al 21 % en masa.

La disolución de copolímero mencionada antes (disolución de hilado), justo después de su preparación, se ajustó a 70 °C, y se extruyó a través de una hilera que tenían un diámetro de poro de 0,075 mm y un número de agujeros de 6.000 a una disolución acuosa de dimetilacetamida que tenía una concentración de 66 % en masa y una temperatura del baño de 38 °C, y se obtuvo la fibra coagulada. Esta fibra coagulada era transparente y no tenía microhuecos. En la figura 4 se muestra una imagen de microscopía de una sección transversal en un plano perpendicular a la dirección de la fibra de la fibra coagulada. Estaba claro a partir de la imagen que no se encontraron microhuecos en el corte transversal de la fibra coagulada.

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el ejemplo 1 usando la fibra coagulada así obtenida y se obtuvo una fibra precursora que tenía una sección transversal circular de 1,1 denier. Se midieron (a), (b), (b-a) y (a/b) del copolímero en la fibra precursora mencionada antes de la misma forma que en el ejemplo 3. Los resultados se muestran en la tabla 4.

Además, se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el ejemplo 1 usando la fibra precursora, y se obtuvo la fibra de carbono. La fibra de carbono así obtenida tenía una resistencia de la hebra de 550 kg/mm² y un módulo de la hebra de 26,6 ton/mm².

Ejemplo 7

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en (1-1) del ejemplo 1, excepto que se cambiaron las condiciones de polimerización como se muestra en la tabla 1 y se obtuvo el copolímero G. Se midieron en la composición (a), (b), (b-a) y (a/b) del copolímero G. Los resultados se muestran en la tabla 4.

El copolímero G se disolvió en dimetilacetamida de forma que se preparó una disolución de copolímero al 21 % en

masa.

La disolución de copolímero mencionada antes (disolución de hilado), justo después de su preparación, se ajustó a 70 °C, y se extruyó a través de una hilera que tenía un diámetro de poro de 0,075 mm y un número de agujeros de 6.000 a una disolución acuosa de dimetilacetamida que tenía una concentración de 66 % en masa y una temperatura del baño de 38 °C, y se obtuvo la fibra coagulada. Esta fibra coagulada era transparente y no tenía microhuecos.

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el ejemplo 1 usando la fibra coagulada así obtenida y se obtuvo una fibra precursora que tenía una sección transversal circular de 1,1 denier. Se midieron (a), (b), (b-a) y (a/b) del copolímero en la fibra precursora mencionada antes de la misma forma que en el ejemplo 3. Los resultados se muestran en la tabla 4.

Además, se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el ejemplo 1 usando la fibra precursora, y se obtuvo la fibra de carbono. La fibra de carbono así obtenida tenía una resistencia de la hebra de 525 kg/mm² y un módulo de la hebra de 25,8 ton/mm².

Ejemplo comparativo 5

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en (1-1) del ejemplo 1, excepto que se cambiaron las condiciones de polimerización como se muestra en la tabla 1 y se obtuvo el copolímero H. Se midieron en la composición (a), (b), (b-a) y (a/b) del copolímero H. Los resultados se muestran en la tabla 4.

El copolímero H se disolvió en dimetilacetamida de forma que se preparó una disolución de copolímero al 21 % en masa.

La disolución de copolímero mencionada antes (disolución de hilado), justo después de su preparación, se ajustó a 70 °C, y se extruyó a través de una hilera que tenían un diámetro de poro de 0,075 mm y un número de agujeros de 6.000 a una disolución acuosa de dimetilacetamida que tenía una concentración de 66 % en masa y una temperatura del baño de 38 °C, pero la fibra coagulada así obtenida se volvió blanca y se supuso que se generaron microhuecos. En la figura 5 se muestra una imagen de microscopía de una sección transversal en un plano perpendicular a la dirección de la fibra de la fibra coagulada. Estaba claro a partir de la imagen que se encontraron muchos microhuecos en el corte transversal de la fibra coagulada.

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el ejemplo 1 usando la fibra coagulada así obtenida y se obtuvo una fibra precursora que tenía una sección transversal circular de 1,1 denier. Se midieron (a), (b), (b-a) y (a/b) del copolímero en la fibra precursora mencionada antes de la misma forma que en el ejemplo 3. Los resultados se muestran en la tabla 4.

Además, se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el ejemplo 1 usando la fibra precursora, y se obtuvo la fibra de carbono. La fibra de carbono así obtenida tenía una resistencia de la hebra de 400 kg/mm² y un módulo de la hebra de 23,5 ton/mm².

Ejemplo comparativo 6

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en (1-1) del ejemplo 1, excepto que se cambiaron las condiciones de polimerización como se muestra en la tabla 1 y se obtuvo el copolímero I. Se midieron en la composición (a), (b), (b-a) y (a/b) del copolímero I. Los resultados se muestran en la tabla 4.

El copolímero I se disolvió en dimetilacetamida de forma que se preparó una disolución de copolímero al 21 % en masa.

La disolución de copolímero mencionada antes (disolución de hilado), justo después de su preparación, se ajustó a 70 °C, y se extruyó a través de una hilera que tenían un diámetro de poro de 0,075 mm y un número de agujeros de 6.000 a una disolución acuosa de dimetilacetamida que tenía una concentración de 66 % en masa y una temperatura del baño de 38 °C, pero la fibra coagulada así obtenida se volvió blanca y se supuso que se generaron microhuecos.

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el ejemplo 1 usando la fibra coagulada así obtenida y se obtuvo una fibra precursora que tenía una sección transversal circular de 1,1 denier. Se midieron (a), (b), (b-a) y (a/b) del copolímero en la fibra precursora mencionada antes de la misma forma que en el ejemplo 3. Los resultados se muestran en la tabla 4.

Además, se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el ejemplo 1 usando la fibra precursora, y se obtuvo la fibra de carbono. La fibra de carbono así obtenida tenía una resistencia de la hebra de 390 kg/mm² y un módulo de la hebra de 23,0 ton/mm².

Tabla 4

Relación de composición	unidades de AN	Ej. 6	Ej. 7	Ej. comp. 5	Ej. comp. 6
	% en masa	96	96	96	96
	unidades de AAm	3	3	3	3
Relación de composición	unidades de MAA	1	1	1	1
	% en masa	12x10 ⁻⁴	12x10 ⁻⁴	1,2x10 ⁻⁴	1,2x10 ⁻⁴
	equivalente/g	8,0x10 ⁻⁶	8,0x10 ⁻⁶	2,7x10 ⁻⁵	3,2x10 ⁻⁵
Copolímero (después de hidrólisis)	(a)	3,1x10 ⁻⁵	2,4x10 ⁻⁵	5,0 x10 ⁻⁵	4,8 x10 ⁻⁵
	(b)	2,3x10 ⁻⁵	1,6 x10 ⁻⁵	2,3 x10 ⁻⁵	1,6 x10 ⁻⁵
	(b-a)	-	0,33	0,54	0,67
Fibra precursora	(a/b)	5,0 x10 ⁻⁶	5,0 x10 ⁻⁶	1,6 x10 ⁻⁵	2,0 x10 ⁻⁵
	(a)	2,8 x10 ⁻⁵	2,1 x10 ⁻⁵	3,9 x10 ⁻⁵	3,6 x10 ⁻⁵
	(b)	2,3 x10 ⁻⁵	1,6 x10 ⁻⁵	2,3 x10 ⁻⁵	1,6 x10 ⁻⁵
Resistencia de la hebra	(b-a)	-	0,24	0,41	0,56
	(a/b)	550	525	400	390
	Kg/mm ²	26,6	25,8	23,5	23,0
Módulo de la hebra	Ton/mm ²				

(a): Contenido de grupos sulfato
 (b): Contenido total de grupos ácido fuerte
 (b-a): Contenido de grupos sulfonato
 (a/b): Contenido de grupos sulfato/Contenido total de grupos ácido fuerte

En el ejemplo comparativo 5, el contenido de grupo sulfonato terminal en el copolímero era demasiado grande, y por lo tanto había muchos microhuecos en la fibra coagulada obtenida a partir de la disolución mencionada antes, de modo que las características de la hebra de la fibra de carbono obtenida a partir de la fibra precursora obtenida a partir de la disolución mencionada antes, eran bajas como se muestra en la tabla 4.

5

APLICABILIDAD INDUSTRIAL

De acuerdo con la presente invención, se puede proporcionar un copolímero de acrilonitrilo con excelente estabilidad térmica como una disolución (disolución de hilado) cuando se disuelve en un disolvente amida, y capaz de formar fibra de poliacrilonitrilo densa adecuada para producir fibra de carbono; un procedimiento para producir el copolímero de acrilonitrilo; una disolución de copolímero de acrilonitrilo en la que el copolímero de acrilonitrilo se disuelve en un disolvente amida; fibra de poliacrilonitrilo precursora para la fibra de carbono, usando la fibra de poliacrilonitrilo precursora la disolución de copolímero de acrilonitrilo; y un procedimiento para producir la fibra de poliacrilonitrilo precursora, y por lo tanto, la presente invención es útil en el campo de la producción de fibras y similares.

15

REIVINDICACIONES

1. Un copolímero de acrilonitrilo que comprende un grupo sulfonato derivado de un iniciador de lapolimerización, en una cantidad de $1,0 \times 10^{-5}$ eq/g o más, en el que el valor (relación en equivalentes) del contenido de grupo sulfato derivado del iniciador de la polimerización/contenido total de grupo sulfonato y grupo sulfato es 0,4 o menor, y en el que el contenido de grupo sulfonato es una cantidad tal que el contenido total del grupo sulfonato y grupo sulfato en el copolímero de acrilonitrilo es menor de $4,0 \times 10^{-5}$ eq/g.
2. Un procedimiento para producir el copolímero de acrilonitrilo de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende copolimerizar acrilonitrilo con un monómero vinílico, usando un persulfato y un sulfito como iniciadores de la polimerización.
3. Un procedimiento para producir el copolímero de acrilonitrilo de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende copolimerizar acrilonitrilo con un monómero vinílico, usando un persulfato y un sulfito como iniciadores de la polimerización, seguido de hidrólisis de un grupo sulfato en un copolímero así obtenido.
4. El procedimiento para producir el copolímero de acrilonitrilo de acuerdo con la reivindicación 3, en el que la hidrólisis del grupo sulfato en dicho copolímero se lleva a cabo en una disolución de dicho copolímero.
5. Una disolución de copolímero de acrilonitrilo que comprende el copolímero de acrilonitrilo de acuerdo con la reivindicación 1 y un disolvente amida.
6. La disolución de copolímero de acrilonitrilo de acuerdo con la reivindicación 5, en la que el disolvente amida es al menos uno de dimetilacetamida y dimetilformamida.
7. Un procedimiento para producir fibra de poli-acrilonitrilo precursora para fibra de carbono, que comprende la etapa de hilar la disolución de copolímero de acrilonitrilo de acuerdo con la reivindicación 5 o 6 como disolución de hilado.
8. Fibra de acrilonitrilo precursora para fibra de carbono, que se obtiene a partir de fibra coagulada obtenida por hilado de una disolución de copolímero de acrilonitrilo como disolución de hilado, siendo un copolímero de acrilonitrilo en dicha fibra precursora el copolímero de acrilonitrilo de acuerdo con la reivindicación 1.

FIG. 1



FIG. 2

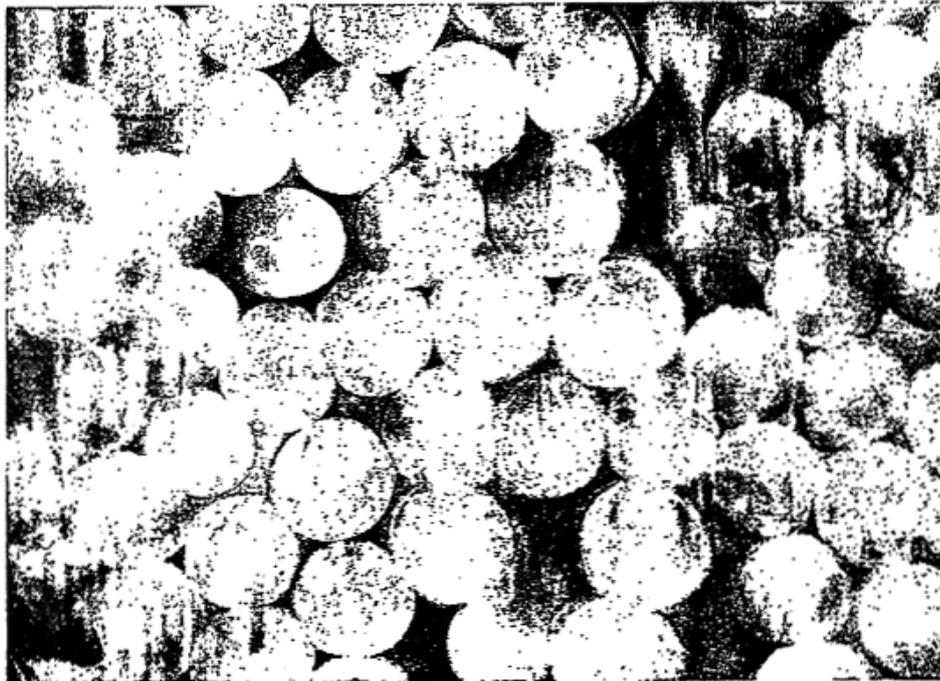


FIG. 3

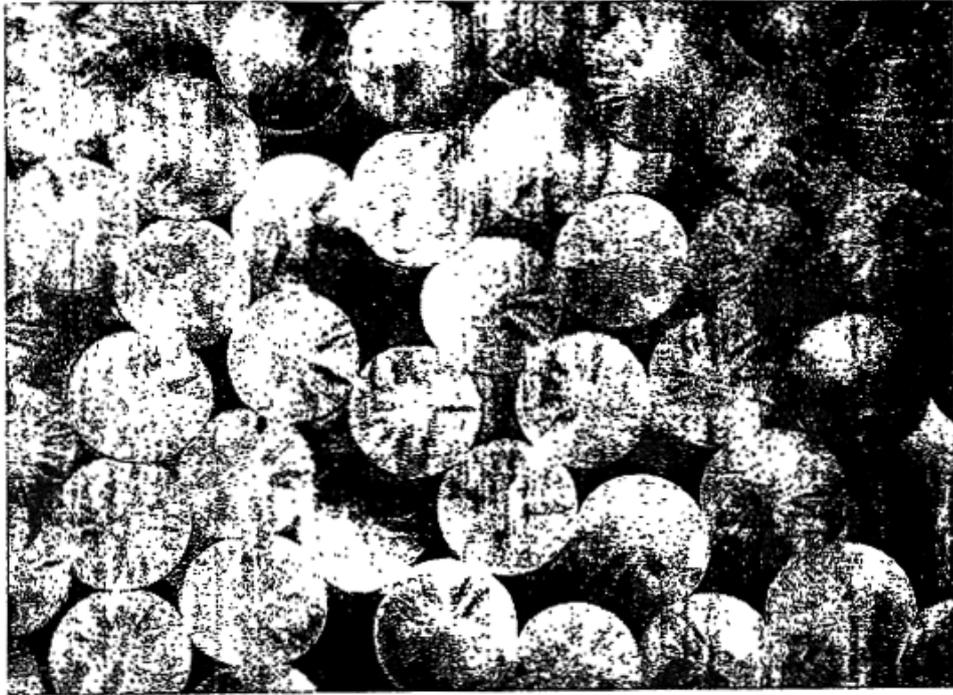


FIG. 4

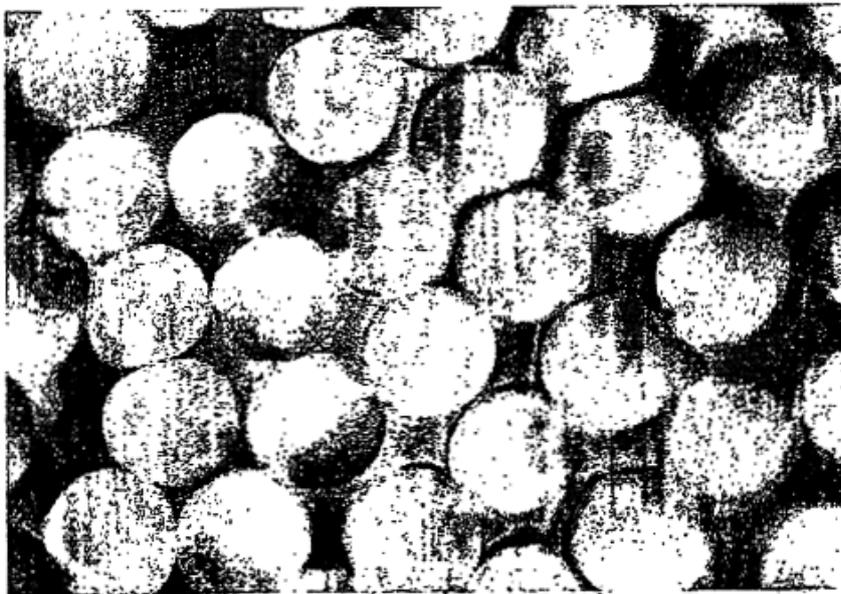


FIG. 5

