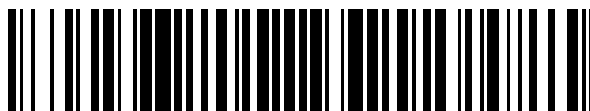


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 523 516**

51 Int. Cl.:

D01D 1/02 (2006.01)

D01F 6/60 (2006.01)

C08G 69/32 (2006.01)

B29C 47/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.08.2011** **E 11177599 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.08.2014** **EP 2471983**

54 Título: **Procedimiento para preparar fibras meta-aramídicas**

30 Prioridad:

29.12.2010 CN 201010619114

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

26.11.2014

73 Titular/es:

ZHONG, ZHOU (100.0%)
Room 1101-1103 Tongda Building N°. 1 Lane 600
Tianshang Road
ChangNing District Shanghai, CN

72 Inventor/es:

ZHONG, ZHOU

74 Agente/Representante:

TORNER LASALLE, Elisabet

ES 2 523 516 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

Procedimiento para preparar fibras meta-aramídicas.

Campo de la invención

La presente invención versa, en general, acerca del campo técnico de la producción de fibras sintéticas. Más en particular, la invención versa acerca de un procedimiento para preparar fibras meta-aramídicas, que tiene las ventajas de una línea de producción corta, una mayor eficacia de producción y costes reducidos de producción.

Antecedentes de la invención

Las fibras de poliamida aromática, conocidas como fibras aramídicas, son fibras sintéticas obtenidas mediante policondensación e hilatura de compuestos aromáticos como materias primas. Normalmente, las fibras aramídicas incluyen fibras de politereftaloilo p-fenilendiamina y fibras de poliisoftaloilo metafenilendiamina. Las fibras de poliisoftaloilo metafenilendiamina exhiben una estabilidad térmica excelente y persistente, una excepcional capacidad ignífuga ante las llamas y propiedades destacadas de aislamiento eléctrico, dado que tienen una estructura conjugada formada por un anillo de metabenceno y un enlace amídico en la cadena principal de la molécula, y tienen una interacción de enlace de hidrógeno entre las moléculas. Por lo tanto, las fibras de poliisoftaloilo metafenilendiamina tienen una amplia gama de aplicaciones en prendas de vestir especializadas de protección, en materiales de filtración a alta temperatura y de materiales alveolares ignífugos.

En la actualidad, un enfoque para preparar las fibras de poliisoftaloilo metafenilendiamina es un procedimiento de polimerización interfacial que tiene como resultado un polímero en polvo, se disuelve el polímero en polvo con un cosolvente en un disolvente amídico, y luego es hilado. Por ejemplo, se documenta este enfoque en la patente US nº US 3.640.970. Sin embargo, este enfoque opera intermitentemente y es difícil de obtener una disolución estable.

Otro enfoque para preparar las fibras de poliisoftaloilo metafenilendiamina es un procedimiento de polimerización de disoluciones a baja temperatura, en el que se prepara el poliisoftaloilo metafenilendiamina mediante una reacción de polimerización en un disolvente amídico a una temperatura reducida, con un subproducto de cloruro de hidrógeno que es neutralizado en la disolución para producir sales, siendo utilizada directamente la disolución polimérica que contiene las sales para una hilatura en seco. Se encuentra este enfoque en la patente US nº 3.063.966. Debido a la producción de un contenido elevado de sales, una hilatura en húmedo daría lugar a fibras con propiedades mecánicas reducidas y, por lo tanto, no es aplicable para este enfoque.

Además, se han realizado intentos por utilizar distintos tipos de agentes neutralizantes para neutralizar el subproducto de polimerización, cloruro de hidrógeno, por ejemplo en la solicitud de patente china nº CN1341169A. Esta solicitud enseña un agente neutralizante al que se puede hacer reaccionar con cloruro de hidrógeno para producir una sal insoluble en un disolvente que puede ser eliminada mediante filtración. Con este procedimiento, se puede obtener una disolución polimérica con un bajo contenido de sales. Sin embargo, el polímero tiene una viscosidad relativamente elevada, por lo tanto es difícil para la operación de filtración. Además, la filtración estaría acompañada con la pérdida de bastante disolución polimérica, y los procedimientos de producción de este procedimiento son complicados.

La solicitud de patente china nº CN101285214A da a conocer un procedimiento para preparar fibras aramídicas 1313 mediante hilatura en húmedo, que comprende prepolymerizar m-fenilendiamina (MPD) con cloruro de isoftaloilo (IPC) para producir un prepolymero que es filtrado y extrudido a través de una extrusora de dos tornillos; neutralizando completamente el cloruro de hidrógeno producido por la prepolymerización utilizando hidróxido de calcio para obtener un dopante de hilatura; e hilando en húmedo el dopante de hilatura para producir las fibras acabadas.

Otra patente china nº CN100455706C da a conocer un procedimiento para producir un dopante de hilatura de poliisoftaloilo metafenilendiamina, que comprende polimerizar m-fenilendiamina con cloruro de isoftaloilo en un disolvente orgánico amídico polar a una temperatura reducida, y neutralizar cloruro de hidrógeno producido por la polimerización utilizando compuestos metálicos alcalino térreos para producir cloruros metálicos alcalino térreos que son solubles en el sistema de reacción.

Las presentes tecnologías que incluyen los enfoques y los procedimientos expuestos anteriormente tienen una característica común de que se requiere que el subproducto como resultado de la reacción de neutralización, cloruro de hidrógeno, sea eliminado completamente por medio de una reacción de neutralización completa. Esto puede evitar la degradación del dopante de hilatura que contiene ácido clorhídrico antes de que sea suministrado a la estación de hilatura, pero se incluiría un gran número de sales producidas por la reacción de neutralización en el dopante de hilatura. Es bien conocido en la técnica que la inclusión de las sales puede tener un gran impacto sobre las propiedades de las fibras acabadas, por ejemplo con un resultado de un aislamiento eléctrico deficiente y una mayor escala de grises de las fibras. Como consecuencia, se necesita un lavado minucioso de las fibras para eliminar las sales. Sin embargo, un lavado reiterado de las fibras no solo consume una gran cantidad de agua y

desperdicia recursos valiosos, sino que también prolonga el procedimiento de producción, y más importantemente, la eliminación de sales mediante el lavado de las fibras no es muy eficaz.

La invención está desarrollada para abordar el anterior problema técnico proporcionando un procedimiento para preparar fibras meta-aramídicas que es eficaz para reducir el tiempo de producción y reducir significativamente los costes de producción. Según el procedimiento de la invención, el dopante de hilatura contiene una pequeña cantidad de sales que pueden ser eliminadas fácilmente mediante las operaciones de lavado. Por lo tanto, se reducen tanto el coste de materias primas como del consumo energético necesario para preparar las fibras.

Sumario de la invención

Un objeto de la invención es proporcionar un procedimiento para preparar fibras meta-aramídicas que es eficaz para reducir el tiempo de producción, aumentar la eficacia de producción y reducir los costes de producción.

Se logra este objeto y estas ventajas de la invención proporcionando un procedimiento para preparar fibras meta-aramídicas utilizando m-fenilendiamina y cloruro de isoftaloilo como materias primas mediante polimerización, neutralización e hilatura. El procedimiento comprende las etapas de:

i) polimerizar m-fenilendiamina con cloruro de isoftaloilo en un disolvente orgánico amídico polar a una temperatura reducida para producir una disolución de polímero de poliisoftaloilo metafenilendiamina y cloruro de hidrógeno;

ii) neutralizar el cloruro de hidrógeno producido en la etapa i) con un agente neutralizante en una extrusora de dos tornillos para producir un dopante de hilatura de poliisoftaloilo metafenilendiamina;

iii) extrudir el dopante de hilatura obtenido en la etapa ii) a través de la extrusora de dos tornillos, hilando el dopante de hilatura extrudido a través de una hilera hasta el interior de un baño de precipitación para precipitar filamentos hilados que son fibras primarias meta-aramídicas; y

iv) lavar las fibras primarias meta-aramídicas obtenidas en la etapa iii) al menos una vez, secando y estirando las fibras para obtener las fibras meta-aramídicas acabadas,

en el que en la etapa ii), se añade el agente neutralizante en una cantidad desde un 5% hasta un 50% de una relación equimolar de la reacción de neutralización, de forma que el dopante de hilatura resultante de poliisoftaloilo metafenilendiamina contiene sales producidas por la reacción de neutralización y una parte de cloruro de hidrógeno no neutralizado.

En una realización preferente de la invención, se selecciona el disolvente orgánico amídico polar entre acetamida de N,N-dimetilo o pirrolidinona de N-metilo, y se selecciona el agente neutralizante entre hidróxido de calcio u óxido de calcio. En la etapa ii), se añade hidróxido de calcio u óxido de calcio desde un 5% hasta un 50%, preferentemente desde un 25% hasta un 35%, de una relación equimolar de la realización de neutralización.

En la etapa ii), se puede ajustar o variar la cantidad de adición del agente neutralizante junto con un caudal de la disolución de polímero de poliisoftaloilo metafenilendiamina, para garantizar la adición del agente neutralizante con una proporción predeterminada.

Según la invención, la extrusora de dos tornillos puede ir seguida directamente, y puede estar conectada a la misma, por una bomba de dosificación a través de la cual se dosifica el dopante de hilatura que contiene el cloruro de hidrógeno no neutralizado y las sales producidas por la reacción de neutralización y luego es suministrado a la hilera para que sea extrudido al baño de precipitación.

En la etapa ii), el dopante de hilatura obtenido después de la reacción de neutralización contiene, en peso, poliisoftaloilo metafenilendiamina que oscila desde 16,56% hasta 19,37%, cloruro de hidrógeno desde 2,54% hasta 5,81%, cloruro de calcio desde 0,39% hasta 4,52%, agua desde 0,13% hasta 1,47%, siendo el resto acetamida de N,N-dimetilo o pirrolidinona de N-metilo.

El dopante de hilatura obtenido en la etapa ii) tiene una temperatura en el intervalo desde 20°C hasta 80°C, preferentemente en el intervalo desde 40°C hasta 50°C. En una realización de la invención, la extrusora de dos tornillos tiene una configuración de camisa de dos etapas, en la que se introduce agua a temperatura ambiente (por ejemplo desde 20°C hasta 25°C) en una etapa frontal de la camisa para que se intercambie con el calor generado por la reacción de neutralización con fines de enfriamiento, y se introduce agua a temperatura constante en una etapa trasera de la camisa para garantizar que la temperatura del dopante de hilatura se encuentra en el intervalo anterior, es decir desde 20°C hasta 80°C, preferentemente desde 40°C hasta 50°C. En general, la temperatura del agua a temperatura constante puede corresponderse con la temperatura del dopante de hilatura, por ejemplo, el agua a temperatura constante puede tener una temperatura que varía desde 30°C hasta 80°C, preferentemente desde 40°C hasta 50°C.

Según la invención, el baño de precipitación contiene, en peso, acetamida de N,N-dimetilo desde 30% hasta 70%, cloruro de calcio desde 10% hasta 20%, y siendo el resto agua, y el baño de precipitación tiene una temperatura en el intervalo desde 0°C hasta 10°C.

Debido a que solo se utiliza una parte del cloruro de hidrógeno producido por la polimerización, el dopante de hilatura contiene una pequeña cantidad de sales, y, en cambio, contiene relativamente más ácido clorhídrico. Se conoce que el ácido clorhídrico es eliminado fácilmente, y se puede eliminar la pequeña cantidad de sales simplemente mediante las operaciones de lavado. Por lo tanto, se pueden reducir mucho los costes de materias primas y una gran cantidad de agua para lavar las fibras para eliminar las sales, y también se garantiza la escala de grises reducida de las fibras acabadas. Según la invención, la estación de hilatura está dispuesta en el entorno de la extrusora de dos tornillos que es seguida directamente por la bomba de dosificación, y está conectada a la misma, de forma que el dopante de hilatura obtenido mediante la neutralización en la extrusora de dos tornillos es transportado hasta la estación de hilatura inmediatamente después de que es dosificado por medio de la bomba de dosificación, por lo que se evita la degradación del dopante de hilatura debido a la presencia de ácido clorhídrico. Además, una conexión directa de la bomba de dosificación a la extrusora de dos tornillos garantiza la línea de producción corta. En la práctica, se ha descubierto que el dopante de hilatura de la invención, que contiene mucho más ácido clorhídrico, no tiene una influencia adversa sobre las propiedades de las fibras acabadas.

Para tener una mejor comprensión de las ventajas y de los efectos técnicos de la invención se hace referencia a la siguiente descripción detallada de la invención y de realizaciones de la misma.

Descripción detallada de las realizaciones preferentes

Para un fin ilustrativo, se describe la invención en realizaciones preferentes en las que se utilizan m-fenilendiamina (MPD) y cloruro de isoftaloilo (IPC) como materias primas para la preparación de fibras de poliisofaloilo metafenilendiamina mediante un procedimiento de hilatura en húmedo. En general, el procedimiento de la invención comprende las etapas de polimerización, de neutralización y de hilatura.

En la etapa de polimerización, se hace reaccionar MPD con IPC en un disolvente orgánico amídico polar a una temperatura reducida para producir un polímero de poliisofaloilo metafenileno y un subproducto de cloruro de hidrógeno.

La neutralización tiene lugar en una extrusora de dos tornillos. La disolución del polímero de poliisofaloilo metafenilendiamina y del subproducto de cloruro de hidrógeno es dosificada y transportada exactamente hasta la extrusora de dos tornillos. Se dosifica exactamente el agente neutralizante según una relación predeterminada y es introducido en la extrusora de dos tornillos en la que se neutraliza una parte de cloruro de hidrógeno con el agente neutralizante para producir un dopante de hilatura que contiene el cloruro de hidrógeno no neutralizado y las sales producidas mediante la neutralización.

En la etapa de hilatura, se extrude el dopante de hilatura obtenido en la etapa de neutralización a través de la extrusora de dos tornillos hasta una bomba de dosificación, y luego es extrudido a través de una hilera dispuesta en el entorno de la extrusora de dos tornillos formando filamentos hilados. Los filamentos hilados son transportados hasta el interior de un baño de precipitación para producir fibras primarias meta-aramídicas. Las fibras primarias son lavadas dos veces, secadas y estiradas para obtener las fibras acabadas.

La invención se caracteriza porque solo se neutraliza una parte del cloruro de hidrógeno producido por la polimerización de MPC con IPC con el agente neutralizante. Se añade el agente neutralizante desde un 5% hasta un 50%, preferentemente desde un 25% hasta un 35%, de una relación equimolar de la reacción de neutralización. Debido a que la cantidad del agente neutralizante no es suficiente para una neutralización completa, el dopante de hilatura de poliisofaloilo metafenilendiamina contiene las sales de formación de neutralización y una parte de cloruro de hidrógeno no neutralizado. Como puede verse, se reduce la cantidad del agente neutralizante aproximadamente desde un 50% hasta un 95% de la relación equimolar, lo que reduce significativamente los costes de materias primas.

Según la invención, se puede utilizar acetamida de N,N-dimetilo o pirrolidinona de N-metilo como el disolvente orgánico polar.

En general, el agente neutralizante es un compuesto básico, tal como hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), para producir la sal de cloruro de calcio (CaCl_2). El cloruro de calcio puede servir de cosolvente para proporcionar una disolución homogénea y libre de poliisofaloilo metafenilendiamina.

Es necesario dosificar exactamente la cantidad de la disolución de poliisofaloilo metafenilendiamina producida por la polimerización y la cantidad de hidróxido de calcio que va a añadirse. La cantidad de adición de hidróxido de calcio es ajustada junto con el caudal de la disolución de polímero de poliisofaloilo metafenilendiamina, para garantizar la adición del hidróxido de calcio en la disolución con una proporción predeterminada. Esto puede garantizar que el dopante de hilatura de poliisofaloilo metafenilendiamina contiene sus componentes con una relación predeterminada.

El dopante de hilatura de poliisofaltoilo metafenilendiamina obtenido después de la neutralización contiene, en peso, poliisofaltoilo metafenilendiamina, que oscila desde 16,56% hasta 19,37%, cloruro de hidrógeno desde 2,54% hasta 5,81%, cloruro de calcio desde 0,39% hasta 4,52%, agua desde 0,13% hasta 1,47%, siendo el resto acetamida de N,N-dimetilo.

Como se ha descrito anteriormente, la neutralización se lleva a cabo en la extrusora de dos tornillos que es seguida directamente por la bomba de dosificación. El dopante de hilatura que contiene el cloruro de hidrógeno no neutralizado y las sales de formación de neutralización es hilado directamente. Debido a la eliminación de un reactor de neutralización al igual que bombas y tuberías asociadas con el mismo, la anterior disposición puede reducir de forma eficaz la línea de producción, ahorrar los costes de los equipos durante la producción de las fibras, y reducir el consumo energético para transportar los materiales.

Según la invención, la extrusora de dos tornillos tiene una configuración de camisa de dos etapas, de forma que se pueda introducir un medio adecuado según las necesidades reales, de manera que se garantice la temperatura requerida para la producción de las fibras aramídicas. En el procedimiento de la invención, la neutralización tiene lugar en la parte frontal de la extrusora de dos tornillos para generar una masa de energías térmicas. Así, se introduce normalmente agua a temperatura ambiente en una etapa frontal de la camisa para que se intercambie con las energías térmicas. Aunque normalmente se introduce agua a temperatura constante, por ejemplo desde 40°C hasta 50°C, en una etapa trasera de la camisa para garantizar que la temperatura de hilatura del dopante de hilatura se encuentra en el intervalo desde 20°C hasta 80°C, preferentemente desde 40°C hasta 50°C.

El baño de precipitación contiene una mezcla de agua, acetamida de N,N-dimetilo y cloruro de calcio. En general, el baño de precipitación contiene, en peso, acetamida de N,N-dimetilo desde un 30% hasta un 70%, cloruro de calcio desde un 10% hasta un 20%, y siendo el resto agua. La temperatura del baño de precipitación se encuentra en un intervalo desde 0°C hasta 10°C.

Las fibras primarias son precipitadas lentamente en el baño de precipitación para formar una estructura fibrosa homogénea y menos densa, debido a que la temperatura del baño de precipitación es relativamente baja. Tal estructura fibrosa permite la infiltración de ácido clorhídrico dentro de las fibras en el baño de precipitación, lo que permite la eliminación de una gran parte del ácido clorhídrico. Las fibras primarias que salen del baño de precipitación son lavadas dos veces, lo que puede eliminar básicamente el ácido clorhídrico restante y las sales producidas mediante la neutralización. El cloruro de hidrógeno tiene una gran solubilidad en agua y las fibras contienen una pequeña cantidad de sales, por lo tanto el ácido y las sales pueden ser eliminados fácilmente mediante las operaciones de lavado. Esto permite que ahorro de una gran cantidad de agua para lavar las fibras. Dado que el ácido y las sales solo se dan en cantidades mínimas, las fibras acabadas tienen una escala de grises muy baja y excelentes propiedades de aislamiento eléctrico.

Después de las operaciones de lavado, las fibras primarias meta-aramídicas son sometidas a secado, a estirado con calor seco y a ondulación para producir las fibras acabadas.

Ejemplo 1

A -20°C, se disolvió 1 parte en peso de MPD en 9,1 partes en peso de acetamida de N,N-dimetilo con agitación en un reactor de polimerización. A la disolución de agitación se añadieron 1,88 partes en peso de IPC, la mezcla de reacción fue agitada durante 30 minutos para producir una disolución polimérica que contenía cloruro de hidrógeno. La disolución polimérica fue mezclada con 0,21 partes en peso de hidróxido de calcio, y la mezcla fue suministrada al interior de la extrusora de dos tornillos en la que tuvo lugar la reacción de neutralización parcial. Dado que el hidróxido de calcio añadido representaba una pequeña porción de la relación equimolar de la reacción de neutralización, se hizo reaccionar todo el hidróxido de calcio añadido con una parte del cloruro de hidrógeno, y el cloruro de hidrógeno restante quedó sin neutralizar. Por lo tanto, el dopante de hilatura resultante contenía un 18,08% de poliisofaltoilo metafenilendiamina, un 3,88% de cloruro de hidrógeno, un 2,53% de cloruro de calcio, un 0,82% de agua, y un 74,69% de acetamida de N,N-dimetilo. Se mantuvo el dopante de hilatura a 40°C, y fue dosificado por medio de la bomba de dosificación y luego fue transportado inmediatamente hasta la hilera y el baño de precipitación dispuesto en el entorno de la extrusora de dos tornillos. Se mantuvo el baño de precipitación a 8°C y contenía un 45% de acetamida de N,N-dimetilo, un 15% de cloruro de calcio, y un 40% de agua. Las fibras primarias procedentes del baño de precipitación fueron estiradas y onduladas para producir las fibras meta-aramídicas acabadas. Se comprobó que las fibras meta-aramídicas acabadas tuvieron un denier de 2,0 dtex, una resistencia a la tracción de 4,5 cN/dtex, y una escala de grises de 983 ppm.

Ejemplo 2

A -20°C, se disolvió 1 parte en peso de MPD en 9,1 partes en peso de acetamida de N,N-dimetilo con agitación en un reactor de polimerización. A la disolución de agitación se añadieron 1,88 partes en peso de IPC, la mezcla de reacción fue agitada durante 30 minutos para producir una disolución polimérica que contenía cloruro de hidrógeno. La disolución polimérica fue mezclada con 0,27 partes en peso de hidróxido de calcio, y la mezcla fue suministrada al interior de la extrusora de dos tornillos en la que tuvo lugar la reacción de neutralización parcial. El dopante de

hilatura resultante después de la reacción de neutralización contenía un 17,98% de poliisoftalato metafenilendiamina, un 3,31% de cloruro de hidrógeno, un 3,35% de cloruro de calcio, un 1,09% de agua, y un 74,27% de acetamida de N,N-dimetilo. Se mantuvo el dopante de hilatura a 40°C, y fue dosificado por medio de la bomba de dosificación y luego fue transportado inmediatamente hasta la hilera y el baño de precipitación dispuesto en el entorno de la extrusora de dos tornillos. Se mantuvo el baño de precipitación a 8°C y contenía un 45% de acetamida de N,N-dimetilo, un 15% de cloruro de calcio, y un 40% de agua. Las fibras primarias procedentes del baño de precipitación fueron estiradas y onduladas para producir las fibras meta-aramídicas acabadas. Se comprobó que las fibras meta-aramídicas acabadas tuvieron un denier de 2,0 dtex, una resistencia a la tracción de 4,5 cN/dtex, y una escala de grises de 1532 ppm.

Ejemplo 3

A -20°C, se disolvió 1 parte en peso de MPD en 9,1 partes en peso de acetamida de N,N-dimetilo con agitación en un reactor de polimerización. A la disolución de agitación se añadieron 1,88 partes en peso de IPC, la mezcla de reacción fue agitada durante 30 minutos para producir una disolución polimérica que contenía cloruro de hidrógeno. La disolución polimérica fue mezclada con 0,04 partes en peso de hidróxido de calcio, y la mezcla fue suministrada al interior de la extrusora de dos tornillos en la que tuvo lugar la reacción de neutralización parcial. El dopante de hilatura resultante después de la reacción de neutralización contenía un 18,34% de poliisoftalato metafenilendiamina, un 5,34% de cloruro de hidrógeno, un 0,43% de cloruro de calcio, un 0,14% de agua, y un 75,75% de acetamida de N,N-dimetilo. Se mantuvo el dopante de hilatura a 40°C, y fue dosificado por medio de la bomba de dosificación y luego fue transportado inmediatamente hasta la hilera y el baño de precipitación dispuesto en el entorno de la extrusora de dos tornillos. Se mantuvo el baño de precipitación a 8°C y contenía un 45% de acetamida de N,N-dimetilo, un 15% de cloruro de calcio, y un 40% de agua. Las fibras primarias procedentes del baño de precipitación fueron estiradas en agua hirviendo, fueron lavadas dos veces, secadas, estiradas con calor seco y onduladas para producir las fibras meta-aramídicas acabadas. Se comprobó que las fibras meta-aramídicas acabadas tuvieron un denier de 2,1 dtex, una resistencia a la tracción de 3,7 cN/dtex, y una escala de grises de 517 ppm.

Ejemplo 4

A -20°C, se disolvió 1 parte en peso de MPD en 9,1 partes en peso de acetamida de N,N-dimetilo con agitación en un reactor de polimerización. A la disolución de agitación se añadieron 1,88 partes en peso de IPC, la mezcla de reacción fue agitada durante 30 minutos para producir una disolución polimérica que contenía cloruro de hidrógeno. La disolución polimérica fue mezclada con 0,34 partes en peso de hidróxido de calcio, y la mezcla fue suministrada al interior de la extrusora de dos tornillos en la que tuvo lugar la reacción de neutralización parcial. El dopante de hilatura resultante después de la reacción de neutralización contenía un 17,88% de poliisoftalato metafenilendiamina, un 2,74% de cloruro de hidrógeno, un 4,17% de cloruro de calcio, un 1,35% de agua, y un 73,86% de acetamida de N,N-dimetilo. Se mantuvo el dopante de hilatura a 40°C, y fue dosificado por medio de la bomba de dosificación y luego fue transportado inmediatamente hasta la hilera y el baño de precipitación dispuesto en el entorno de la extrusora de dos tornillos. Se mantuvo el baño de precipitación a 8°C y contenía un 45% de acetamida de N,N-dimetilo, un 15% de cloruro de calcio, y un 40% de agua. Las fibras primarias procedentes del baño de precipitación fueron estiradas en agua hirviendo, lavadas dos veces, secadas, estiradas con calor seco y onduladas para producir las fibras meta-aramídicas acabadas. Se comprobó que las fibras meta-aramídicas acabadas tuvieron un denier de 2,0 dtex, una resistencia a la tracción de 4,3 cN/dtex, y una escala de grises de 2039 ppm.

Ejemplo comparativo 1

En este ejemplo comparativo, el cloruro de hidrógeno producido por la polimerización fue neutralizado completamente en la etapa de neutralización. A -20°C, se disolvió 1 parte en peso de MPD en 9,1 partes en peso de acetamida de N,N-dimetilo con agitación en un reactor de polimerización. A la disolución de agitación se añadieron 1,88 partes en peso de IPC, la mezcla de reacción fue agitada durante 30 minutos para producir una disolución polimérica que contenía cloruro de hidrógeno. La disolución polimérica fue mezclada con 0,68 partes en peso de hidróxido de calcio, y la mezcla fue suministrada al interior de la extrusora de dos tornillos en la que tuvo lugar la reacción de neutralización completa. El dopante de hilatura resultante después de la reacción de neutralización contenía un 17,40% de poliisoftalato metafenilendiamina, un 0,04% de cloruro de hidrógeno, un 8,06% de cloruro de calcio, un 2,61% de agua, y un 71,89% de acetamida de N,N-dimetilo. Se mantuvo el dopante de hilatura a 40°C, y fue dosificado por medio de la bomba de dosificación y luego fue transportado inmediatamente hasta la hilera y el baño de precipitación dispuesto en el entorno de la extrusora de dos tornillos. Se mantuvo el baño de precipitación a 8°C y contenía un 45% de acetamida de N,N-dimetilo, un 15% de cloruro de calcio, y un 40% de agua. Las fibras primarias procedentes del baño de precipitación fueron estiradas en agua hirviendo, lavadas dos veces, secadas, estiradas con calor seco y onduladas para producir las fibras meta-aramídicas acabadas. Se comprobó que las fibras meta-aramídicas acabadas tuvieron un denier de 2,1 dtex, una resistencia a la tracción de 4,2 cN/dtex, y una escala de grises de 3621 ppm.

5 Los anteriores ejemplos revelaron que neutralizar una parte de cloruro de hidrógeno en la etapa de neutralización no solo reduce mucho la cantidad del agente neutralizante, que por lo tanto reduce el contenido de las sales contenidas en el dopante de hilatura y en las fibras aramídicas acabadas, sino que también da lugar a una escala de grises reducida de las fibras (en particular la escala de grises es inferior a 1000 en los Ejemplos 1 y 3) para mejorar las propiedades de aislamiento eléctrico de las fibras. El procedimiento de la invención tiene una línea de producción corta con una cantidad reducida del agente neutralizante, por lo tanto se ahorran tanto los costes de materias primas como de consumo energético de producción.

10 Aunque se concibe que las realizaciones descritas en el presente documento sean procedimientos ejemplares para preparar fibras meta-aramídicas, los expertos en la técnica apreciarán que la presente invención no está limitada a las realizaciones ilustradas. Los expertos en la técnica podrán concebir muchas otras variaciones y modificaciones posibles mediante el conocimiento común del experto sin alejarse del alcance de la invención, sin embargo, tales variaciones y modificaciones deberían encontrarse dentro del alcance de las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar fibras meta-aramídicas, que comprende las etapas de:
 - i) polimerizar m-fenilendiamina con cloruro de isoftaloilo en un disolvente orgánico amídico polar a una temperatura reducida para producir una disolución de polímero de poliisofthaloilo metafenilendiamina y cloruro de hidrógeno;
 - ii) neutralizar cloruro de hidrógeno producido en la etapa i) con un agente neutralizante en una extrusora de dos tornillos para producir un dopante de hilatura de poliisofthaloilo metafenilendiamina;
 - iii) extrudir el dopante de hilatura obtenido en la etapa ii) a través de la extrusora de dos tornillos, hilando el dopante de hilatura extrudido a través de una hilera hasta el interior de un baño de precipitación para precipitar filamentos hilados que son fibras primarias meta-aramídicas; y
 - iv) lavar las fibras primarias meta-aramídicas obtenidas en la etapa iii) al menos una vez, secar y estirar las fibras para obtener las fibras meta-aramídicas acabadas,
- caracterizado porque en la etapa ii), se añade el agente neutralizante en una cantidad desde un 5% hasta un 50% de una relación equimolar de la reacción de neutralización, de forma que el dopante de hilatura resultante de poliisofthaloilo metafenilendiamina contiene sales producidas por la reacción de neutralización y una parte de cloruro de hidrógeno no neutralizado.
2. Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 1, caracterizado porque el disolvente orgánico amídico polar está seleccionado entre acetamida de N,N-dimetilo o pirrolidinona de N-metilo, y el agente neutralizante está seleccionado entre hidróxido de calcio u óxido de calcio.
3. Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 1, caracterizado porque se añade el agente neutralizante con un 25% hasta un 35% de la relación equimolar de la reacción de neutralización.
4. Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque en la etapa ii), se ajusta la cantidad de adición del agente neutralizante junto con un caudal de la disolución de polímero de poliisofthaloilo metafenilendiamina, para garantizar la adición del agente neutralizante con una proporción predeterminada.
5. Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque en la etapa ii), el dopante de hilatura obtenido después de la reacción de neutralización contiene, en peso, poliisofthaloilo metafenilendiamina que varía desde 16,56% hasta 19,37%, cloruro de hidrógeno desde 2,54% hasta 5,81%, cloruro de calcio desde 0,39% hasta 4,52%, agua desde 0,13% hasta 1,47%, siendo el resto acetamida de N,N-dimetilo o pirrolidinona de N-metilo.
6. Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el dopante de hilatura obtenido en la etapa ii) tiene una temperatura en un intervalo desde 20°C hasta 80°C.
7. Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 6, caracterizado porque la temperatura del dopante de hilatura se encuentra entre 40°C y 50°C.
8. Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque la extrusora de dos tornillos está seguida directamente por una bomba de dosificación, y está conectada a la misma, a través de la cual se dosifica el dopante de hilatura que contiene el cloruro de hidrógeno no neutralizado y las sales producidas por la reacción de neutralización y luego son suministrados al interior de la hilera para que sea extrudido al baño de precipitación, y porque la extrusora de dos tornillos tiene una configuración de camisa de dos etapas, en el que se introduce agua a temperatura ambiente en una etapa frontal de la camisa para que se intercambie con el calor generado por la reacción de neutralización, y se introduce agua a temperatura constante en una etapa trasera de la camisa para garantizar la temperatura del dopante de hilatura.
9. Un procedimiento según se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque el baño de precipitación contiene, en peso, acetamida de N,N-dimetilo desde un 30% hasta un 70%, cloruro de calcio desde un 10% hasta un 20%, y siendo el resto agua, y porque el baño de precipitación tiene una temperatura en un intervalo desde 0°C hasta 10°C.