

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 634 549**

51 Int. Cl.:

D01F 6/60

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.01.2007 PCT/JP2007/051880**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.08.2007 WO07089008**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.01.2007 E 07708008 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.05.2017 EP 1985728**

54 Título: **Fibra de poliamida completamente aromática de tipo meta que tiene una procesabilidad a alta temperatura excelente y método para la producción de la misma**

30 Prioridad:

31.01.2006 JP 2006022364
15.02.2006 JP 2006037905

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.09.2017

73 Titular/es:

TEIJIN LIMITED (100.0%)
6-7, Minamihommachi 1-chome Chuo-ku
Osaka-shi, Osaka 541-0054, JP

72 Inventor/es:

TAKIUE, KOTARO y
FUJITA, HIROSHI

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 634 549 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).

Fibra de poliamida completamente aromática de tipo meta que tiene una procesabilidad a alta temperatura excelente y método para la producción de la misma

DESCRIPCIÓN

5

Campo de la técnica

10 La presente invención se refiere a una fibra de poliamida completamente aromática de tipo meta con una procesabilidad a alta temperatura excelente y a un método para producir la misma. Más específicamente, se refiere a una nueva fibra de poliamida completamente de tipo meta que contiene una cantidad extremadamente pequeña de un disolvente que queda en las fibras, contiene una pequeña cantidad de una sustancia volátil nociva en una etapa de tratamiento térmico a alta temperatura, es capaz de suprimir la coloración de un producto de fibra, y es capaz de proporcionar un producto de alto rendimiento y alta calidad, producida sometiendo un material fibroso que se forma por un método de hilado en húmedo a partir de una solución polimérica de poliamida completamente aromática del tipo meta que contiene una sal, a un vapor saturado y, después, a un tratamiento térmico para formar la misma y a un método para producir la misma.

Técnica anterior

20 Es bien sabido que una poliamida totalmente aromática producida a partir de una diamina aromática y un dicloruro dicarboxílico aromático es excelente en cuanto a la resistencia al calor y excelente en cuanto a la retardancia de llama. También se sabe que la poliamida completamente aromática es soluble en un disolvente de amida y se puede obtener una fibra a partir de la solución polimérica mediante un método tal como hilado en seco, hilado en húmedo, hilado semiseco y semihúmedo y similares.

25

En la poliamida totalmente aromática, una fibra de una poliamida completamente aromática de tipo meta (que en adelante se abreviará en algunos casos como "meta-aramida") representada por poli-m-fenileno isoftalamida es particularmente útil como fibra resistente al calor y retardante de llama y como método para producir la fibra de meta-aramida, se han empleado los dos métodos siguientes (a) y (b). Además, también se han propuesto los siguientes métodos (c) a (e) como métodos para producir la fibra de meta-aramida.

30

(a) Un método en el que la m-fenilendiamina y el cloruro isoftálico se someten a polimerización en solución a baja temperatura en N, N-dimetilacetamida para preparar una solución de poli-m-fenileno isoftalamida y, a continuación, una solución polimérica que contiene cloruro cálcico obtenido neutralizando el ácido clorhídrico producido como subproducto en la solución con hidróxido de calcio se hila en seco para producir una fibra de metalamida (véase el documento JP-B-35-14399 y la patente de Estados Unidos n.º 3.360.598).

35

(b) Un método en el que un disolvente orgánico (tal como tetrahidrofurano) que no es un buen disolvente de un producto poliamida que contiene una sal de m-fenilendiamina y cloruro isoftálico se pone en contacto con un sistema de solución acuosa que contiene un agente receptor de ácido inorgánico y una sal neutra soluble para aislar el polvo de una poli-m-fenileno isoftalamida (véase el documento JP-B-47-10863) y el polímero en polvo se redisuelve en un disolvente de amida y, después, se hila en húmedo en un baño de coagulación acuoso que contiene una sal inorgánica para producir una fibra (véase el documento JP-B-48-17551).

40

(c) Un método en el que un artículo moldeado, tal como una fibra, se produce mediante un método de moldeo en húmedo a partir de una solución de meta-aramida que no contiene sal inorgánica o una pequeña cantidad (de 2 a 3 %) de cloruro de litio formado disolviendo una metalamida sintetizada mediante un método de polimerización en solución en un disolvente de amida (véase el documento JP-A-50-52167).

45

(d) Un método en el que se hace pasar una solución polimérica de meta-aramida, que se forma mediante polimerización en solución en un disolvente de amida y contiene cloruro cálcico formado mediante neutralización con hidróxido de calcio, óxido de calcio o similar y agua, a través de un gas mediante extrusión en el gas a través de una matriz de hilatura, y, después, se introduce en un baño de coagulación acuoso y se hace pasar además a través de una solución acuosa de una sal inorgánica, tal como cloruro cálcico y similares, para formar un material de fibra (véase el documento JP-A-56-31009).

50

(e) Un método en el que una solución polimérica de meta-aramida, que se forma mediante polimerización en solución en un disolvente de amida y contiene cloruro cálcico formado mediante neutralización con hidróxido de calcio, óxido de calcio o similar y agua, se hila en un baño de coagulación acuoso que contiene cloruro de calcio en una concentración elevada a través de un molde de hilatura en un material de fibra (véanse los documentos JP-A-8-074121 y JP-A-10-88421).

55

(f) Un método en el que una solución polimérica de un disolvente de amida se expulsa en una columna de hilatura a temperatura alta a través de un molde de hilatura y se enfría con una solución acuosa a baja temperatura en el momento de la expulsión de la columna de hilatura y, a continuación, se estira en un baño de estiramiento plástico para formar una fibra que tiene una naturaleza porosa considerablemente fina y una densidad de 1,3 g/cm³ o menos (véase el documento JP-A-52-43930).

60

(g) Un método en el que una solución polimérica de aramida de tipo meta que no contiene sustancialmente nada de sal se coagula mediante eyección en un baño de coagulación que contiene un disolvente de amida y agua para formar un material fibroso (filamento), que posteriormente se estira en un baño de estiramiento plástico que contiene un disolvente de amida y agua, y, a continuación, se somete a aclarado con agua y un tratamiento

65

térmico (véanse los documentos JP-A-2001-303365, JP-A-2003-301326, JP-A-2003-342832, JP-A-2004-3049, JP-A-2005-54315 y JP-A-2005-54335).

(h) Un método en el que una solución polimérica de aramida de tipo meta se coagula expulsando en un baño de coagulación que contiene un disolvente de amida y agua para formar un material fibroso (filamento), que posteriormente se estira al aire con calor en un estado en el que el material fibroso contiene el disolvente de amida y, después, se somete a un calentamiento y a un tratamiento térmico (véase el documento JP-A-2001-348726).

(i) Un método en el que una solución polimérica que contiene una aramida de tipo meta y un disolvente de amida que contiene una sal se expulsa en un baño de coagulación que contiene un disolvente de amida y agua y que no contiene sustancialmente nada de sal para formar un filamento poroso, que después se estira en un baño de estiramiento plástico que contiene una solución acuosa de un disolvente de amida y se somete a aclarado con agua y, después, a un tratamiento térmico (véase el documento JP-A-2005-232598).

En el método (a), en la solución polimérica fibroso hilado a partir del molde de hilatura, el disolvente se vaporiza y se seca desde la proximidad de la superficie del material fibroso que se va a formar debido al hilado en seco y, por lo tanto, se forma una capa de piel densa y firme sobre la superficie de la fibra. En consecuencia, es difícil eliminar suficientemente el disolvente que queda en el material fibroso después de la hilatura, incluso aclarando el disolvente con agua o similar. En consecuencia, el disolvente que queda en la fibra provoca un problema tal que la fibra sufre, al utilizar en una atmósfera a temperatura alta, amarilleamiento y generación de un gas orgánico debido a la evaporación o descomposición del disolvente restante.

En los métodos (b) a (e), la evaporación del disolvente no se produce en la etapa de hilado debido al hilado en húmedo, sino que al introducir en el baño de coagulación acuoso o en el baño de coagulación acuoso que contiene una sal inorgánica a una concentración elevada, el disolvente se libera desde las proximidades de la superficie de la solución polimérica formada en forma de fibra dentro baño de coagulación acuoso y, simultáneamente, el agua invade el interior del material fibroso coagulado desde la proximidad de su superficie, para formar una capa de la piel firme. En consecuencia, el problema del amarilleamiento y el gas orgánico debido al disolvente que queda en la fibra no puede evitarse, de forma similar a la fibra formada mediante el método de hilado en seco.

El método (f) es para producir una fibra porosa de aramida de tipo meta que tiene una densidad de $1,3 \text{ g/cm}^3$ o menos, pero es una técnica de aplicación del método de hilado en seco y, por lo tanto, tiene el problema similar al que se ha descrito en el método de hilado en seco.

En el método (g), es importante utilizar una solución polimérica de aramida de tipo meta libre de sal que no contiene sustancialmente nada sal y existe el problema de que para producir la solución polimérica libre de sal, se requiere una etapa tal en la que el polímero se aísla para aclarar y eliminar una sal, o una sal en la solución polimérica se filtra con un filtro o similar.

En el método (h), el estiramiento se lleva a cabo al aire y, por lo tanto, es difícil que las temperaturas del filamento y las cantidades del disolvente y similares que queden sean cada una idénticas entre la periferia externa y la parte del núcleo del filamento, por lo que es difícil obtener una fibra de aramida de tipo meta homogénea.

En el método (i), la orientación molecular de la fibra se incrementa mediante estiramiento en el baño de estiramiento plástico después de la coagulación, pero la orientación es susceptible de relajarse en la etapa de aclarado con agua y/o aclarado con agua caliente. En consecuencia, es necesario aumentar de nuevo la orientación en la etapa de tratamiento térmico para obtener una fibra que tiene una resistencia elevada y, por otra parte, se produce una cristalización rápida en la etapa de tratamiento térmico. En consecuencia, la fibra resultante tiene un problema tal que tiene una velocidad de contracción térmica alta a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ o más.

El documento JP-A-2000-303365 propone un método para producir una fibra de meta-aramida densa que no contiene sustancialmente nada de sal (sustancia iónica inorgánica), en la que una solución polimérica que no contiene sal formada mediante disolución de una meta-aramida que tiene m-fenilendiamina isoftalamida obtenida en el método similar al método (b) como unidad de repetición principal, en un disolvente de amida, se expulsa a un baño de coagulación que contiene un disolvente de amida y agua y que no contiene sal, para coagular como un material fibroso poroso (filamento), que después se estira en un baño de estiramiento plástico que contiene una solución acuosa de un disolvente de amida, seguido de realización de aclarado con agua y, a continuación, tratamiento térmico. El documento JP-A-2001-348726 propone un método en el que un material fibroso poroso coagulado de esta manera se estira con calor al aire en un estado en el que los poros contienen el líquido de coagulación o un líquido plastificante y se calienta en un estado en el que los poros contienen el líquido de coagulación, seguido de realización de tratamiento térmico.

En los métodos, sin embargo, se puede obtener un material fibroso poroso que no tiene sustancialmente ninguna capa de piel sobre la superficie en la etapa en la que la solución de meta-aramida se forma en el material fibroso mediante coagulación. Sin embargo, al eliminar suficientemente el disolvente que queda en la fibra en el estado del material fibroso poroso, es significativamente difícil de estirar después y, por lo tanto, es difícil efectuar una orientación y cristalización suficientes. Por consiguiente, la fibra obtenida de este modo mediante los métodos tiene

un defecto tal que es inferior en la propiedad de la fibra que es inherente a una fibra de meta-aramida, particularmente una estabilidad a la contracción térmica a temperatura alta.

Como se ha descrito, la situación real actual es que no se sabe todavía si se suprime el amarilleamiento y la generación de un gas orgánico en una etapa de procesamiento de temperatura alta de dicha fibra de poliamida completamente aromática de tipo meta y puede proporcionar un producto que tiene un rendimiento alto, tal como retardo de llama, resistencia a la rotura y estabilidad dimensional en una atmósfera de temperatura alta.

Divulgación de la invención

Un objetivo de la invención es proporcionar una nueva fibra de poliamida completamente aromática de tipo meta que resuelva los defectos de los productos convencionales, sea capaz de suprimir la coloración o decoloración de un producto incluso en procesamiento y usando condiciones a temperatura y que sea capaz de suprimir la generación de un gas dañino o un gas orgánico, además de las naturalezas que son inherentes a una fibra de poliamida completamente aromática de tipo meta resistente al calor y retardante de llama, y un método para producir la misma.

El objetivo de la invención puede alcanzarse mediante una fibra de poliamida completamente aromática de tipo meta excelente en la capacidad de procesamiento a temperatura alta, caracterizada por que la cantidad de disolventes de amida que permanecen en la fibra es de 0,8 % en peso o menos, la velocidad de contracción térmica en seco a 300 °C es de 3 % o menos y la resistencia a la rotura de la fibra es de 3,0 cN/dtex o más, y un método para producir una fibra de poliamida completamente aromática de tipo meta mediante hilado en húmedo de una solución polimérica que contiene una poliamida completamente aromática de tipo meta que contiene un esqueleto de m-fenilendiamina-isoftalamida como componente principal y un disolvente de amida que contiene una sal, caracterizado por que (1) la solución polimérica se expulsa en un baño de coagulación que contiene un disolvente de amida y agua y que contiene una sal para coagular como un material fibroso poroso, (2) que se estira posteriormente en un baño de estiramiento plástico que contiene una solución acuosa de un disolvente de amida, (3) se aclara con agua y, después, se somete a un tratamiento térmico en vapor saturado y (4) después se somete a tratamiento térmico en seco.

En el método de la invención, las etapas (1) a (4) se llevan a cabo secuencialmente para producir una fibra a partir de una solución polimérica de poliamida completamente aromática de tipo meta y en la etapa (1), el baño de coagulación tiene una composición en términos de relación en peso del disolvente de amida de 40 a 60 % en peso y una concentración de la sal de 0,3 a 10 % en peso y una temperatura del baño de coagulación es de 20 a 70 °C; en la etapa (2), el baño de estiramiento plástico tiene una composición en términos de la relación en peso del disolvente de amida de 20 a 70 % en peso y el material fibroso se estira en una relación de 1,5 a 10 veces en el baño de estiramiento plástico a una temperatura de 20 a 70 °C; en la etapa (3), el material fibroso se somete al tratamiento térmico a una relación de estiramiento de 0,7 a 5,0 veces en vapor saturado de 0,02 a 0,50 MPa; y en la etapa (4), el material fibroso se somete al tratamiento térmico en seco a una relación de estiramiento de 0,7 a 4 veces en una condición de 250 a 400 °C.

En el método de la invención, como disolvente de amida contenido en la solución polimérica, el baño de coagulación y el baño de estiramiento plástico, se recomienda utilizar el único disolvente que contenga uno seleccionado del grupo que consiste en N-metil-2-pirrolidona, dimetilacetamida y dimetilformamida, o un disolvente mixto que contenga dos o más seleccionados del grupo. Los tipos de disolventes de amida utilizados pueden ser diferentes unos de otros en cada etapa, pero es preferente utilizar un disolvente del mismo tipo a lo largo de todas las etapas desde el punto de vista de la recuperación del disolvente.

Mejor modo para realizar la invención

Las realizaciones de invención se describirán con detalle a continuación.

Al polímero que constituye la fibra de poliamida completamente aromática de tipo meta según la invención, se aplican los obtenidos mediante policondensación de un ácido dicarboxílico aromático, una diamina aromática, un ácido aminocarboxílico aromático y similares en una proporción que proporciona cantidades sustancialmente equimolares de un grupo carboxilo y un grupo amino y, específicamente, se aplica principalmente una poliamida completamente aromática de tipo meta que contiene un esqueleto de m-fenilendiamina-isoftalamida como componente principal. En la fibra que contiene la poliamida completamente aromática de tipo meta, es particularmente preferente una fibra de poli-m-fenileno isoftalamida como la fibra aplicada a la invención, ya que se utiliza a menudo como fibra resistente al calor y una fibra retardante de llama en una atmósfera de temperatura alta debido a las excelentes características mecánicas.

Una fibra de poliamida completamente aromática de tipo meta se produce generalmente a partir de una solución de hilatura formada disolviendo un polímero en un disolvente de amida y, por tanto, el disolvente permanece necesariamente en la fibra. Sin embargo, es necesario que la fibra de poliamida completamente aromática de tipo meta de la invención tenga una cantidad de un disolvente que permanezca en la fibra de 0,8 % en peso o menos basada en el peso de la fibra y, preferentemente, de 0,01 a 0,8 % por peso. En el caso en que el disolvente

permanezca en la fibra en una cantidad que exceda el 0,8 % en peso basada en el peso de la fibra, no es preferente, ya que la fibra sufre un amarillamiento considerable o un deterioro considerable de la calidad al procesar o usar en una atmósfera de temperatura alta. Además, no es preferente, ya que es probable que se genere un gas orgánico tras el procesamiento o el uso en una atmósfera de temperatura alta o tras la incineración para aumentar la carga ambiental.

La fibra de la invención tiene necesariamente una velocidad de contracción en calor seco de 3,0 % o menos a una temperatura alta de 300 °C y, preferentemente, de 0,1 a 2,0 %. En el caso en que la velocidad de contracción en calor seco exceda del 3,0 %, no es preferente, ya que un producto sufre un cambio de la dimensión al utilizar en una atmósfera a temperatura alta que excede 300 °C, lo que provoca un problema tal que el producto se rompe.

En la invención, la fibra tiene, necesariamente, una resistencia a la rotura de 3,0 cN/dtex o más. En el caso en que la resistencia a la rotura es inferior a 3,0 cN/dtex, no es preferente, ya que el producto resultante tiene una resistencia baja y no soporta el uso para el propósito del producto. La resistencia a la rotura de la fibra es, preferentemente, de 3,5 a 7,0 cN/dtex.

La cantidad de un disolvente que queda en la fibra, la velocidad de contracción en calor seco de la fibra a 300 °C y la resistencia a la rotura de la fibra son valores que se miden de las siguientes maneras.

(A) Cantidad de disolvente restante en la fibra (peso del disolvente de compuesto de amida) N (%)

Aproximadamente 8,0 g de la fibra recogida se secan a 105 °C durante 120 minutos y, después, se dejan enfriar en un desecador y se pesa el peso de la fibra (M1). La fibra se somete a extracción a reflujo en metanol durante 1,5 horas con un extractor Soxhlet para extraer el disolvente de compuesto de amida contenido en la fibra y la fibra que se ha extraído y que se ha sacado se seca a 150 °C durante 60 minutos al vacío y, a continuación, se deja enfriar en un desecador, seguido del pesaje del peso de la fibra (M2). La cantidad de disolvente que queda en la fibra (peso del disolvente del compuesto amida) N (%) se calcula a partir de M1 y M2 de acuerdo con la siguiente expresión.

$$N (\%) = (M1 - M2)/M1 \times 100$$

(B) Velocidad de contracción en calor seco a 300 °C

Una carga de 100 g se cuelga en un gancho de 3.300 dte y se ponen marcas en posiciones separadas entre sí por 30 cm. Después de retirar la carga, el gancho se coloca en una atmósfera a 300 °C durante 15 minutos y se mide la distancia L (cm) entre las marcas. La velocidad de contracción en calor seco a 300 °C se calcula a partir del valor L de acuerdo con la siguiente expresión.

$$\text{Velocidad de contracción en calor seco a 300 s } ^\circ\text{C} = (30-L) \times 100$$

(C) Resistencia a la rotura de la fibra

Se mide de acuerdo con el método divulgado en el documento JIS L1015.

Como se ha descrito, la fibra de poliamida completamente aromática de tipo meta de la invención tiene una cantidad de un disolvente que permanece en la fibra de 1,0 % en peso o menos, y, preferentemente, en un intervalo de 0,01 a 0,8 % en peso. La velocidad de contracción en calor seco a 300 °C de la fibra es 3,0 % o menos y, preferentemente, de 0,1 a 2,0 %. La resistencia a la rotura de la fibra es de 3,0 cN/dtex o más.

La forma en sección transversal de la fibra puede ser una forma circular, una forma elíptica u otras formas arbitrarias y, en general, la finura del monofilamento es, preferentemente, de 0,5 a 10,0 dtex.

No se conoce una fibra de poliamida completamente aromática de tipo meta que tenga estas características, pero puede producirse mediante la elaboración del método de producción y las condiciones.

Una solución de la poliamida completamente aromática de tipo meta contiene, generalmente, cloruro de hidrógeno en una concentración alta y, por lo tanto, se neutraliza con un álcali, tal como hidróxido de calcio, hidróxido sódico, carbonato o hidrogenocarbonato sódico, y similares, por lo que una solución polimérica que se ha completado en reacción y que tiene un grado de polimerización favorable y una estabilidad química alta puede obtenerse como una solución del polímero de poliamida completamente aromático de tipo meta.

Para producir una fibra resistente al calor que tiene características mecánicas favorables de la solución de poliamida completamente aromática del tipo meta en la invención, es importante controlar el grado de polimerización. En particular, para obtener una fibra que tenga un buen rendimiento a partir de un polímero de poli-m-fenileno isoftalamida, se prefiere un polímero que tiene una viscosidad intrínseca (VI) obtenido a partir de un valor medido a una concentración de polímero de 0,5 g/100 ml en ácido sulfúrico concentrado a 30 °C de 0,8 a 4,0, particularmente de 1,0 a 3,0, y aún particularmente de 1,3 a 2,4.

El nivel exigido del grado de polimerización del polímero se fija dependiendo del propósito para su uso del polímero o una solución del mismo y los usos de la fibra, y, por lo tanto, el grado de polimerización se controla mediante un método conocido en la etapa de polimerización dependiendo de la necesidad. Como medio para controlar el grado de polimerización, por ejemplo, el grado de polimerización puede controlarse utilizando un agente de terminación final (tal como anilina, una alquilanilina, tal como toluidina y similares, cloruro benzoico y similares).

La concentración del polímero en la solución polimérica en la invención es de 10 a 30 y, preferentemente, de 15 a 20 en términos de partes en peso por 100 partes en peso en total del polímero y el disolvente de amida. (La concentración se denomina "concentración de PN" en la invención. Se omite la parte en peso como la unidad para la concentración de PN.) En el caso en que la concentración de PN es inferior a 10, la solución polimérica tiene una capacidad de hilatura mala debido a una concentración demasiado pequeña, y asociada a la misma, no solo se deteriora el rendimiento de la fibra, sino que también es económicamente desfavorable puesto que la relación de reciclado del disolvente de amida aumenta debido a la baja concentración. Existe una tendencia tal que la transparencia del artículo moldeado (fibra) se mejora con una concentración de PN más alta, pero en el caso en que la concentración de PN excede de 30, no es adecuada dado que se produce un problema tal que la reacción de polimerización y la reacción de neutralización no puede llevarse a cabo de manera constante, ya que la solución polimérica tiene una viscosidad demasiado alta.

Sin embargo, en el caso en que la reacción de polimerización se lleva a cabo a una concentración elevada (por ejemplo, una concentración PN de 30 o más), hidróxido de calcio o similar como agente neutralizante en la etapa de reacción de neutralización se dispersa en una cantidad adecuada (por ejemplo, una cantidad que proporciona finalmente una concentración de PN inferior a 30) de N-metil-2-pirrolidona y se añade la suspensión resultante, por lo que se puede controlar la concentración del polímero (concentración de PN) y, simultáneamente, se puede facilitar la reacción de neutralización.

La solución polimérica utilizada como solución de hilado en la invención contiene la poliamida completamente aromática de tipo meta y un disolvente amida y también contiene una sal, y la solución puede contener además agua. El agua y la sal se forman necesariamente en la polimerización en solución y pueden añadirse adicionalmente dependiendo de la necesidad. En el caso en que la solución polimérica se produce mediante un procedimiento de preparación de una solución distinto, se puede añadir una sal y agua externamente. La sal no está limitada y ejemplos de los mismos incluyen una sal inorgánica, por ejemplo, un halogenuro de un metal alcalino, tal como cloruro de sodio, yoduro de sodio, cloruro de litio y similares, un halogenuro, un carbonato, un hidróxido y similares de un metal alcalinotérreo, tal como cloruro de calcio, carbonato de calcio, hidróxido de calcio, cloruro de magnesio y similares, y similares. Aunque la concentración de los mismos puede ser cualquier concentración dentro de un intervalo en el que la solución polimérica pueda estar presente de forma estable, está generalmente contenida en un intervalo de 2,5 a 60 % en peso basada en el peso del polímero y, particularmente, la concentración de la sal es, preferentemente, de 5,0 a 50 % en peso. En el caso en que la concentración de la sal es inferior a 2,5 % en peso, la estabilidad de la solución polimérica se reduce con el almacenamiento a una temperatura baja alrededor de la temperatura ambiente para producir una tendencia a la gelificación. En el caso en que la concentración de la sal supera el 60 % en peso, no se prefiere ya que la estabilidad de la solución polimérica se ve afectada debido a la sal depositada en la solución.

El contenido de agua en la solución polimérica es, adecuadamente, de 0 a 20 % en peso, y, más preferentemente, de 0 a 16 % en peso, basado en el peso total de la solución. En el caso en que el contenido de agua es demasiado grande, hay algunos casos en los que la estabilidad de la solución polimérica se deteriora y la capacidad de hilatura se deteriora considerablemente debido a la deposición y gelificación del polímero.

En la polimerización en solución, después de completar la reacción de polimerización, se añade un agente neutralizante a la solución de polimerización resultante para la neutralización. Como agente neutralizante, se utiliza adecuadamente al menos uno de óxido de calcio, hidróxido cálcico y carbonato cálcico (hidrogenocarbonato). El HCl producido como subproducto en la reacción de polimerización se neutraliza a través de la reacción de neutralización para formar cloruro de calcio (CaCl_2) necesariamente. La cantidad de HCl producido como subproducto en la reacción de polimerización varía dependiendo de la estructura química del polímero y del peso molecular promedio de la unidad mínima del mismo y en el caso en que el HCl producido como subproducto en la reacción de polimerización, por ejemplo, de poli -m-fenileno-isoftalamida, se neutraliza hasta el 100 % con el compuesto mencionado anteriormente, se forman 46,64 partes en peso de CaCl_2 por cada 100 partes en peso del polímero. El CaCl_2 formado de este modo mediante la reacción de neutralización permanece en la solución polimérica y ejerce la función de mejorar la estabilidad de la solución polimérica (véase el documento JP-B-35-16027), pero, al contrario, ha sido difícil llevar a cabo el hilado en húmedo de la solución polimérica debido a una gran cantidad de CaCl_2 disuelto en la misma.

La cantidad de agua que se forma a través de la reacción de neutralización y está presente disuelta en la solución varía dependiendo del tipo del agente neutralizante y se forman 15,13 partes en peso de agua por 100 partes en peso del polímero al neutralizarse con hidróxido de calcio. Por otra parte, se forman 7,56 partes en peso de agua por 100 partes en peso del polímero al neutralizarse con óxido de calcio o carbonato de calcio. El agente neutralizante

se añade en forma de una solución o suspensión acuosa que contiene agua y un disolvente, y el agua formada y añadida de este modo está también presente disuelta en la solución polimérica, pero la estabilidad de la solución y las características de la composición después de la neutralización no están sustancialmente alteradas con la cantidad mencionada anteriormente. Hay casos en los que las características favorables, tales como la disminución de la viscosidad y similares, pueden producirse más bien con agua contenida. Sin embargo, no se prefiere una cantidad demasiado grande de agua, ya que la estabilidad de la solución se reduce considerablemente (gelifica). Por consiguiente, la cantidad adecuada de agua añadida en la reacción de neutralización varía dependiendo de la concentración del polímero. La región de estabilidad de la solución es de 0 a 60,0 partes en peso de agua por 100 partes en peso del polímero. Por ejemplo, el caso en el que la concentración de PN = 20 es sustancialmente el mismo que en el caso en que la concentración de PN es 16 y, por lo tanto, la región de estabilidad es de aproximadamente 15 a 60 partes en peso por 100 partes en peso del polímero. La región de estabilidad es de 15 a 45 partes en peso de agua por 100 partes en peso del polímero para la concentración de PN = 25 y es de 15 a 30 partes en peso de agua por 100 partes en peso del polímero para la concentración de PN = 30.

Los intervalos ilustrados anteriormente son valores aproximados al permitir que la solución polimérica repose a una temperatura de 60 a 70 °C, y la región de estabilidad varía algo dependiendo de las condiciones, incluyendo el grado de polimerización del polímero, la temperatura para almacenar dejando reposar. En cualquier caso, el intervalo de concentración permisible de agua que queda disuelta en la solución polimérica está limitado asociado con el aumento de la concentración de polímero y, al practicar la invención, se prefiere evitar la gelificación de la solución de forma que la cantidad adecuada se determina de antemano mediante experimentos o similares con una concentración de agua de 8 % en peso o menos en la solución polimérica total dada como estándar.

De acuerdo con la invención, en el hilado en húmedo, se puede producir con eficiencia una fibra de aramida de tipo meta que es excelente en cuando a las características mecánicas y resistencia al calor con una productividad buena mediante un nuevo proceso de hilado y un posterior proceso de formación de hilos que incluye coagulación porosa y posdensificación, que se han considerado como imposible en la aramida de tipo meta.

En la técnica convencional, como se ha descrito, ya que es difícil formar una fibra mediante hilado en húmedo a partir de una solución polimérica de aramida de tipo meta que contiene cloruro de calcio formado en una cantidad equimolar como el grupo residual de amida al sintetizar mediante polimerización en solución, se ha usado hilado en seco e hilado semiseco y semihúmedo como un método para hilar la solución. Para hilar en húmedo la solución, ha sido necesario que, en cualquier caso de polimerización en solución o polimerización de interfase, un cloruro (tal como CaCl_2 , NaCl , NH_4Cl y similares) formado mediante neutralización de HCl producido como subproducto se reduce por cualquier medio hasta 70 % en peso o menos, y, preferentemente, 20 % en peso o menos, para preparar una solución polimérica con una concentración reducida de sal. Sin embargo, los medios para la eliminación de un cloruro a menudo implican dificultades industriales. Por ejemplo, en el caso en que un polímero se sintetiza mediante polimerización de interfase, se proporcionan necesariamente dispositivos de recuperación separados para recuperar un disolvente de la polimerización y un disolvente de hilado, que son diferentes entre sí e incluso en el caso en que un polímero sintetizado mediante polimerización en solución se hila con el mismo disolvente que la solución polimérica, hay etapas de proceso necesariamente difíciles, por ejemplo, se elimina un cloruro inorgánico producido como subproducto por neutralización mediante filtración a presión (cuyo funcionamiento implica considerables dificultades industriales debido a una viscosidad alta), el cloruro inorgánico se elimina aclarando con agua añadiendo agua a la solución polimérica, seguido de secado y redisolución del polímero, y similares. En consecuencia, no se prefieren los métodos, ya que implican dificultades de funcionamiento, coste energético y contaminación ambiental.

Sin embargo, en el método de la invención, incluso utilizando una solución polimérica que contiene CaCl_2 equimolar, se puede producir una fibra de aramida de tipo meta con brillo excelente, características mecánicas, resistencia al calor y similares mediante un método de hilado en húmedo, en el que la solución se hila directamente a través de un molde de hilatura en un baño de coagulación que tiene una composición particular que contiene sustancialmente ninguna sal, que se ha considerado difícil.

De acuerdo con la invención, en el hilado en húmedo como la etapa (1), se usa un baño de coagulación de una solución acuosa de un disolvente de amida que tiene una composición significativamente muy simple y se coagula una solución polimérica usando la misma como un material fibroso poroso homogéneo (filamento). Más específicamente, la solución polimérica se controla de modo que tenga una temperatura correspondiente a la temperatura del baño de coagulación, preferentemente dentro de un intervalo de 20 a 70 °C y, después, se expulsa a través de un molde de hilatura al baño de coagulación que tiene la composición y la temperatura descritas posteriormente para formar un material fibroso poroso (filamento). A continuación, el material fibroso poroso se extrae del baño de coagulación y, en la etapa (2), el material fibroso poroso se somete a estiramiento plástico a una proporción de estiramiento de, preferentemente, de 2 a 10 veces en una solución acuosa de un disolvente de amida. A continuación, el material fibroso poroso se aclara con agua y/o agua tibia y se somete una vez a un tratamiento térmico en una atmósfera de vapor saturado en la etapa (3), y, a continuación, se somete a un tratamiento térmico en seco a una temperatura en un intervalo de 250 a 400 °C en la etapa (4) para proporcionar una fibra de aramida de tipo meta como producto final. Las etapas (1), (2), (3) y (4) se describirán con detalle a continuación.

Etapas (1): Hilado en húmedo

En la invención, para lograr una densificación capaz de proporcionar una fibra que presente propiedades suficientes en la etapa posterior, es particularmente importante uniformizar tanto como sea posible la estructura del material fibroso poroso formado en la etapa de coagulación del proceso de hilado en húmedo. Existe una estrecha relación entre la estructura porosa y las condiciones del baño de coagulación, y la selección de la composición y la condición de temperatura del baño de coagulación son significativamente importantes.

El baño de coagulación utilizado en la invención está constituido por una solución acuosa formada sustancialmente por dos componentes, es decir, un disolvente de amida y agua. En la composición del baño de coagulación se usa preferentemente un disolvente de amida que disuelve una poliamida completamente aromática de tipo meta y es bien miscible con agua y, en particular, se usan, preferentemente, N-metil-2-pirrolidona, dimetilacetamida, dimetilformamida, dimetilimidazolidinona y similares.

La relación de mezcla óptima del disolvente de amida y el agua varía algo dependiendo de las condiciones de la solución polimérica y, en general, la relación del disolvente de amida es de 40 a 60 % en peso. En la condición por debajo del intervalo, tienden a formarse grandes huecos en la fibra coagulada, que son susceptibles de provocar la rotura del hilo en la etapa siguiente, y, por el contrario, en condiciones que exceden el intervalo, es difícil que la coagulación proceda, lo que produce la fusión de las fibras.

La temperatura del baño de coagulación tiene una estrecha relación con la composición de la solución de coagulación y, en general, se prefiere una temperatura elevada, ya que los huecos en forma de burbujas gruesas, que se denominan dedos, son difíciles de formar en la fibra producida. Sin embargo, en el caso en que la concentración de la solución de coagulación es relativamente grande, la fusión de las fibras se produce enérgicamente a una temperatura demasiado alta y, por lo tanto, el intervalo de temperatura del baño de coagulación es de 20 a 70 °C y, preferentemente, de 25 a 60 °C.

La solución de coagulación está constituida, preferentemente, sustancialmente solo por un disolvente amida y agua, pero como se extrae una sal inorgánica, tal como cloruro cálcico, hidróxido cálcico y similares, de la solución polimérica, la sal puede estar realmente contenida en la solución de coagulación. La concentración de la sal inorgánica en la práctica industrial está en un intervalo de 0,3 a 10 % en peso basado en la solución de coagulación. Para hacer que la concentración de la sal inorgánica sea inferior a 0,3 % en peso, el coste de recuperación para purificar la solución de coagulación en el proceso de recuperación se incrementa inapropiadamente. Por otro lado, en el caso en que la concentración de la sal inorgánica es superior al 10 % en peso no se prefiere, ya que es probable que se produzca la fusión de fibras inmediatamente después de la eyección desde el molde de hilatura antes de volverse porosa debido a la baja velocidad de coagulación y el equipo de coagulación se hace, necesariamente, grande debido al tiempo de coagulación prolongado.

El tiempo de inmersión del material fibroso (filamento) en el baño de coagulación es, preferentemente, de 1,5 a 30 segundos. En el caso en que el tiempo de inmersión es inferior a 1,5 segundos, el material fibroso está insuficientemente formado para producir la rotura del hilo. En el caso en que el tiempo de inmersión exceda de 30 segundos, no se prefiere, ya que la productividad es escasa.

El material fibroso poroso obtenido de este modo tiene, preferentemente, una densidad lo más alta posible para llevar a cabo suavemente la densificación posterior. La densidad (g/cm^3) en esta etapa es, preferentemente, 0,3 o más, y, más preferentemente, 0,5 o más. En el caso en que la densidad es inferior a 0,3, es difícil densificar el material fibroso en la etapa de estiramiento posterior y de tratamiento térmico debido a la alta porosidad. La densidad de la fibra se puede calcular a partir del espesor y la finura del hilo medidos según la norma ASTM D2130.

La estructura porosa del material fibroso coagulado de este modo se caracteriza por tener poros finos considerablemente homogéneos formados en la misma. El tamaño de poro de la misma está en un orden submicrónico de aproximadamente 0,2 a 1 μm , medido con un microscopio de barrido y básicamente no hay poros que tengan un tamaño de varios micrómetros, que se denomina hueco o dedo. Debido a la estructura considerablemente densa y homogénea y finamente porosa, se evita que se produzca la rotura del hilo durante el estiramiento y la densificación y la exposición de las propiedades de la fibra se activan tras el calentamiento final. Se sabe que la estructura homogénea y porosa fina se forma mediante descomposición espinodal asociada con la coagulación.

Tras la expulsión de la solución polimérica en el baño de coagulación, puede usarse un molde de hilatura de múltiples agujeros. El número de agujeros puede ser de 50.000 o menos y, preferentemente, de 300 a 30.000. El material fibroso poroso eyectado desde un molde de hilatura que tiene de aproximadamente 300 a 30.000 agujeros y coagulado en el baño de coagulación está generalmente empaquetado en un haz de fibras (estopa) que se ajusta a continuación en las etapas posteriores.

Etapa (2): Estiramiento plástico

El haz de fibras que contiene el material fibroso poroso (filamento) obtenido por coagulación se introduce en un baño

de estiramiento plástico que contiene una solución acuosa de un disolvente de amida y se estira en el baño. El baño de estiramiento de plástico de la invención contiene una solución acuosa de un disolvente de amida y no contiene sustancialmente ninguna sal. Como disolvente de amida, se puede usar preferentemente uno capaz de hinchar una aramida de tipo meta y ser bien miscible en agua. Los ejemplos preferidos del disolvente de amida incluyen N-metil-2-pirrolidona, dimetilacetamida, dimetilformamida, dimetilimidazolidinona y similares. Un disolvente del mismo tipo que se usa en el baño de coagulación se utiliza con particular preferencia industrialmente. Por consiguiente, los disolventes de amida usados en la solución polimérica, el baño de coagulación y el baño de estiramiento plástico son, preferentemente, del mismo tipo, y se utilizan, preferentemente, un único disolvente o un disolvente mixto que contiene dos o más seleccionados de N-metil-2-pirrolidona, dimetilacetamida y dimetilformamida. Utilizando los disolventes de amida del mismo tipo, se integran y simplifican las etapas de recuperación, lo cual es económicamente útil.

Existe una relación estrecha entre la temperatura y la composición del baño de estiramiento plástico y se utiliza cuando la concentración en peso del disolvente de amida es de 20 a 70 % en peso y la temperatura es de 20 a 70 °C. En la región inferior a los intervalos, la plastificación del material fibroso no procede suficientemente para dejar de alcanzar una relación de estiramiento suficiente tras el estiramiento plástico y en la región más alta que los intervalos, la superficie de la fibra se funde y se fusiona para no llegar a un hilado favorable.

En la invención, la relación de estiramiento plástico es de 1,5 a 10 veces y, preferentemente, de 2 a 6 veces. No se prefiere una relación de estiramiento menor de 1,5 veces, puesto que la fibra resultante es mala en lo que respecta a las características mecánicas, incluyendo resistencia, módulo de elasticidad y similares. Mediante el estiramiento de la fibra a una relación elevada en la etapa de estiramiento plástico, se mejoran la resistencia y el módulo de elasticidad de la fibra para presentar buenas propiedades y, simultáneamente, los poros finos de la fibra se deshacen por estiramiento para facilitar el progreso favorable de la densificación mediante el tratamiento térmico posterior. Por consiguiente, la relación de estiramiento es, preferentemente, mayor. Sin embargo, en el caso en que la fibra se estira a una relación de estiramiento elevada que excede de 10 veces, no se prefiere, ya que la condición del proceso puede deteriorarse para producir pelusa y rotura del hilo con frecuencia.

Etapa (3): Aclaramiento y tratamiento con vapor saturado

La fibra que se ha sometido a la etapa del baño de estiramiento plástico se aclara a continuación con agua fría, en general a 30 °C o menos, y, posteriormente, después de aclarar con agua caliente, generalmente entre 50 y 90 °C, se somete a un tratamiento con vapor en una atmósfera saturada de vapor con una presión de vapor saturado de 0,02 a 0,50 MPa. En el tratamiento con vapor saturado, la fibra se puede aumentar en orientación mientras suprime la cristalización. El tratamiento térmico en una atmósfera de vapor saturado puede tratar con calor de forma uniforme al interior del haz de fibras en comparación con un tratamiento térmico en seco, por lo que puede obtenerse una fibra homogénea. Además, sorprendentemente, la superficie de la fibra no se cristaliza para formar ninguna capa de piel mediante el tratamiento con vapor saturado, por lo que el disolvente que queda en los monofilamentos del haz de fibras puede eliminarse sustancialmente por completo desde el interior de la fibra mediante difusión rápida. De acuerdo con el mecanismo, la cantidad de disolvente restante en la fibra del producto se reduce a 0,8 % en peso o menos, e incluso cuando la fibra resultante se somete a un tratamiento térmico y de trabajo, no sufre fusión ni coloración para suprimir el deterioro de la calidad. De acuerdo con ello, la invención proporciona una nueva poliamida completamente aromática de tipo meta que es excelente en cuando a la resistencia térmica a temperatura alta en comparación con los productos convencionales. Sin embargo, en el caso en que la presión de vapor saturado es inferior a 0,02 MPa en esta etapa, no se prefiere porque no se puede obtener un efecto suficiente del tratamiento con vapor para proporcionar menos efecto de disminución de la cantidad de disolvente restante. En el caso en que la presión de vapor saturado exceda de 0,5 MPa, no se prefiere porque la cristalización de la fibra se facilita tras el procesamiento para formar una capa de piel, con lo que la cantidad de disolvente restante no puede reducirse suficientemente.

La relación de estiramiento en el tratamiento con vapor saturado tiene una estrecha relación con la exhibición de la resistencia de la fibra y, en general, la relación de estiramiento se establece en un intervalo de 0,7 a 5 veces y, más preferentemente, en un intervalo de 1,1 a 2 veces, mientras que la relación puede seleccionarse arbitrariamente teniendo en cuenta las propiedades demandadas del producto. En el caso en que la relación de estiramiento es menor que 0,7 veces, no se prefiere porque la propiedad de agrupamiento del haz de fibras (filamento) en la atmósfera saturada de vapor se deteriora. En el caso en que la relación de estiramiento excede de 5 veces, no se prefiere porque la rotura del hilo al estirar se incrementa, y se producen pelusa y rotura del hilo en el proceso. La relación de estiramiento a la que se hace referencia en el presente documento se expresa por la relación de la longitud de fibra después del tratamiento con respecto a la longitud de la fibra antes del tratamiento y, por ejemplo, una relación de estiramiento de 0,7 veces significa que la fibra se contrae confinadamente al 70 % de la longitud original en la etapa de tratamiento con vapor saturado y 1,1 veces significa que la fibra se trata por estiramiento en un 10 %.

El periodo de tiempo del tratamiento con vapor saturado es, generalmente, preferente de 0,5 a 5,0 segundos. En el caso en que el haz de fibras en avance se trata continuamente, el tiempo de tratamiento viene determinado por la longitud del avance y la velocidad de avance del haz de fibras en el baño de tratamiento con vapor y, por lo tanto,

pueden controlarse para seleccionar el tiempo de tratamiento capaz de proporcionar el mejor efecto.

Etapa (4): Tratamiento térmico en seco

5 El haz de fibras que ha sido sometido al tratamiento con vapor saturado se somete a continuación a un tratamiento térmico en seco, tal como un estiramiento térmico en seco o similar, utilizando una placa de calor, un rodillo térmico o similar, a una temperatura de 250 a 400 °C y, más preferentemente, de 300 a 380 °C. En el caso en que la temperatura del tratamiento térmico en seco es inferior a 250 °C, no es adecuada, ya que la fibra porosa no puede densificarse suficiente y la fibra resultante tiene características mecánicas insuficientes. En el caso en que la temperatura del tratamiento térmico en seco es una temperatura alta que excede de 400 °C, no se prefiere porque la superficie de la fibra se deteriora térmicamente y la fibra tiene mala calidad debido a la coloración.

15 La relación de estiramiento en el tratamiento térmico en seco tiene una estrecha relación con la exhibición de la resistencia de la fibra y, en general, la relación de estiramiento se establece, preferentemente, en un intervalo de 0,7 a 4 veces y, más preferentemente, en un intervalo de 1,5 a 3 veces, mientras que la relación puede seleccionarse arbitrariamente teniendo en cuenta la resistencia demandada o similar de la fibra producto. En el caso en que la relación de estiramiento es inferior a 0,7 veces, no es preferible porque las características mecánicas de la fibra se deterioran debido a la baja tensión del proceso y, en el caso en que la relación de estiramiento excede de 4 veces, no se prefiere porque la rotura del hilo al estirar se incrementa, y se producen pelusa y rotura del hilo en el proceso.

20 La relación de estiramiento a la que se hace referencia en el presente documento se expresa por la relación de la longitud de fibra después del tratamiento con respecto a la longitud de la fibra antes del tratamiento similar a lo descrito para la etapa (3) y, por ejemplo, una relación de estiramiento de 0,7 veces significa que la fibra se contrae confinadamente al 70 % de la longitud original en la etapa de tratamiento térmico y 1,0 veces significa un tratamiento térmico con una longitud constante.

25 El periodo de tiempo del tratamiento térmico en seco es, generalmente, preferentemente, de 1,0 a 45 segundos. El tiempo de tratamiento puede controlarse con la velocidad de avance del haz de fibras y la longitud de contacto del mismo con una placa térmica, un rodillo térmico o similar.

30 Ventajas de la invención

La fibra de aramida de tipo meta de acuerdo con la invención es buena en lo que respecta a la propiedad de estiramiento, no experimenta rotura de hilo y formación de pelusa en el estiramiento en el baño de estiramiento plástico, el tratamiento con vapor saturado y el tratamiento en seco y, por lo tanto, puede estirarse suavemente a una relación de estiramiento total alta.

40 En la invención, la polimerización en solución, la reacción de neutralización, el hilado en húmedo, el estiramiento plástico, el aclarado y el tratamiento con vapor saturado y el tratamiento térmico en seco mencionados anteriormente pueden llevarse a cabo como un proceso coherente continuo, que es una de las ventajas de la invención, y, en algunos casos, las etapas pueden llevarse a cabo dividiéndolas en algunos procesos.

45 La fibra de aramida de tipo meta producida de este modo puede someterse adicionalmente a un tratamiento de engarzado dependiendo de la necesidad, cortándose en una longitud de fibra adecuada y, después, alimentarse a las etapas posteriores. En algunos casos, la fibra se puede enrollar como un hilo de múltiples filamentos.

50 Se puede evitar que la fibra de la invención experimente coloración o decoloración del producto y se puede evitar que experimente la generación de un gas dañino o un gas orgánico, incluso en condiciones de procesamiento y uso de una temperatura particularmente alta, y, por lo tanto, la fibra es útil particularmente como material, por ejemplo, para ropa de bombero, ropa de trabajo resistente al calor, un filtro para un gas de temperatura alta y similares.

Ejemplos

55 La invención se describirá con más detalle haciendo referencia a ejemplos y ejemplos comparativos siguientes. Sin embargo, los ejemplos y ejemplos comparativos son solamente para ayudar a la comprensión de la invención, pero el alcance de la invención no está limitado por las descripciones de la misma. Las "partes" y "%" en los ejemplos se basan todos en el peso, a menos que se indique lo contrario, y las relaciones de cantidad son relaciones en peso a menos que se indique lo contrario.

60 Las propiedades en los ejemplos y los ejemplos comparativos se midieron y evaluaron de las siguientes maneras.

(1) Viscosidad reducida (VI)

65 El polímero de poliamida aromática se aisló de la solución polimérica y después se secó, y se midió en ácido sulfúrico concentrado a una concentración de polímero de 0,5 g/100 ml a 30 °C.

(2) Concentración de PN

El porcentaje en peso del polímero basado en la parte total en peso de la solución polimérica usada para el hilado (solución de hilado), es decir, la concentración de PN, se obtuvo mediante la expresión siguiente.

5
$$\text{Concentración de PN (\%)} = \{\text{polímero}/(\text{polímero} + \text{disolvente} + \text{otros})\} \times 100$$

(3) Cantidad de disolvente restante en la fibra (peso del disolvente de compuesto de amida) N (%)

10 Aproximadamente 8,0 g de la fibra recogida se secaron a 105 °C durante 120 minutos y, después, se dejan enfriar en un desecador y se pesó el peso de la fibra (M1). La fibra se sometió a extracción a reflujo en metanol durante 1,5 horas con un extractor Soxhlet para extraer el disolvente de compuesto de amida contenido en la fibra y la fibra que se ha extraído y que se ha sacado se secó a 150 °C durante 60 minutos al vacío y, a continuación, se deja enfriar en un desecador, seguido del pesaje del peso de la fibra (M2). La cantidad de disolvente que queda en la fibra (peso del disolvente del compuesto amida) N (%) se calculó a partir de M1 y M2 de acuerdo con la siguiente expresión.

15
$$N (\%) = (M1 - M2)/M1 \times 100$$

(4) Velocidad de contracción en calor seco a 300 °C

20 Una carga de 100 g se colgó en un gancho de 3.300 dte y se pusieron marcas en posiciones separadas entre sí por 30 cm. Después de retirar la carga, el gancho se colocó en una atmósfera a 300 °C durante 15 minutos y se midió la distancia L (cm) entre las marcas. La velocidad de contracción en calor seco a 300 °C se calculó a partir del valor L de acuerdo con la siguiente expresión.

25
$$\text{Velocidad de contracción en calor seco a 300 s } ^\circ\text{C} = (30-L) \times 100$$

(5) Resistencia a la rotura de la fibra

30 Se midió de acuerdo con el método divulgado en el documento JIS L1015.

(6) Densidad del material fibroso poroso (filamento) e hilo del producto

35 La densidad del material fibroso poroso era una densidad aparente d1 calculada a partir del diámetro de la fibra y la finura obtenida midiendo según la norma ASTM D2130 la fibra coagulada recogida inmediatamente después de la etapa (1). La densidad del hilo de producto sobre la fibra densificada después del tratamiento térmico en seco fue un valor medido por un método de inmersión-flotación usando tetracloroetano y ciclohexano como disolventes.

(7) Tono de la fibra

40 La fibra se secó en un secador a 250 °C durante 100 horas y se midió el cambio en el valor del tono (L*-b*) midiendo con un aparato de medición del color, "Macbeth Color Eye Model CE-3100", producido por Macbeth Co., Ltd. en condiciones de un campo visual de 10°, fuente de luz D65 y una longitud de onda de 360 a 740 nm. Un valor del tono menor (L*-b*) indica un amarillamiento significativo. L* y b* se obtuvieron mediante el valor triestímulo definido en la norma JIS Z8728 (método de expresión de color por el sistema XYZ de campo visual de 10°).

45 Ejemplo 1

(a) Preparación de la solución de hilado para la polimerización en solución

50 Se introdujeron 815 partes de N-metil-2-pirrolidona (en lo sucesivo abreviada a "NMP") que se ha deshidratado con un tamiz molecular en un reactor equipado con un termómetro, un dispositivo de agitación y un puerto de alimentación de la materia prima y, tras disolver 108 partes de m-fenilendiamina en NMP, la solución se enfrió a 0 °C. A la solución de diamina enfriada se añadieron 203 partes de cloruro isoftálico purificado mediante destilación y pulverizado en una atmósfera de nitrógeno en agitación para efectuar la reacción. La temperatura de reacción se aumentó hasta aproximadamente 50 °C, y la solución se agitó continuamente a esa temperatura durante 60 minutos, seguido de reacción adicional con calentamiento a 60 °C durante 60 minutos. Después de completar la reacción, se añadieron 70 partes de hidróxido de calcio en forma de polvo fino durante 60 minutos para disolver y neutralizar (neutralización primaria). Se preparó una suspensión dispersando 4 partes de hidróxido de calcio restante en 83 partes de NMP y se añadió la suspensión que contenía hidróxido de calcio (agente neutralizante) a la solución de polimerización en agitación (neutralización secundaria). La neutralización secundaria se llevó a cabo de 40 a 60 °C en agitación durante aproximadamente 60 minutos para disolver completamente el hidróxido de calcio y, de este modo, se preparó una solución polimérica como solución de hilado.

65 La concentración de polímero de la solución (solución de hilado) (concentración de PN, es decir, la parte en peso del polímero por 100 partes en peso en total del polímero y NMP) fue de 14 y la VI de la poli-m-fenileno-isoftalamida formada de este modo fue 2,37. La concentración de cloruro de calcio y la concentración de agua de la solución

polimérica fueron 46,6 partes para el cloruro de calcio y 15,1 partes para el agua por 100 partes del polímero.

(b) Hilado en húmedo

- 5 La solución de hilado preparada en el punto (a) anterior se centrifugó eyectando a través de un molde que tenía un diámetro de poro de 0,07 mm y un número de poros de 500 en un baño de coagulación que tenía una temperatura de baño de 40 °C. Se utilizó como baño de coagulación un baño que tenía una composición de agua/NMP/cloruro de calcio = 48/48/4 (relación en peso) y se pasó el hilo con una longitud de inmersión (longitud efectiva del baño de coagulación) de 70 cm a una velocidad del hilo de 5 m/min. La densidad del cuerpo del hilo poroso (material fibroso) sacado del baño de coagulación fue 0,71 g/cm³.

(c) Estiramiento plástico

- 15 El haz de fibras extraído del baño de coagulación se estiró posteriormente a una relación de estiramiento de 3 veces en un baño de estiramiento plástico. Se utilizó como baño de estiramiento plástico un baño que tenía una composición de agua/NMP/cloruro de calcio = 44/54/2 (relación en peso), y la temperatura del mismo era de 40 °C.

(d) Aclaramiento y tratamiento con vapor saturado

- 20 El haz de fibras que se había sometido a estiramiento plástico se aclaró suficientemente con agua fría a 30 °C y, después, se aclaró adicionalmente con agua tibia a 60 °C. El hilo que se había aclarado con agua tibia se sometió después a un tratamiento térmico con vapor saturado a una relación de estiramiento de 1,1 veces en un recipiente que se había llenado con vapor saturado a una presión interna mantenida a 0,05 MPa. Las condiciones se controlaron de tal manera que el haz de fibras se trató con vapor saturado durante aproximadamente 1,0 segundo.

25

(e) Tratamiento térmico en seco

- 30 Después del tratamiento con vapor saturado, el haz de fibras se sometió a un tratamiento térmico en seco sobre una placa calentada que tenía una temperatura superficial de 360 °C a una relación de estiramiento de 1,0 veces (longitud constante), seguido de bobinado.

(f) Características de la fibra

- 35 La fibra de estiramiento de poli-m-fenileno isoftalamida (hilo de producto) obtenida de este modo estaba suficientemente densificada y las características mecánicas de la misma eran una finura de 2,2 dtex, una densidad de 1,33 g/cm³, una resistencia a la tracción de 3,68 cN/dtex y un alargamiento del 42 % como se muestra en la columna del Ejemplo 1 de la Tabla 1 mostrada más adelante, que mostró características mecánicas favorables sin fluctuación de calidad y sin formación de hilo anormal. La cantidad de disolvente que permanecía en la fibra era tan extremadamente pequeña como 0,71 % y la velocidad de contracción del calor seco a 300°C era 1,2 %, que era un valor extremadamente pequeño en comparación con aproximadamente 3 % o más para una fibra de poli-m- fenileno isoftalamida obtenida por un método convencional.

40

Ejemplo 2

- 45 Se produjo una fibra de poli-m-fenileno-isoftalamida de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usó dimetilacetamida (de aquí en adelante abreviado a "DMAc") como el disolvente de polimerización (disolvente de amida). Los resultados obtenidos en el presente documento se muestran en la columna del Ejemplo 2 de la Tabla 1 mostrada más adelante.

50 Ejemplos 3 y 4

- 55 Se produjo una fibra de poli-m-fenileno-isoftalamida de la misma manera que en el Ejemplo 1 usando la misma solución de polimerización que en el ejemplo 1 excepto que la presión de vapor y la relación de estiramiento en el tratamiento con vapor saturado y la relación de estiramiento en el tratamiento térmico en seco se cambiaron como se muestra en la tabla 1. Las condiciones en el proceso fueron buenas y las características de las fibras obtenidas de este modo fueron como se muestra en las columnas de los ejemplos 3 y 4 de la tabla 1 que se muestra más adelante.

Ejemplos Comparativos 1 y 2

60

- 65 Se produjo una fibra de poli-m-fenileno-isoftalamida de la misma manera que en el Ejemplo 1 usando la misma solución de polimerización que en el ejemplo 1 excepto que la relación de estiramiento en el tratamiento térmico en seco se cambió como se muestra en la tabla 1 y se omitió el tratamiento con vapor saturado. Los resultados obtenidos en el presente documento se muestran en las columnas de los Ejemplos comparativos 1 y 2 de la Tabla 1 mostrada más adelante.

Tabla 1

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2
5	Disolvente de amida	NMP	DMAc	NMP	NMP	NMP
	Densidad del cuerpo del hilo coagulado (g/cm ³)	0,71	0,70	0,71	0,71	0,71
10	Presión de vapor saturado (MPa)	0,05	0,05	0,40	0,05	Sin vapor
	Relación de estiramiento tras el tratamiento con vapor (veces)	1,1	1,1	1,2	1,0	–
15	Relación de estiramiento tras el tratamiento térmico en seco (veces)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,2
	Finura del hilo (dtex)	2,2	2,2	2,2	2,3	2,2
	Resistencia a la rotura del hilo (cN/dtex)	3,68	3,72	3,91	3,52	3,49
20	Elongación a la rotura del hilo (%)	42	46	38	57	55
	Densidad del hilo (g/cm ³)	1,33	1,33	1,33	1,32	1,33
	Cantidad de disolvente restante (%)	0,71	0,52	0,38	0,93	2,36
25	Velocidad de contracción en calor seco a 300 °C (%)	1,2	1,3	0,8	1,6	2,8
	Tono (L*–b*) antes del tratamiento térmico	79,8	80,6	80,1	79,0	74,1
30	Tono (L*–b*) tras el tratamiento térmico a 250 °C durante 1 hora	76,2	77,1	78,5	75,9	71,5

APLICABILIDAD INDUSTRIAL

35 De acuerdo con la invención, se proporciona una fibra de poliamida completamente aromática de tipo meta (particularmente una fibra de poli-m-fenileno-isoftalamida) que tiene buenas resistencia mecánica, resistencia al calor y similares, y tiene una cantidad extremadamente pequeña de un disolvente que queda en la fibra, que puede suprimir la coloración o la decoloración del producto incluso en condiciones de procesamiento y utilización a temperatura alta y es capaz de suprimir la generación de un gas dañino o un gas orgánico, por lo que la fibra de poliamida completamente aromática de tipo meta según la invención tiene una utilidad significativa particularmente en el campo en el que la fibra se procesa o se usa a temperatura alta.

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Una fibra de poliamida completamente aromática de tipo meta excelente en procesabilidad a temperatura alta, **caracterizada por que** la cantidad de disolventes de amida que permanecen en la fibra es de 0,8 % en peso o menos, la velocidad de contracción en calor seco a 300 °C es 3 % o menos y la resistencia a la rotura de la fibra es de 3,0 cN/dtex o más.
2. La fibra de poliamida completamente aromática de tipo meta es excelente en procesabilidad a temperatura alta de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el disolvente de amida que queda en la fibra es al menos uno de N-metil-2-pirrolidona, dimetilacetamida y dimetilformamida.
3. Un método para producir una fibra de poliamida completamente aromática de tipo meta mediante hilado en húmedo de una solución polimérica que contiene una poliamida completamente aromática de tipo meta que comprende un esqueleto de m-fenilendiamina isoftalamida como componente principal y un disolvente de amida que contiene una sal, **caracterizado por que** (1) la solución polimérica es expulsada a un baño de coagulación que contiene un disolvente de amida y agua y que contiene una sal para coagular como material fibroso poroso, (2) que se estira posteriormente en un baño de estiramiento plástico que contiene una solución acuosa de un disolvente de amida, (3) se aclara con agua y, a continuación, se somete a un tratamiento térmico en vapor saturado y (4) a continuación se somete a un tratamiento térmico en seco, en el que en la etapa (1) el baño de coagulación tiene una composición en términos de relación en peso del disolvente de amida de 40 a 60 % en peso y una concentración de la sal de 0,3 a 10 % en peso, y una temperatura del baño de coagulación de 20 a 70 °C;
- en la etapa (2), el baño de estiramiento plástico tiene una composición en términos de relación en peso del disolvente de amida de 20 a 70 % en peso y el material fibroso se estira en una relación de 1,5 a 10 veces en el baño de estiramiento plástico a una temperatura de 20 a 70 °C;
- en la etapa (3), el material fibroso se somete al tratamiento térmico a una relación de estiramiento de 0,7 a 5,0 veces en vapor saturado de 0,02 a 0,50 MPa; y
- en la etapa (4), el material fibroso se somete al tratamiento térmico en seco a una relación de estiramiento de 0,7 a 4,0 veces a una temperatura de 250 a 400 °C.
4. El método para producir una fibra de poliamida completamente aromática de tipo meta según la reivindicación 3, en el que como solución polimérica sometida a hilado en húmedo se usa una solución de poliamida completamente aromática de tipo meta que contiene cloruro cálcico y agua formada mediante neutralización de cloruro de hidrógeno producido como subproducto después de la reacción de una diamina aromática y de un cloruro dicarboxílico aromático en presencia de un disolvente de amida.
5. El método para producir una fibra de poliamida completamente aromática de tipo meta de acuerdo con una de las reivindicaciones 3 a 4, en el que como disolventes de amida contenidos en la solución polimérica, el baño de coagulación y el baño de estiramiento plástico, se usan uno o dos o más seleccionados del grupo que consiste en N-metil-2-pirrolidona, dimetilacetamida y dimetilformamida.