

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 687 816**

51 Int. Cl.:

C08J 3/02	(2006.01)
C08J 3/09	(2006.01)
C08J 3/11	(2006.01)
C08G 69/32	(2006.01)
C08J 5/04	(2006.01)
D01F 6/60	(2006.01)
C08J 11/08	(2006.01)
D06M 13/00	(2006.01)
D06B 9/00	(2006.01)
D06M 23/10	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.04.2015 PCT/EP2015/058337**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **22.10.2015 WO15158866**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.04.2015 E 15715768 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.06.2018 EP 3131954**

54 Título: **Procedimiento para soldar fibras de aramida**

30 Prioridad:

16.04.2014 EP 14164901

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

29.10.2018

73 Titular/es:

**PROIONIC GMBH (100.0%)
Parkring 18 Trakt H, 1. Stock
8074 Grambach, AT**

72 Inventor/es:

**KALB, ROLAND y
SCHMIDT, BURGHARDT**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 687 816 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).

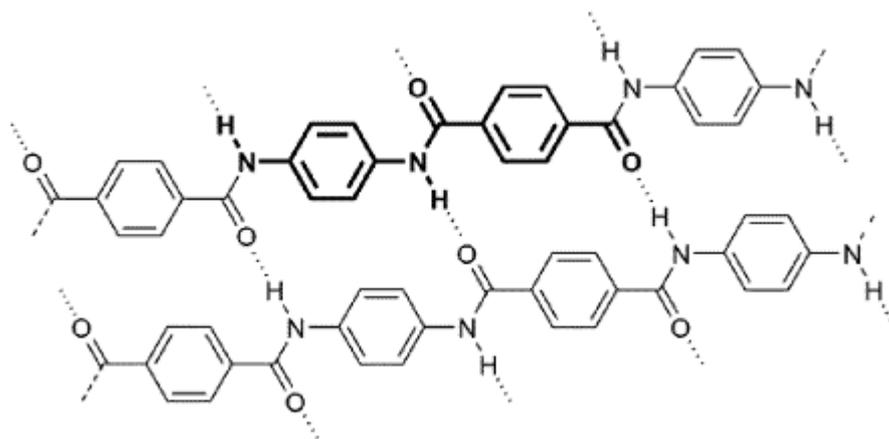
DESCRIPCIÓN

Procedimiento para soldar fibras de aramida

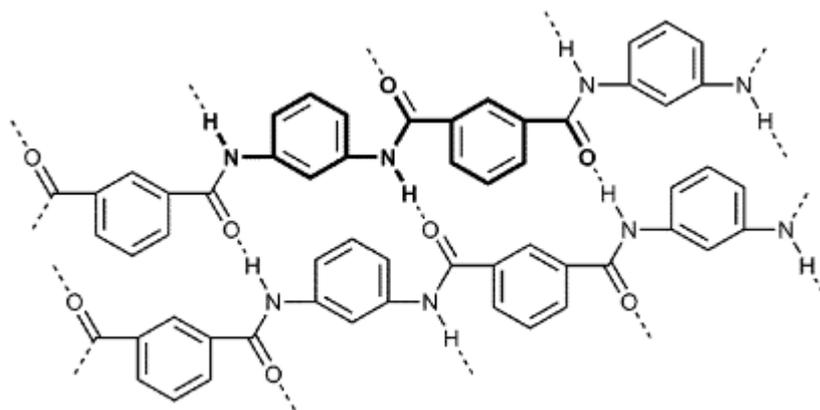
5 La presente invención se refiere a un procedimiento para soldar amida/fibras de aramida, fibras de aramida soldadas así como a cuerpos conformados de fibras de aramida soldadas.

Se denominan aramidas (poliamidas aromáticas, poliaramidas) según una definición de la Federal Trade Commission estadounidense y la norma DIN 60001 las poliamidas sintéticas de cadena larga, en las que al menos el 85 % de los grupos amida están unidos directamente a dos anillos aromáticos. Dos polímeros de aramida pueden estar unidos a través de enlaces de puente de hidrógeno y presentar por ejemplo las siguientes características estructurales:

15 Para-aramida



Meta-aramida:



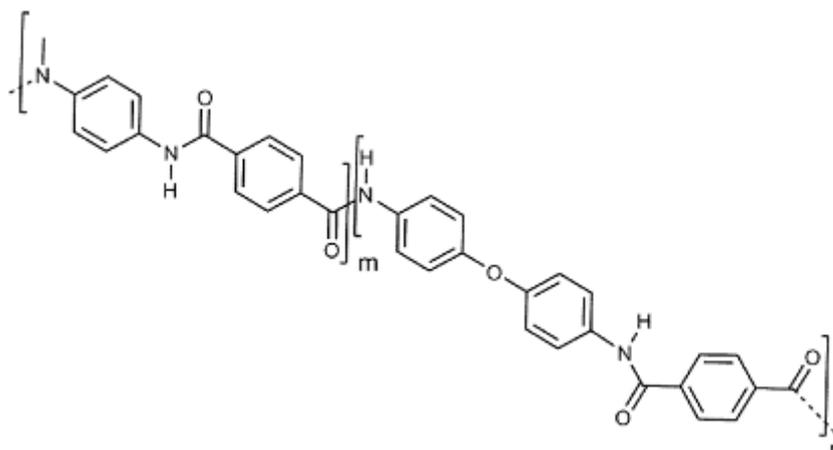
20 La aramida se produce principalmente como fibra y con menor frecuencia como lámina. Las fibras de aramida son fibras sintéticas orgánicas de amarillo dorado. Las fibras se desarrollaron en 1965 por Stephanie Kwolek en DuPont y se generó la competitividad de mercado con el nombre comercial *Kevlar*[®].

25 Las fibras de aramida se caracterizan por una resistencia muy alta, una alta resistencia a impacto, un elevado alargamiento a la rotura, buena amortiguación de vibraciones así como resistencia frente a ácidos y lejías. Además son muy resistentes al calor y al fuego. Las fibras de aramida no se funden a altas temperaturas, sino que a partir de aproximadamente 400 °C comienzan a carbonizarse.

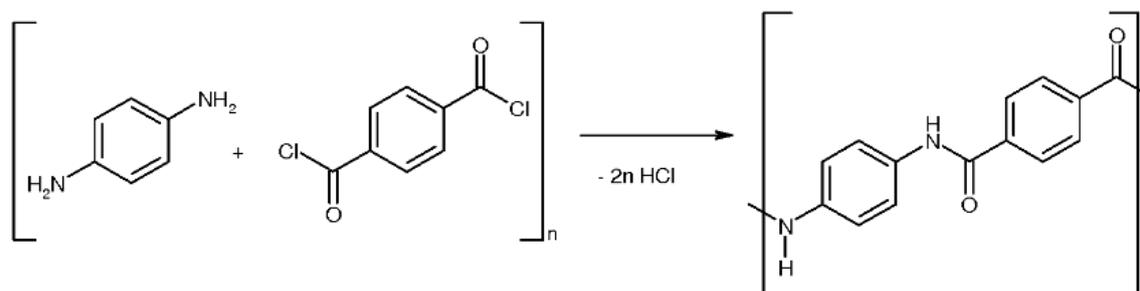
30 Los nombres comerciales conocidos para fibras de aramida son *Nomex*[®] y *Kevlar*[®] de DuPont o *Teijinconex*[®], *Twaron*[®] y *Technora*[®] de Teijin. Se diferencia entre meta-aramidas (*Nomex*[®] y *Teijinconex*[®]), para-aramidas (*Twaron*[®] y *Kevlar*[®]) y copolímeros de para-aramida (*Technora*[®]).

35 Las para-aramidas se denominan también poli-p-fenilentereftalamidas (PPTA), las meta-aramidas, poli-m-fenilenoisofetalamidas (PMIA); se pueden encontrar otras estructuras químicas y nombres comerciales también con los números CAS 308082-87-3, 308069-66-1, 308069-57-0, 308069-56-9, 89107-41-5, 63428-84-2 y 24938-60-1.

El copolímero de para-aramida *Technora*[®] es una copolitereftalamida con parafenilendiamina y éter de 4,4'-diaminodifenilo. Tiene por ejemplo las siguientes características estructurales:



5 Para la preparación de las aramidas se parte en general de halogenuros de ácido dicarboxílico aromáticos y diaminas aromáticas, tales como por ejemplo parafenilendiamina (PPD) y dicloruro de tereftaloilo (TDC):



10 El polímero se forma por reacción de ambos monómeros en un disolvente. Como disolvente se considera triamida de ácido hexametilfosfórico, que, sin embargo, mejor se debería evitar a causa de sus efectos carcinogénicos, lo que se consigue por ejemplo al llevar a cabo la polimerización en una suspensión de CaCl_2 en exceso en el disolvente N-metilpirrolidona.

15 El procesamiento de aramidas hasta dar fibras se realiza en general de soluciones, ya que la vía de la hilatura directa a partir de la solución de polímero no ha resultado practicable y ya que el punto de fusión se encuentra la mayoría de las veces muy por encima del punto de descomposición térmica. A este respecto, una alta concentración de polímero en la solución de hilatura es ventajosa para la fabricación de filamentos y puede llevar a orientaciones elevadas.

20 Un buen disolvente para aramida en alta concentración y, por tanto, carácter anisotrópico es el ácido sulfúrico concentrado. Se conocen posibles vías para la producción de fibras de aramida a través de la polimerización y el uso de ácido sulfúrico como disolvente o la hilatura directa (proceso de aramida, Melliand Textilberichte 1982, de Blumberg/Hillermeier). El proceso de hilatura puede ser el proceso de hilatura en húmedo clásico habitual. El uso de una hendidura de aire entre toberas de hilatura y baño de hilatura, tal como se conoce entre otras cosas por la hilatura de acrílo, tiene ventajas. En general, después del secado el hilo tiene una alta resistencia y un elevado módulo de elasticidad. En un segundo paso del proceso, el hilo aún se puede estirar, por ejemplo a temperaturas de 300-400 °C. Esto conduce a un módulo aún mayor con una misma resistencia y menor alargamiento a la rotura.

30 Además se han descrito en el estado de la técnica también líquidos iónicos como disolvente para aramidas por ejemplo durante la síntesis (por ejemplo, documentos WO 2011/004138 A1, WO 2009/101032 A1) así como para la hilatura de fibras compuestas (documento US 2011/250162 A1). Esto resulta ventajoso, ya que las poliamidas no son solubles en prácticamente ningún otro disolvente, con la excepción del ácido sulfúrico concentrado (muy cáustico y carbonizante), triamida de ácido hexametilfosfórico (muy carcinogénico) o suspensiones de cloruro de calcio en N-metilpirrolidona (venenoso, teratógeno, difícil de manipular). Otros disolventes muy polares tales como DMSO y DMF únicamente pueden hinchar los polímeros de aramida, y no disolverlos.

Las fibras tienen, de forma similar a las fibras de carbono, un coeficiente de dilatación térmica negativo en dirección de la fibra, es decir, con el calentamiento se acortan y se hacen más gruesas. Su resistencia específica y su módulo de elasticidad son claramente menores que los de las fibras de carbono. Junto con el coeficiente de dilatación positivo de la resina de matriz se pueden fabricar componentes de dimensiones muy exactas. Frente a los plásticos reforzados con fibra de carbono, la resistencia a la compresión de materiales compuestos de fibras de aramida es claramente menor; pero la resistencia a impacto es sustancialmente mayor. Las aramiditas son muy resistentes al calor, superan sin problemas temperaturas por encima de 370 °C sin fundirse y son muy termorresistentes.

Se diferencia entre dos modificaciones, que se diferencian en particular por su diferente módulo de elasticidad: "Low Modulus" / "Módulo Bajo" (NM) y "High Modulus" / "Módulo Alto" (HM).

En la siguiente tabla 1 están indicadas propiedades típicas de fibras de aramida:

Tabla 1

	Módulo bajo (Nm)	Módulo alto (HM)
Densidad en g·cm ³ a 20 °C	1,44	1,45
Diámetro de filamento en µm	≈ 12	≈ 12
Resistencia a la tracción en MPa (N·mm ⁻²)	2800	2900
Módulo de elasticidad a la tracción en GPa	59	127
Alargamiento a la rotura en %	4	1,9
Coefficiente de dilatación térmica en 10 ⁻¹⁰ ·K ⁻¹	-2,3	-4,1
Conductividad térmica en conductividad térmica en W·m ⁻¹ ·K ⁻¹	0,04	0,04
Temperatura de descomposición en °C	550	550

Las indicaciones en la tabla 1 proceden de "Suter Kunststoffe; *Aramidfasern (Kevlar)* <http://www.swiss-composite.ch/pdf/I-Aramid.pdf>

Las fibras de módulo alto se emplean en primera línea para componentes solicitados a golpes e impactos; las fibras de módulo bajo, para una pluralidad de aplicaciones, entre otras en chalecos antibalas.

Las láminas de aramida se calandran con frecuencia a partir de tejidos, pero también se fabrican directamente como láminas delgadas. Se emplean como material aislante entre otros en transformadores de la clase de material aislante C para temperaturas hasta 220 °C, como material de base para circuitos impresos flexibles y como material de ventana en aceleradores y detectores. Las fibras Nomex[®] se usan por ejemplo en el helicóptero AgustaWestland AW101 en el material compuesto del revestimiento cerca de las salidas de las turbinas y como material textil de globos aerostáticos para el faldón (Scoop) y la zona más baja de la envuelta.

Las aplicaciones más conocidas para fibras de aramida, por ejemplo fibras de para-aramida, se pueden encontrar en el ámbito de la seguridad (chalecos protectores contra astillas y antibalas, cascos de protección, blindajes para vehículos, guantes anticorte, trajes de protección térmica). Las fibras de aramida se emplean también como sustituto de amianto en forros de freno y de embrague y juntas así como material de refuerzo, por ejemplo para cables de fibra de vidrio o materiales de caucho (neumáticos). Otro campo de aplicación para papeles de aramiditas es además el aislamiento electrónico. Los productos se pueden emplear como portacorredera, aislamiento de ranura y como aislamiento de fases en motores eléctricos así como aislamiento de capas en transformadores. Los tejidos de aramida se emplean también en las construcciones de cubiertas en construcciones, entre otras cosas en construcciones de cubiertas de estadios. Aquí forman el material de base, que se recubre con PVC o PTFE y así se convierte en una membrana parcialmente transparente, resistente a UV e intemperie. También en aparatos deportivos se usan a causa de su tenacidad y resistencia a la tracción y su reducida masa con frecuencia fibras de aramida, así, por ejemplo, para cordinos, cuerdas de suspensión en parapentes, para velas de veleros y tablas de surf, para palos de hockey o para raquetas de tenis. Determinados neumáticos de bicicleta se protegen con insertos de aramida frente a la penetración de cristales de vidrio y similares. Los neumáticos plegables contienen en lugar de un alambre con frecuencia un hilo de Kevlar.

Además se pueden usar fibras de aramida o plásticos compuestos basados en fibra de aramida en aeronáutica o en la navegación espacial, por ejemplo en suelos y espacios interiores de cabina de aeronave, para compuertas de tren de aterrizaje, para alas, cajas de ala y superficies de timón, para botellas a presión (por ejemplo, recipientes a presión de oxígeno), para barquillas del grupo motopropulsor y anillos de seguridad del grupo motopropulsor, en neumáticos de avión, en palas de rotor, en haces de cables y para contenedores de transporte aéreo. En prácticamente todos los motores a reacción modernos aparecen tejidos de aramida en el revestimiento del grupo motopropulsor para mantener en el caso del acontecimiento *blade-off* (rotura de pala) los fragmentos en el interior del grupo motopropulsor. Por ejemplo, el nuevo Boeing 787 "Dreamliner" se compone en el 50 % en peso y hasta el 80 % en volumen de materiales compuestos de alta tecnología reforzados con fibras, estando estructurada una parte sustancial de núcleos de panel de sándwich, los denominados *Honeycombs* a base de aramida.

En la navegación espacial tripulada y no tripulada se usan fibras de aramida sobre todo como protección frente a la chatarra espacial que vuela alrededor. En los buques de altamar se aplica aramida para tabiques de separación y para otras estructuras de espacio interior.

5 Las fibras de aramida se emplean también como material de armadura en el denominado “hormigón textil”.

10 En el ámbito automovilístico se emplean fibras de aramida entre otras cosas en neumáticos, mangas de freno, como protección del vehículo, en forros de freno, en correas de transmisión, en transmisiones automáticas, tubos flexibles de carburante, fuelles de tubo flexible ondulado neumáticos, sistemas de refrigeración, en turbocargadores y en juntas.

15 En el campo de la extracción de petróleo y gas natural se usan fibras de aramida para refuerzos de tubos y oleoductos/gaseoductos, así como para la protección de líneas de alimentación, cables, columnas ascendentes, cuerdas y correas.

En la telecomunicación se usan fibras de aramida para la transmisión *High-End* óptica de datos, como perfeccionamiento de la fibra de vidrio.

20 Las fibras de meta-aramida se emplean en especial para la protección contra incendios. Se han dado a conocer en un revestimiento ignífugo (por ejemplo, trajes protectores en bomberos, combinaciones de pilotos de carreras y similares).

25 También para las membranas de altavoces de alto rendimiento modernos se emplean con frecuencia fibras de aramida.

Las fibras de aramida además se aplican también en el ámbito de los magos con el nombre “Invisible Kevlar Thread” como hilo invisible.

30 Durante el manejo y el procesamiento se tiene que tener en cuenta la fácil absorción de humedad y la reducida resistencia a UV. Las fibras de color amarillo dorado originalmente adoptan con irradiación UV (luz solar) un tono de color marrón bronce y pierden hasta el 75 % de su resistencia. Las fibras pueden absorber hasta el 7 % de agua en función del almacenamiento. Las fibras con una humedad demasiado alta se pueden secar. En la navegación aérea y espacial es habitual un contenido de agua por debajo del 3 %. Para el corte de fibras de aramida se necesitan herramientas de corte microdentadas especiales. También el mecanizado mecánico de componentes terminados compuestos de fibras se pueden realizar con herramientas de mecanizado de alta calidad o mediante corte con chorro de agua. Las piezas compuestas de fibra se fabrican por norma general con resinas epoxídicas. No se conocen promotores de la adhesión químicos.

40 Por el estado de la técnica se deduce que las fibras y láminas de poliaramida, aparte de una serie de grandes ventajas técnicas, tales como por ejemplo resistencia a desgarrar muy alto y gran resistencia térmica, poseen también algunas desventajas, tales como por ejemplo:

- 45 - Las fibras de aramida no se pueden reciclar (a excepción de en ciertas circunstancias con ayuda de los disolventes problemáticos que se han mencionado anteriormente).
- No existe ningún promotor de la adhesión químico;
- las fibras de aramida se pueden adherir, pero no soldar unas a otras (punto de descomposición térmica menor que el punto de fusión).

50 A partir de estas desventajas en el manejo de fibras o láminas de aramida se plantea para los cuerpos conformados a partir de varias unidades de aramida el problema de que los puntos de unión de las unidades de aramida no pueden presentar las propiedades de material de la aramida.

55 Por ejemplo, las aramiditas debido a la resistencia a desgarrar se pueden emplear en cintas transportadoras o en instalaciones de cintas de transporte como inserto en el soporte de tracción. Ya que el cierre anular de la cinta se tiene que realizar a través de una unión mecánica o adhesiva de las unidades de aramida se produce no obstante en este punto un punto débil en la resistencia al desgarrar. En general se puede considerar problemática la unión de unidades de aramida, de tal manera que las fibras de aramida se montan con frecuencia junto con otros materiales de respaldo y de unión, produciéndose por ello para los cuerpos conformados un mayor gasto de material y, también, un mayor peso, lo que provoca otras desventajas por ejemplo en la construcción de aeronaves.

60 La disposición de fibras en tejidos crea una unión buena, la mayoría de las veces resistente al desgarrar. Si bien es cierto que los tejidos de aramida poseen un efecto antibalas, no obstante, no ofrecen una protección contra puñaladas, ya que el filo de un cuchillo puede penetrar entre las fibras individuales.

65 Ahora sorprendentemente se ha encontrado un procedimiento para soldar aramida con el que se pueden superar las desventajas descritas del estado de la técnica. El procedimiento para soldar fibras de aramida está caracterizado por

que

- 5 a) al menos una zona de la fibra de aramida se trata con un líquido iónico, de tal manera que se comienza a disolver la aramida,
- b) la fibra de aramida a través de la zona que se ha comenzado a disolver se pone en contacto con otra zona de la fibra de aramida, ejerciéndose preferiblemente presión sobre la zona de contacto, comenzando a disolverse preferiblemente la otra zona de fibra de aramida también de acuerdo con la etapa a) y a continuación
- 10 c) la zona comenzada a disolverse de la aramida se vuelve a coagular, presentando el líquido iónico al menos uno de los dos siguientes criterios:
- i) valor $\alpha < 0,6$ y valor $\beta > 0,8$;
- ii) diferencia del valor β menos valor $\alpha \geq 0,45$,
siendo el valor α y el valor β parámetro de disolvente Kamlet-Taft.

15 "Aramida" de acuerdo con la presente invención incluye meta-aramidas, para-aramidas y copolímeros de para-aramida.

20 Por "fibras de aramida" tal como se usa en el presente documento se debe entender aparte de fibras de aramida también láminas de aramida, tejidos de aramida, piezas de trabajo de aramida, revestimientos de aramida, por ejemplo barnices. De acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden soldar varias fibras unas con otras o también una única fibra de aramida consigo misma. Por ejemplo, el procedimiento se puede aprovechar para unir una única fibra de aramida por sus extremos para facilitar un anillo de fibra de aramida. A este respecto, uno de los extremos representaría la primera zona comenzada a disolverse y el otro extremo la otra zona de fibra de aramida. La zona de fibra de aramida se puede extender también a lo largo de toda la fibra de aramida o lámina.

25 Los líquidos iónicos son, en el sentido de la bibliografía reconocida (por ejemplo Wasserscheid, Peter; Welton, Tom (Eds.); "Ionic Liquids in Synthesis, 2nd Edition", Verlag Wiley-VCH 2008; ISBN 978-3-527-31239-9; Rogers, Robin D.; Seddon, Kenneth R. (Eds.); "Ionic Liquids – Industrial Applications to Green Chemistry", ACS Symposium Series 818, 2002; ISBN 0841237891") sales orgánicas líquidas o mezclas de sales compuestas por cationes orgánicos y aniones orgánicos o inorgánicos, con puntos de fusión por debajo de 100 °C. En estas sales pueden estar disueltas adicionalmente sales inorgánicas y además también coadyuvantes moleculares. En el sentido de la presente invención se considera el límite establecido aleatoriamente con 100 °C del punto de fusión de líquidos iónicos en el sentido más amplio y se incluyen por tanto también aquellas masas fundidas de sal que tienen un punto de fusión por encima de 100 °C, pero por debajo de 200 °C. Los líquidos iónicos presentan propiedades extremadamente interesantes, tales como por ejemplo en general una presión de vapor de muy baja a no medible, un intervalo de líquido muy grande, una buena conductividad eléctrica y propiedades poco habituales de solvatación. Estas propiedades predestinan a los mismos para el empleo en distintos campos de aplicaciones técnicas. Los líquidos iónicos se conocen por ejemplo también para soldar fibras naturales (Haverlas, L.M.; Foley, M.P.; Brown, E.K.; Fox, D.M.; De Long, H.C.; In Ionic Liquids; Science and Applications; 2012). Como muestra la Tabla 1 en Haverlas *et al.*, las propiedades de las aramidas en muchos aspectos son más similares a las del acero que a las de las fibras naturales. Por tanto, no se podía partir de que este uso de líquidos iónicos se pudiese transferir a las aramidas, ya que estos materiales sintéticos se diferencian en estructura, constitución y comportamiento de solución de fibras naturales tales como celulosa.

45 En la aplicación de líquidos iónicos se puede realizar la optimización de las propiedades para la respectiva aplicación dentro de amplios límites por una variación de la estructura de anión y catión con una variación de su combinación, lo que por lo demás ha hecho que de forma muy general los líquidos iónicos tengan la denominación "Designer Solvents" (disolventes de diseñador) (véase por ejemplo Freemantle, M.; Chem. Eng. News, 78, 2000, 37).

50 Los líquidos iónicos adecuados para el procedimiento de acuerdo con la invención están seleccionados de tal manera que se comienza a disolver la aramida. A este respecto, "que se comienza a disolver", se entiende de tal manera que la estructura solo se disuelve en parte, es decir, el contacto o la interacción entre las cadenas individuales de polímero de aramida se afloja o se rompe. Pero disolver también significa que se conserva una parte de la estructura de la unidad de aramida. Por ejemplo, el núcleo de una fibra de aramida permanece sin cambios, mientras que en el transcurso del procedimiento se disuelve la zona superficial. También la gelificación de una fibra de aramida se considera como comenzada a disolver en el sentido de la invención, ya que a este respecto se conserva la forma sustancial y la unidad como fibra. La disolución completa de las fibras de aramida, es decir, la disolución con pérdida de toda la unidad, no se incluye en la expresión del comienzo de la disolución.

60 El procedimiento de acuerdo con la invención se basa en el conocimiento de la presente invención de que mediante la selección adecuada del catión, del anión y dado el caso mediante aditivos se facilitan líquidos iónicos que de acuerdo con la presente invención son adecuados para comenzar a disolver aramidas. Estos se denominan en el presente documento también "líquido/s iónico/s de acuerdo con (según) la presente invención".

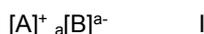
65 Se ha de partir de que las fuerzas de interacción entre las cadenas de polímero individuales de una fibra durante este procedimiento se rompen en parte al penetrar el líquido iónico entre las cadenas. Por la proximidad física de las fibras en la etapa b) del procedimiento se posibilita que las cadenas de polímero de diferentes fibras se pongan en

contacto entre sí. A continuación se restablece la interacción entre las cadenas de polímero por ejemplo mediante la retirada del líquido iónico. Las fibras coagulan por la disposición creada de tal manera que las cadenas de polímero de las fibras separadas originalmente interaccionan. En el transcurso de la etapa c) se restablecen al menos en parte las propiedades de material de las aramidas y entre las fibras de aramida individuales se consigue el cierre en arrastre de forma y en unión no positiva pretendido para la soldadura.

Mientras que las etapas a) y b) del procedimiento se pueden llevar a cabo en el orden a) seguido por b) o también de forma combinada o en un orden inverso, la etapa c) se lleva a cabo ventajosamente después de las otras etapas. Por ejemplo, las etapas a) y b) se pueden combinar de tal modo que en primer lugar se ponen en contacto las fibras de aramida y forman un tejido ondulado de fibras no paralelas, que como tejido ondulado de fibras no paralelas se trata con el líquido iónico. Dado el caso puede ser ventajoso que se repitan etapas individuales.

Ventajosamente, por tanto, el procedimiento de acuerdo con la invención pone a disposición un método para la soldadura sin problemas y posibilita el "reshaping" de fibras de aramida mediante las etapas comienzo de disolución, unión y nueva precipitación. La coagulación de la aramida disuelta se puede realizar mediante la adición de antidisolventes adecuados en fase líquida o vapor o no obstante también por la absorción de la humedad del aire, ya que en particular los líquidos iónicos adecuados pueden ser muy higroscópicos. Como alternativa se puede retirar el líquido iónico mediante calentamiento. En función de la temperatura durante el calentamiento se obtienen dos mecanismos por los que se puede retirar líquido iónico: a) calentamiento por encima de su punto de descomposición térmica para transformarlos en productos de descomposición gaseosos dado el caso con aplicación de vacío o b) calentamiento por debajo de su punto de descomposición térmica, siempre que el líquido iónico posea una presión de vapor suficientemente elevada para eliminarlos por destilación dado el caso con vacío. Con "reshaping" se ha de entender a este respecto también la conformación de piezas de trabajo tridimensionales y tejidos estructurados, por ejemplo un tejido/material textil de aramida bidimensional se puede pulverizar con líquido iónico y prensarse en una forma tridimensional bajo la acción de calor y/o antidisolvente.

Los líquidos iónicos según la presente invención presentan la fórmula general



en la que

a representa el número 1, 2 o 3,
 $[A]^+$ un catión orgánico, y
 $[B]^{a-}$ un anión.

En un compuesto de la Fórmula I de la presente invención, $[B]^{a-}$ representa un anión de coordinación discrecional con la carga negativa a, que concuerda con la cantidad de los cationes a respectivamente presentes en $[A]_a^+$.

a en $[B]^{a-}$ representa uno de los números 1, 2 o 3. Como ejemplos de aniones de doble carga negativa se menciona el carbonato. Como ejemplo de un anión de triple carga negativa se menciona el fosfato.

Los líquidos iónicos adecuados son en el sentido de la presente solicitud de patente líquidos iónicos "de coordinación". Por un líquido iónico "de coordinación" en el sentido de la presente solicitud de patente se entiende uno que contiene aniones de coordinación. Los aniones de coordinación se caracterizan por que presentan pares de electrones libres que están en disposición de establecer enlaces de coordinación con aceptores de pares de electrones (ácidos de Lewis) o donadores de protones (ácidos de Brønstedt). A este respecto, en el caso de los donadores de protones los protones están unidos covalentemente a un átomo con mayor electronegatividad frente al protón (por ejemplo, O, N, F), el enlace compacto es, por tanto, polar ("protones ácidos"), pero el protón no se escinde, sino que establece un segundo enlace de coordinación con el anión de coordinación de líquido iónico (enlace de puente de hidrógeno). Existen aniones de coordinación particularmente buena cuando los pares de electrones libres se asientan en heteroátomos pequeños con una alta densidad de carga. Este es el caso en particular con aniones con átomos de oxígeno, en particular óxidos de alquilo, óxidos de arilo, hidróxido o carboxilato o el fluoruro, cloruro o bromuro.

La expresión "líquido iónico de coordinación" tal como se usa en el presente documento incluye aparte de líquidos iónicos de coordinación tanto mezclas de distintos líquidos iónicos de coordinación entre sí como mezclas de líquidos iónicos de coordinación con co-disolventes o antidisolventes, de tal manera que por ejemplo aparte de los disolventes del grupo II y I, tal como se describe en el Ejemplo 3 de la presente solicitud, se pueden haber añadido también líquidos iónicos no de coordinación como co- o antidisolventes.

Además, se ha encontrado que para los cationes es preferente que el mismo esté presente como compuesto "cuaternario". "Cuaternario" en el sentido de la presente solicitud se ha de entender de tal manera que todas las valencias de un átomo de nitrógeno o fósforo están unidas de forma orgánica de manera estable, es decir, ya no existe ningún par de electrones no enlazante solitario. Esto se refiere a sales de amonio o fosfonio de cuádruple alquilación del mismo modo que a nitrógenos incorporados en compuestos aromáticos (compuestos

heteroaromáticos) con un tercer sustituyente que no es hidrógeno, por ejemplo, sales de piridinio. A este respecto es decisiva para la idoneidad de acuerdo con la invención la propiedad de la carga positiva constante. Esta propiedad presenta también guanidino protonado, ya que el hidrógeno tiene una acidez tan baja que también en este caso queda garantizada una carga positiva constante. Para guanidina se indica en agua un valor de pK_a del 13,6 al 13,7. Los derivados de guanidina sustituidos pueden ser aún más básicos con valores de pK_a por encima de 14, que no se pueden determinar en medio acuoso, o menos básicos por ejemplo $pK_a \sim 10$ para fenilguanidina por el resto de aceptor de electrones. De acuerdo con la invención quedan incluidos cationes protonados en los que el valor de pK_a es ≥ 10 , preferiblemente ≥ 13 . Es un conocimiento de la presente solicitud que los líquidos iónicos con cationes desprotonables no son adecuados para disolver o comenzar a disolver. En el Ejemplo 2 los ejemplos comparativos N.º 22-23 presentan hidrógenos ácidos y respaldan este conocimiento.

También se puede deducir del Ejemplo 2 que el tamaño del catión tiene influencia en si un líquido iónico disuelve por completo o gelifica/comienza a disolver aramidas. Esto se puede controlar por ejemplo mediante una longitud adecuada de cadenas laterales de los restos alquilo. Mientras que un cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio en el Ejemplo 3 disuelve por completo la fibra de aramida, la misma solo se gelifica por cloruro de 1-decil-3-metilimidazolio en el Ejemplo 12. Se supone que cationes flexibles de menor tamaño permiten que también pueda penetrar el catión entre las cadenas de polímero individuales. La necesidad de un catión de penetración profunda se podría explicar debido a que entre las cadenas de aramida aparte de los puentes de hidrógeno desempeñan un papel también las interacciones aromáticas. La presencia de cargas positivas entre las cadenas puede sustituir las interacciones puramente aromáticas por interacciones de catión-compuesto aromático y conducir por tanto a la disolución completa. Los líquidos iónicos cuyos cationes no pueden penetrar también entre las cadenas de polímero debido a que son de mayor tamaño o volumen parecen favorecer la gelificación o el comienzo de la disolución. El experto en la materia puede seleccionar de forma adecuada el tamaño de los cationes mediante los ejemplos desvelados en el presente documento.

Para identificar los líquidos iónicos adecuados para la disolución o el comienzo de la disolución se recurrió a parámetros de Kamlet-Taft. A este respecto los parámetros de disolvente de Kamlet-Taft describen la propiedad de donador de enlace de puente de hidrógeno (α), la propiedad de aceptor de enlace de puente de hidrógeno (β) y la dipolaridad/capacidad de polarización (π^*) del disolvente ("Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry"; Christian Reichardt, WILEY-VCH Verlag, Weinheim 2003, ISBN 3-527-30618-8; Kamlet, M. J.; Abboud, J. L.; Taft, R. W. J. Am. Chem. Soc. 1977, 99, 6027; Kamlet, M. J.; Taft, R. W. J. Am. Chem. Soc. 1976, 98, 377; Kamlet, M. J.; Hall, T. N.; Boykin, J.; Taft, R. W. J. Org. Chem. 1979, 44, 2599; Taft, R. W.; Kamlet, M. J. J. Am. Chem. Soc. 1976, 98, 2886). Se pueden medir mediante un denominado desplazamiento solvato crómico y son bien conocidos por el experto en la materia. Así ha resultado que en particular son adecuados líquidos iónicos con altos valores de β , es decir, buenas propiedades como aceptor de enlace de puente hidrógeno y bajos valores de α , es decir, mala capacidad como donador de enlace de puente hidrógeno. En la siguiente tabla se encuentran algunos parámetros bibliográficos, resultando múltiples indicaciones por indicaciones bibliográficas contradictorias:

Tabla 2

N.º	Líquido iónico ^x	Nº. CAS.	α	β	π^*	$\beta-\alpha$
1	acetato de 1-etil-3-metilimidazolio ²	143314-17-4	0,57	1,06	0,97	0,49
2	cloruro de 1-octil-3-metilimidazolio ¹	64697-40-1	0,31	0,98	1,03	0,67
3	cloruro de 1-decil-3-metilimidazolio ¹	171058-18-7	0,31	0,98	0,97	0,67
4	cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio ¹	79917-90-1	0,32	0,95	1,13	0,63
5	cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio ¹	284049-75-8	0,36	0,85	1,06	0,49
	acetato de 1-butil-3-metilimidazolio ²	284049-75-8	0,57	1,18	0,89	0,61
6	cloruro de 1-hexil-3-metilimidazolio ²	171058-17-6	0,48	0,94	1,02	0,46
7	nitrate de 1-butil-3-metilimidazolio ¹	179075-88-8	0,4	0,74	1,04	0,34
8	tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio ¹	174501-65-6	0,52	0,55	0,96	0,03
	tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio ²		0,77	0,39	1,04	0,38
9	metanosulfonato de 1-butil-3-metilimidazolio ²	342789-81-5	0,44	0,77	1,02	0,33
	metanosulfonato de 1-butil-3-metilimidazolio ¹		0,36	0,85	1,04	0,49
10	metilsulfato de 1-butil-3-metilimidazolio ¹	401788-98-5	0,39	0,75	1,05	0,36
	metilsulfato de 1-butil-3-metilimidazolio ²		0,53	0,66	1,06	0,13
11	trifluorometanosulfonato de 1-butil-3-metilimidazolio ³	174899-66-2	0,60	0,50	1,00	-0,10
12	acetato de 1-(2-hidroxiethyl)-3-metilimidazolio ⁴	1203809-91-9	0,53	0,90	1,04	0,37
13	butirato de 1-butil-3-metilimidazolio ²	669772-78-5	0,51	1,23	0,92	0,72
14	propionato de 1-butil-3-metilimidazolio ²	914497-10-2	0,48	1,16	0,94	0,68
15	nitrate de 1-etil-3-metilimidazolio ⁴	143314-14-1	0,48	0,66	1,13	0,18

^x Indicaciones bibliográficas:

¹ A. Schade; J. Molec. Liqu., 2014, 192, 137-143

² R. Wilding; Phys. Chem. Phys., 2011, 13, 16831-16840

³ Electronic Supplementary Material (ESI) for Physical Chemistry Physics, The Owner Societies 2011

⁴ Shiguo Zhang, Xiujuan Qi, Xiangyuan Ma, Liuji Lu y Youquan Deng; J. Phys. Chem. B 2010, 114, 3912-3920

Los líquidos iónicos N.º 1 a N.º 6 de la Tabla 2 son adecuados para disolver fibras de meta-aramida y fibras de copolímero de para-aramida (véase el Ejemplo 2). Presentan un valor de β mayor de 0,8 y un valor de α menor de 0,6. En general los líquidos iónicos por un valor β mayor de 0,6, preferiblemente mayor de 0,7, aún más preferiblemente mayor de 0,8 pueden ser adecuados para procedimientos de acuerdo con la invención. En particular es grande la diferencia de valor β menos valor α para líquidos iónicos adecuados. Este valor de diferencia " $\beta-\alpha$ " describe la capacidad de aceptor de enlace de puente de hidrógeno disponible libre. Los líquidos iónicos preferentes presentan un valor de diferencia " $\beta-\alpha$ " $\geq 0,3$, aún más preferiblemente $\geq 0,45$. Los líquidos iónicos N.º 7 y N.º 8 de la Tabla 2 tienen en cada caso un mayor valor α , un menor valor β o un menor valor $\beta-\alpha$. En el Ejemplo 2, estos líquidos iónicos no han podido comenzar a disolver fibras de aramida. El N.º 9 a N.º 15 de la Tabla 2 no se usaron en los ejemplos y se recurre a los mismos como comparación. En el caso del N.º 9 se ha de partir de que en el caso del alto valor β marcadamente alto de la cita bibliográfica 1 (A. Schade, J. Molec. Liqu., 2014, 192, 137-143) posiblemente se trate de un error de medición.

En este aspecto, el procedimiento está caracterizado por que las fibras de aramida están seleccionadas del grupo que comprende meta-aramida y copolímero de para-aramida.

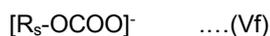
Se ha mostrado que la meta-aramida y las fibras de copolímeros de para-aramida tales como Nomex o Technora se pueden disolver o comenzar a disolver mediante una amplia selección de líquidos iónicos adecuados, mientras que para fibras de para-aramida la selección de los líquidos iónicos adecuados es más limitada. La presente divulgación y los ejemplos indicados más adelante ofrecen suficientes informaciones y reglas de la forma en la que un experto en la materia puede seleccionar un líquido iónico adecuado para los respectivos tipos de fibra de aramida.

En otro aspecto, el procedimiento para soldar fibras de aramida del grupo que comprende meta-aramida y copolímero de para-aramida está caracterizado por que el líquido iónico comprende una sal, estando seleccionado el catión de un amonio cuaternario, fosfonio, guanidinio, piridinio, pirimidinio, piridazinio, pirazinio, piperidinio, morfolinio, piperazinio, pirrolio, pirrolidinio, oxazolío, tiazolío, triazinio, imidazolío, triazolío, guanidinio protonado y el anión está seleccionado de

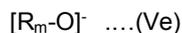
- halogenuro, seleccionado del grupo que comprende F⁻, Cl⁻, Br⁻
- carboxilato de la fórmula general



- en la que R_n representa hidrógeno, alquilo(C₁₋₁₀), cicloalquilo(C₃₋₁₀), alqueno(C₂₋₁₀), cicloalqueno(C₃₋₁₀), arilo o heteroarilo, preferiblemente alquilo(C₁₋₈), cicloalquilo(C₃₋₈), alqueno(C₂₋₈), cicloalqueno(C₃₋₈), arilo de 5 a 6 miembros o heteroarilo de 5 a 6 miembros,
- carbonato,
- carbonato de alquilo de la fórmula general

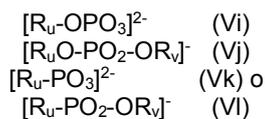


- en la que R_s es alquilo(C₁₋₄), en particular carbonato de metilo y carbonato de etilo
- hidróxido,
- alcóxido u óxido de arilo con la fórmula general



- en la que R_m representa alquilo(C₁₋₁₀), cicloalquilo(C₃₋₁₀), alqueno(C₂₋₁₀), cicloalqueno(C₃₋₁₀), arilo o heteroarilo, preferiblemente alquilo(C₁₋₈), cicloalquilo(C₃₋₈), alqueno(C₂₋₈), cicloalqueno(C₃₋₈), arilo de 5 a 6 miembros o heteroarilo de 5 a 6 miembros,

- fosfato PO₄³⁻,
- fosfato de alquilo o dialquilo o fosfonato de alquilo y dialquilo, de las fórmulas generales

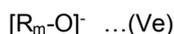


- en las que R_u y R_v representan independientemente entre sí alquilo(C₁₋₁₀), cicloalquilo(C₃₋₁₀), alqueno(C₂₋₁₀), cicloalqueno(C₃₋₁₀), arilo o heteroarilo, preferiblemente alquilo(C₁₋₈), cicloalquilo(C₃₋₈), alqueno(C₂₋₈), cicloalqueno(C₃₋₈), arilo de 5 a 6 miembros o heteroarilo de 5 a 6 miembros.

En un aspecto el procedimiento está caracterizado por que las fibras de aramida son para-aramida.

En una forma de realización un procedimiento para soldar fibras de aramida, siendo las fibras de aramida para-aramida, está caracterizado por que el líquido iónico comprende una sal, estando seleccionado el catión de un amonio cuaternario, fosfonio, guanidinio, piridinio, pirimidinio, piridazinio, pirazinio, piperidinio, morfolinio, piperazinio, pirrolio, pirrolidinio, oxazolío, tiazolío, triazinio, imidazolío, triazolío, guanidinio protonado y el anión está seleccionado de

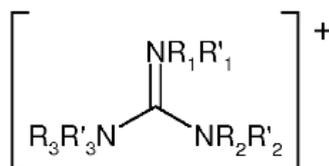
- fluoruro
- hidróxido,
- alcóxido u óxido de arilo de la fórmula general



en la que R_m representa alquilo(C₁₋₁₀), cicloalquilo(C₃₋₁₀), alqueno(C₂₋₁₀), cicloalqueno(C₃₋₁₀), arilo o heteroarilo, preferiblemente alquilo(C₁₋₈), cicloalquilo(C₃₋₈), alqueno(C₂₋₈), cicloalqueno(C₃₋₈), arilo de 5 a 6 miembros o heteroarilo de 5 a 6 miembros.

Los líquidos iónicos que han resultado ser particularmente adecuados en el procedimiento para soldar para-aramidas se caracterizan, aparte del catión cuaternario, por aniones que se pueden denominar como especialmente de coordinación.

De acuerdo con una forma de realización ilustrativa de acuerdo con la presente invención, $[A]^+$ en la Fórmula I se refiere a un catión de amonio $[R'_1R_1R_2R_3N]^+$, un catión fosfonio $[R'_1R_1R_2R_3P]^+$, un catión sulfonio $[R'_1R_1R_2S]^+$, un catión heterocíclico, por ejemplo heteroaromático o un catión de guanidinio de la Fórmula



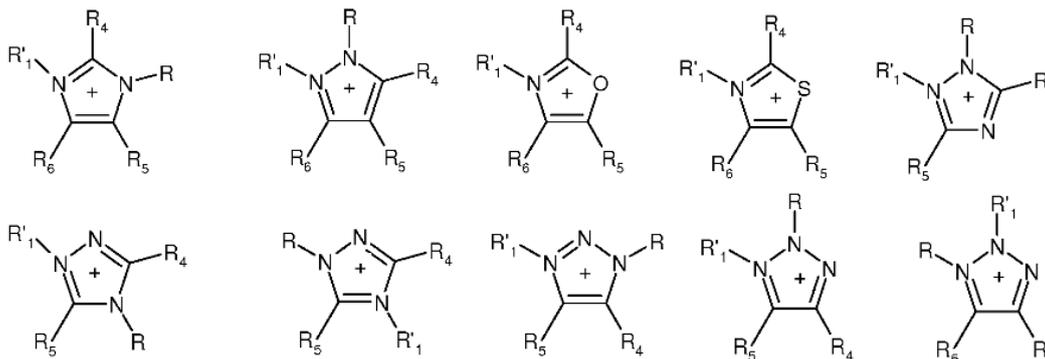
en la que $R_1, R'_1, R_2, R'_2, R_3$ y R'_3 representan independientemente entre sí alquilo, alqueno, alquino, cicloalquilo, cicloalqueno, arilo o heteroarilo, estando los 7 restos mencionados en último lugar en cada caso independientemente entre sí no sustituidos o sustituidos por

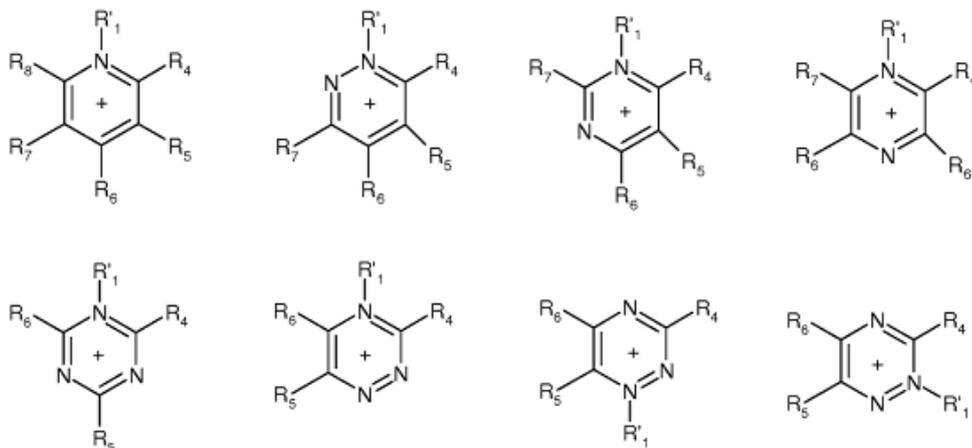
uno o varios halógenos y/o 1 a 3 restos seleccionados de alquilo(C₁₋₆), arilo, heteroarilo, cicloalquilo(C₃₋₇), halógeno, $OR_c, SR_c, NR_cR_d, COR_c, COOR_c, CO-NR_cR_d$, en donde R_c y R_d se refieren independientemente entre sí a alquilo(C₁₋₆), haloalquilo(C₁₋₆), ciclopentilo, ciclohexilo, fenilo, toliilo o benzilo;

dos de los restos $R_1, R'_1, R_2, R'_2, R_3$ y R'_3 forman junto con el heteroátomo al que están unidos un anillo saturado o insaturado que está no sustituido o sustituido y pudiendo estar interrumpida cada cadena de carbono por uno o varios heteroátomos seleccionados del grupo O, S, NH o N-alquilo(C₁₋₄).

En el caso del catión de guanidinio, $R_1, R'_1, R_2, R'_2, R_3$ y R'_3 pueden referirse además independientemente entre sí a hidrógeno.

En la Fórmula I un resto heteroarilo catiónico con el significado de $[A]^+$ está seleccionado de un compuesto heteroaromático de 5 a 6 miembros que presenta al menos un átomo de nitrógeno así como dado el caso un átomo de oxígeno o de azufre y que está no sustituido o sustituido, en particular seleccionado del grupo de la Fórmula





en la que

5 R y R₁ representan independientemente entre sí alquilo(C₁₋₂₀), cicloalquilo(C₃₋₁₂), alqueno(C₂₋₂₀), cicloalqueno(C₃₋₁₂), arilo o heteroarilo, estando los 6 restos mencionados en último lugar en cada caso independientemente entre sí no sustituidos o sustituidos por

10 uno o varios restos de halógeno y/o 1 a 3 restos seleccionados del grupo alquilo(C₁₋₁₀), arilo, heterociclilo, cicloalquilo(C₃₋₇), halógeno, OR_c, SR_c, NR_cR_d, COR_c, COOR_c, CO-NR_cR_d, en donde R_c y R_d se refieren independientemente entre sí a alquilo(C₁₋₆), haloalquilo(C₁₋₆), ciclopentilo, ciclohexilo, fenilo, toliilo o bencilo,

15 R₄, R₅, R₆, R₇ y R₈ se refieren independientemente entre sí a hidrógeno, halógeno, nitro, ciano, OR_c, SR_c, NR_cR_d, COR_c, COOR_c, CO-NR_cR_d, alquilo(C₁₋₂₀), cicloalquilo(C₃₋₁₂), alqueno(C₂₋₂₀), cicloalqueno(C₃₋₁₂), arilo o heteroarilo, estando los 6 restos mencionados en último lugar en cada caso independientemente entre sí no sustituidos o sustituidos por

20 uno o varios halógenos y/o 1 a 3 restos seleccionados del grupo alquilo(C₁₋₆), arilo, heteroarilo, cicloalquilo(C₃₋₇), OR_c, SR_c, NR_cR_d, COR_c, COOR_c, CO-NR_cR_d, en donde R_c y R_d se refieren independientemente entre sí alquilo(C₁₋₆), haloalquilo(C₁₋₆), ciclopentilo, ciclohexilo, fenilo, toliilo o bencilo,

o

25 dos de los restos R, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈ que son adyacentes forman junto con el átomo al que están unidos un anillo, pudiendo ser el mismo insaturado o aromático, pudiendo estar no sustituido o sustituido y pudiendo estar interrumpida la cadena de carbono formada por los respectivos restos por uno o varios heteroátomos seleccionados del grupo O, S, N o N-alquilo(C₁₋₄).

30 En un compuesto de la Fórmula I además pueden ser cationes de la Fórmula [A]⁺ formas protonadas de las bases fuertes 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno (DBN); 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU); 1,4-diazabicyclo-[2.2.2]-octano (DABCO®); 1,8-bis-(dimetilamino)naftaleno (Proton Sponge®); N,N,N',N'-tetrametilendiamina (TMEDA); 4,5-bis(dimetil-amino)-fluoreno o 1,8-bis-(hexametiltri-amino-fosfacenil)naftaleno.

35 Son cationes [A]⁺ más particularmente preferentes cationes de amonio cuaternario [R'₁R₁R₂R₃N]⁺, cationes de fosfonio cuaternarios [R'₁R₁R₂R₃P]⁺ o cationes guanidinio R₃R'₃N(C=NR₁R'₁)NR₂R'₂, en donde R₁, R'₁, R₂, R'₂, R₃ y R'₃ se refieren independientemente entre sí a alquilo(C₁₋₁₀) lineal o ramificado, alqueno(C₂₋₁₀) lineal o ramificado, en particular vinilo y alilo, ciclohexilo, fenilo, bencilo o toliilo y se refieren en el caso del catión guanidinio también a hidrógeno.

A este respecto se prefieren en particular

45 - guanidinio (guanidina protonada o cuaternaria); 1,1,3,3-tetrametilguanidinio, 1,1,2,3,3-pentametilguanidinio, 1,1,2,2,3,3-hexametilguanidinio,
 - dietildimetilamonio, dipropildimetilamonio, dibutildimetilamonio, dihexildimetil-amonio, dioctildimetilamonio, trietildimetilamonio, tripropildimetilamonio, tributildimetilamonio, trihexildimetil-amonio, trioctildimetilamonio, trimetildimetilamonio, trimetilpropilamonio, trimetilbutilamonio, trimetilhexil-amonio, trimetiloctilamonio, tetrametilamonio, tetraetilamonio, tetrapropilamonio, tetrabutilamonio, tetrahexilamonio, tetraoctilamonio, 2-

- hidroxietiltrimetilamonio (colinio), 2-metoxietil-trimetilamonio (O-metil-colinio), trialilmetilamonio,
 - tetrametilfosfonio, trietilmetilfosfonio, tripropilmetil-fosfonio, tributilmetilfosfonio, trihexilmetilfosfonio,
 trioctilmetilfosfonio, triisobutil-metil-fosfonio, tributiletifosfonio, octil-tributifosfonio,
 5 - N-decil-N-metilpirrolidinio, N-octil-N-metilpirrolidinio, N-hexil-N-metilpirrolidinio, N-butil-N-metilpirrolidinio, N-propil-
 N-metilpirrolidinio, N-etil-N-metilpirrolidinio, N,N-dimetilpirrolidinio, N-alil-N-metilpirrolidinio,
 - N-decil-N-metilmorfolinio, N-octil-N-metilmorfolinio, N-hexil-N-metilmorfolinio, N-butil-N-metilmorfolinio, N-propil-N-
 metilmorfolinio, N-etil-N-metilmorfolinio, N,N-dimetilmorfolinio, N-alil-N-metilmorfolinio,
 - N-decil-N-metilpiperidinio, N-octil-N-metilpiperidinio, N-hexil-N-metilpiperidinio, N-butil-N-metilpiperidinio, N-propil-
 N-metilpiperidinio, N-etil-N-metilpiperidinio,
 10 - N,N-dimetilpiperidinio, N-alil-N-metilpiperidinio, N-butil-piridinio, N-propil-piridinio, N-etil-piridinio, N-metil-piridinio,
 N-decil-piridinio, N-butil-pirrolío, N-propil-pirrolío, N-etil-pirrolío, N-metil-pirrolío.

Además son particularmente preferentes 1,3-dimetil-imidazolío, 1,2,3-trimetilimidazolío, 1-etil-3-metil-imidazolío, 1-
 15 -vinil-3-metil-imidazolío, 1-vinil-2,3-dimetilimidazolío, 1-propil-3-metilimidazolío, 1-iso-propil-3-metilimidazolío, 1-butil-3-
 metilimidazolío, 1-alil-3-metilimidazolío, 1-propil-2,3-dimetilimidazolío, 1-iso-propil-2,3-dimetilimidazolío, 1-alil-2,3-
 dimetilimidazolío, 1-etil-2,3-dimetilimidazolío, 1-butil-2,3-dimetilimidazolío, 1-hexil-3-metilimidazolío, 1-octil-3-
 metilimidazolío, 1-decil-3-metilimidazolío, 1,3-dietilimidazolío, 1,3-dipropilimidazolío, 1,3-dibutilimidazolío.

Además son preferentes las formas protonadas de la bases fuertes 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno (DBN); 1,8-
 20 -diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU); 1,4-diazabicyclo-[2.2.2]-octano (DABCO®).

[B]^a en la Fórmula I es preferiblemente:

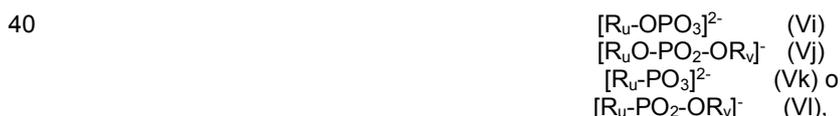
- 25 - fluoruro, cloruro, bromuro, carbonato, carbonato de alquilo, carbonato de metilo; fosfato; hidrogenofosfato; hidróxido,
 alcóxido, óxido de arilo,
 - carboxilato de la fórmula general



30 en la que R_n representa hidrógeno, alquilo(C₁₋₈), cicloalquilo(C₃₋₈), alqueno(C₂₋₈), cicloalqueno(C₃₋₈), arilo o
 heteroarilo, estando sustituidos los 6 restos mencionados en último lugar dado el caso por uno a dos restos
 seleccionados del grupo alquilo(C₁₋₇), arilo, heteroarilo, cicloalquilo(C₃₋₇), OR_c, SR_c, NR_cR_d, COR_c, COOR_c, CO-
 NR_cR_d, representando R_c y R_d independientemente entre sí a alquilo(C₁₋₇), ciclopentilo, ciclohexilo, fenilo, toliolo
 o bencilo,

35 o

- fosfato o fosfonato orgánico de las fórmulas generales



45 en donde

R_u y R_v se refieren independientemente entre sí a alquilo(C₁₋₈), cicloalquilo(C₃₋₈), alqueno(C₂₋₈),
 cicloalqueno(C₃₋₈), arilo o heteroarilo, estando los 6 restos mencionados en último lugar dado no sustituidos o
 sustituidos por uno a dos restos que están seleccionados del grupo alquilo(C₁₋₇), arilo, heteroarilo,
 50 cicloalquilo(C₃₋₇), OR_c, SR_c, NR_cR_d, COR_c, COOR_c, CO-NR_cR_d, en donde R_c y R_d se refieren
 independientemente entre sí a alquilo(C₁₋₇), ciclopentilo, ciclohexilo, fenilo, toliolo o bencilo.

Como restos orgánicos que contienen carbono, saturados o insaturados, acíclicos o cíclicos, alifáticos, aromáticos o
 aralifáticos con 1 a 8 átomos de carbono representan el resto R_n en el carboxilato de la Fórmula (Vd), los restos R_u y
 R_v en los fosfatos orgánicos de las Fórmulas (Vi) y (Vj) y los fosfonatos orgánicos de las Fórmulas (Vk) y (Vl)
 55 independientemente entre sí preferiblemente.

- alquilo(C₁₋₈) y sus componentes con sustitución de arilo, heteroarilo, cicloalquilo, halógeno, hidroxilo, amino, carboxi,
 formilo, -O-, -CO-, -CO-O- o -CO-N<, tales como por ejemplo metilo, etilo, 1-propilo, 2-propilo, 1-butilo, 2-butilo, 2-
 60 metil-1-propilo (isobutilo), 2-metil-2-propilo (*terc*-butilo), 1-pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, 2-metil-1-butilo, 3-metil-1-
 butilo, 2-metil-2-butilo, 3-metil-2-butilo, 2,2-dimetil-1-propilo, 1-hexilo, 2-hexilo, 3-hexilo, 2-metil-1-pentilo, 3-metil-1-
 pentilo, 4-metil-1-pentilo, 2-metil-2-pentilo, 3-metil-2-pentilo, 4-metil-2-pentilo, 2-metil-3-pentilo, 3-metil-3-pentilo,
 2,2-dimetil-1-butilo, 2,3-dimetil-1-butilo, 3,3-dimetil-1-butilo, 2-etil-1-butilo, 2,3-dimetil-2-butilo, 3,3-dimetil-2-butilo,
 heptilo, octilo, fenilmetilo (bencilo), 2-feniletilo, ciclopentilmetilo, 2-ciclopentiletilo, 3-ciclopentilpropilo,
 ciclohexilmetilo, 2-ciclohexiletilo, metoxi, etoxi, formilo o acetilo;
 65 - cicloalquilo(C₃₋₇) y sus componentes con sustitución de arilo, heteroarilo, cicloalquilo, halógeno, hidroxilo, amino,
 carboxi, formilo, -O-, -CO- o -CO-O-, tales como por ejemplo ciclopentilo, 2-metil-1-ciclopentilo, 3-metil-1-

ciclopentilo, ciclohexilo, 2-metil-1-ciclohexilo, 3-metil-1-ciclohexilo o 4-metil-1-ciclohexilo;

- alqueni(C₂₋₈) y sus componentes con sustitución de arilo, heteroarilo, cicloalquilo, halógeno, hidroxilo, amino, carboxi, formilo, -O-, -CO- o -CO-O-, tales como por ejemplo 2-propelino, 3-butenilo, cis-2-butenilo o trans-2-butenilo;

5 - cicloalqueni(C₃₋₇) y sus componentes con sustitución de arilo, heteroarilo, cicloalquilo, halógeno, hidroxilo, amino, carboxi, formilo, -O-, -CO- o -CO-O-, tales como por ejemplo 3-ciclopentenilo, 2-ciclohexenilo, 3-ciclohexenilo o 2,5-ciclohexadienilo;

10 - arilo o heteroarilo con 2 a 8 átomos y sus componentes con sustitución de alquilo, arilo-, heteroarilo, cicloalquilo, halógeno, hidroxilo, amino, carboxi, formilo, -O-, -CO- o -CO-O tales como por ejemplo fenilo, 2-metil-fenilo (2-tolilo), 3-metil-fenilo (3-tolilo), 4-metil-fenilo, 2-etil-fenilo, 3-etil-fenilo, 4-etil-fenilo, 2,3-dimetil-fenilo, 2,4-dimetil-fenilo, 2,5-dimetil-fenilo, 2,6-dimetil-fenilo, 3,4-dimetil-fenilo, 3,5-dimetil-fenilo, 4-fenil-fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 1-pirrolilo, 2-pirrolilo, 3-pirrolilo, 2-piridinilo, 3-piridinilo o 4-piridinilo.

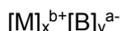
15 En un aspecto, [B]^{a-} es preferiblemente fluoruro, cloruro, bromuro, carbonato de metilo, carbonato, hidróxido, metóxido, etóxido, fenolato, fosfato, sulfato de metilo o sulfato de etilo.

20 Si en el caso del anión [B]^{a-} se trata de un carboxilato de la Fórmula (Vd), entonces el resto R_n se refiere preferiblemente a hidrógeno, fenilo, p-tolilo, alquilo(C₁₋₆) no ramificado o ramificado, tal como por ejemplo, metilo, etilo, 1-propilo, 2-propilo, 1-butilo, 2-butilo, 2-metil-1-propilo (isobutilo), 2-metil-2-propilo (*terc*-butilo), 1-pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, 2-metil-1-butilo, 3-metil-1-butilo, 2-metil-2-butilo, 3-metil-2-butilo, 2,2-dimetil-1-propilo, 1-hexilo, 2-hexilo, 3-hexilo, 2-metil-1-pentilo, 3-metil-1-pentilo, 4-metil-1-pentilo, 2-metil-2-pentilo, 3-metil-2-pentilo, 4-metil-2-pentilo, 2-metil-3-pentilo, 3-metil-3-pentilo, 2,2-dimetil-1-butilo, 2,3-dimetil-1-butilo, 3,3-dimetil-1-butilo, 2-etil-1-butilo, 2,3-dimetil-2-butilo, 3,3-dimetil-2-butilo, heptilo u octilo.

25 Son carboxilatos (Vd) particularmente preferentes acetato, metoxiacetato, cianoacetato, propionato, iso-propionato, acrilato, butanoato, iso-butanoato, metacrilato, valeriato, pivalato, caprilato, oxalato, malonato, maleinato, fumarato, succinato, glutarato, piruvato, ftalato, isoftalato, tereftalato. Son carboxilatos muy particularmente preferentes formiato, acetato, propionato, benzoato.

30 Si en el caso del anión [B]^{a-} se trata de fosfato orgánico de las Fórmulas (Vi) o (Vj) o de fosfonato orgánico de las Fórmulas R_u y R_v representan independientemente entre sí preferiblemente metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, *terc*-butilo, fenilo y p-tolilo. Son fosfatos orgánicos (Vj) particularmente preferentes fosfato de dimetilo, fosfato de dietilo, fosfato de dibutilo, fosfato de bis(2-etilhexilo), fosfato de difenilo, fosfato de dibencilo. Son fosfonatos orgánicos (Vi) particularmente preferentes fosfato de P-metilo, fosfato de P-etilo, fosfato de dimetilo y fosfato de dietilo.

40 Los líquidos iónicos descritos en un procedimiento de acuerdo con la presente invención pueden tener añadidos además el 5-75 % en peso de sales de metal de la Fórmula



en donde a, b, x e y representan independientemente entre sí los números 1, 2, 3 o 4 y siendo el producto de x y b igual al producto de y y a.

45 Son cationes de metal preferente a este respecto Cr⁺², Cr⁺³, CO⁺², CO⁺³, Cu⁺¹, Cu⁺², Fe⁺², Fe⁺³, Mn⁺², Mn⁺³, Ni⁺², Ni⁺³, Ti⁺², Ti⁺³, Li⁺, Na⁺, K⁺, Cs⁺, Mg⁺², Ca⁺², Ba², Sr⁺², Zr⁺⁴, Sn⁺², Sn⁺⁴, Ag⁺, Zn⁺², y Al⁺³, se prefieren en particular Li⁺, Na⁺, K⁺, Mg⁺², Ca⁺², Zn⁺² y Al⁺³.

50 Además a los líquidos iónicos de correlación descritos se pueden haber añadido también hasta el 75 % en peso de otro líquido iónico discrecional no de coordinación (es decir, que no disuelve o comienza a disolver aramida) como aditivo.

55 La cantidad necesaria de líquido iónico de coordinación para comenzar a disolver una aramida de acuerdo con la presente invención a este respecto depende de la estructura química de la aramida, del grado de polimerización y del tipo del líquido iónico y se puede establecer fácilmente mediante experimentos previos. Se encuentran numerosos experimentos para establecer el comportamiento de disolución de aramiditas en los ejemplos 2 y 3.

60 Ha resultado que la disolución de una aramida en un líquido iónico de coordinación de acuerdo con la presente invención se puede adaptar mediante la temperatura. Para la solución por tanto el líquido iónico preferiblemente se calienta, por ejemplo, a temperaturas de 50 °C a 150 °C, preferiblemente de 50 °C a 100 °C, pudiendo calentarse de forma convencional o también mediante irradiación de microondas. Para comenzar a disolver dado el caso puede ser preferente trabajar con bajas temperaturas, por ejemplo a temperatura ambiente para evitar la disolución completa. Asimismo será evidente para el experto en la materia que el tiempo del tratamiento en la etapa a) del procedimiento de acuerdo con la invención para comenzar a disolver la aramida se debe elegir correspondientemente. En el Ejemplo 1 se aclara la dependencia de la temperatura del comportamiento de disolución al disolverse fibras de una meta-aramida (Nomex®) en acetato de 1-etil-3-metilimidazolio. Mientras que a

80 °C al 10 % en peso no son completamente solubles, con el calentamiento a 100 °C se genera una solución clara.

Además se ha mostrado que mediante la adición de un antidisolvente a una solución de una aramida en un líquido iónico de coordinación de acuerdo con la presente invención se pueden precipitar fibras de la aramida de la solución. Mediante la adición de un antidisolvente adecuado se puede reducir también de forma específica el poder de disolución de tal manera que solo se da en el comienzo de la disolución de la aramida.

A este respecto, un antidisolvente incluye disolvente que con la adición o una solución de la aramida conduce a una floculación de la aramida. Un antidisolvente se caracteriza por que en cualquier caso puede establecer una fuerza de interacción con el líquido iónico, por lo que puede entrar en competencia con la aramida disuelta y coagular el mismo como antidisolvente y finalmente precipitarlo o evitan la disolución completa. Un antidisolvente preferente incluye por ejemplo agua, alcoholes tales como metanol, etanol, propanoles, butanoles, glicoles, polialcoholes; aminas tales como alquilaminas, por ejemplo 1-propilamina, 1-butilamina; aldehídos, cetonas, tales como cetonas de alquilo, por ejemplo acetona, metiletilcetona; hidrocarburos halogenados, por ejemplo diclorometano, nitrilos tales como acetonitrilo, hidrocarburos nitrogenados, tales como nitrometano o incluso ácidos orgánicos, tales como ácidos carboxílicos, por ejemplo ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico.

La precipitación mediante adición de un antidisolvente representa por tanto también una variante de la forma en la que se puede llevar a cabo la etapa c) del procedimiento de acuerdo con la invención en cuya etapa se vuelve a coagular la zona que se ha comenzado a disolver de la aramida después de la unión. A este respecto, el líquido iónico para la precipitación de la aramida se mezcla con un antidisolvente y dado el caso se aíslan de la mezcla las fibras de aramida soldadas obtenidas.

En un aspecto, el procedimiento está caracterizado por que la zona que se ha comenzado a disolver de la aramida se vuelve a coagular

- i) al precipitarse la aramida mediante la adición de un antidisolvente o
- ii) al retirarse líquido iónico, al calentarse a una temperatura por encima del punto de descomposición térmica del líquido iónico, pero por debajo del punto de descomposición térmica de la aramida, retirándose líquido iónico en forma de productos de descomposición gaseosos, o por debajo de su punto de descomposición térmica, siempre que el líquido iónico de coordinación posea una presión de vapor suficientemente alta para destilar la misma dado el caso con vacío, o
- iii) al polimerizarse líquido iónico, o
- iv) una combinación de los mismos.

En una primera variante i), por lo tanto, la presente invención pone a disposición un procedimiento para soldar fibras de aramida, que está caracterizado por que las fibras de aramida comenzadas a disolver en el líquido iónico de coordinación para la precipitación de la aramida se mezclan con un antidisolvente y dado el caso se aíslan de la mezcla las fibras de aramida soldadas obtenidas. A este respecto se puede establecer fácilmente la cantidad necesaria del antidisolvente para la variante i) mediante experimentos previos. Por ejemplo, se ha encontrado que una adición de una a cinco partes de agua a una solución de una aramida en un líquido iónico de coordinación es suficiente para precipitar de la solución las fibras de aramida.

Las aramidias en general son térmicamente (hasta aproximadamente 400 °C) muy estables, mientras que los líquidos iónicos de coordinación ya son térmicamente inestables a temperaturas alrededor de 100-250 °C, de tal manera que los líquidos iónicos se pueden descomponer a las temperaturas indicadas en compuestos moleculares, que se pueden evaporar, lo que se puede acelerar aún más mediante la aplicación de vacío. Ya que se retira líquido iónico por esta vía, por tanto, las fibras de aramida se pueden volver a coagular mediante el tratamiento térmico. En este aspecto se hace referencia a líquidos iónicos tal como están descritos en el documento WO 2009/027250 de BASF SE. Estos compuestos se encuentran en un equilibrio químico con compuestos no iónicos neutros. A través de estos compuestos neutros se pueden eliminar mediante destilación el líquido iónico con el fin de la purificación o separación de impurezas. En el sentido del presente procedimiento se puede retirar, tal como se muestra en el Ejemplo 9, el líquido iónico de este modo y se puede hacer coagular la aramida. La clase de los líquidos iónicos que se pueden retirar de este modo comprende por ejemplo aquellos con un catión seleccionado del grupo que comprende 1,3-dimetilimidazolio, 1,3-dietilimidazolio, 1-etil-3-metilimidazolio, 1-propil-3-metilimidazolio y 1-butil-3-metilimidazolio y un anión seleccionado de cloruro, formiato, acetato, propionato, fosfato de dimetilo, fosfato de dietilo, fosfato de dibutilo, fosfonato de dimetilo y carboxilatos (lineales o cíclicos con uno o dos grupos carboxilato).

Asimismo, la presente invención pone a disposición un procedimiento para producción de fibras de aramida que está caracterizado por que se calienta una solución de una aramida en un líquido iónico de coordinación a una temperatura por encima del punto de descomposición térmica de líquido iónico, pero por debajo del punto de descomposición térmica de la aramida, retirándose líquido iónico en forma de productos de descomposición gaseosos y obteniéndose de este modo la aramida soldada.

Otra alternativa para reestablecer la estructura nativa de las fibras de aramida es retirar el líquido iónico como reactivo de comienzo de disolución mediante modificación química. A este respecto, los componentes de líquido

iónico pueden estar seleccionados de tal manera que se pueden polimerizar. Después de la polimerización ya no están disponibles como medios adecuados para comenzar a disolver la aramida y la aramida precipita en forma soldada. El experto en la materia puede escoger líquidos iónicos que se puedan retirar de ese modo mediante sus funcionalidades. Son adecuados para la polimerización por ejemplo líquidos iónicos cuyo catión y/o anión presenta cadenas laterales de hidrocarburos insaturadas. Son cationes polimerizables por ejemplo 1-vinil-3-metilimidazolio, 1-alil-3-metilimidazolio, trialilmetilamonio, que polimerizan también independientemente del anión. Como aniones que se pueden polimerizar se pueden indicar por ejemplo acrilatos y carbonato de alilo. Pero el experto en la materia puede seleccionar también a partir de otros aniones de coordinación con doble enlace.

En el transcurso de la coagulación se pueden combinar también distintos métodos que tienen como objetivo establecer las interacciones nativas de las aramiditas y anular el comienzo de la disolución de las fibras.

Además la presente invención desvela fibra o fibras de aramida soldadas.

Una fibra de aramida soldada que se puede obtener según un procedimiento de acuerdo con la invención puede ser por ejemplo una fibra de aramida individual que está soldada consigo misma a través de distintas zonas. Por ejemplo, una fibra de aramida soldada puede formar un anillo al conseguirse el cierre del anillo mediante la soldadura de los extremos de la misma fibra. Además, en el caso de las fibras de aramida soldadas se puede tratar de una primera y al menos otra fibra de aramida que están soldadas una con otra a través de al menos una zona de contacto. También son fibras de aramida soldadas disposiciones bidimensionales que se componen de varias fibras de aramida soldadas entre sí de un tejido. Una zona soldada se puede detectar por ejemplo mediante microscopía por el recorrido de la fibra.

En particular, la invención se refiere a fibras de aramida soldadas que se pueden obtener según un procedimiento de acuerdo con la invención.

En otro aspecto, la invención pone a disposición un cuerpo conformado de aramida soldada que se puede obtener según un procedimiento de acuerdo con la invención.

A este respecto, un cuerpo conformado de acuerdo con la invención puede adoptar distintas formas. Mediante fibras y láminas de aramiditas soldadas unas al lado de otras se pueden producir cuerpos conformados de aramida planos bidimensionales con un tamaño discrecional. Prácticamente para esto únicamente se comienzan a disolver las zonas de borde de las unidades individuales, se ponen en contacto entre sí y se unen de acuerdo con la invención. Estos puntos de unión presentan a causa de la soldadura una estabilidad que es comparable a la del interior de las unidades individuales, pero al menos mejor que cuando las unidades están enlazadas entre sí a través de uniones alternativas. Las láminas soldadas de acuerdo con la invención a diferencia de los tejidos calandrados pueden asumir superficies de forma prácticamente discrecional y de tamaño discrecional. Y a este respecto presentan propiedades de material ventajosas con respecto a las superficies adheridas.

Para la producción de conformados tridimensionales, las fibras o unidades de aramida se pueden soldar entre sí estratificadas unas sobre otras. Con ayuda de plantillas o apoyos para la conformación externa se pueden conseguir también cuerpos huecos y formas prácticamente discrecionales. Los cuerpos conformados de aramida tridimensionales en función de la estructura y fin pueden estar diseñados de forma que se conforman ellos mismos, es decir, a diferencia de láminas presentan la rigidez necesaria para servir de componente. Ha resultado ventajoso para altas resistencias calentar el cuerpo conformado en el sentido de un tratamiento posterior después de la coagulación. Con ello se mejoran la retirada completa del disolvente y la coagulación. También es ventajoso que las fibras se suelden unas con otras no solo en los puntos de intersección, sino también a lo largo de zonas paralelas de mayor longitud de la fibra de aramida.

También los tejidos de aramida, es decir, disposiciones de fibras de aramida, se pueden modificar de forma correspondiente al procedimiento de acuerdo con la invención de tal modo que las fibras individuales estén unidas unas con otras o se conviertan unas en otras. A diferencia de los tejidos de aramida conocidos hasta la fecha para una vestimenta antibala de este modo se puede facilitar también un material protegido frente a apuñalamiento para vestimenta de protección, ya que las fibras de aramida individuales ya no pueden escapar de la herramienta de apuñalamiento que penetra y, por tanto, ya no se pueden producir hendiduras de paso.

La invención facilita además una cinta de transporte que comprende una carcasa que está caracterizada por que la carcasa comprende un cuerpo conformado de aramida soldada que se puede obtener según un procedimiento de acuerdo con la invención.

Las cintas de transporte se emplean en cintas transportadoras o transportadores de cinta, quedando abarcadas en el sentido de la presente invención también cintas transportadoras. A este respecto, la carcasa forma el elemento que media la fuerza de tracción y se ha de entender en el presente documento de forma sinónima a la expresión soporte de tracción.

La carcasa de una cinta de transporte de acuerdo con la invención está estructurada preferiblemente a partir de al

menos una cinta de aramida de tipo lámina o fibra de aramida paralelas, que se han cerrado hasta dar un anillo mediante un punto de contacto soldado. Con ello a lo largo de toda la longitud de la cinta de transporte se facilita la resistencia a la tracción deseada. También se garantiza mediante una carcasa de acuerdo con la invención una buena protección de ruptura dieléctrica.

5 Además de estas aplicaciones, los cuerpos conformados de acuerdo con la invención son adecuados también en la construcción de aeronaves, por ejemplo para la navegación aérea. En especial en la construcción aeronáutica se puede emplear ventajosamente aramida soldada, ya que mediante el establecimiento de una unión estable (a diferencia de las fibras sueltas de aramida) se puede prescindir del empleo de una matriz de polímero circundante o al menos se puede reducir la misma. Por ello no solo se puede ahorrar material, sino que también se resuelve el objetivo de ahorrar peso.

Los conocimientos de acuerdo con la invención para la solución y el comienzo de la disolución de aramidas con líquidos iónicos se pueden transferir también ventajosamente a otros procedimientos con aramidas. Serían ejemplos

- 15 - una modificación de superficies de aramidas, por ejemplo para la unión a otros materiales (promotores de la adhesión químicos),
- la producción de materiales compuestos al comenzarse a disolver una aramida y/u otro polímero/biopolímero junto con un líquido iónico de coordinación y al soldarse entre sí mediante la adición de un antidisolvente.
- 20 - la preparación de una solución de aramidas en líquido iónico de coordinación y el uso de la misma como adhesivo de alta resistencia en general así como para la adhesión para la soldadura de aramidas u otros polímeros y biopolímeros que se pueden hinchar o disolver en el líquido iónico entre sí, pudiendo realizarse la coagulación de la aramida disuelta mediante la adición de antidisolventes adecuados en fase líquida o de vapor o también por la absorción de humedad del aire, ya que en particular los líquidos iónicos de coordinación son muy higroscópicos,
- 25 - la retirada de aramidas de superficies de material en el sentido de una limpieza.

En los siguientes ejemplos, todas las indicaciones de temperatura son en grados Celsius (°C). Los ejemplos indican, aparte de experimentos del comportamiento de disolución de aramidas, variantes de realización ejemplares del procedimiento para la soldadura de fibras de aramida así como la producción de cuerpos conformados de acuerdo con la invención.

Los dibujos explicativos muestran:

35 La Fig. 1, el corte transversal de una disposición para la soldadura de una primera fibra de aramida 102 y una segunda fibra de aramida 103 sobre un portaobjetos 101, solapándose las fibras a lo largo de una zona con la longitud L;

40 la Fig. 2, el corte transversal de una disposición para la producción de un cuerpo conformado cilíndrico, estando dispuesto sobre un cuerpo de apoyo 201 un tejido de aramida 202 que está rodeado por una red 203 y se fija con abrazaderas 204;

45 la Fig. 3, el corte transversal de una disposición para la producción de un cuerpo conformado tridimensional, en donde está incluido un tejido de aramida 302 entre una primera red de apoyo 301 y una segunda red de apoyo 303 y se fija la disposición con abrazaderas 304.

Ejemplo 1

50 Se disolvieron fibras Nomex® 1780dtex a 80 °C durante 3 h en acetato de 1-etil-3-metilimidazolio con agitación magnética. Con la adición del 5 % en peso de fibras de Nomex® se produjo una solución viscosa clara. Con adición del 10 % en peso de fibras Nomex® en primer lugar no se disolvieron por completo todas las fibras, con el calentamiento a 100 °C se produjo de nuevo una solución viscosa clara. A 100 °C mediante la adición adicional de fibras de Nomex® se pudo aumentar la concentración al 20 % en peso disuelto claro, por lo que se produjo una resolución muy viscosa.

55 Se mezclaron 10 g de acetato de 1-etil-3-metilimidazolio (CAS 143314-17-4; contenido HPLC > 98 % en peso, agua <1 % en peso) con 100 mg de fibras Technora® T-240 220 dtex y se agitaron magnéticamente durante una noche en un matraz redondo cerrado a 80 °C. Las fibras de copolímero de aramida se disolvieron por completo y se produjo una mezcla homogénea. Después del enfriamiento y la adición de aproximadamente el 50 % en peso como antidisolvente se volvieron a precipitar las fibras y mediante agitación con un capilar de vidrio se "enrollaron" al menos en parte alrededor del capilar. Ya con la adición de aproximadamente 10 % en peso de agua se produjo un enturbiamiento con una precipitación incipiente. Se puede asumir que el acetato de 1-etil-3-metilimidazolio con hasta el 10 % en peso de agua aún está en disposición de disolver fibras de Technora®.

Ejemplo 2

65 Se mezclaron en cada caso 3 mg de fibras Technora® T-240 220 dtex (un copolímero de para-aramida) y fibras

Nomex® - 1780 dtex (una meta-aramida) con en cada caso 1 g de los siguientes líquidos iónicos secos (<1 % en peso de agua) o sales y se agitaron durante tres horas a 100 °C. Se observó y se midió el comportamiento de solvatación de las fibras de aramida, obteniéndose los resultados indicados en la Tabla 3.

5

Tabla 3

N.º	Líquido iónico/sal	N.º de CAS	Technora®	Nomex®
1	acetato de 1-etil- 3-metilimidazolio	143314-17-4	completamente disuelto	completamente disuelto
2	cloruro de 1-butil- 2,3-dimetilimidazolio	98892-75-2	completamente disuelto	completamente disuelto
3	acetato de 1-butil-3-metilimidazolio	284049-75-8	completamente disuelto	completamente disuelto
4	cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio	79917-90-1	completamente disuelto	completamente disuelto
5	dietilfosfato de 1-etil-3-metilimidazolio	848641-69-0	completamente disuelto	completamente disuelto
6	benzoato de 1-etil-3-metilimidazolio-	150999-33-0	completamente disuelto	completamente disuelto
7	dimetilfosfonato de 1-etil-3-metilimidazolio	1059603-87-0	completamente disuelto	completamente disuelto
8	cloruro de 1-hexil- 3-metilimidazolio	171058-17-6	completamente disuelto	completamente disuelto
9	cloruro de 1-octil-3-metilimidazolio	64697-40-1	completamente disuelto	completamente disuelto
10	acetato de tributilmetilamonio	131242-39-2	completamente disuelto	completamente disuelto
11	dibutilfosfato de tributilmetilfosfonio	947601-89-0	completamente disuelto	gelificado
12	carbonato de metilo de tributilmetilfosfonio	120256-45-3	completamente disuelto	gelificado
13	acetato de metoxietiltrimetilamonio		completamente disuelto	completamente disuelto
14	octanoato de 1-etil-3-metilimidazolio	1154003-55-0	completamente disuelto	completamente disuelto
15	decanoato de 1-etil-3-metilimidazolio-	1289051-61-1	completamente disuelto	completamente disuelto
16	acetato de 1,1,3,3-tetrametilguanidinio	16836-76-3	gelificado	comenzado a disolverse
17	cloruro de 1-decil-3-metilimidazolio	171058-18-7	gelificado	gelificado
18	acetato de trioctilmetilamonio	35675-83-3	gelificado	comenzado a disolverse
19	cloruro de tetrabutilamonio	1112-67-0	completamente disuelto	gelificado
20	cloruro de 1-bencil-3-metilimidazolio	36443-80-8	gelificado	gelificado
21	cloruro de trioctilmetilfosfonio	35675-28-6	completamente disuelto	comenzado a disolverse
22	acetato de trioctilmetilfosfonio		completamente disuelto	comenzado a disolverse
23	sulfato de metilo de 1-etil-3-metilimidazolio	516474-01-4	sin modificar	gelificado
24	cloruro de tributilamonio	38466-21-6	sin modificar	sin modificar
25	sulfato de 1-etil-3-metilimidazolio	143314-18-5	sin modificar	sin modificar
26	fosfonato de etilo de 1-etil-3-metilimidazolio	1159682-38-8	sin modificar	sin modificar
27	nitrate de 1-butil-3-metilimidazolio	179075-88-8	sin modificar	sin modificar
28	tetracloroferrato de 1-butil-3-metilimidazolio	359845-21-9	sin modificar	sin modificar
29	tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio	174501-65-6	sin modificar	sin modificar
30	metanosulfato de 1-etil-3-	145022-45-3	sin modificar	sin modificar

N.º	Líquido iónico/sal	N.º de CAS	Technora®	Nomex®
	metilimidazolio			
31	tiocianato de 1-etil-3-metilimidazolio	331717-63-6	sin modificar	sin modificar
32	trifluorometanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio	145022-44-2	sin modificar	sin modificar
33	propionato de dimetil-2-hidroxietilamonio	932394-20-2	sin modificar	sin modificar
34	metanosulfonato de trietilamonio	93638-15-4	sin modificar	sin modificar
35	salicilato de 1-etil-3-metilimidazolio	945611-28-9	sin modificar	sin modificar
36	octadecanoato de 1-etil-3-metilimidazolio	888724-53-6	sin modificar	sin modificar
37	acetato de litio dihidrato	6108-17-4	sin modificar	sin modificar
38	cloruro de zinc monohidrato	21351-92-8	sin modificar	sin modificar
39	N-óxido de N-metilmorfolina monohidrato	70187-32-5	sin modificar	sin modificar
40	mezcla de cloruro de colina-urea (relación molar 1:2, <i>Deep Eutectic Solvent</i>)	8069-55-4	sin modificar	sin modificar
41	Fosfato de tributimetilfosfonio/DMSO 1:1		completamente disuelto	completamente disuelto

Las fibras de aramida que se habían mezclado con los líquidos iónicos N.º 1-15 se han disuelto por completo y se pueden volver a precipitar por adición de agua como antidisolvente. Los líquidos iónicos 16 a 19 mostraron un efecto de gran hinchamiento, sin embargo ambos tipos examinados de fibras solo se gelificaron o en parte no se disolvieron por completo; los líquidos iónicos 20 a 22 solo comenzaron a disolver superficialmente el copolímero de aramida. También en los líquidos iónicos 16 a 22 mediante la adición de agua se pudo retroceder el proceso de hinchamiento. Todos los demás líquidos iónicos (24 a 36) dejaron las fibras sin cambios. Los contraejemplos 37 a 40 representan masas fundidas de sal o compuestos orgánicos que el experto en la materia conoce para la disolución de otras fibras, tales como N-óxido de N-metilmorfolina monohidrato. Se muestra que estos agentes a diferencia de los líquidos iónicos no son adecuados para disolver fibras de aramida. Esto al parecer se aplica también al N.º 40 como un representante de los denominados "*Deep Eutectic Solvents*"; en este caso el catión de colinio se coordina con la urea y no con la fibra de aramida. El N.º 41 muestra que también una muestra con un líquido iónico con un co-disolvente muestra un buen comportamiento de disolución.

A partir de esto se ha podido deducir que la capacidad para la disolución depende de las propiedades particulares de los líquidos iónicos. Además también dentro de los líquidos iónicos se muestran diferencias en las propiedades de disolución. Con respecto al catión, el mismo debería ser cuaternario. No son adecuados para la disolución cationes protonados con basicidad demasiado baja, por ejemplo los líquidos iónicos N.º 24, 33 y 34. La disolución también depende del anión, que tiene que ser muy coordinante. También parece ser favorable una mayor basicidad del anión o ningún protón ácido.

Con un tamaño creciente o una longitud en aumento de las cadenas laterales de los cationes cuaternarios disminuye el poder de disolución de líquido iónico, lo que se manifiesta en que no disuelven por completo las aramiditas, solo las comienzan a disolver o gelificar. Este poder de disolución "modulado" puede ser deseado para soldar las fibras consigo mismas u otras fibras de polímero solo superficialmente sin disolver por completo toda la fibra o soldar los filamentos internos de la fibra entre sí. Una comparación de las sales de cloruro de 3-metilimidazolio con diferente sustitución en la posición 1 muestra que 1-butilo (N.º 3) y 1-octilo (N.º 9) disuelven por completo las fibras de aramida, mientras que 1-decilo (N.º 17) conduce a la gelificación de ambos tipos de fibras al igual que el resto 1-benzilo voluminoso e inflexible (N.º 20).

De forma interesante, el sulfato de metilo 1-etil-3-metilimidazolio (N.º 23), como único representante del compuesto examinado con anión que contiene azufre, pudo gelificar fibras de Nomex®. Parece ser que los sulfatos de alquilo con cadenas de alquilo cortas probablemente a causa de la proporción relativamente alta de oxígeno son aniones de coordinación adecuados. Estos representantes de los líquidos iónicos están fácilmente disponibles en el mercado. Por tanto, en el caso de los líquidos iónicos con el anión de sulfato de metilo o sulfato de etilo se puede tratar de líquidos iónicos preferentes para procedimientos de acuerdo con la invención.

Ejemplo 3

En cada caso 3 mg de fibras de Kevlar® K29 (una para-aramida) se mezclaron con en cada caso 1 g de los siguientes líquidos iónicos y se agitaron durante tres horas a 100 °C. El comportamiento de solvatación de las fibras de aramida en distintos líquidos iónicos se observó y se midió, obteniéndose los resultados indicados en la Tabla 4.

5

Tabla 4

N.º	Líquido iónico/sal	N.º de CAS	Kevlar®
1	fluoruro de 1-etil-3-metilimidazolio	133928-43-5	gelificado
2	fluoruro de 1-etil-3-metilimidazolio / DMSO 1:1	133928-43-5	completamente disuelto
3	fluoruro de tetrabutilamonio hidrato	22206-57-1	no disuelto
4	fluoruro de tetrabutilamonio hidrato / DMSO 1:1	22206-57-1	disuelto prácticamente por completo
5	fluoruro de tetrabutilamonio / DMSO 1:1	429-41-4	completamente disuelto
6	hidróxido de tetrabutilamonio / DMSO 1:1	2052-49-5	completamente disuelto
7	hidróxido de dimetilmorfolinio / DMSO 1:1	69013-77-0	gelificado
8	fluoruro de tetrabutilamonio / N-metil-pirrolidona 1:1	429-41-4	gelificado
9	fluoruro de tetrabutilamonio / N-metilimidazol 1:1	429-41-4	gelificado
10	fluoruro de tetrabutilamonio / piridina 1:1	429-41-4	gelificado
11	fluoruro de tetrabutilamonio / fosfato de trietilo 1:1	429-41-4	sin cambios

En el caso de todos los demás líquidos iónicos y sales descritas en el Ejemplo 2, el Kevlar® K29 era completamente insoluble. La comparación entre el Ejemplo 2 y el Ejemplo 3 muestra que la fibra de para-aramida Kevlar® se comporta de forma diferente a la fibra de meta-aramida Nomex® o el copolímero de para-aramida Technora®. Cabe suponer que los enlaces de puente de hidrógeno en la interacción de dos polímeros de para-aramida son particularmente fuertes, por un lado a causa de los enlaces N-H muy polarizados por la posición para y, por otro lado, a causa de la disposición geométrica óptica. Para la disolución de una fibra de para-aramida son adecuados solo los líquidos iónicos que presentan un anión de gran coordinación. Una gelificación se pudo mostrar con el halogenuro fluoruro como anión (N.º 1), siendo las variantes secadas más adecuadas que el hidrato (N.º 3). También el hidróxido es adecuado como anión de un líquido iónico para el comienzo de la disolución (N.º 6 y 7). Asimismo se asumen como aniones adecuados los alcóxidos y óxidos de arilo. Con respecto a los cationes se pudo conseguir al menos el comienzo de la solución tanto para los cationes heteroaromáticos (N.º 1 y 2) como los compuestos de amonio cuaternarios (N.º 3 a 10).

Adicionalmente ha dado buen resultado en este caso para la disolución completa la adición de DMSO como co-disolvente para optimizar las propiedades de disolución para las fibras de para-aramida (N.º 2, 4, 5 y 6). También para otros compuestos orgánicos se ha podido mostrar este efecto como co-disolvente (N.º 8 a 10).

25 Ejemplo 4

Se mezclaron 100 mg de fibras Technora® T-240 220 dtex con 10 g de acetato de 1-butil-3-metilimidazolio seco (BMIM-OAc) y se pusieron durante 3 horas cerrados a 80 °C en la estufa de secado, agitándose de vez en cuando. Se produjo una solución viscosa. Después se mezcló la solución de aramida (IL) con agitación con distintos disolventes (LM) en una relación de volumen IL : LM.

En la Tabla 5 están mostrados los efectos de diversos disolventes sobre una solución de fibras de copolímero de aramida en acetato de 1-butil-3-metilimidazolio.

Tabla 5

N.º	Disolvente	ϵ	α	β	π^*	IL : LM	Observación
1	dimetilsulfóxido	46,5	0,00	0,76	1,00	1:1-1:10	solución clara
2	N,N-dimetilformamida	36,7	0,00	0,69	0,88	1:1-1:10	solución clara
3	N-metil-2-pirrolidona	32,2	0,00	0,77	0,92	1:1-1:10	solución clara
4	N-metilimidazol	-	0,00	0,82	-	1:1-1:10	solución clara
5	piridina	12,9	0,00	0,64	0,87	1:1-1:10	solución clara
6	fosfato de trietilo	13,0	0,00	0,77	0,72	1:1-1:10	solución clara
7	acetonitrilo	35,9	0,19	0,40	0,66	1:5	floculación espontánea
8	ácido acético	6,2	1,12	0,45	0,64	1:5	floculación espontánea
9	metanol	32,7	0,98	0,66	0,60	1:5	floculación espontánea
10	nitrometano	35,9	0,22	0,06	0,75	1:5	floculación espontánea
11	2-propanol	19,9	0,76	0,84	0,48	1:5	floculación espontánea
12	agua	78,4	1,17	0,47	1,09	1:5	floculación espontánea
13	1-butilamina	5,4	0,00	0,72	0,31	1:5	floculación lenta
14	1-propilamina	-	-	-	-	1:5	floculación lenta
15	acetona	20,6	0,08	0,48	0,62	1:5	floculación lenta
16	diclorometano	8,9	0,13	0,10	0,73	1:5	floculación lenta
17	1,4-dioxano	2,2	0,00	0,37	0,49	1:5	no miscible, enturbiamiento

N.º	Disolvente	ϵ	α	β	π^*	IL : LM	Observación
18	acetato de etilo	6,0	0,00	0,45	0,45	1:5	no miscible, enturbiamiento
19	tetrahidrofurano	7,6	0,00	0,55	0,55	1:5	no miscible, enturbiamiento
20	tolueno	2,4	0,00	0,11	0,49	1:5	no miscible

Los resultados en la Tabla 5 muestran el comportamiento después de la adición de estos disolventes y se relaciona este comportamiento con la constante dieléctrica relativa ϵ y los parámetros de solvente Kamlet-Taft α , β y π^* ("Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry"; Christian Reichardt, WILEY-VCH Verlag, Weinheim 2003, ISBN 3-527-30618-8; Kamlet, M. J.; Abboud, J. L.; Taft, R. W. J. Am. Chem. Soc. 1977, 99, 6027; Kamlet, M. J.; Taft, R. W. J. Am. Chem. Soc. 1976, 98, 377; Kamlet, M. J.; Hall, T. N.; Boykin, J.; Taft, R. W. J. Org. Chem. 1979, 44, 2599; Taft, R. W.; Kamlet, M. J. J. Am. Chem. Soc. 1976, 98, 2886).

Si se observan los resultados de la Tabla 5, se pueden clasificar los disolventes en tres grupos:

Grupo III: los disolventes N.º 17-20 muestran una baja constante dieléctrica ($\epsilon < 8$), una ausencia de propiedad de donador de enlace de puente de hidrógeno ($\alpha = 0$) y una propiedad de aceptor de enlace de puente de hidrógeno de baja a media ($\beta < 0,55$). Estos disolventes presentan fuerzas de interacción demasiado reducidas para poder disolver el líquido iónico de coordinación y por tanto no son adecuados. En este grupo se incluyen entre otros ésteres, éteres, hidrocarburos.

Grupo II: los disolventes N.º 7-16 muestran constantes dieléctricas bajas de $\epsilon = 5-9$, pero por contra valores muy altos para α (ácido acético), β (1-butilamina) o π^* (diclorometano) o muestras constantes dieléctricas altas de $\epsilon = 20-78$ y al menos un valor de medio alto para α , β y π^* . Por tanto, se caracterizan por que pueden establecer al menos un poder de interacción fuerte con el líquido iónico, por lo que entran en competencia con la aramida disuelta y coagulan la misma como antidisolvente y finalmente precipitan la misma. A este respecto, se muestran particularmente adecuados aquellos disolventes que muestran un gran valor de α ($\alpha > 0,7$), es decir, actúan a través de enlaces de puente de hidrógeno como donadores fuertes y bloquean en el líquido iónico los aceptores de enlace de puente de hidrógeno, es decir, los aniones de coordinación. En este grupo se incluyen agua, alcoholes, ácidos carboxílicos, aminas, aldehídos, cetonas, diclorometano, acetonitrilo y nitrometano, de forma particularmente preferente agua; alcoholes tales como metanol, etanol, propanoles, butanoles, glicoles, polialcoholes; ácidos carboxílicos tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico; cetonas tales como acetona, metiletilcetona. En general se prefieren los disolventes que presentan un $\epsilon \geq 5$, un $\alpha \geq 0,22$ y un β y/o $\pi^* \geq 0,4$, se prefieren en particular aquellos que presentan un $\epsilon \geq 5$, un $\alpha \geq 0,7$ y un β y/o $\pi^* \geq 0,4$.

Grupo I: los disolventes N.º 1-6 muestran constantes dieléctricas de medias a altas de $\epsilon = 13 - 47$, falta de propiedad de donador de enlace de puente de hidrógeno ($\alpha = 0$), alta propiedad de aceptor de enlace de puente de hidrógeno ($\beta > 0,6$) y muy alta dipolaridad / capacidad de polarización ($\pi^* > 0,7$).

Al parecer están en disposición de mantener en solución el polímero de Kevlar disuelto mediante enlaces de coordinación en el líquido iónico junto con el líquido iónico; ya que los altos valores para ϵ y β por un lado son típicos de disolventes que, como sabe el experto en la materia, pueden disolver bien iones y al mismo tiempo no se forman enlaces de puente de hidrógeno con los aniones ($\alpha = 0$), los enlaces de coordinación de los aniones con el polímero de Kevlar evidentemente se conservan y el polímero queda asimismo en solución. Por tanto, en este grupo se incluyen todos los disolventes apróticos muy polares, tales como por ejemplo heterociclos de nitrógeno aromáticos, amidas de ácido carboxílico cíclicas y lineales, sulfóxidos, sulfonas, ésteres y amidas de ácido alquilfosfórico, ésteres de ácido carbónico cíclicos. De forma muy general se prefieren los disolventes que presentan un $\epsilon \geq 10$, un $\alpha < 0,05$, un $\beta > 0,60$ y/o $\pi^* > 0,65$, tales como por ejemplo piridinas, dimetilcianamida, quinolinas, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N,N-dietilacetamida, dimetilsulfóxidos, fosfatos de trietilo, fosfatos de trimetilo, fosfatos de tributilo, N-metilpirrolidonas, ftalato de dimetilo, N,N,N',N'-tetrametilurea, 1-óxido de tiolano, N,N,N',N'-tetrametilguanidina, N-alkilimidazoles, anilinas, dialquilsulfóxidos, diarilsulfóxidos.

De los resultados descritos en el Ejemplo 4 se deduce que los disolventes del grupo I son adecuados de forma ideal como co-disolvente para ajustar con ello por ejemplo viscosidad y punto de solidificación de la solución de aramida iónica, para modular las propiedades de solvatación de líquido iónico (véase el Ejemplo 3), para llevar a cabo reacciones y modificaciones químicas del polímero de Kevlar disuelto, para llevar a solución los reactantes para tales reacciones, para llevar a solución aditivos, para modificar la tensión superficial y la capacidad de humectación, para reducir espumas, para modificar o comenzar a disolver superficies de material con las que se debe unir o soldar la aramida (véase el Ejemplo 5). Además se deduce que los disolventes del grupo II son adecuados como antidisolvente para volver a coagular y precipitar la aramida disuelta (véase los Ejemplos 1 a 3) o con una dosificación reducida son adecuados para reducir el poder de disolución del líquido iónico y ajustarlo a un valor deseado. Esto último puede ser necesario por ejemplo para soldar las fibras de aramida consigo mismas o con otras fibras de polímero solo o superficialmente sin disolver por completo toda la fibra o soldar los filamentos internos de la fibra entre sí.

Ejemplo 5

Se mezclaron 60 mg de fibras Technora® T-240 220 dtex con 2 g de acetato de 1-butil-3-metilimidazolio seco y se pusieron durante 3 horas cerradas a 80 °C en la estufa de secado, agitándose de vez en cuando. Se produjo una solución dúctil muy viscosa. Esta solución se aspiró en una jeringa de plástico de 1 ml sin cánula, se dotó de una cánula fina ("cánula de insulina" 0,3x12 mm) y se inyectó en un vaso de agua. Se formó un hilo amarillo claro a partir del copolímero de aramida, que se pudo extraer del baño y que después del secado mostró el color típico de las fibras originales.

Se preparó una solución de 3 mg de Kevlar®-K29 en 1 g de un disolvente compuesto por hidróxido de tetrabutilamonio / DMSO 1:1. El disolvente se generó mediante mezcla de una solución acuosa al 40 % de hidróxido de tetrabutilamonio y dimetilsulfóxido en una relación de masa 1:1 (con respecto al hidróxido de tetrabutilamonio puro contenido en la solución acuosa al 40 %) y retirada del agua al vacío a 70 °C y presión decreciente hasta 20 mbar. A este respecto la aramida ya se había añadido y se disolvió. Después de la disolución de aramida se mostraron 2 fases: una fase viscosa de color rojo, que contenía la aramida disuelta, y una fase de baja viscosidad incolora, que se componía probablemente de un exceso de DMSO. La fase viscosa de color rojo se introdujo en una jeringa. Mediante la inyección en un baño de agua se pudo coagular el Kevlar® K29 disuelto y se produjo un hilo de color característico, que se pudo retirar después de un tiempo de espera de dos horas y se trató posteriormente de forma térmica a 90 °C en la estufa de secado.

Ejemplo 6

Se sumergieron 4 trozos de hilos Technora® T-240 220 dtex de aproximadamente 3 cm de longitud y aproximadamente 1 mm de espesor (fibras hiladas del copolímero de para-aramida) durante aproximadamente 10 segundos en acetato de 1-butil-3-metilimidazolio seco hasta la humectación completa y se retiró el exceso de líquido iónico mediante frotado con celulosa. Los hilos preparados de este modo se pusieron rápidamente (en líquido iónico es higroscópico y el agua actúa como antidisolvente) en forma de un cuadrado y cruzándose en las esquinas sobre un portaobjetos y se puso por encima un segundo portaobjetos. Los dos portaobjetos se sujetaron con abrazaderas de metal por los extremos, de tal manera que se ejerció una presión constante sobre los hilos que se cruzaban y humectados con líquido iónico.

La estructura de ensayo se puso durante una hora a 80 °C en la estufa de secado y después se sumergió en un vaso de precipitados con agua, no habiéndose retirado aún las abrazaderas. Mediante una inmersión reiterada, reposado durante 5 minutos y nueva extracción se eliminó por lavado de las fibras el líquido iónico que se encontraba dentro de los portaobjetos. Se retiraron las abrazaderas y se pudo retirar un cuadrado mecánicamente estable de los hilos.

Bajo el microscopio se muestra que un hilo no tratado que se encuentra en la parte de la imagen se compone de muchas fibras individuales claramente diferenciadas. A diferencia de esto, las fibras individuales de los hilos tratados se habían fundido entre sí y el punto de cruzamiento se había soldado entre sí, lo que se podía reconocer claramente en la transición curvada entre el hilo horizontal y el vertical.

Ejemplo 7

Se extendió hasta la inhibición completa sobre dos trozos de aproximadamente 50 cm de longitud de un hilo Nomex® 1780 dtex de aproximadamente 2 mm de anchura (una meta-aramida) en cada caso en un extremo a lo largo de una longitud de 5 cm mediante un pincel de cerdas de 1 cm de anchura habitual en líquido iónico acetato de 1-etil-3-metilimidazolio (EMIM-OAc, CAS 143314-17-4; contenido HPLC >98 % en peso, agua <1 % en peso). Como está representado en la Figura 1, los extremos tratados de este modo de los hilos 102 y 103 se pusieron ahora sobre un portaobjetos 101 habitual de vidrio mediante una pinza de forma exactamente solapante. La longitud L de la región de solapamiento ascendió a 5 cm. Se retiró el exceso de líquido iónico mediante celulosa, teniendo en cuenta que los dos extremos del hilo no cambiaron su posición solapante.

El portaobjetos preparado de este modo se calentó ahora durante 1 hora a T = 90 °C en una estufa de secado. El portaobjetos con los trozos de hilo se extrajo ahora de la estufa de secado, se enfrió ligeramente y se pulverizó a lo largo de los trozos de hilo cuidadosamente con un pulverizador con agua destilada, comenzando a coagular la meta-aramida gelificada en el líquido iónico mediante la absorción de agua. El portaobjetos junto con los trozos de hilo se enjuagó ahora durante 2 horas en agua a 50 °C (vaso de precipitados con agitador magnético) para eliminar los últimos restos de líquido iónico EMIM-OAc. Los trozos soldados de hilo se pusieron ahora para el tratamiento posterior térmico durante 2 h a 105 °C en la estufa de secado.

Durante el calentamiento el hilo de Nomex® se convirtió en ópticamente translúcido y después de la coagulación por agua como antidisolvente se produjo de nuevo un sólido blanco con el mismo color que el hilo original de Nomex®. El tratamiento posterior en la estufa de secado condujo a que el punto soldado aumentó hápticamente de forma claramente detectable en cuanto a dureza.

Ejemplo 8

De forma análoga al Ejemplo 7 se produjeron ahora en cada caso 5 trozos de hilos soldados de Nomex® 1780 dtex, diferenciándose del siguiente modo las tres variantes a.) –c.):

a.) uso de EMIM-OAc sin diluir, solapamiento 5 cm (véase el Ejemplo 6)

b.) uso de una solución acuosa solo al 20 % de EMIM-OAc (aplicación de una menor cantidad), solapamiento 5 cm; en este caso después de 45 min de calentamiento a $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ se aplicó un segundo portaobjetos y mediante una abrazadera de metal se ejerció presión sobre los dos extremos de hilo tratados. Después se calentó durante otros 15 min a $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$, finalmente se enjuagó toda la estructura durante una hora en agua caliente a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (vaso de precipitados con agitador magnético), se descompuso la estructura y los hilos soldados se siguieron tratando como se ha descrito en el Ejemplo 6 (enjuagado 2 h a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, tratamiento posterior térmico durante 2 h a $105\text{ }^{\circ}\text{C}$).

c.) uso de EMIM-OAc sin diluir, no obstante longitud de solapamiento L solo 1 cm.

Para estimar las resistencias a la tracción de las muestras de hilo se procedió del siguiente modo:

Un peso de 20 kg compuesto de un bidón lleno de agua con un tamaño adecuado se puso sobre una báscula de bandeja superior, teniendo la báscula un intervalo de medición de como máximo 60 kg y una precisión de $d = 10\text{ g}$. La indicación se taró con el peso a 0,00 kg. El hilo de Nomex que se iba a ensayar se fijó mediante un modo en el mango del bidón y en el otro extremo en una varilla de metal (longitud = 20 cm, diámetro 1 cm). Mediante una lenta elevación de la varilla de metal se solicitaron los hilos hasta la ruptura, indicando el indicador de la bandeja de la báscula de bandeja superior ahora mediante descarga un valor negativo. El máximo valor en cuanto a la magnitud se correspondía a la resistencia a la tracción (carga de rotura) en kg, que multiplicado por la aceleración terrestre media de $9,81\text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$ dio entonces la resistencia a la tracción estimada en Newton. Se hallaron los siguientes valores y desviaciones típicas:

- hilo no tratado (referencia): $F_{\text{máx}} = 60,8 \pm 2,4\text{ N}$
- Ejemplo 7a: $F_{\text{máx}} = 50,0 \pm 4,8\text{ N}$ (82 % de la referencia)
- Ejemplo 7b: $F_{\text{máx}} = 47,1 \pm 5,9\text{ N}$ (77 % de la referencia)
- Ejemplo 7c: $F_{\text{máx}} = 31,4 \pm 5,0\text{ N}$ (52 % de la referencia).

Se pudo mostrar que incluso en los ensayos esquemáticos subóptimos del presente documento se han podido conseguir resistencias a la tracción próximas a la resistencia a la tracción del hilo no tratado de Nomex® 1780 dtex.

Ejemplo 9

De forma análoga al Ejemplo 7 se soldaron entre sí dos trozos de aproximadamente 50 cm de longitud de un hilo Nomex® 1780 dtex hilado de aproximadamente 2 mm (una meta-aramida) a lo largo de una longitud de 5 cm. Sin embargo, a diferencia del Ejemplo 7, después del primer tratamiento térmico de una hora a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ la adición no se coaguló mediante la adición de agua, sino que se llevó a cabo la etapa c) en una variante alternativa. En el caso de líquido iónico empleado EMIM-OAc se trata de un compuesto que se encuentra en un equilibrio químico con compuestos no iónicos neutros y que se puede retirar mediante destilación tal como se describe en el documento WO02009027250 de BASF SE. Para la retirada, el hilo comenzado a disolver mediante EMIM-OAc junto con el portaobjetos durante una duración de 2 horas en una estufa de secado al vacío se expuso a una temperatura de $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ y una presión de 0,05 mbar. Por tanto, después del tratamiento con vacío el líquido iónico se había retirado a través de compuestos moleculares evaporables neutros y los dos hilos de Nomex® 1780 dtex se encontraban de forma soldada.

Ejemplo 10

Se embadurnaron en cada caso dos trozos de aproximadamente 50 cm de longitud de un hilo Nomex® 1780 dtex hilado de aproximadamente 2 mm de anchura (una meta-aramida) a lo largo de una longitud de 1 cm con el líquido iónico cloruro de 1-hexil-3-metilimidazolio, CAS 171058-17-6 (contenido HPLC >98 %, agua <1 % en peso) y se trataron por lo demás de forma análoga al Ejemplo 7. Se obtuvo un hilo soldado firmemente.

Ejemplo 11

Se embadurnaron en cada caso dos trozos de aproximadamente 50 cm de longitud de un hilo Nomex® 1780 dtex hilado de aproximadamente 2 mm de anchura (una meta-aramida) a lo largo de una longitud de 1 cm con el líquido iónico acetato de tributilamonio, CAS 131242-39-2 (contenido HPLC >98 %, agua <1 % en peso) y se trataron por lo demás de forma análoga al Ejemplo 7. Se obtuvo un hilo soldado firmemente.

Ejemplo 12

Se embadurnaron en cada caso dos trozos de aproximadamente 50 cm de longitud de un hilo Technora® T-240 220 dtex hilado de aproximadamente 2 mm de anchura (un copolímero de para-aramida) a lo largo de una longitud de 1 cm con el líquido iónico acetato de tributilamonio, CAS 131242-39-2 (contenido HPLC >98 %, agua <1 % en peso)

y se trataron por lo demás de forma análoga al Ejemplo 7. Se obtuvo un hilo soldado firmemente.

Ejemplo 13

5 Se trataron en cada caso dos productos de aproximadamente 50 cm de longitud de un hilo de Technora® T-240 220 dtex hilado de aproximadamente 2 mm de anchura de forma análoga al Ejemplo 7. Se obtuvo un hilo soldado firmemente.

Ejemplo 14

10 Se embadurnaron en cada caso dos trozos de aproximadamente 50 cm de longitud de un hilo Kevlar® K29 hilado de aproximadamente 2 mm de anchura (una para-aramida) a lo largo de una longitud de 1 cm con el líquido iónico formulado fluoruro de 1-etil-3-metilimidazolio (CAS 133928-43-5) / DMSO 1:1 (pureza líquido iónico HPLC >98 % de superficie relativa, agua 5,2 % en peso) y por lo demás se trataron de forma análoga al Ejemplo 7. Se obtuvo un
15 hilo soldado firmemente.

Ejemplo 15

20 Se embadurnaron en cada caso dos trozos de aproximadamente 50 cm de longitud de un hilo Kevlar® K29 hilado de aproximadamente 2 mm de anchura (una para-aramida) a lo largo de una longitud de 1 cm con el líquido iónico formulado fluoruro de tetrabutilamonio hidrato (22206-57-1) / DMSO 1:1 (pureza líquido iónico HPLC >98 % superficie relativa, agua 5,2 % en peso) y se trataron por lo demás de forma análoga al Ejemplo 7. Se obtuvo un hilo soldado firmemente.

Ejemplo 16

Se embadurnó hasta la indivisión completa un trozo de aproximadamente 5 cm x 3 cm de tamaño de un tejido (m = 0,573 g) de hilo Nomex® 1780 dtex hilado de aproximadamente 2 mm (una meta-aramida) mediante un pincel de cerdas de 1 cm de anchura habitual con el líquido iónico acetato de 1-etil-3-metilimidazolio (EMIM-OAc. CAS 143314-17-4; contenido HPLC >98 %, en peso, agua <1 % en peso). El exceso de EMIM-OAc se retiró mediante
30 suaves toques con celulosa; mediante una nueva pesada se determinó la cantidad de líquido iónico aplicado de este modo con m = 2,122 g. En la Figura 2 se muestra la forma en la que se dispuso el tejido 202 tratado de este modo sobre el cuerpo de apoyo 201 de conformación. El cuerpo era un tubo de vidrio con un diámetro de 15 mm, que se embadurnó previamente con una capa muy delgada de aceite de silicona disponible en el mercado como agente de desmoldeo (Lauda Ultra 350). Alrededor del tejido 202 se dispuso una red 203. Para esto se dobló un trozo de
35 aproximadamente 6 cm x 6 cm de tamaño de una rejilla de aluminio mecánicamente rígida disponible en el mercado con un ancho de malla de aproximadamente 2 mm y un espesor de aproximadamente 1 mm en una forma cilíndrica abierta por un lado con aproximadamente 20 mm de tamaño. En el interior se embadurnó con una capa muy delgada del aceite de silicona, la red 203 se empujó sobre el cuerpo de apoyo 201 con el tejido 202 de Nomex®.
40 Mediante la aplicación de abrazaderas 204 como se indica en la Figura 2 se aplicó ahora presión sobre el molde, de tal manera que el cilindro de rejilla de aluminio 203 disminuyó su diámetro, se presionó de forma enrasada contra el tubo de vidrio 201 rígido y la presión como consecuencia se transfirió al tejido 202 de Nomex® 1780 dtex tratado con EMIM-OAc.

45 La disposición preparada de este modo se calentó ahora durante 2 horas a T = 90 °C en una estufa de secado, transformándose el tejido de Nomex® en una masa en forma de gel muy viscosa. La forma se trató ahora durante 10 minutos sobre agua en ebullición con vapor de agua, comenzando a coagularse la meta-aramida gelificada en el líquido iónico mediante absorción de agua. La masa en forma de gel se convirtió de nuevo en el sólido del mismo color que el tejido original de Nomex®. La forma se enjuagó ahora durante 2 horas en agua a 50 °C (base de
50 precipitados con agitador magnético) para eliminar los últimos restos de líquido iónico EMIM-OAc. Después de la retirada de las abrazaderas de metal 204 y de la rejilla de aluminio 203 se pudo extraer la aramida soldada como cuerpo hueco cilíndrico elástico con esta aramida dimensional, que en su lado externo mostraba el patrón negativo de la rejilla de aluminio y en su lado interior era liso. Este cuerpo hueco se trató posteriormente de forma térmica ahora durante 2 horas a 105 °C en la estufa de secado. Se obtuvo ahora un cuerpo hueco con estabilidad
55 dimensional duro de Nomex® 1780 dtex con la masa m = 0,550 g.

Ejemplo 17

60 Se embadurnó hasta la indivisión completa un trozo de aproximadamente 3,5 cm x 5 cm de tamaño de un tejido (m = 0,414 g) de hilo Nomex® 1780 dtex hilado de aproximadamente 2 mm de anchura mediante un pincel de cerdas de 1 cm de anchura habitual con el líquido iónico acetato de 1-etil-3-metilimidazolio (EMIM-OAc, CAS 143314-17-4; contenido HPLC >98 % en peso, agua <1 % en peso). El exceso de EMIM-OAc se retiró mediante suaves toques con celulosa; mediante una nueva pesada se determinó la cantidad de líquido iónico aplicado de esta manera con m = 2,497 g. Para la configuración de un cuerpo conformado tridimensional con forma de Z se preparó una disposición
65 de acuerdo con la Figura 3. El tejido 302 tratado de este modo se puso para esto entre una primera rejilla de apoyo 301 y una segunda rejilla de apoyo 303. En el caso de las rejillas de apoyo se trataba de dos trozos de

aproximadamente 6 cm x 6 cm de tamaño de una rejilla de aluminio mecánicamente rígida disponible en el mercado con una anchura de malla de aproximadamente 2 mm y un espesor de aproximadamente 1 mm, que se había embadurnado previamente con una capa muy delgada del aceite de silicona descrito en el Ejemplo 16 como agente de desmoldeo. Como se muestra en la Figura 3, entonces las dos rejillas de aluminio 301 y 302 con el tejido 301 de Nomex® 1780 dtex tratado con EMIM-OAc situado en su interior se doblaron hasta dar una forma de Z y se comprimieron con las abrazaderas de metal 304, de tal manera que en la presión se transfirió al tejido de Nomex®.

La disposición preparada de este modo se calentó ahora durante 2 horas a $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ en una estufa de secado, transformándose el tejido de Nomex® en una masa en forma de gel muy viscosa. El molde se trató ahora durante 10 minutos por encima de agua en ebullición con vapor de agua, comenzando a coagularse la meta-aramida gelificada en el líquido iónico mediante absorción de agua y transformándose la masa en forma de gel en un sólido blanco con el mismo color que el tejido original de Nomex®. El molde se enjuagó ahora durante 2 horas en agua a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (vaso de precipitados con agitador magnético) para retirar los últimos restos de líquido iónico EMIM-OAc. Después de la retirada de las abrazaderas de metal y de la rejilla de aluminio se pudo extraer un cuerpo conformado con forma de Z con estabilidad dimensional elástico que mostraba en sus lados externos el patrón negativo de la rejilla de aluminio. Este cuerpo conformado se trató posteriormente de forma térmica ahora durante 2 horas a $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ en la estufa de secado. Se obtuvo ahora un cuerpo conformado con forma de Z, estable, duro, de Nomex® 1780 dtex con la masa $m = 0,397\text{ g}$.

20

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para soldar fibras de aramida, **caracterizado por que**:

- 5 a) se trata al menos una zona de la fibra de aramida con un líquido iónico, de tal manera que se comienza a disolver la aramida,
 b) la fibra de aramida se pone en contacto a través de la zona que se ha comenzado a disolver con otra zona de la fibra de aramida, ejerciéndose de forma opcional presión sobre la zona de contacto, habiéndose comenzado a disolver preferiblemente la otra zona de la fibra de aramida también de acuerdo con la etapa a) y a continuación
 10 c) se vuelve a coagular la zona que se ha comenzado a disolver de la aramida,

presentando el líquido iónico al menos uno de los dos siguientes criterios:

- 15 i) valor de $\alpha < 0,6$ y valor de $\beta > 0,8$ o
 ii) diferencia de valor de $\beta - \text{valor de } \alpha \geq 0,45$,
 siendo el valor de α y el valor de β parámetros de disolvente de Kamlet-Taft.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** las fibras de aramida están seleccionadas del grupo que comprende meta-aramida y copolímero de para-aramida.

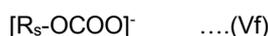
20 3. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado por que** el líquido iónico comprende una sal, estando seleccionado el catión de un amonio cuaternario, fosfonio, guanidinio, piridinio, pirimidinio, piridazinio, pirazinio, piperidinio, morfolinio, piperazinio, pirrolio, pirrolidinio, oxazolio, tiazolio, triazinio, imidazolio, triazolio, guanidinio protonado y estando seleccionado el anión de

- 25 - halogenuro, seleccionado del grupo que comprende F^- , Cl^- , Br^-
 - carboxilado de la fórmula general



30 en la que R_n representa hidrógeno, alquilo(C_{1-10}), cicloalquilo(C_{3-10}), alquenilo(C_{2-10}), cicloalquenilo(C_{3-10}), arilo o heteroarilo, preferiblemente alquilo(C_{1-8}), cicloalquilo(C_{3-8}), alquenilo(C_{2-8}), cicloalquenilo(C_{3-8}), arilo de 5 a 6 miembros o heteroarilo de 5 a 6 miembros,

- 35 - carbonato,
 - carbonato de alquilo, de la fórmula general



40 en la que R_s es alquilo(C_{1-4}), en particular carbonato de metilo y carbonato de etilo

- hidróxido,
 - alcóxido u óxido de arilo, de la fórmula general

45 $[R_m-O]^- \quad \dots(Ve)$

en la que R_m representa alquilo(C_{1-10}), cicloalquilo(C_{3-10}), alquenilo(C_{2-10}), cicloalquenilo(C_{3-10}), arilo o heteroarilo, preferiblemente alquilo(C_{1-8}), cicloalquilo(C_{3-8}), alquenilo (C_{2-8}), cicloalquenilo(C_{3-8}), arilo de 5 a 6 miembros o heteroarilo de 5 a 6 miembros,

- 50 - fosfato PO_4^{3-} ,
 - fosfato de alquilo o dialquilo, o fosfonato de alquilo y dialquilo, de las fórmulas generales

55 $[R_u-OPO_3]^{2-} \quad (Vi)$
 $[R_u-O-PO_2-OR_v]^- \quad (Vj)$
 $[R_u-PO_3]^{2-} \quad (Vk)$ o
 $[R_u-PO_2-OR_v]^- \quad (Vl),$

60 en las que R_u y R_v representan independientemente entre sí alquilo(C_{1-10}), cicloalquilo(C_{3-10}), alquenilo(C_{2-10}), cicloalquenilo(C_{3-10}), arilo o heteroarilo, preferiblemente alquilo(C_{1-8}), cicloalquilo(C_{3-8}), alquenilo(C_{2-8}), cicloalquenilo(C_{3-8}), arilo de 5 a 6 miembros o heteroarilo de 5 a 6 miembros.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** las fibras de aramida son para-aramida.

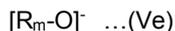
65

5. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado por que** el líquido iónico comprende una sal, estando seleccionado el catión de un amonio cuaternario, fosfonio, guanidinio, piridinio, pirimidinio, piridazinio, pirazinio, piperidinio, morfolinio, piperazinio, pirrolio, pirrolidinio, oxazolio, tiazolio, triazinio, imidazolio, triazolio, guanidinio protonado y estando seleccionado el anión de

5

- fluoruro
- hidróxido
- alcóxido u óxido de arilo, de la fórmula general

10



en la que R_m representa alquilo(C_{1-10}), cicloalquilo(C_{3-10}), alqueno(C_{2-10}), cicloalqueno(C_{3-10}), arilo o heteroarilo, preferiblemente alquilo(C_{1-8}), cicloalquilo(C_{3-8}), alqueno(C_{2-8}), cicloalqueno(C_{3-8}), arilo de 5 a 6 miembros o heteroarilo de 5 a 6 miembros.

15

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** la zona que se ha comenzado a disolver de la aramida se vuelve a coagular

20

- i) al precipitarse la aramida mediante adición de un antisolvente, o
- ii) al retirarse líquido iónico al calentarse a una temperatura por encima del punto de descomposición térmica del líquido iónico, pero por debajo del punto de descomposición térmica de la aramida, retirándose el líquido iónico en forma de productos de descomposición gaseosos; o por debajo de su punto de descomposición térmica, siempre que el líquido iónico de coordinación posea una presión de vapor suficientemente alta para retirar mediante destilación el mismo dado el caso con vacío, o
- iii) al polimerizarse el líquido iónico, o
- iv) una combinación de los mismos.

25

7. Fibras de aramida soldadas que se pueden obtener según un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6.

30

8. Cuerpo conformado de fibras de aramida soldadas que se puede obtener según un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6.

35

9. Cinta de transporte que comprende una carcasa, **caracterizada por que** la carcasa comprende un cuerpo conformado de aramida soldada que se puede obtener según un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6.

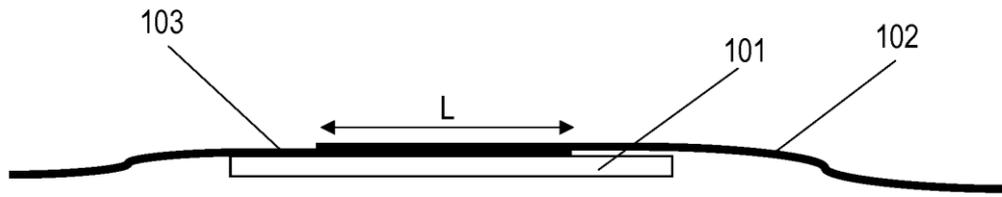


Fig. 1

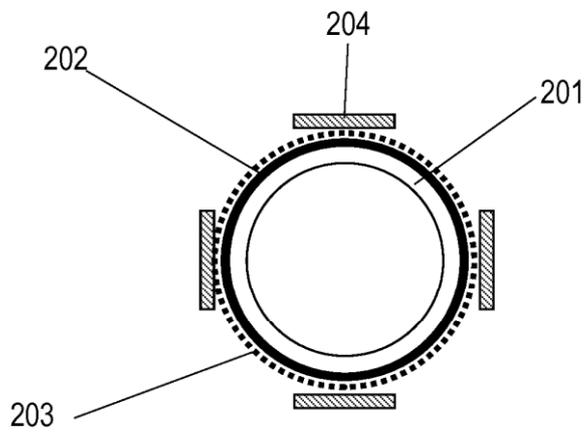


Fig. 2

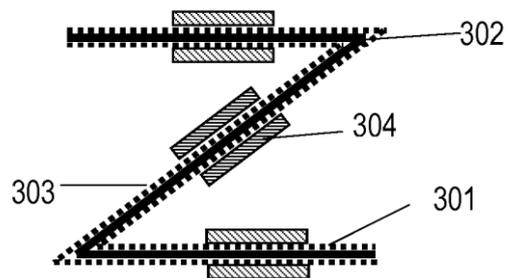


Fig. 3