



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2007 00821**

(22) Data de depozit: **28.11.2007**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28.01.2011** BOPI nr. 1/2011

(41) Data publicării cererii:
28.03.2008 BOPI nr. 3/2008

(73) Titular:
• **TOMOYOSHI CHIBA, 2-1, HINODECHO,
IWAKUNI-SHI, 740-0014, YAMAGUCHI JP**

(72) Inventatori:
• **INVENTATORUL A RENUNȚAT LA
DREPTUL DE A FI MENȚIONAT ÎN
PUBLICAȚIA BREVETULUI DE INVENȚIE
(art. 35, alin. (3), Legea 64/1991);**
• **INVENTATORUL A RENUNȚAT LA
DREPTUL DE A FI MENȚIONAT ÎN
PUBLICAȚIA BREVETULUI DE INVENȚIE
(art. 65, alin. (3), Legea 64/1991)**

(74) Mandatar:
**ROMINVENT S.A.,
STR. ERMIL PANGRATTI, NR. 35,
SECTOR 1, BUCUREȘTI**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**EP 1172466 B1; US 3360595; JP 35-14399;
JP 47-10863-B; JP 48-17551-B;
JP 50-52167-A; JP 8-74121-A;
JP 10-88421-A; JP 52-43930-A;
JP 8-260238-A; JP 48-4661-B**

(54) **PROCEDEU DE REALIZARE A UNOR FIBRE PE BAZĂ DE
POLIAMIDĂ TOTAL AROMATICĂ DE TIP META**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de realizare a unor fibre pe bază de poliamide total *m*-aromatice, prin filare umedă. Procedeuul conform invenției constă în extrudarea unei soluții de poliamidă total *m*-aromatică, printr-o multitudine de orificii de filare, într-o multitudine de fluxuri filamentare lichide, care sunt introduse într-o baie de lichid de coagulare, ce cuprinde un solvent amidic și apă, la un raport masic solvent: apă cuprins între 45/55 și 60/40, și fiind substanțial lipsită de sare,

la o temperatură de la 15 la 50°C, pentru a prepara o multitudine de filamente poroase netrase, impregnate cu lichid de coagulare, care, în continuare, sunt trase din baia de lichid de coagulare în fază gazoasă, filamentele trase fiind apoi desolvatate, uscate și trase la cald și/sau tratate la cald, pentru a asigura fibre având o structură densă.

Revendicări: 4



RO 123181 B1

1 Prezenta invenție se referă la un procedeu pentru producerea, cu productivitate
ridicată, a fibrelor poliamidice total *m*-aromatice care au, ca structură principală, o structură
3 de *m*-fenilen-diamină și care sunt prevăzute cu proprietăți mecanice bune, cu rezistență la
căldură etc., printr-o metodă de filare umedă. Mai exact, prezenta invenție se referă la un
5 procedeu pentru producerea, cu productivitate ridicată, a fibrelor poliamidice total
m-aromatice, care au proprietăți mecanice superioare, precum și o rezistență la căldură și
7 proprietăți ignifuge ridicate, printr-o metodă nouă de filare umedă, în condiții speciale de
coagulare și de formare a fibrelor dintr-o soluție polimerică a unei poliamide *m*-aromatice,
9 care conține o sare.

Se cunoaște foarte bine că poliamidele aromatice (menționate și ca aramide),
11 produse din diamine aromatice și din dicloruri ale acizilor dicarboxilici aromatici, au o
rezistență superioară la căldură și proprietăți ignifuge foarte bune. În plus, se cunoaște foarte
13 bine că aceste aramide sunt solubile în solvenți pe bază de amide și că aceste soluții pe
bază de aramide pot fi transformate în fibre, prin anumite metode, cum ar fi metodele de
15 filare uscată, filare umedă și filare semiuscată și semiumedă.

Dintre aceste fibre pe bază de aramidă, fibrele poliamidice *m*-aromatice, reprezentate
17 în mod obișnuit prin poli-*m*-fenilen izoftalamidă (de asemenea, menționate ca *m*-aramide),
sunt utile în special ca fibre rezistente la căldură și ca fibre ignifuge, iar în prezent sunt
19 produse pe cale industrială, în principal, prin una dintre cele două metode (a) și (b) indicate
mai jos. Mai mult, metodele descrise la punctele (c) la (f), de mai jos, au fost propuse ca
21 procedee de producere a altor fibre pe bază de *m*-aramide.

O soluție de poli-*m*-fenilen izoftalamidă este preparată printr-un procedeu de
23 polimerizare la temperatură scăzută a unei soluții de *m*-fenilen-diamină și de clorură a
acidului izoftalic, în N,N-dimetilacetoamidă, urmat de neutralizarea acidului clorhidric, generat
25 ca produs secundar și conținut în soluție, cu hidroxid de calciu, iar soluția de polimer
rezultată, care conține clorură de calciu, este supusă unui procedeu de filare uscată, pentru
27 producerea fibrelor (brevetul JP 35-14399 și brevetul US 3360595).

Un sistem de solvent organic, ce cuprinde clorura acidului izoftalic a sării de
29 *m*-fenilendiamină într-un solvent organic ce nu este un solvent bun pentru poliamida
rezultantă, este adus în contact cu sistemul unei soluții apoase, care cuprinde un receptor
31 de acid anorganic și o sare neutră solubilă, pentru izolarea pulberii de poliamidă rezultată,
adică pulberea de polimer al poli-*m*-fenilen izoftalamidei (așa cum a fost descrisă în
33 documentul JP-47-10863-B); pulberea de polimer este dizolvată într-un solvent pe bază de
amide; soluția polimerului este supusă unui procedeu de filare umedă, prin utilizarea unei băi
35 de coagulare apoasă, care conține o sare anorganică (documentul JP-48-17551-B).

Produsele cu o anumită formă, de exemplu, fibrele, sunt realizate printr-o metodă de
37 formare umedă, dintr-o soluție de *m*-aramidă, care conține soluția unei *m*-aramide produse
prin polimerizarea unei soluții într-un solvent pe bază de amide, și care nu conține săruri
39 anorganice, sau care conține o cantitate mică (2...3%) de clorură de litiu (JP-50-52167-A).

O soluție de polimer pe bază de *m*-aramidă este produsă prin polimerizarea unei
41 soluții într-un solvent pe bază de amide, și este neutralizată cu hidroxid de calciu și/sau oxid
de calciu. Soluția de polimer pe bază de *m*-aramidă conține clorură de calciu și apă. Această
43 soluție pe bază de *m*-aramidă este extrudată într-o atmosferă de gaz, prin intermediul unor
orificii, trecută prin atmosferă de gaz, introdusă într-o baie de coagulare apoasă și trecută
45 prin soluția apoasă a unei sări anorganice, de exemplu, clorură de calciu, pentru
transformarea soluției într-un fir format din fibre.

Soluția unui polimer de *m*-aramidă este produsă prin polimerizarea unei soluții într-un
47 solvent pe bază de amidă, și prin neutralizarea cu hidroxid de calciu și/sau oxid de calciu.
49 Soluția de *m*-aramidă rezultată conține clorură de calciu și apă.

RO 123181 B1

Soluția de *m*-aramidă este extrudată prin orificii de filare, într-o baie de coagulare apoasă, care conține clorură de calciu într-o concentrație mare, pentru asigurarea firelor formate din fibre (documentele **JP-8-74121-A** și **JP-10-88421-A**). 1
3

Soluția unui polimer de poliamidă într-un solvent pe bază de amidă este extrudată într-o coloană de filare sub formă de filament, la o temperatură ridicată, filamentele rezultate, provenite din coloana de filare, sunt răcite cu o soluție apoasă, la o temperatură scăzută, și sunt trase într-o baie de plasticizare, pentru producerea unor fibre poroase fine, care au o densitate de 1,3 g/cm³ sau mai mică (documentul **JP-52-43930-A**). 5
7

Amestecul de polimeri dintr-o poliamidă total aromatică și un solvent este extrudat într-un număr mare de fluxuri, într-o baie de coagulare, care conține un lichid apos de coagulare, ce cuprinde un solvent organic într-o proporție mai mică de 40%, procente de masă, și nicio sare, și care este menținută la o temperatură de 50°C sau mai mică, dar nu mai mică decât punctul de înghețare al lichidului de coagulare, efectiv egală cu temperatura ambientală, pentru asigurarea filamentelor coagulate, din care este extrasă o parte din solventul pe bază de amidă; apoi, filamentele rezultate sunt trase într-o baie de tragere cu lichid, menținută la o temperatură de 50°C sau mai mică, dar nu mai mică decât punctul de înghețare al acestuia, și efectiv egală cu temperatura ambientală, și care conține un solvent organic într-o cantitate mai mică de 40%, procente de masă, și nicio sare, pentru tragerea filamentului în baia de tragere sus-menționată, într-o proporție de 60% sau mai mult, din proporția totală de tragere care trebuie aplicată filamentului, și pentru obținerea fibrelor de poliamidă solubilă, total aromatică (**JP-8-260238-A**). 9
11
13
15
17
19
21

Se mai cunoaște un procedeu (**EP 1 172 466B1**) de realizare a unor filamente pe bază de poliamidă total aromatică, de tip meta. În acest procedeu, filamentele poroase pe bază de poliamidă, netrase, preparate în etapa de filare umedă, folosind o baie de lichid de coagulare, sunt trase într-o baie de filare, plastifiantă, care cuprinde o soluție apoasă a unui solvent pe bază de compus amidic, într-o concentrație de 20...70% în greutate și având o temperatură de 20...90°C. 23
25
27

Dezavantajul acestui procedeu constă în aceea că, atunci când filamentele poroase netrase sunt trase într-o baie de plasticizare, filamentelor li se aplică o rezistență extrem de ridicată, fiind ușor rupte, la o viteză de tragere crescută, și, prin aceasta, devine dificil să se realizeze atât calitatea, cât și productivitatea dorită pentru produs. 29
31

Metoda (a) sus-menționată este avantajoasă prin aceea că soluția pentru formarea fibrelor poate fi preparată fără izolarea polimerului. Totuși, formarea fibrelor este realizată printr-un procedeu de filare uscată, prin utilizarea unui solvent pe bază de amidă, care are o temperatură de fierbere ridicată și, astfel, costul energetic pentru această filare uscată în producerea fibrelor este mare, iar atunci când numărul de orificii de filare per duză de filare este mărit, stabilitatea procedurii de filare este diminuată foarte mult. De asemenea, atunci când soluția polimerului este extrudată într-o baie de coagulare apoasă, în conformitate cu un procedeu de filare umedă, fibrele rezultate au, în majoritatea cazurilor, o transparentă scăzută și o rezistență mecanică scăzută. De aceea, procedeul, în care soluția pe bază de *m*-aramidă, preparată printr-un procedeu de polimerizare a unei soluții, este supusă unui procedeu de filare umedă, prin utilizarea unei băi de coagulare apoasă, este considerat a fi dificil și, astfel, nu a fost încă utilizat practic în industrie. 33
35
37
39
41
43

De asemenea, metodele (b) și (c) nu au problemele metodei (a) de filare uscată. Totuși, metodele (b) și (c) au probleme prin aceea că solventul pentru sistemul de polimerizare este diferit față de cel pentru sistemul de filare, fiind necesară o etapă pentru descompunerea polimerului izolat, din sistemul de polimerizare, și etapa de dizolvare a polimerului izolat trebuie să fie realizată sub un control special al procedurii, care trebuie efectuat cu cea mai mare atenție (**JP-48-4661-B**). 45
47
49

RO 123181 B1

1 Mai mult, în metoda (d), în care soluția polimerului este extrudată în atmosferă,
2 printr-o duză de filare, creșterea numărului de orificii de filare determină o diminuare a stabi-
3 lității procedului de filare și, astfel, procedeul de filare manifestă o productivitate scăzută și
un randament mic.

5 În plus, metoda (e) permite firelor de fibră să aibă un randament bun. Totuși, această
metodă este dificil de a fi realizată la o viteză de filare mărită.

7 Tot în plus, prin metoda (f) se pot produce firele din fibre poroase, care au o densitate
de 1,3 g/cm³ sau mai mică. Totuși, metoda (f) reprezintă o metodă în care se aplică metoda
9 de filare uscată și, în consecință, are probleme similare celor din metoda de filare uscată.

11 Tot în plus, în metoda (g), pentru transformarea soluției polimerului în filamente, fără
afectarea proprietății de tragere a filamentelor netrase, lungimea de trecere a băii de
coagulare trebuie să fie scurtă și, astfel, această cerință determină controlul proporțiilor
13 componentelor coagulanți din baia de coagulare, astfel încât este extrem de dificil ca fluxurile
filamentare ale soluției polimerului, introduse în baia de coagulare, să poată fi coagulate
15 corespunzător în interiorul băii de coagulare, care are o lungime limitată.

17 În consecință, procedeele convenționale pentru producerea fibrelor de *m*-aramidă,
procedee care sunt considerate aplicabile din punct de vedere industrial, dintre numeroasele
invenții propuse în tehnicile anterioare, includ o procedură de coagulare prin utilizarea unei
19 băi de coagulare la temperatură ridicată, ce necesită un sistem de fluxuri pentru încălzirea
băii, și, astfel, sunt costisitoare. De asemenea, pentru baia de coagulare la temperatură
21 ridicată, este necesară o atenție specială în menținerea siguranței asupra solventului la
temperatură ridicată, iar aceasta determină o creștere a costului producției de fibre. În
23 consecință, este necesar un procedeu nou pentru producerea fibrelor de *m*-aramidă cu
proprietăți corespunzătoare, având un randament ridicat și un cost scăzut de obținere. În
25 acest scop, au fost încercate numeroase procedee noi pentru producerea fibrelor de
m-aramidă, cu un randament ridicat, prin filarea soluției unui polimer care conține o sare, prin
27 intermediul unei duze de filare, având un număr mare de orificii de filare, printr-un procedeu
de filare umedă la viteză ridicată. Totuși, nicio încercare nu a fost încununată de succes.

29 Pentru soluționarea problemelor legate de procedeele de producție ale fibrelor de
m-aramidă din tehnicile anterioare, așa cum s-a descris mai sus, un obiectiv al prezentei
31 invenții este acela de asigurare a unui procedeu nou pentru producerea avantajoasă din
punct de vedere industrial, cu randament ridicat, a fibrelor omogene de *m*-aramidă, având
33 caracteristici mecanice și proprietăți termice foarte bune.

35 Un alt obiectiv al prezentei invenții este acela de asigurare a unui procedeu nou, care
să permită producerea industrială, cu un randament favorabil, a unor fibre de *m*-aramidă
având caracteristici mecanice foarte bune, prin reacția unei diamine *m*-aromate cu un acid
37 dicarboxilic aromatic, care cuprinde, drept componentă principală, clorura acidului izoftalic,
într-un solvent pe bază de amidă, urmată de neutralizarea acidului clorhidric, generat ca
39 produs secundar, și filarea umedă directă a soluției de polimer ce conține clorură de calciu
și apă.

41 Obiectivul prezentei invenții, menționat mai înainte, este atins printr-un procedeu de
realizare a unor fibre pe bază de poliamide total *m*-aromate, dintr-o soluție de polimer a
43 unui polimer de poliamidă total *m*-aromatică, având, ca structură principală, structura
izoftalamidei *m*-fenilendiamină, în solvent amidic, conținând o sare, prin metoda filării umede,
45 procedeu care este caracterizat prin aceea că:

47 (1) soluția de polimer este extrudată, printr-o multitudine de orificii de filare, într-o
multitudine de fluxuri filamentare lichide, iar fluxurile soluției de polimer extrudate sunt intro-
49 duse într-o baie de lichid de coagulare, ce cuprinde un solvent amidic și apă, și fiind substan-
țial lipsită de sare, într-o proporție de solvent amidic față de apă de la 45/55 la 60/40, la o
temperatură de 15...50°C, pentru a prepara o multitudine de filamente poroase netrase,

RO 123181 B1

(2) filamentele poroase netrase, impregnate cu lichid de coagulare, sunt trase din baia de lichid de coagulare în fază gazoasă, și	1
(3) filamentele trase sunt desolvate, uscate și trase la cald și/sau tratate la cald, pentru a asigura fibre având o structură densă.	3
În procedeul din prezenta invenție, pentru producerea fibrelor de poliamidă total <i>m</i> -aromatică, filamentele poroase produse în etapa (1) sunt, de preferință, trase în etapa (2), cu un coeficient de tragere cuprins între 1,5 și 10.	5 7
În procedeul prezentei invenții, pentru producerea fibrelor de poliamidă total <i>m</i> -aromatică, filamentele trase, produse în etapa (2), sunt, de preferință, trase la cald și tratate în etapa (3), cu un coeficient de tragere de 0,7 la 4, la o temperatură de 250...400°C.	9
În procedeul pentru producerea fibrelor de poliamidă total <i>m</i> -aromatică, conform prezentei invenții, solventul pe bază de amidă, conținut în soluția polimerului, în baia de coagulare și în baia de plasticizare și de tragere, cuprinde, de preferință, un membru selectat dintre grupările care constau din N-metil-2-pirolidonă (NMP), dimetilacetoamidă (DMAc) și dimetilformamidă (DMF).	11 13 15
Prezenta invenție asigură un procedeu pentru producerea fibrelor dense de poliamidă total <i>m</i> -aromatică, procedeu în care soluția unui polimer al poliamidei total <i>m</i> -aromatică, care are, ca structură principală, structura unei <i>m</i> -fenilen-diamine izoftalamidă, într-un solvent pe bază de amide ce conține o sare, este supusă unui procedeu de filare umedă. În procedeul din prezenta invenție, etapele specifice (1), (2) și (3) sunt efectuate pentru producerea fibrelor dense de poliamidă total <i>m</i> -aromatică.	17 19 21
Polimerii poliamidei total <i>m</i> -aromatică care pot fi utilizați în procedeul din prezenta invenție sunt cei care au, ca structură principală, structura unei <i>m</i> -fenilendiamine izoftalamidă, procedeu în care nu există nicio limitare asupra procedurii de producere a polimerului poliamidei care poate fi produs, de exemplu, printr-o metodă de polimerizare a soluției ce utilizează, ca materii prime, o diamină <i>m</i> -aromatică și clorura unui acid dicarboxilic aromatic.	23 25 27
Exemplele de diamine <i>m</i> -aromatică utilizabile pentru producerea polimerului poliamidei total aromatică includ <i>m</i> -fenilendiamina, eterul 3,4'-diaminodifenilic, 3,4'-diaminodifenilsulfona și derivații acestora, care au substituenți precum atomii de halogeni, grupările alchil cu 1...3 atomi de carbon legați de inelele aromatice ale acestora, exemple care includ 2,4-toluendiamina, 2,6-toluendiamina, 2,4-diaminoclorobenzenul și 2,6-diaminoclorobenzenul. În special, este preferabilă <i>m</i> -fenilendiamina singură sau un amestec din diaminele menționate mai înainte, care conține <i>m</i> -fenilendiamina într-o proporție de 80 mol % sau mai mult, de preferință 90 mol % sau mai mult, și preferabil mai ales 95 mol % sau mai mult.	29 31 33 35
Pe de altă parte, exemplele de halogenuri ale acidului dicarboxilic <i>m</i> -aromatic, utilizabile pentru producerea polimerului poliamidei aromatice, includ halogenurile acidului izoftalic, cum ar fi clorura acidului izoftalic sau bromura acidului izoftalic, și derivații acestora, care au substituenți precum atomii de halogen sau grupările alcoxi cu 1...3 atomi de carbon legați de inelele aromatice ale acestora, exemplele de derivați substituiți incluzând clorura acidului 3-cloroizoftalic și clorura acidului 3-cloroizoftalic. Se întrebuițează în special clorura acidului izoftalic singură sau un amestec din halogenurile acidului carboxilic menționate mai înainte, într-o proporție de 80 mol % sau mai mult, de preferință 90 mol % sau mai mult, și preferabil mai ales 95 mol % sau mai mult.	37 39 41 43
La realizarea procedurii din prezenta invenție, în cazul în care se dorește producerea unui polimer cu solubilitate ridicată, se pot amesteca și alți acizi dicarboxilici aromatici decât acizii dicarboxilici aromatici menționați mai înainte, într-o proporție mai mare (până la circa 20 mol %), iar în cazul în care se dorește un polimer cu cristalinitate ridicată, se poate introduce, de preferință, clorura acidului izoftalic într-o proporție de 90% sau mai mult, de preferință 95 mol % sau mai mult.	45 47 49

RO 123181 B1

1 Atunci când se utilizează diaminele *m*-aromatice și clorurile acizilor dicarboxilici
aromatici pentru polimerizarea soluțiilor acestora, se poate utiliza, ca mediu de polimerizare,
3 un solvent pe bază de amide. Exemplele de solvenți pe bază de amide, care pot fi utilizați
pentru polimerizarea soluției, includ N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetoamida,
5 N-metil-2-pirolidona și dimetilimidazolidinona, și, în special, se utilizează, de preferință,
N,N-dimetilacetoamida (în prezenta invenției, abreviată ca "DMAc"), deoarece aceasta
7 permite soluției polimerice rezultate, pentru filarea umedă, să aibă o viscozitate scăzută și
un conținut ridicat de polimer.

9 În etapa de polimerizare a soluției, DMAc este, de preferință, utilizată ca solvent de
polimerizare. De obicei, diamina *m*-aromatică este dizolvată în DMAc; în soluția rezultată se
11 adaugă clorura unui acid dicarboxilic aromatic, ce cuprinde, ca principal component, clorura
acidului izoftalic în stare de pudră sau topită, în timp ce se efectuează amestecarea
13 corespunzătoare, pentru a se permite reacționarea acestora, una cu cealaltă. De preferință,
temperatura de reacție este de 0...80°C, iar cantitatea de solvent este, de preferință, de
15 3...30%, procente de masă, în funcție de cantitatea totală a componentelor de reacție.

Întrucât soluția poliamidei *m*-aromatice preparată în modul sus-menționat conține
17 clorura acidă într-o concentrație ridicată, această soluție este neutralizată cu o bază, de
exemplu, hidroxidul de calciu, hidroxidul de sodiu, sau (bi)carbonatul de sodiu, iar după ce
19 reacția s-a terminat, soluția neutralizată a polimerului este obținută sub forma unei soluții a
polimerului poliamidei *m*-aromatice care are un grad de polimerizare adecvat și o stabilitate
21 chimică ridicată.

Pentru producerea fibrelor rezistente la căldură, cu proprietăți mecanice ridicate, din
23 soluția de poliamidă *m*-aromatică descrisă mai sus, în conformitate cu prezenta invenție, este
important să se controleze, în mod corespunzător, gradul de polimerizare al polimerului-țintă.
25 Mai exact, pentru producerea cu randament ridicat a fibrelor dintr-un polimer de poli-*m*-
fenilenă-izoftalamidă, se întrebuițează un polimer cu viscozitate intrinsecă (I.V.) de 0,8...4,0,
27 în special de 1,0...3,0 și, mai ales, de 1,3...2,4, determinată din datele măsurate în acid
sulfuric concentrat, la 30°C și la o concentrație a polimerului de 0,5 g/l. Gradul-țintă de
29 polimerizare a polimerului este stabilit ținându-se cont de scopul pentru care se utilizează
polimerul sau soluția acestuia, sau ținându-se cont de aplicarea fibrelor, gradul de
31 polimerizare putând fi controlat ca răspuns la necesitatea conform metodelor cunoscute în
mod convențional. Un exemplu tipic al unei astfel de metode de control al gradului de
33 polimerizare îl reprezintă o metodă în care se utilizează un compus terminal de oprire bruscă
(de exemplu, anilină, o alchilanilină, cum ar fi toluidina, și clorura acidului benzoic).

În procedeul din prezenta invenție, concentrația polimerului din soluția de polimer,
35 concentrația a polimerului care este reprezentată de o concentrație PN ce corespunde unei
părți de masă a polimerului per 100 de părți de masă din totalul masei de polimer și masei
37 de dizolvare (DMAc), este de 10...30 de părți și, de preferință, de 15...25 părți. În prezenta
invenție, concentrația polimerului, reprezentată prin modul sus-menționat, este menționată
39 drept "concentrația PN", iar unitățile „părți de masă” ale concentrației PN sunt omise din
descrierea ce urmează. În cazul în care concentrația PN este mai mică de 10, această con-
41 centrație prea scăzută a polimerului determină nu numai ca soluția rezultată a polimerului
să manifeste proprietăți insuficiente de formare a filamentelor și, în consecință, fibrele rezul-
43 tate să manifeste caracteristici diminuate, ci și ca raportul de circulare în utilizare a solven-
tului (DMAc) să devină prea mare și, în consecință, să survină un dezavantaj economic. De
45 asemenea, în cazul în care concentrația PN este mai mare de 30, soluția rezultată a
polimerului manifestă o viscozitate prea mare și, în consecință, operațiile pentru reacția de
47

RO 123181 B1

polimerizare și neutralizarea nu pot fi efectuate ușor. De exemplu, atunci când soluția poli- 1
merului cu o concentrație PN mai mare de 30 este obținută prin reacția de polimerizare și 3
este supusă la etapa de neutralizare cu un agent neutralizator, de preferință, o suspensie 5
de hidroxid de calciu dispersată în solvent, într-o cantitate corespunzătoare, în soluția poli-
merului se adaugă o cantitate suficientă pentru a se ajusta la 25 concentrația PN din soluția 7
de polimer neutralizată rezultată, pentru a se realiza ușor procedeul de neutralizare și pentru
a se ajusta, conform dorinței, concentrația PN din soluția de polimer neutralizată rezultată. 9

Soluția polimerului, ce poate fi utilizată în prezenta invenție, conține poliamida *m*- 11
aromatică și un solvent pe bază de amide și, în continuare, o sare. Mai departe, soluția de 13
polimer poate să conțină apă. Apa și sarea sus-menționate sunt, în mod inevitabil, generate
în timpul polimerizării soluției și, de asemenea, pot fi adăugate dacă este necesar. În plus, 15
în cazul în care soluția polimerului este preparată printr-un procedeu diferit de preparare a
soluției, sarea și apa pot fi adăugate din exterior. Nu există nicio limitare specială față de tipul 17
de sare, iar exemplele de săruri includ halogenurile metalelor alcaline, cum ar fi clorura de
sodiu, iodura de sodiu sau clorura de litiu, halogenurile metalelor alcaline de pământ, cum 19
ar fi clorura de calciu, carbonatul de calciu, hidroxidul de calciu și clorura de magneziu,
carbonații și hidroxizii. Nu există nicio limitare față de concentrația sării atât timp cât concen- 21
trația permite soluției rezultate să fie stabilă. De exemplu, sarea poate fi prezentă într-o
concentrație cuprinsă între 0 și 60%, în funcție de masa polimerului, de preferință de 50% 23
sau mai puțin. Acest lucru este din cauză că aceste concentrații mai mari ale sării dimi-
nuează stabilitatea soluției datorită precipitării sării în soluția polimerului. 25

De preferință, conținutul de apă din soluția polimerului, menționată mai înainte, este 27
cuprins în intervalul 0...20%, mai de preferat în intervalul 0...15%, în funcție de masa totală
a soluției. În cazul în care conținutul de apă este mai mare de 20%, stabilitatea soluției de 29
polimer rezultate este diminuată și capacitatea de filare a soluției polimerului este consi-
derabil micșorată, datorită precipitării și transformării în gel a polimerului. În cazul polime- 31
rizării soluției menționate mai înainte, soluția de polimer este neutralizată prin adăugarea
unui agent de neutralizare după polimerizarea polimerului. Ca agent de neutralizare se poate 33
utiliza cel puțin un tip de agent selectat dintre grupările care constau din oxidul de calciu,
hidroxidul de calciu și carbonatul de calciu. HCl generat ca produs secundar în reacția de 35
polimerizare este neutralizat, ceea ce duce la generarea de clorură de calciu (CaCl_2).
Cantitatea de HCl produsă în reacția de polimerizare variază în conformitate cu structura 37
chimică a polimerului rezultat și cu greutatea moleculară medie a unităților celor mai mici.
De exemplu, în cazul în care tot HCl generat în reacția de polimerizare a polimetafenilen- 39
izoftalamidei este neutralizat cu un compus așa cum a fost menționat mai sus, se formează
 CaCl_2 într-o cantitate de 46,64 părți de masă per 100 de părți de masă de polimer. Incidental, 41
 CaCl_2 generată în această reacție de neutralizare se dizolvă în soluția de polimer și servește
la creșterea stabilității soluției de polimer (brevetul JP 535-16027). În procedeul convențional, 43
în care o cantitate mare de CaCl_2 se dizolva în soluția de polimer, era dificilă producerea
filamentelor din soluția de polimer, prin metoda de filare umedă. 45

Pe de altă parte, cantitatea de apă generată ca rezultat al reacției de neutralizare și 47
conținută în soluția de polimer neutralizată variază, ca răspuns la tipul de agent de neutra-
lizare. Atunci când neutralizarea se efectuează cu hidroxidul de calciu, se generează apă 49
într-o proporție de 15,13 părți (de masă) per 100 de părți (de masă) de polimer. De
asemenea, atunci când neutralizarea se efectuează cu oxid de calciu sau cu carbonat de
calciu, se generează apă într-o proporție de 7,56 de părți per 100 de părți de polimer. În plus,
pe măsură ce acești agenți de neutralizare sunt adăugați, sub forma unei soluții apoase sau
a unei suspensii ce conține apă și un solvent, în soluția de polimer, apa generată prin neutra-
lizarea soluției de polimer se dizolvă în soluția de polimer, cantitatea de apă sus-menționată

RO 123181 B1

1 neafectând stabilitatea soluției de polimer sau caracteristicile compoziției neutralizate atunci
când apa este conținută într-o cantitate anumită în soluția de polimer, proprietăți bune ale
3 viscozității putând fi induse soluției de polimer. Totuși, dacă această cantitate de apă este
prea mare, stabilitatea soluției de polimer este semnificativ redusă, iar soluția de polimer se
5 transformă în gel. Astfel, cantitatea corespunzătoare de apă care trebuie adăugată în etapa
reacției de neutralizare variază ca răspuns la concentrația polimerului. Soluția de polimer
7 este stabilă atunci când conținutul de apă este cuprins în intervalul 2,42...9,7 părți per 100
părți de polimer (raport de masă apă/polimer = 15 la 60), deși apa poate fi dizolvată până la
9 un conținut de maximum 90 de părți per 100 părți de polimer. Atunci când concentrația PN
este de 20, apa poate fi prezentă într-un conținut de 15...60 de părți per 100 de părți de
11 polimer, ceea ce reprezintă aproximativ același lucru ca atunci când concentrația PN este
de 16 și când concentrația PN este de 25; soluția de polimer este stabilă într-un conținut de
13 apă cuprins între 15...45 părți per 100 părți de polimer; iar atunci când concentrația PN este
de 30, soluția de polimer este stabilă într-un conținut de apă cuprins între 15...30 părți per
15 100 părți de polimer. Intervalul sus-menționat al conținutului de apă în care soluția de polimer
este menținută stabilă reprezintă intervalul aproximativ al soluției de polimer lăsată să stea
17 la o temperatură de 60...70°C și variază ușor ca răspuns la gradul de polimerizare al
polimerului și la temperatura soluției de polimer la care aceasta este lăsată să stea. În
19 oricare caz, conținutul maxim de apă din soluția de polimer este variabil ca răspuns la
concentrația polimerului din soluția de polimer. La realizarea procedurii din prezenta
21 invenție, conținutul de apă din soluția de polimer este limitat, de preferință, la 8% procente
de masă sau mai puțin, pentru a se împiedica transformarea în gel a soluției de polimer.

23 Mai mult, soluția de polimer, care poate fi utilizată în procedeul din prezenta invenție,
poate fi selectată dintr-o soluție ce conține o poliamidă aromatică, produsă din compușii
25 inițiali menționați mai înainte. De exemplu, soluția poate fi una preparată prin dizolvarea unui
polimer obținut prin reacționarea compușilor inițiali, menționați mai înainte, în THP, și prin
27 adăugarea unei soluții apoase de alcalii pentru neutralizarea clorurii acide generate pe
interfața dintre THF și soluția apoasă, într-un solvent pe bază de amide și o soluție de
29 polimer produsă printr-o metodă de polimerizare la interfețe.

Conform procedurii din prezenta invenție, prin întrebuițarea unui procedeu nou de
31 filare și de formare a fibrelor, ce include o coagulare poroasă și o post-creștere a densității,
care a fost considerat a fi imposibil în tehnica anterioară, se pot produce în mod eficient, cu
33 productivitate ridicată, fibre pe bază de *m*-aramidă având caracteristici mecanice și o
rezistență la căldură superioare.

35 Întrucât era dificil în tehnica anterioară să se producă fibre prin filare umedă, cu
utilizarea unei soluții de polimer pe bază de *m*-aramidă, ce conținea o cantitate echimolară
37 de CaCl₂ (menționată drept clorura de calciu generată într-o cantitate echimolară în raport
cu reziduurile de amidă, în timpul producerii prin polimerizarea soluției), în trecut s-au utilizat
39 filarea uscată sau filarea semiuscată și semiumedă, pentru filarea soluției pe bază de *m*-
aramidă. În plus, pentru utilizarea în acest scop a metodei de filare umedă, a fost necesară
41 prepararea unei soluții de polimer cu conținut redus de sare, în care cantitatea de săruri pe
bază de cloruri (cum ar fi CaCl₂, NaCl sau NH₄Cl), produsă datorită neutralizării HCl generat
43 ca produs secundar în polimerizarea soluției sau în polimerizarea la interfețe, a fost redusă
prin anumite mijloace la cel puțin 70% sau la mai puțin, de preferință la 20% sau la mai puțin.
45 Totuși, există numeroase cazuri în care îndepărtarea clorurilor prin aceste mijloace este
dificilă din punct de vedere industrial și, de exemplu, în cazul producerii polimerului prin
47 polimerizarea la interfețe, solventul pentru polimerizare și solventul pentru filare sunt diferiți
unul față de celălalt, solventii trebuind să fie recuperați cu aparate separate de recuperare.

RO 123181 B1

Chiar în cazul filării soluției unui polimer într-un solvent, polimer care este produs prin polimerizarea soluției cu utilizarea aceluiași solvent ca cel pentru soluția de polimer, sarea anorganică, generată ca produs secundar, prin neutralizare, trebuie să fie îndepărtată prin filtrare presurizată (care este extrem de dificilă industrial, din cauza viscozității mari). În caz contrar, polimerul trebuie să fie uscat și dizolvat din nou, după îndepărtarea clorurilor anorganice, prin adăugarea de apă în soluția de polimer. De aceea, trebuie să fie adăugate etapele dificile sus-menționate, care, în schimb, duc la numeroase probleme, în termeni ai costurilor de energie și ai contaminării mediului înconjurător. Astfel, tehnicile anterioare sus-menționate sunt de nedorit.

Conform procedeeului din prezenta invenție, fibrele pe bază de *m*-aramidă, cu caracteristici mecanice mai durabile și cu rezistență superioară la căldură, pot fi produse printr-o metodă de filare umedă, care constă din filarea directă, prin intermediul unei duze de filare, într-o baie de coagulare care are o compoziție specifică, efectiv lipsită de săruri, chiar dacă se utilizează o soluție de polimer care conține o cantitate echimolară de CaCl_2 , soluție de polimer ce este considerată diferită față de cea din metoda de filare umedă din tehnica anterioară.

În prezenta invenție se utilizează o baie de coagulare ce are o compoziție extrem de simplă, sub forma unei soluții apoase a unei amide, iar soluția unui polimer este ulterior coagulată sub forma unor filamente poroase, omogene. Adică, în procedeul din prezenta invenție, după ajustarea soluției de polimer sus-menționate la o temperatură corespunzătoare temperaturii unei băi de coagulare, de preferință, cuprinsă în intervalul 15...50°C, soluția de polimer este filată direct, prin intermediul unei duze de filare, în baia de coagulare având o compoziție și o temperatură care vor fi descrise în cele ce urmează, pentru formarea unor filamente poroase, după care filamentele sunt scoase din baia de coagulare, sunt trase într-o soluție apoasă a unui solvent pe bază de amide, sau într-o fază de gaz (de preferință, la un coeficient de tragere de 1,5...10 ori), sunt spălate cu apă, sunt uscate și, de preferință, sunt tratate în continuare la cald, la o temperatură cuprinsă în intervalul 250...400°C, pentru obținerea unor fibre.

Ceea ce urmează asigură o explicare a etapelor (1), (2) și (3), realizate prin utilizarea soluției de polimer menționată mai înainte.

În procedeul din prezenta invenție este foarte important să se realizeze structura poroasă și cât mai omogenă posibil a filamentelor obținute în etapa de coagulare. Această etapă de coagulare este foarte importantă pentru a se obține în încheiere filamente dense, care să manifeste caracteristici satisfăcătoare, după ce au fost tratate în etape succesive. Există o relație strânsă între structura poroasă și starea băii de coagulare, și, de aceea, este foarte importantă selectarea compoziției și a condițiilor de temperatură ale băii de coagulare.

Baia de coagulare utilizată în procedeul din prezenta invenție conține efectiv o soluție apoasă ce cuprinde două componente, adică un solvent pe bază de amide și apă (H_2O). De preferință, în baia de coagulare se poate utiliza, ca solvent pentru aceasta, un solvent pe bază de amide, capabil să dizolve o poliamidă *m*-aromatică în acesta și să se amestece complet cu apa. De preferință, se pot utiliza, ca solvent pe bază de amide, în special N-metil-2-pirolidona, dimetilacetoamida, dimetilformamida sau dimetilimidazolidinona.

Raportul de amestecare între solventul pe bază de amide și apă variază ușor, ca răspuns la starea soluției de polimer. De preferință, conținutul optim al solventului pe bază de amide în baia de coagulare este cuprins în intervalul 45...60%, procente de masă. Atunci când conținutul solventului pe bază de amide este mai mic de 45%, procente de masă, goluri foarte mari au tendința de a se forma cu ușurință în filamentele coagulate rezultate, care devin ușor o cauză a ruperii ulterioare a filamentelor. De asemenea, în cazul în care conținutul solventului pe bază de amide este mai mare de 60%, procente de masă, coagularea fluxurilor din soluția de polimer introdusă nu are loc și survine lipirea filamentelor coagulate unele de altele.

RO 123181 B1

1 Temperatura băii de coagulare este stabilită în strânsă relație cu compoziția coagu-
lantului, o temperatură excesiv de ridicată ducând la costuri utilitare mari, ce survin, de
3 exemplu, pentru abur și pentru cerințele nedorite, în vederea luării măsurilor de siguranță
pentru solvenții la temperatură ridicată. În plus, atunci când se utilizează o baie de coagulare
5 la temperatură scăzută, în mod obișnuit există o scădere a coeficientului de difuzie a sării
anorganice, prin aceasta permițându-se obținerea unor filamente care pot fi trase cu ușurință
7 în etapa (2) ulterioară, în timp ce se face posibilă și realizarea atât a unor costuri utilitare
scăzute, cât și a unei siguranțe mai bune, prin aceasta devenind avantajoasă. Totuși, atunci
9 când temperatura băii de coagulare este excesiv de scăzută, viscozitatea soluției pentru
filare devine excesiv de mare, ducând la dificultăți în procedeul de filare. Astfel, temperatura
11 băii de coagulare se află, de preferință, în intervalul 15...50°C și, mult mai de preferat, în
intervalul 20...50°C.

13 De preferință, lichidul de coagulare este efectiv compus numai dintr-un solvent pe
bază de amide și din apă, iar opțional, conține o cantitate mică dintr-o sare. În special, deși
15 sărurile, cum ar fi clorura de calciu sau hidroxidul de calciu, sunt extrase din soluția de
polimer în baia de coagulare, sărurile nu inhibă deloc coagularea în filamente poroase a
17 fluxurilor soluției de polimer și pot fi conținute fără incidente atât timp cât se află în con-
centrații mici. Astfel, concentrația preferată a sărurilor în lichidul de coagulare este, de
19 exemplu, de 10%, procente de masă, sau mai mică.

21 De preferință, timpul de tratare în baia de coagulare este de 0,1...30 s. Dacă timpul
de tratare este excesiv de scurt, formarea filamentelor poroase este inadecvată, ceea ce
conduce la apariția ruperii filamentelor.

23 Filamentele poroase obținute în acest mod sunt caracterizate prin a fi prevăzute cu
pori fini, extrem de uniformi. Atunci când sunt măsurati cu un microscop electronic cu baleiaj,
25 porii au o dimensiune de ordinul submicronilor, de aproximativ 0,2...1 μ, și nu au pori cu
dimensiuni de câțiva microni, menționați drept goluri sau degete. Ca rezultat al acestei
27 structuri poroase fine, dense și extrem de dense, se poate împiedica ruperea filamentelor
în timpul tragerii și se pot realiza o densitate mai mare și proprietăți mai bune ale fibrelor în
29 timpul etapei finale de întărire. Această structură poroasă uniformă este cunoscută ca fiind
formată, de exemplu, prin descompunerea spinodală ce a avut loc datorită coagulării.

31 În cazul în care soluția de polimer este extrudată în baia de coagulare, se poate
utiliza o duză cu mai multe orificii, ca duză de filare. Numărul de orificii (găuri) este de 50.000
33 sau mai mic, de preferință 300...30.000.

35 Filamentele poroase netrase, formate în baia de coagulare, sunt trase, cu un
coeficient de tragere cuprins în intervalul 1,5...10, într-o soluție care cuprinde, drept com-
ponente principale, un solvent pe bază de amide și apă, sau într-o fază de gaz.

37 Baia de tragere pentru procedeul din prezenta invenție conține o soluție apoasă ce
cuprinde un solvent pe bază de amide și apă (H₂O), drept componente principale. În mod
39 alternativ, etapa de tragere este realizată într-o atmosferă gazoasă. În cazul unei soluții
apoase, deși se poate utiliza orice solvent pe bază de amide, de preferință aceasta dizolvă
41 *m*-aramida și se amestecă complet cu apa, putând fi utilizate în mod special
N-metil-2-pirolidona sau dimetilacetoamida. Luând în considerație recuperarea solventului,
43 este preferabil să se utilizeze același solvent pe bază de amide ca cel utilizat în soluția de
polimer pentru filare.

45 De preferință, raportul optim de amestecare a solventului pe bază de amide cu apa
în baia de tragere este ales astfel încât conținutul de solvent pe bază de amide să se afle în
47 intervalul 45...65%, procente de masă. Atunci când conținutul de solvent pe bază de amidă
este sub 45%, procente de masă, tragerea la un raport de tragere ridicat devine dificilă.
49 Atunci când conținutul de solvent pe bază de amidă este mai mare de 65%, procente de
masă, survine lipirea nedorită a filamentelor trase.

RO 123181 B1

De preferință, temperatura băii de tragere este menținută la același nivel ca cel din baia de coagulare, sau este efectiv menținută la aceeași temperatură ambientală, pentru a se reduce costurile utilitare. De preferință, intervalul de temperatură al băii de tragere este de 15...50°C sau mai mult, de preferință 20...50°C.

În plus, metodele de filare umedă sunt în mod obișnuit cunoscute că întrebunțează tragerea de plasticizare prin utilizarea unei băi de plasticizare. Tragerea într-o baie de plasticizare este realizată în condiții care aplică o rezistență extrem de mare în timpul tragerii, ruperea filamentelor survenind cu ușurință atunci când raportul de tragere este mărit, prin aceasta realizându-se dificil atât calitatea bună, cât și productivitatea mare a produsului. În procedeu din prezenta invenție, filamentele poroase pot fi impregnate cu un lichid de coagulare, ca agent de plasticizare, iar filamentele poroase, impregnate cu lichidul de coagulare, pot fi trase afară din baia de coagulare, într-o fază de gaz (atmosfera de aer) și, prin aceasta, filamentele scoase pot fi în continuare trase într-o fază de gaz, în același mod ca cel din baia de tragere, la o temperatură relativ scăzută.

În etapa de tragere a procedurii din prezenta invenție, filamentele sunt de obicei trase cu un raport de tragere de 1,5...10, de preferință 2...10, mult mai de preferat de 2,1...6. Drept rezultat al tragerii la un raport de tragere atât de mare, proprietățile filamentelor pe bază de *m*-aramidă, de exemplu, rezistența mecanică și modulul de elasticitate, sunt îmbunătățite și, în mod simultan, porii filamentelor poroase sunt aplatizați, prin aceasta permițându-se o continuare favorabilă a creșterii densității filamentelor printr-un tratament termic aplicat filamentelor trase. Totuși, tragerea la un raport de tragere excesiv de mare provoacă o diminuare a stabilității etapei de tragere, prin aceasta făcând dificilă producerea favorabilă a filamentelor.

Filamentele preluate din baia de tragere, după ce au fost supuse etapei de tragere menționate mai înainte, sunt spălate cu apă rece, la o temperatură, de exemplu, de 30°C sau mai scăzută, sunt în continuare spălate cu apă caldă, la 50...100°C, și sunt, de obicei, uscate la o temperatură de 100°C sau mai mare, pe un valț cu căldură sau cu aer fierbinte, pentru a se îndepărta apa. După aceea, filamentelor li se aplică un tratament de uscare la cald, cum ar fi tragerea la cald pentru uscare, la o temperatură de 250...400°C, prin utilizarea unei plăci de încălzire sau a unui valț cu încălzire.

Această etapă a tratamentului de uscare la cald (tragerea uscată la cald) este o etapă importantă pentru transformarea filamentelor poroase în filamente dense, pentru a permite acestora să manifeste o rezistență mecanică corespunzătoare și o elongație suficient de ridicată ca aceea a filamentelor în practică. În special temperatura tratamentului de uscare la cald (tragerea uscată la cald) este strâns legată de densitatea filamentelor rezultate și, astfel, tratamentul la cald este de preferință realizat la o temperatură de 250...400°C, și mult mai de preferat de 300...370°C. Dacă tratamentul este realizat la o temperatură ridicată, de peste 400°C, survine o deteriorare dramatică a filamentelor, iar filamentele pot deveni colorate sau poate surveni ruperea filamentelor, în funcție de caz. În plus, dacă tratamentul la cald este realizat la o temperatură scăzută, sub 270°C, nu este posibilă atingerea unei creșteri adecvate a densității și apare tendința de obținere dificilă a proprietăților filamentelor. Mai mult, temperatura tratamentului de uscare la cald, menționată în cele de față, se referă la o temperatură stabilită asupra mijloacelor de încălzire, cum ar fi placa de încălzire sau valțul cu încălzire.

Coeficientul de tragere din această etapă (3) este strâns legat de expresia modulului de elasticitate și de rezistența mecanică, și se poate întrebuiți orice coeficient de tragere arbitrar, dacă este necesar. De obicei, atunci când coeficientul de tragere din această etapă (3) este stabilit în intervalul 0,7...4,0, de preferință 1,0...2,7, se obține expresia proprietăților favorabile de tragere la cald, precum și expresia rezistenței mecanice și a modulului de elasticitate. Mai mult, un coeficient de tragere de 0,7 se referă, în cele de față, la o reducere

RO 123181 B1

1 de 30% a lungimii inițiale a filamentului înaintea tratamentului, ca rezultat al tratamentului
termic, și semnifică faptul că tratamentul termic din prezenta invenție poate limita contracția
3 tratamentul termic într-un interval fixat în timpul tratamentului termic. De preferință,
coeficientul de tragere din tratamentul termic este selectat ținându-se cont de coeficientul de
5 tragere din etapa (2) de tragere de plasticizare, menționată mai înainte, iar raportul de
tragere total, inclusiv cel din etapa (2), de tragere cu baie de plasticizare, și cel din etapa (3),
7 de tragere uscată la cald, este, de preferință, stabilit între 3,0 și 12 și, mult mai de preferat,
între 2,5 și 6, din punctul de vedere al expresiei creșterii densității și al proprietăților fizice ale
9 filamentelor și al realizării producerii de fibre stabile. Fibrele pe bază de *m*-aramidă, conform
prezentei invenții, au o capacitate de tragere favorabilă și pot fi ușor trase, cu un coeficient
11 ridicat de tragere, fără a surveni ruperi sau produceri de scame în timpul tragerii în baia de
plasticizare sau în timpul tragerii uscate la cald.

13 Procedeu din prezenta invenție poate fi realizat ca un procedeu compact, în care
filarea umedă, coagularea, tragerea, spălarea și tratamentul de uscare la cald sunt toate
15 efectuate continuu, iar unul dintre avantajele prezentei invenții este acela că procedeu din
prezenta invenție poate fi împărțit în mai multe etape, în funcție de caz, iar ordinea acestor
17 etape poate fi alternată.

Mai mult, fibrele produse în acest mod pot fi supuse la plisări, dacă este necesar, pot
19 fi tăiate la o lungime corespunzătoare a fibrelor, iar fibrele tăiate pot fi alimentate pentru o
filare ulterioară sau într-o altă etapă.

21 În conformitate cu procedeu din prezenta invenție, soluția de polimer pe bază de *m*-
aramidă este supusă unui procedeu de filare umedă, în care fluxurile filamentare extrudate
23 din soluția de polimer sunt coagulate într-o baie specifică de coagulare apoasă, filamentele
netrase rezultate sunt trase printr-o baie specifică de tragere și de plasticizare, iar filamentele
25 trase sunt spălate cu apă și sunt tratate la cald, sau sunt tratate cu tragere la cald. Procedeu
din prezenta invenție permite fibrelor de *m*-aramidă să aibă aceeași structură densă și
27 aceleași proprietăți ale fibrelor ca acelea ale fibrelor de *m*-aramidă produse printr-un
procedeu convențional de producere a fibrelor, cu o productivitate ridicată și cu un cost de
29 producție redus.

Fibrele de *m*-aramidă produse prin procedeu din prezenta invenție sunt utilizabile
31 pentru diferite întrebuintări, în care rezistența mare la căldură, proprietățile ignifuge și
proprietățile mecanice bune ale fibrelor de *m*-aramidă sunt utilizate în mod eficient. De
33 exemplu, fibrele de *m*-aramidă pot fi utilizate singure sau în combinație cu alte fibre, pentru
asigurarea de materiale țesute sau tricotate, rezistente la căldură și ignifuge pentru, de
35 exemplu, articole de îmbrăcăminte refractară și articole de îmbrăcăminte pentru protecția
corporală, lenjerii de pat și materiale ignifuge pentru decorațiuni interioare. Fibrele de *m*-
37 aramidă, produse prin procedeu din prezenta invenție, sunt utile și pentru formarea de
materiale nețesute, care sunt folositoare ca materiale industriale diverse, de exemplu, foi
39 filtrante, foi din hârtie sintetică, și ca materiale pentru alte materiale compuse.

Exemple

41 Prezenta invenție va fi în continuare ilustrată în detaliu prin exemplele care urmează,
în comparație cu exemplele comparative. Totuși, aceste exemple și exemplele comparative
43 sunt indicate pentru a ajuta la înțelegerea prezentei invenții, dar scopul prezentei invenții nu
este limitat de exemple.

45 Mai mult, viscozitatea intrinsecă (I.V.), descrisă în exemple și în exemplele compara-
tive, se referă la valoarea obținută prin izolarea polimerului poliamidei aromatice din soluția
47 de polimer și prin uscare, după care a urmat măsurarea viscozității intrinsece la o concen-
trație a polimerului de 0,5 g/100 ml, la o temperatură de 30°C, în acid sulfuric concentrat. În

RO 123181 B1

plus, termenii de "părți" și de "procentaj (%)" se referă la masă, numai dacă nu s-a indicat în mod specific altceva, iar coeficienții se referă la coeficienții de masă, numai dacă nu s-a indicat în mod specific altceva. Mai mult, concentrația polimerului (concentrația PN) din soluția de polimer utilizată pentru filare se referă la părțile de masă de polimer per 100 de părți de masă ale soluției de polimer (= polimer + solvent + altele), iar concentrația de clorură de calciu și apă sunt indicate ca părți în greutate per 100 de părți de polimer.

Exemplul 1

a) *Prepararea unei soluții de filare dintr-un polimer, realizată prin polimerizarea soluției.* 692 de părți de DMAc deshidratată cu o sită moleculară au fost așezate într-un vas de reacție echipat cu un termometru, un agitator și un orificiu de alimentare cu material, după care a urmat dizolvarea a 108 părți de metafenilendiamină (abreviată ca mPDA) în această DMAc și răcirea la 0°C. În această soluție de diamină răcită s-au adăugat 203 părți de clorură a acidului izoftalic (abreviată ca IPC), purificată prin distilare și pulverizată într-o atmosferă de azot, pentru a permite acestora să reacționeze unele cu altele. După mărirea temperaturii de reacție la circa 60°C și după agitarea continuă a amestecului de reacție timp de 30 min, temperatura a fost din nou mărită la 60°C și reacția a fost continuată mai departe, timp de 30 min. După încheierea reacției s-au adăugat 70 de părți de hidroxid de calciu, sub forma unei pulberi fine, și au fost dizolvate în amestecul de reacție pe parcursul a 60 min, pentru a se neutraliza amestecul de reacție (neutralizarea primară). În mod separat a fost preparată o suspensie prin dispersarea altor 4 părți de hidroxid de calciu în 83 de părți de DMAc, iar suspensia rezultată, care conține hidroxidul de calciu (agentul de neutralizare), a fost adăugată în soluția de polimer, în timp ce se efectua agitarea (neutralizarea secundară). Această a doua neutralizare a fost realizată prin agitarea timp de circa 60 min, la 40...60°C, pentru prepararea unei soluții de polimer în care hidroxidul de calciu a fost complet dizolvat, în vederea asigurării unei soluții de polimer pentru filarea umedă.

Concentrația polimerului (concentrația PN sau, cu alte cuvinte, numărul de părți de masă de polimer per 100 de părți de masă din cantitatea totală a polimerului și DMAc) în această soluție (soluția pentru filare) a fost de 16,5, iar I.V. a polimerului de polimetafenilenă-izoftalamidă rezultat a fost de 1,62. În plus, concentrațiile clorurii de calciu și a apei în această soluție de polimer au fost de 46,6 părți de masă de clorură de calciu și de 15,1 părți de masă de apă per 100 de părți de masă de polimer.

(b) *Filarea umedă, tragerea de plasticizare și tragerea uscată la cald.* Soluția de polimer pentru filare, preparată în etapa (a), a fost filată prin extruderea acesteia printr-o duză de filare având 50 de orificii, cu diametrul orificiului de 0,07 mm, iar fluxurile filamentare extrudate ale soluției de polimer au fost introduse într-o baie de coagulare, la o temperatură a băii de 35°C. Această baie de coagulare a conținut o soluție cu un raport de masă între apă și DMAc de 44/56, iar după trecerea prin baie, la o lungime de imersiune de 60 cm (lungimea efectivă a băii de coagulare), la o viteză de 8 m/min, filamentele rezultate au fost distribuite din baie în atmosfera de aer ambientă, iar filamentele netrase rezultate au fost trase în faza de gaz, la un coeficient de tragere de 4,0. În acest caz, temperatura fazei de gaz a fost de 30°C. Mai mult, după o spălare corespunzătoare a filamentelor trase cu apă rece, filamentele rezultate au fost în continuare spălate cu apă fierbinte, la 80°C. Apoi filamentele spălate cu apă fierbinte au fost uscate cu un valț cu încălzire, având temperatura suprafeței de 120°C, și au fost trase la cald cu uscare, cu un coeficient de tragere de 1,2, pe o placă cu încălzire, la o temperatură de 340...360°C. Filamentele rezultate au fost colectate prin înfășurare. Coeficientul de tragere total în acest exemplu a fost de 4,8, iar viteza finală de înfășurare a fost de 38,4 m/min. În caracteristicile mecanice ale filamentelor de poli-*m*-fenilendiamină-izoftalamidă trase rezultate, finețea (densitatea lineară) a fost de 1,95 dtex, rezistența la întindere a fost de 3,65 cN/dtex și alungirea la rupere a fost de 25,0%. De aceea, filamentele rezultate au manifestat caracteristici mecanice satisfăcătoare.

RO 123181 B1

1 Exemplul 2

3 Filamentele de izoftalat de poli-*m*-fenilenă au fost produse din aceeași soluție de
5 polimer, prin aceleași procedee ca acelea din exemplul 1, cu excepțiile care urmează. Soluția
7 de polimer pentru filare a fost extrudată dintr-o duză de filare prevăzută cu 500 de orificii, cu
9 diametrul orificiilor de 0,06 mm, iar fluxurile filamentare extrudate ale soluției de polimer au
11 fost introduse într-o baie de coagulare, la o temperatură a băii de 30°C, pentru a se asigura
13 filamentele netrase. În acest moment, baia de coagulare a avut un raport între apă și DMAc
15 de 45/55. Filamentele netrase au fost trase într-o baie de tragere având un raport de masă
17 între apă și DMAc de 45/55. Procedeele de coagulare a fost realizat la o temperatură a băii
de 30°C, la o lungime de imersiune de 70 cm și la o viteză de trecere de 8 m/min. Procedeele
de tragere a fost dirijat prin utilizarea băii de tragere sus-menționate, în aceleași condiții ca
cele din exemplul 1. Spălarea cu apă, uscarea și tragerea la cald cu uscare au fost realizate
în același mod ca în exemplul 1, pentru producerea filamentelor de poli-*m*-fenilenă
izoftalamidă. În proprietățile fizice ale filamentelor rezultate, finețea (densitatea lineară) a fost
de 1,99 dtex, rezistența la întindere a fost de 3,58 cN/dtex și alungirea la rupere a fost de
24,6%. Astfel, filamentele rezultate au manifestat caracteristici mecanice favorabile.

17 Exemplul 1 comparativ

19 Filamentele de poli-*m*-fenilenă izoftalamidă au fost produse prin aceleași procedee
ca în exemplul 1, cu excepțiile care urmează.

21 Baia de coagulare a avut un raport de masă între apă și DMAc de 41/59, o tempe-
ratură a băii de 65°C. Procedeele de tragere a fost realizat cu un coeficient de tragere de 3,5.

23 În timpul procedeeului, s-a descoperit că, în etapele de tragere, buna funcționare din
procedeele de tragere a fost foarte slabă.

25 În proprietățile filamentelor rezultate, finețea (densitatea lineară) a fost de 2,40 dtex,
rezistența la întindere a fost de 1,95 cN/dtex, iar alungirea la rupere a fost de 20,2%. Prin
urmare, proprietățile filamentelor au fost nesatisfăcătoare.

27 Exemplul 2 comparativ

29 Filamentele de poli-*m*-fenilenă izoftalamidă au fost produse prin aceleași procedee
ca în exemplul 2, cu excepțiile care urmează.

31 Baia de coagulare a avut un raport de masă între apă și DMAc de 80/20. Coeficientul
de tragere din etapa de tragere a fost de 3,5. Filamentele rezultate au avut o grosime
(densitatea lineară) de 2,20 dtex, o rezistență la întindere de 2,50 cN/dtex și o alungire la
33 rupere de 16,2%, și au fost nesatisfăcătoare din punct de vedere al proprietăților mecanice.

35	Exemplul 1	Exemplul 2	Exemplul 1 comparativ	Exemplul 2 comparativ
37	1,95	1,99	2,40	2,20
39	3,65	3,58	1,95	2,50
41	25,0	24,6	0,2	16,2

43 Conform prezentei invenții, fibrele pe bază de *m*-aramidă, care au caracteristici
45 mecanice superioare, o rezistență la căldură favorabilă și sunt ignifuge, pot fi produse cu o
47 productivitate avantajoasă și cu costuri de funcționare scăzute, prin trecerea printr-o etapă
de coagulare în care, după ce o soluție de polimer pe bază de *m*-poliamidă, produsă printr-o
49 metodă de polimerizare a soluției și conținând o sare neutră, este extrudată prin intermediul
unei duze de filare, fluxurile filamentare rezultate din soluția de polimer extrudată sunt coagu-
late direct într-o baie de coagulare, ce conține un solvent pe bază de amidă și apă, fără
îndepărtarea sării din filamente, pentru a se asigura filamente poroase, netrase, coagulate.

1. Procedeu de realizare a unor fibre pe bază de poliamide total *m*-aromatice, dintr-o soluție de polimer a unui polimer de poliamidă total *m*-aromatică, având, ca structură principală, structura izoftlamidei *m*-fenilendiamină, în solvent amidic, conținând o sare, prin metoda filării umede, **caracterizat prin aceea că**
- (1) soluția de polimer este extrudată, printr-o multitudine de orificii de filare, într-o multitudine de fluxuri filamentare lichide, iar fluxurile soluției de polimer extrudată sunt introduse într-o baie de lichid de coagulare ce cuprinde un solvent amidic și apă, și fiind substanțial lipsită de sare, într-o proporție de solvent amidic față de apă de 45/55...60/40, la o temperatură de 15...50°C, pentru a prepara o multitudine de filamente poroase netrase,
- (2) filamentele poroase netrase, impregnate cu lichid de coagulare, sunt trase din baia de lichid de coagulare în fază gazoasă, și
- (3) filamentele trase sunt desolvatate, uscate și trase la cald și/sau tratate la cald pentru a asigura fibre având o structură densă.
2. Procedeu de realizare a unor fibre pe bază de poliamide total *m*-aromatice, în conformitate cu revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** filamentele poroase netrase, produse în etapa (1), sunt trase în etapa (2) cu un coeficient de tragere cuprins în intervalul 1,5...10.
3. Procedeu de realizare a unor fibre pe bază de poliamide total *m*-aromatice, în conformitate cu revendicările 1 sau 2, **caracterizat prin aceea că** filamentele trase, produse în etapa (2), sunt trase la cald și tratate în etapa (3) cu un coeficient de tragere cuprins între 0,7 și 4, la o temperatură de 250...400°C.
4. Procedeu de realizare a unor fibre pe bază de poliamide total *m*-aromatice, în conformitate cu oricare dintre revendicările 1...3, **caracterizat prin aceea că** solventul pe bază de amide, conținut în soluția de polimer, în baia de coagulare și în baia de plasticizare și de tragere, cuprinde cel puțin un membru selectat dintre grupările care constau din N-metil-2-pirolidonă (NMP), dimetilacetoamidă (DMAc) și dimetilformamidă (DMF).

