(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 806 079**

(51) Int. CI.:

***D01F 1/04*** (2006.01)
***D01F 6/60*** (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.10.2012 PCT/JP2012/077188**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **02.05.2013 WO13061901**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.10.2012 E 12843047 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.06.2020 EP 2772571**

(54) Título: **Fibra de poliamida completamente aromática de tipo meta teñida por hilado**

(30) Prioridad:

**24.10.2011 JP 2011232996**
**16.12.2011 JP 2011275936**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
**16.02.2021**

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

**HAYASHI, KENSAKU y**
**KIKUCHI, SATOSHI**

(74) Agente/Representante:

**IZQUIERDO BLANCO, María Alicia**

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

Fibra de poliamida completamente aromática de tipo meta teñida por hilado

Campo técnico

Esta invención se refiere a una fibra de poliamida totalmente aromática de tipo meta teñida por hilado. Más específicamente, esta invención se refiere a una fibra de poliamida totalmente aromática de tipo meta teñida por hilado con poca decoloración y descoloramiento debidos a la exposición a la luz.

Antecedentes de la técnica

Se sabe que las fibras de poliamida totalmente aromáticas producidas a partir de diamina aromática y dihaluro dicarboxílico aromático son excelentes en cuanto a la resistencia al calor y la resistencia al fuego, y entre tales fibras de poliamida totalmente aromáticas, se sabe que las fibras de poliamida totalmente aromáticas de tipo meta tipificadas por la polimetafenilen isoftalamida son especialmente útiles como fibras resistentes al calor y resistentes al fuego. Además, haciendo uso de estas características, las fibras de poliamida totalmente aromáticas de tipo meta se usan preferiblemente en el campo de la ropa protectora, como un traje de bombero o un traje de trabajo resistente al calor (consultar PTL 1).

En el uso en dicho campo de ropa, es general usar una fibra teñida. Además, como método para obtener una fibra teñida, se conoce un método de teñido en piezas para teñir usando un tinte después de producir una fibra, o un método de teñido por hilado para producir una fibra después de añadir un pigmento a una solución de hilado en bruto.

Sin embargo, las fibras de poliamida totalmente aromáticas de tipo meta teñidas son desventajosas porque la decoloración y el descoloramiento son provocados por la irradiación de la luz, y las fibras a veces no pueden usarse dependiendo del grado de decoloración y descoloramiento.

Por lo tanto, con respecto al método de teñido por piezas para teñir usando un tinte, se propuso un método para prevenir el descoloramiento de una fibra de poliamida totalmente aromática de tipo meta teñida mediante la adición de un estabilizador de luz de amina impedida (consultar PTL 2). Sin embargo, con el método descrito en PTL 2, la descomposición de un tinte progresa por irradiación de luz durante mucho tiempo, y la resistencia a la decoloración y al descoloramiento durante mucho tiempo no fue satisfactoria.

Por otro lado, con respecto al método de teñido por hilado para producir una fibra después de añadir un pigmento a una solución de hilado en bruto, un método para amasar un agente colorante de descoloramiento por luz amarilla a una poliamida totalmente aromática que se vuelve marrón por irradiación de luz para hacer que el color sea claro y se propuso evitar la aparente decoloración y descoloramiento, así como prolongar el tiempo requerido para la decoloración (consultar PTL 3). Sin embargo, con el método descrito en PTL 3, el efecto no es suficiente en los colores, excepto en el color amarillo, y el método no fue una solución definitiva.

Lista de citas

Bibliografía de patentes

PTL 1: JP-A-2006-016709
PTL 2: JP-A-2003-239136
PTL 3: JP-A-2-229281

Divulgación de la invención

Problema técnico

Esta invención se realizó en vista de los antecedentes de la técnica anterior, y un objeto de la misma es proporcionar una fibra de poliamida totalmente aromática de tipo meta teñida por hilado con poca decoloración y descoloramiento bajo la exposición a la luz.

Solución al problema

Los inventores estudiaron extensamente para resolver los problemas anteriores. Como resultado, los inventores descubrieron que, cuando el contenido del solvente que queda en la fibra está a cierto nivel o menos, la decoloración y el descoloramiento debido a la exposición a la luz de la fibra de poliamida totalmente aromática de tipo meta teñida por hilado obtenida se vuelven más pequeño, y así se completó esta invención.

Es decir, esta invención es una fibra de poliamida totalmente aromática de tipo meta teñida por hilado que tiene un contenido de solvente residual del 0,1% en masa o menos en base a la masa total de la fibra, en donde dicha fibra de poliamida completamente aromática de tipo meta teñida por hilado comprende un pigmento.

Efectos ventajosos de la invención

La fibra de poliamida totalmente aromática de tipo meta de esta invención se convierte en una fibra de poliamida totalmente aromática de tipo meta teñida por hilado con poca decoloración y descoloramiento debido a la exposición a la luz. Es decir, además de la resistencia al fuego y la resistencia al calor, que son propiedades originales de una fibra de poliamida totalmente aromática de tipo meta, la fibra de poliamida totalmente aromática de tipo meta de esta invención tiene el punto fuerte de que la decoloración y el descoloramiento de un producto puede prevenirse incluso cuando el producto se usa bajo la exposición a la luz durante mucho tiempo.

Además, la fibra de poliamida totalmente aromática de tipo meta teñida por hilado de esta invención se convierte en una fibra con una pequeña contracción a alta temperatura y con una excelente estabilidad dimensional térmica. Por consiguiente, es posible usar continuamente la fibra de manera estable también para aplicaciones con exposición al fuego, calor por radiación o similares.

Por lo tanto, la ropa hecha usando la fibra de poliamida totalmente aromática de tipo meta teñida por hilado de acuerdo con esta invención muestra excelente resistencia a la decoloración y al descoloramiento bajo la exposición a la luz durante mucho tiempo y muestra una excelente estabilidad dimensional a alta temperatura, y por tanto puede usarse preferiblemente para ropa protectora como un traje de bombero o un traje de trabajo resistente al calor.

Descripción de las realizaciones

<Fibra de poliamida totalmente aromática de tipo meta teñida por hilado >

La fibra de poliamida totalmente aromática de tipo meta teñida por hilado de esta invención tiene las siguientes propiedades físicas específicas. Las propiedades físicas, la constitución, el método de producción y similares de la fibra de poliamida totalmente aromática de tipo meta teñida por hilado de esta invención se explican a continuación.

[Propiedades físicas de la fibra de poliamida totalmente aromática de tipo meta teñida por hilado]

[Contenido de solvente residual]

Una fibra de poliamida totalmente aromática de tipo meta generalmente se produce a partir de una solución de hilado en bruto en la que se disuelve un polímero en un solvente de amida y se amasa un pigmento, y por tanto el solvente permanece de manera natural en la fibra. Sin embargo, en la fibra de poliamida totalmente aromática de tipo meta teñida por hilado de esta invención, el contenido del solvente que queda en la fibra es del 0,1% en masa o menos en base a la masa de la fibra. Es esencial que el contenido sea del 0,1% en masa o menos y es más preferible que el contenido sea del 0,08% en masa o menos.

Cuando el solvente permanece en la fibra en una cantidad que supera el 0,1% en masa en base a la masa de la fibra, el solvente residual se vaporiza durante el procesamiento o uso a una atmósfera de alta temperatura que supera los 200º C, dando como resultado una seguridad ambiental inferior. Además, dicho contenido es una causa de la decoloración y el descoloramiento de la fibra durante el uso bajo la exposición a la luz.

Para lograr el contenido de solvente residual de la fibra del 0,1% en masa o menos, los componentes o las condiciones del baño de coagulación se ajustan de tal manera que se logre una forma coagulada que no tenga núcleo de piel y se realice un estiramiento plastificado en una proporción específica, durante los pasos de producción de la fibra.

A este respecto, "el contenido de solvente residual de la fibra" en esta invención es un valor obtenido mediante el método siguiente.

(Método para medir el contenido de solvente residual)

Se recogió una pieza de fibra en una cantidad de 1,0 mg y se midió el contenido del solvente de amida que quedaba en la fibra usando cromatografía de gases (fabricado por Shimadzu Corporation, modelo: GC-2010). Luego, se calculó la concentración de solvente residual de la fibra a partir de la curva estándar obtenida usando el solvente de amida como muestra estándar.

[Tasa de contracción térmica máxima]

Con respecto a la fibra de poliamida totalmente aromática de tipo meta teñida por hilado de esta invención, la tasa de contracción térmica máxima bajo la tasa de aumento de temperatura de 100º C/min y el intervalo de temperatura de 25 a 500º C es preferiblemente del 7,5% o menos. La tasa de contracción térmica máxima es preferiblemente del 7,5% o menos, y más preferiblemente del 7,0% o menos. Cuando la tasa de contracción térmica máxima excede el 7,5%, la dimensión de un producto cambia durante el uso en una atmósfera de alta temperatura, y surge un problema como la rotura de un producto y similares, que no es preferible.

Para lograr la tasa de contracción térmica máxima de la fibra del 7,5% o menos, los componentes o las condiciones del baño de coagulación se ajustan de tal manera que se logre una forma coagulada que no tenga núcleo de piel, se realiza un estiramiento plastificado a una proporción específica y se realiza un tratamiento térmico específico durante los pasos de producción de la fibra.

A este respecto, "la tasa de contracción térmica máxima" en esta invención es un valor obtenido mediante el método siguiente.

(Método para medir la tasa de contracción térmica máxima)

Se usa el analizador mecánico térmico EXSTAR6000 fabricado por SII como dispositivo de medición, una muestra de fibra se separa en 480 dtex, y la fibra se pellizca con un mandril y se usa como muestra de medición. Se mide la tasa de contracción en base a la longitud de fibra inicial de la muestra a cada temperatura con la siguiente condición, y entre los resultados de la tasa de contracción obtenidos a cada temperatura, se determina la tasa de contracción a la temperatura a la cual la tasa de contracción es la más alta como la tasa de contracción térmica máxima.

<Condición de medición>

Medición de longitud de muestra: 10 mm
Tasa de aumento de temperatura: 100º C/min.
Intervalo de temperatura de medición: 25 a 500º C
Carga aplicada sobre muestra de fibra: 1.2 cN

[Índice de luminosidad L*]

El índice de luminosidad L* de la fibra de poliamida totalmente aromática de tipo meta teñida por hilado de esta invención no está particularmente limitado, y puede ser cualquier color dentro del intervalo en el que sea posible la coloración con tintura por hilado. Sin embargo, con respecto a la fibra de poliamida totalmente aromática de tipo meta teñida por hilado de esta invención, el efecto es notable con una fibra con un color profundo. Por consiguiente, el valor del índice de luminosidad L* de la fibra es preferiblemente de 40 o menos.

[Grado de decoloración y descoloramiento de la luz (Diferencia de color: ΔE*) por Medidor de Descoloramiento de Arco de Xenón]

Cuando el valor del índice de luminosidad L* es 40 o menos, la fibra de poliamida totalmente aromática de tipo meta teñida por hilado de esta invención muestra una diferencia de color entre antes y después de la irradiación con un medidor de descoloramiento de arco de xenón a 1.1 W/m$^2$ durante 80 horas, concretamente, un ligero grado de decoloración y descoloramiento (ΔE*), de 24.0 o menos. El grado es preferiblemente 23.0 o menos, y más preferiblemente 22.0 o menos. Cuando el grado de decoloración y descoloración por la luz (diferencia de color: ΔE*) por un medidor de descoloramiento de arco de xenón excede 24.0, la decoloración y el descoloramiento de la fibra debido a la irradiación de la luz es significativa.

A este respecto, "el grado de decoloración y de descoloramiento por la luz (diferencia de color: ΔE*) por un medidor de descoloramiento por arco de xenón" es un valor obtenido mediante el método siguiente.

(Método de determinación del grado decoloración y descoloramiento por la luz (diferencia de color: ΔE*) por medidor de descoloramiento por arco de xenón)

El grado de decoloración y de descoloramiento por la luz (diferencia de color: ΔE*) por un medidor de descoloramiento de arco de xenón se mide usando fibra cortada no irradiada y fibra cortada irradiada con luz que ha sido irradiada con un medidor de descoloramiento de arco de xenón a 1.1 W/m$^2$ durante un cierto tiempo. Primero se mide la reflectancia difusa usando un iluminante D65 con un campo de -10 grados, y el valor del índice de luminosidad L* y se calculan los índices de cromaticidad a* y b* mediante el procesamiento habitual. El área de la irradiación de luz medida es de 30 mmϕ. El grado de decoloración y de descoloramiento por la luz (diferencia de color: ΔE*) se determina mediante la siguiente ecuación de acuerdo con JIS Z-8730 usando los valores obtenidos. A este respecto, el grado de decoloración y de descoloramiento por la luz (diferencia de color: ΔE*) por un medidor de

descoloramiento de arco de xenón en esta invención se determinó con el tiempo de irradiación de 80 horas.

[Ecuación 1]

$$\Delta E^* = ((\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)^{1/2}$$

[Grado de decoloración y de descoloramiento por la luz (diferencia de color: ΔE*) por medidor de fundido de arco de carbono]

Cuando el valor del índice de luminosidad L* es 40 o menos, la fibra de poliamida totalmente aromática de tipo meta teñida por hilado de esta invención muestra una diferencia de color entre antes y después de la irradiación con un medidor de descoloramiento de arco de carbono a 135 V y 17A durante 72 horas, concretamente un ligero grado de decoloración y de descoloramiento(ΔE*), de 2,5 o menos. El grado es preferiblemente 2,3 o menos, y más preferiblemente 2,1 o menos. Cuando el grado de decoloración y de descoloramiento por la luz (diferencia de color: ΔE*) por un medidor de descoloramiento por arco de carbono excede 2,5, la decoloración y el descoloramiento de la fibra debido a la irradiación de la luz es significativa.

A este respecto, "el grado de decoloración y de descoloramiento por la luz (diferencia de color: ΔE*) por un medidor de descoloramiento por arco de carbono" es un valor obtenido mediante el método siguiente.

(Método de determinación de grado de decoloración y de descoloramiento por la luz (diferencia de color: ΔE*) por medidor de descoloramiento de arco de carbono)

El grado de decoloración y de descoloramiento por la luz (diferencia de color: ΔE*) por un medidor de descoloramiento de arco de carbono se mide usando fibra cortada no irradiada y fibra cortada irradiada con luz que ha sido irradiada con un medidor de descoloramiento de arco de carbono a 135 V y 17 A durante un cierto tiempo, como con el grado de decoloración y de descoloramiento por la luz (diferencia de color: ΔE*) por un medidor de descoloramiento de arco de xenón anterior. Es decir, se mide primero la reflectancia difusa usando un iluminante D65 con un campo de -10 grados, el valor del índice de luminosidad L* y los índices de cromaticidad a* y b* se calculan mediante el procesamiento habitual, y el grado de decoloración y de descoloramiento por la luz se calcula mediante la ecuación anterior de acuerdo con JIS Z-8730 usando los valores obtenidos. El área de la irradiación de luz de la medición aquí es de 10 mmφ. A este respecto, el grado de decoloración y de descoloramiento por la luz (diferencia de color: ΔE*) por un medidor de descoloramiento de arco de carbono en esta invención se determinó con el tiempo de irradiación de 72 horas.

[Proporción de grado de decoloración y de descoloramiento por la luz (diferencia de color: ΔE*) a fibra teñida por hilado con alto contenido de solvente residual]

Con respecto a la fibra de poliamida totalmente aromática de tipo meta teñida por hilado de esta invención, el grado de decoloración y de descoloramiento por la luz (diferencia de color: ΔE*) entre antes y después de la irradiación con un medidor de descoloramiento de arco de carbono a 135 V y 17 A durante 72 horas es el 75% o menos del grado de decoloración y de descoloramiento por la luz (diferencia de color: ΔE*) de una fibra de poliamida totalmente aromática de tipo meta teñida por hilado que tiene un contenido de solvente residual de la fibra del 0,4% en masa o más, en el que se añade el mismo pigmento en la misma cantidad. El grado es preferiblemente del 72% o menos, y más preferiblemente del 70% o menos. Cuando la proporción entre el grado de decoloración y de descoloramiento por la luz (diferencia de color: ΔE*) con respecto a la de una fibra teñida por hilado del mismo color que tiene un contenido de solvente residual del 0,4% en masa o más excede el 75%, la decoloración y el descoloramiento de la fibra debido a la irradiación de luz es significativo, lo que no es preferible.

A este respecto, "el grado de decoloración y de descoloramiento por la luz (diferencia de color: ΔE*) por un medidor de descoloramiento por arco de carbono" para determinar la proporción del grado de decoloración y de descoloramiento por la luz (diferencia de color: ΔE*) con respecto al de una fibra teñida por hilado que tiene un alto contenido de solvente residual es un valor obtenido realizando el mismo método que el método anterior con un tiempo de irradiación de 72 horas.

[Constitución de la poliamida totalmente aromática de tipo meta]

La poliamida totalmente aromática de tipo meta que constituye la fibra de poliamida totalmente aromática de tipo meta teñida por hilado de esta invención está constituida por un componente de diamina aromática de tipo meta y un componente de ácido dicarboxílico aromático de tipo meta y otro componente de copolimerización como un componente de tipo para puede copolimerizarse siempre que el objeto de esta invención no se vea afectado.

El componente que se usa preferiblemente con particularidad como la materia prima para la fibra de poliamida totalmente aromática de tipo meta teñida por hilado de esta invención es la poliamida totalmente aromática

de tipo meta que contiene una unidad de metafenilen isoftalamida como componente principal, en vista de las características mecánicas, resistencia al calor y resistencia al fuego.

Con respecto a la poliamida totalmente aromática de tipo meta constituida por una unidad de metafenilen isoftalamida, la proporción de la unidad de metafenilen isoftalamida con todas las unidades de repetición es preferiblemente del 90% en moles o más, más preferiblemente del 95% en moles o más, y particularmente preferiblemente del 100% en moles.

[Materias primas para la poliamida totalmente aromática de tipo meta]

(Componente de diamina aromática de tipo meta)

Como el componente de diamina aromática de tipo meta que sirve como materia prima para la poliamida totalmente aromática de tipo meta pueden ejemplificarse metafenilendiamina, éter de 3,4'-diaminodifenilo, 3,4'-diaminodifenilsulfona y similares, y derivados que tienen un sustituyente como halógeno y un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono en estos anillos aromáticos, por ejemplo, 2,4-toluilendiamina, 2,6-toluilendiamina, 2,4-diaminoclorobenceno y 2,6-diaminoclorobenceno. Entre ellos, es preferible la metafenilendiamina sola o la diamina mixta que contiene metafenilendiamina en una cantidad del 85% en moles o más, preferiblemente 90% en moles o más y particularmente preferiblemente el 95% en moles o más.

(Componente de ácido dicarboxílico aromático de tipo meta)

Como la materia prima para el componente de ácido dicarboxílico aromático de tipo meta que constituye la poliamida totalmente aromática de tipo meta, por ejemplo, puede mencionarse el haluro dicarboxílico aromático de tipo meta. Como haluro dicarboxílico aromático de tipo meta pueden ejemplificarse los haluros isoftálicos como el cloruro isoftálico y el bromuro isoftálico, y los derivados que tienen un sustituyente como halógeno y un grupo alcoxi que tiene de 1 a 3 átomos de carbono en estos anillos aromáticos, por ejemplo, el cloruro 3-cloroisoftálico. Entre ellos, es preferible el cloruro isoftálico solo, o el haluro carboxílico mixto que contiene cloruro isoftálico en una cantidad del 85% en moles o más, preferiblemente el 90% en moles o más y particularmente preferiblemente el 95% en moles o más.

[Método de producción para la poliamida totalmente aromática de tipo meta]

El método de producción para la poliamida totalmente aromática de tipo meta que constituye la fibra de poliamida totalmente aromática de tipo meta teñida por hilado de esta invención no está particularmente limitado, y la poliamida totalmente aromática de tipo meta puede producirse por ejemplo mediante polimerización en solución o polimerización interfacial usando un componente de diamina aromática de tipo meta y un componente de cloruro dicarboxílico aromático de tipo meta como materias primas.

A este respecto, el peso molar de la poliamida totalmente aromática de tipo meta no está particularmente limitado siempre que se pueda formar una fibra. En general, para obtener una fibra con suficientes propiedades físicas, es apropiado un polímero que tenga una viscosidad inherente (I.V.) medida en ácido sulfúrico concentrado a una concentración de polímero de 100 mg/100 ml de ácido sulfúrico a 30º C de 1,0 a 3,0, y es particularmente preferible un polímero que tenga una viscosidad inherente de 1,2 a 2,0.

<Método de producción para la fibra de poliamida totalmente aromática de tipo meta teñida por hilado >

La fibra de poliamida totalmente aromática de tipo meta teñida por hilado de esta invención puede producirse usando la poliamida totalmente aromática de tipo meta obtenida por el método de producción anterior y similares, y por ejemplo a través del paso de preparación de la solución de hilado, paso de hilado/coagulación, paso de estiramiento de baño de estiramiento plastificado, paso de lavado, paso de tratamiento de relajación y paso de tratamiento térmico explicados a continuación.

[Paso de preparación de la solución de hilado]

En el paso de preparación de la solución de hilado, la poliamida totalmente aromática de tipo meta se disuelve en un solvente de amida, y se añade un pigmento a la misma para preparar una solución de hilado (una solución de polímero de poliamida totalmente aromática de tipo meta teñida por hilado). En la preparación de una solución de hilado, generalmente se usa un solvente de amida, y como el solvente de amida usado, pueden ejemplificarse N-metil-2-pirrolidona (NMP), dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida (DMAc) y similares. Entre ellos, es preferible usar NMP o DMAc en vista de la solubilidad y la seguridad de manejo.

Como la concentración de la solución, puede seleccionarse apropiadamente una concentración apropiada en vista de la tasa de coagulación en el paso de hilado/coagulación como el paso posterior y la solubilidad del polímero y, cuando el polímero es polimetafenilen isoftalamida y el solvente es NMP, por ejemplo, habitualmente es

preferible que la concentración esté dentro del intervalo del 10 al 30% en masa.

(Pigmento)

Como el pigmento usado en esta invención, se mencionan pigmentos orgánicos como azo, ftalocianina, perinona, perileno y antraquinona, o pigmentos inorgánicos como negro de humo, ultramarino, colcothar, óxido de titanio y óxido de hierro, pero el pigmento no está limitado a estos pigmentos.

Como método para mezclar la poliamida totalmente aromática de tipo meta y el pigmento, se menciona un método para formar una lechada de solvente de amida en la que el pigmento se dispersa uniformemente en un solvente de amida y añadir la lechada de solvente de amida a una solución en la que la poliamida totalmente aromática de tipo meta se disuelve en un solvente de amida, un método para añadir pigmento en polvo directamente a una solución en la que la poliamida totalmente aromática de tipo meta se disuelve en un solvente de amida o similar, pero el método no está particularmente limitado. La solución de hilado así obtenida (una solución de polímero de poliamida totalmente aromática de tipo meta teñida por hilado) se forma en fibras, por ejemplo, mediante los siguientes pasos.

(Contenido de pigmento)

El contenido de pigmento es del 10,0% en masa o menos en base a la poliamida totalmente aromática de tipo meta, y preferiblemente del 5,0% en masa o menos. Cuando se añade más del 10,0% en masa del pigmento, las propiedades físicas de la fibra obtenida se deterioran, lo que no es preferible.

[Paso de hilado/coagulación]

En el paso de hilado/coagulación, la solución de hilado obtenida anteriormente (una solución de polímero de poliamida totalmente aromática de tipo meta teñida por hilado) se extruye en un líquido de coagulación y se coagula.

El aparato de hilado no está particularmente limitado, y puede usarse un aparato de hilado en húmedo conocido convencionalmente. Además, siempre que se pueda realizar un hilado en húmedo estable, no es necesario limitar particularmente el número de orificios de hilado, el estado de la disposición, la forma del orificio y similares de una hilera, y por ejemplo, es posible usar una hilera de múltiples orificios para fibras cortadas en la que el número de orificios es de 500 a 30.000 y el diámetro del orificio de hilado es de 0,05 a 0,2 mm y similares.

Además, es apropiado que la temperatura de la solución de hilado (una solución de polímero de poliamida totalmente aromática de tipo meta teñida por hilado) extruida de una hilera esté dentro del intervalo de 10 a 90º C.

Como baño de coagulación usado para obtener la fibra de esta invención, se usa una solución acuosa con una concentración de solvente de amida del 45 al 60% en masa que no contiene sal inorgánica a una temperatura del líquido del baño dentro del intervalo de 10 a 35º C. Una concentración de solvente de amida de menos del 45% en masa lleva a una estructura con una piel gruesa y, por tanto, la eficacia del lavado en el paso de lavado se deteriora y se hace difícil lograr el contenido de solvente residual de la fibra obtenida del 0,1% en masa o menos. Además, cuando la concentración de solvente de amida excede el 60% en masa, no puede lograrse una coagulación uniforme incluso dentro de la fibra y, por tanto, se hace difícil lograr un contenido de solvente residual de la fibra del 0,1% en masa o menos. A este respecto, es apropiado que el tiempo de la inmersión de la fibra en el baño de coagulación esté dentro del intervalo de 0,1 a 30 segundos.

[Paso de estiramiento del baño de estiramiento plastificado]

En el paso de estiramiento del baño de estiramiento plastificado, mientras que la fibra obtenida por coagulación en el baño de coagulación todavía está en estado plastificado, la fibra se somete a tratamiento de estiramiento en un baño de estiramiento plastificado.

El líquido de baño de estiramiento plastificado no está particularmente limitado y puede usarse un líquido de baño conocido convencionalmente.

Para obtener la fibra de esta invención, es necesario que la proporción de estiramiento en el baño de estiramiento plastificado esté dentro del intervalo de 3,5 a 5,0 veces, y más preferiblemente dentro del intervalo de 3,7 a 4,5 veces. En la producción de la fibra usada en esta invención, al realizar el estiramiento plastificado con un intervalo de proporción de estiramiento específica en un baño de estiramiento plastificado, puede promoverse la eliminación del solvente de la fibra coagulada y lograre el contenido de solvente residual de la fibra del 0,1% en masa o menos.

Cuando la proporción de estiramiento en el baño de estiramiento plastificado es menor de 3,5 veces, la

eliminación del solvente del hilo coagulado se vuelve insuficiente y se vuelve difícil lograr un contenido de solvente residual de la fibra del 0,1% en masa o menos. Además, la tenacidad de ruptura se vuelve insuficiente y el manejo durante los pasos de procesamiento, como el paso de hilado, se vuelve difícil. Por otro lado, cuando la proporción de estiramiento excede 5,0 veces, se produce la rotura de fibras individuales y la estabilidad del proceso se deteriora.

La temperatura del baño de estiramiento plastificado está preferiblemente dentro del intervalo de 10 a 90º C. Preferiblemente, cuando la temperatura está dentro del intervalo de 20 a 90º C, la estabilidad del proceso es excelente.

[Paso de lavado]

En el paso de lavado, la fibra estirada en el baño de estiramiento plastificado se lava a fondo. El lavado afecta la calidad de la fibra obtenida y, por tanto, preferiblemente se realiza en varios pasos. En particular, la temperatura del baño de lavado y la concentración de solvente de amida del líquido del baño de lavado en el paso de lavado afectan el estado de extracción del solvente de amida de la fibra y el estado de penetración del agua en la fibra desde el baño de lavado. Por lo tanto, también con el propósito de controlarlos en los estados más adecuados, es preferible que el paso de lavado sea en varias etapas y se controlen la condición de temperatura y la condición de concentración del solvente de amida.

La condición de temperatura y la condición de concentración del solvente de amida no están particularmente limitadas siempre que la fibra finalmente obtenida tenga una calidad satisfactoria. Sin embargo, cuando la temperatura del primer baño de lavado es tan alta como 60º C o más, el agua penetra rápidamente en la fibra y por tanto se forman enormes vacíos en la fibra, lo que da como resultado un deterioro de la calidad. Por consiguiente, la temperatura del primer baño de lavado es preferiblemente tan baja como 30ºC o menos.

Cuando el solvente permanece en la fibra, no es preferible la seguridad ambiental en el procesamiento de un producto que usa la fibra y en el uso de un producto formado usando la fibra. Por consiguiente, el contenido del solvente contenido en la fibra usada en esta invención es del 0,1% en masa o menos, y más preferiblemente del 0,08% en masa o menos.

[Paso de tratamiento con calor seco]

En el paso de tratamiento con calor seco, la fibra después del paso de lavado se seca y se trata con calor. El método de tratamiento con calor seco no está particularmente limitado y, por ejemplo, se menciona un método que usa un rodillo de calor, una placa de calor o similar. Mediante el tratamiento con calor seco, puede obtenerse finalmente la fibra de poliamida totalmente aromática de tipo meta teñida por hilado de esta invención.

Para obtener la fibra de esta invención, la temperatura de tratamiento térmico en el paso de tratamiento térmico en seco está preferiblemente dentro del intervalo de 260 a 350º C, y más preferiblemente dentro del intervalo de 270 a 340º C. Cuando la temperatura del tratamiento térmico es inferior a 260º C, la cristalización de la fibra es insuficiente y la contracción de la fibra se hace más grande. Por otro lado, cuando la temperatura excede los 350º C, la cristalización de la fibra se hace demasiado avanzada y el alargamiento a la rotura se deteriora significativamente. Además, cuando la temperatura del tratamiento con calor seco está dentro del intervalo de 260 a 350º C, puede controlarse la tasa de contracción térmica máxima bajo la tasa de aumento de temperatura de 100º C/min y el intervalo de temperatura de 25 a 500º C al 7,5% o menos, y puede mejorarse la tenacidad de rotura de la fibra obtenida.

[Paso de engarzado y similares]

La fibra de poliamida totalmente aromática de tipo meta teñida por hilado después del tratamiento con calor seco puede someterse adicionalmente a un proceso de engarzado si es necesario. Además, después del procesamiento de engarzado, la fibra puede cortarse en una longitud de fibra apropiada y someterse a los pasos siguientes. Además, dependiendo del caso, la fibra puede enrollarse como un hilo multifilamento.

Ejemplos

Esta invención se explica adicionalmente con más detalle en los ejemplos y ejemplos comparativos siguientes. Sin embargo, a este respecto, estos ejemplos y ejemplos comparativos son para una mejor comprensión de esta invención, y el alcance de esta invención no está limitado por estas descripciones.

<Método de medición>

Cada valor de propiedad física de los ejemplos y ejemplos comparativos se midió mediante el siguiente método.

[Viscosidad inherente (I.V.)]

Se disolvió un polímero en ácido sulfúrico concentrado al 97% y se midió la viscosidad inherente a 30º C usando un viscosímetro Ostwald.

[Índice de luminosidad L*]

El índice de luminosidad L* se calculó mediante el procesamiento habitual después de medir la reflectancia difusa con un iluminante D65 con un campo de -10 grados.

[Finura]

En base a JIS L1015, se midió la finura de masa corregida de acuerdo con el método A y se representó por la finura aparente.

[Contenido de solvente residual]

Se recogió una pieza de fibra en una cantidad de 1,0 mg y se midió el contenido del solvente de amida que quedaba en la fibra usando cromatografía de gases (fabricado por Shimadzu Corporation, modelo: GC-2010). Luego, se calculó la concentración de solvente residual de la fibra a partir de la curva estándar obtenida usando el solvente de amida como muestra estándar.

[Tasa de contracción térmica máxima]

Como dispositivo de medición se usa el analizador mecánico térmico EXSTAR6000 fabricado por SII, la muestra de fibra se separa en 480 dtex, y la fibra se pellizca con un mandril y se usa como muestra de medición. La tasa de contracción basada en la longitud de fibra inicial de la muestra a cada temperatura se midió con la siguiente condición, y entre los resultados de la tasa de contracción obtenidos a cada temperatura, se determinó la tasa de contracción a la temperatura a la cual la tasa de contracción fue la más alta como la tasa de contracción térmica máxima.

<Condición de medición>

Medida de longitud de muestra: 10 mm
Tasa de aumento de temperatura: 100º C/min.
Intervalo de temperatura de medición: 25 a 500º C
Carga aplicada sobre muestra de fibra: 1.2 cN

[Grado de decoloración y de descoloramiento por la luz (Diferencia de color: ΔE*) por medidor de descoloramiento de arco de xénon]

Usando fibra cortada no irradiada y fibra cortada irradiada con luz que había sido irradiada con un medidor de descoloramiento de arco de xenón a 1,1 W/m $^2$ durante 24 horas y 80 horas, se midió la reflectancia difusa con un iluminante D65 con un campo de -10 grados, y se calcularon el valor del índice de luminosidad L* y los índices de cromaticidad a* y b* mediante el procesamiento habitual. El área de la medición de irradiación de luz en este momento era de 30 mmϕ. El grado de decoloración y de descoloramiento por la luz (diferencia de color: ΔE*) se determinaron mediante la siguiente ecuación de acuerdo con JIS Z-8730 usando los valores obtenidos.

[Ecuación 1]

$$\Delta E^* = ((\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)^{1/2}$$

[Grado de decoloración y de descoloramiento por la luz (diferencia de color: ΔE*) por medidor de fundido de arco de carbono]

Usando fibra cortada no irradiada y fibra cortada irradiada con luz que había sido irradiada con un medidor de descoloramiento por arco de carbono a 135 V y 17 A durante 24 horas y 72 horas, se midió la reflectancia difusa con un iluminante D65 con un campo de -10 grados, y se calcularon el valor del índice de luminosidad L* y los índices de cromaticidad a* y b* mediante el procesamiento habitual. El área de medición de la irradiación de luz en este momento era de 10 mmϕ. El grado de decoloración y de descoloramiento por la luz (diferencia de color: ΔE*) se determinó mediante la misma ecuación que la del grado de decoloración y de descoloramiento por la luz (diferencia de color: ΔE*) mediante un medidor de descoloramiento de arco de xenón anterior usando los valores obtenidos.

[Proporción de grado de decoloración y de descoloramiento por la luz (diferencia de color: ΔE*)]

Usando los grados de decoloración y de descoloramiento de la luz (ΔE*) entre antes y después de la irradiación con un medidor de descoloramiento de arco de carbono a 135 V y 17 A durante 72 horas, se calculó la proporción (%) de un valor de Ejemplo a un valor de Ejemplo Comparativo que tiene un contenido residual de solvente de la fibra del 0,4% en masa o más, en el que se añadió el mismo pigmento en la misma cantidad.

<Ejemplo 1>

[Paso de preparación de la solución de hilado]

En un reactor bajo atmósfera de nitrógeno seco, se pesaron 721,5 partes en masa de N,N-dimetilacetamida (DMAc) con un porcentaje de humedad de 100 ppm o menos, se disolvieron 97,2 partes en masa (50,18% en moles) de metafenilendiamina en este DMAc, y la solución se enfrió a 0ºC. A la solución de DMAc enfriada, se añadieron gradualmente 181,3 partes en masa (49,82% en moles) de cloruro isoftálico (abreviado como IPC a continuación) mientras se agitaba la solución, y se llevó a cabo la reacción de polimerización.

Luego, se pesaron 66,6 partes en masa de polvo de hidróxido de calcio con un tamaño medio de partícula de 10 µm o menos y se añadieron lentamente a la solución de polímero después de la finalización de la reacción de polimerización, y se realizó la reacción de neutralización. Después de que se hubiese completado la adición de hidróxido de calcio, la solución se agitó adicionalmente durante 40 minutos y se obtuvo una solución de polímero transparente. La isoftalamida de polimetafenileno se aisló de la solución de polímero obtenida y la viscosidad inherente (I.V.) medida fue de 1,65. Además, la concentración de polímero de la solución de polímero fue del 17%.

En esta solución de polímero, se dispersó uniformemente el polvo Pigmento Azul 15 en una proporción de 0,95% en masa basado en el polímero, y se produjo una solución de hilado (dope de hilado) por desgasificación a presión reducida.

[Hilado/Paso de coagulación]

El dope de hilado anterior se descargó y se hiló desde una hilera que tenía un diámetro de agujero de 0,07 mm y un número de orificio de 500 en un baño de coagulación que tenía una temperatura de baño de 30º C. La composición del líquido de coagulación fue agua/DMAc = 45/55 (partes en masa) y la descarga y el hilado en el baño de coagulación se realizó a una velocidad de hilo de 7 m/minuto.

[Paso de estiramiento de baño de estiramiento plastificado]

Posteriormente, se realizó el estiramiento a una proporción de estiramiento de 3,7 veces en un baño de estiramiento plastificado a 40ºC que tenía una composición de agua/DMAc = 45/55.

[Paso de lavado]

Después del estiramiento, se realizó el lavado en un baño de agua/DMAc = 70/30 a 20º C (duración de inmersión: 1,8 m) y luego en un baño de agua a 20º C (duración de inmersión: 3,6 m), seguido de un lavado completo a través de un baño de agua tibia a 60º C (duración de inmersión: 5.4 m).

[Paso de tratamiento con calor seco]

La fibra después del lavado se sometió a tratamiento con calor seco usando un rodillo de calor que tenía una temperatura superficial de 300º C, y se obtuvo una fibra de poliamida totalmente aromática de tipo meta teñida por hilado.

[Paso de engarzado y corte]

La fibra obtenida se engarzó a través de una engarzadora y luego se cortó con un cortador en fibras cortas de 51 mm, y se obtuvo fibra cortada de poliamida totalmente aromática de tipo meta teñida por hilado en bruto. Cada resultado de medición con respecto a la fibra corta obtenida se muestra en la Tabla 1.

<Ejemplo comparativo 1>

Se produjo fibra cortada de poliamida totalmente aromática de tipo meta teñida por hilado de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que la composición del líquido de coagulación se cambió a agua/DMAc (proporción cuantitativa) = 70/30 en el paso de hilado/coagulación. Cada resultado de medición con respecto a la fibra cortada obtenida se muestra en la Tabla 1.

<Ejemplo comparativo 2>

Se produjo fibra cortada de poliamida totalmente aromática de tipo meta teñida por hilado de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que la composición del líquido de coagulación se cambió a agua/DMAc (proporción cuantitativa) = 30/70 en el paso de hilado/coagulación. Cada resultado de medición con respecto a la fibra corta obtenida se muestra en la Tabla 1.

<Ejemplo 2>

Se produjo fibra cortada de poliamida totalmente aromática de tipo meta teñida por hilado de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usó un pigmento mixto de Pigmento Azul 60/Pigmento Negro 7 (Azul Marino) como pigmento. Cada resultado de medición con respecto a la fibra corta obtenida se muestra en la Tabla 1.

<Ejemplo comparativo 3>

Se produjo fibra cortada de poliamida totalmente aromática de tipo meta teñida por hilado de la misma manera que en el Ejemplo 2, excepto que la composición del líquido de coagulación se cambió a agua/DMAc (proporción cuantitativa) = 30/70 en el paso de hilado/coagulación. Cada resultado de medición con respecto a la fibra corta obtenida se muestra en la Tabla 1.

<Ejemplo 3>

Se produjo fibra cortada de poliamida totalmente aromática de tipo meta teñida por hilado de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usó Pigmento Negro 7 como pigmento. Cada resultado de medición con respecto a la fibrada corta obtenida se muestra en la Tabla 1.

<Ejemplo comparativo 4>

Se produjo fibra cortada de poliamida totalmente aromática de tipo meta teñida por hilado de la misma manera que en el Ejemplo 3, excepto que la composición del líquido de coagulación se cambió a agua/DMAc (proporción cuantitativa) = 30/70 en el paso de hilado/coagulación. Cada resultado de medición con respecto a la fibra cortada obtenida se muestra en la Tabla 1.

[Tabla 1]

| | | Ejemplo 1 | Ejemplo comparativo 1 | Ejemplo comparativo 2 | Ejemplo 2 | Ejemplo comparativo 3 | Ejemplo 3 | Ejemplo comparativo 4 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Contenido de Pigmento (% de masa) | | 0.95 | 0.95 | 0.95 | 0.95 | 0.95 | 0.95 | 0.95 |
| Color | | Azul | Azul | Azul | Azul marino | Azul marino | Negro | Negro |
| Índice de luminosidad L* | | 34.7 | 35.3 | 35.1 | 30.1 | 30.0 | 28.6 | 28.4 |
| Finura (dtex) | | 1.91 | 1.93 | 1.91 | 1.91 | 1.94 | 1.92 | 1.91 |
| Tasa de contracción térmica máxima (%) | | 6.3 | 7.6 | 10.5 | 7.0 | 8.8 | 7.1 | 8.2 |
| Contenido de Solvente Residual (%) | | 0.08 | 0.30 | 0.60 | 0.08 | 0.41 | 0.09 | 0.49 |
| Medidor de Descolora-miento de Arco de Xenón | ΔE * (24 horas de irradiación) | 11.9 | 15.0 | 15.1 | No medido | No medido | No medido | No medido |
| | AE* (80 horas de irradiación) | 20.0 | 24.5 | 30.0 | No medido | No medido | No medido | No medido |
| Medidor de Descoloramiento de Arco de Carbono | AE* (24 horas de irradiación) | 1.59 | No medido | 2.16 | 0.26 | 0.43 | 0.34 | 0.62 |
| | AE* (72 horas de irradiación) | 2.40 | No medido | 3.47 | 0.74 | 1.23 | 0.49 | 1.18 |
| | Ejemplo ΔE* /Ejemplo comparativo ΔE* (%) | 69 | - | - | 60 | - | 42 | - |

Aplicabilidad industrial

La fibra de esta invención se convierte en una fibra de poliamida totalmente aromática de tipo meta teñida por hilado, en la que se evitan la decoloración y el descoloramiento de la fibra debido a la exposición a la luz durante mucho tiempo y la contracción térmica debido al calentamiento a altas temperaturas, como la exposición al fuego y el calor de radiación. Por consiguiente, la fibra de poliamida totalmente aromática de tipo meta teñida por hilado de esta invención puede usarse preferiblemente para un traje de bombero o un traje de trabajo resistente al calor que requiera estas características.

**REIVINDICACIONES**

**1.** Una fibra de poliamida totalmente aromática de tipo meta teñida por hilado, en la que el contenido de solvente residual es del 0,1% en masa o menos en base a la masa total de la fibra;
en donde dicha fibra de poliamida totalmente aromática de tipo meta teñida por hilado comprende un pigmento, y
en donde el contenido de solvente residual se determina usando el método de cromatografía de gases al que se hace referencia en la descripción.

**2.** La fibra de poliamida totalmente aromática de tipo meta teñida por hilado de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la diferencia de color (ΔE*) entre antes y después de la irradiación con un medidor de descoloramiento de arco de carbono a 135 V y 17 A durante 72 horas es del 75% o menos de la diferencia de color (ΔE*) de una fibra de poliamida totalmente aromática de tipo meta teñida por hilado que tiene un contenido de solvente residual de la fibra del 0,4% en masa o más, en la que se añade el mismo pigmento en la misma cantidad.

**3.** La fibra de poliamida totalmente aromática de tipo meta teñida por hilado de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la diferencia de color (ΔE*) entre antes y después de la irradiación con un medidor de descoloramiento de arco de xenón a 1,1 W/m $^2$ durante 80 horas es de 24,0 o menos.

**4.** La fibra de poliamida totalmente aromática de tipo meta teñida por hilado de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la diferencia de color (ΔE*) entre antes y después de la irradiación con un medidor de descoloramiento por arco de carbono a 135 V y 17 A durante 72 horas es de 2,5 o menos.

**5.** La fibra de poliamida totalmente aromática de tipo meta teñida por hilado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la tasa de contracción térmica máxima bajo una tasa de aumento de temperatura de 100º C/min y un intervalo de temperatura de 25 a 500º C es del 7,5% o menos.