



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 275 649**

51 Int. Cl.:

D01F 6/60 (2006.01)

D01D 5/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01904521 .0**

86 Fecha de presentación : **16.02.2001**

87 Número de publicación de la solicitud: **1172466**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **16.01.2002**

54 Título: **Procedimiento para producir una fibra de poliamida completamente aromática de tipo meta.**

30 Prioridad: **16.02.2000 JP 2000-37966**
16.02.2000 JP 2000-37967

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.06.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.06.2007

73 Titular/es: **TEIJIN LIMITED**
6-7, Minamihonmachi 1-chome
Chuo-ku, Osaka-shi, Osaka 541-0054, JP

72 Inventor/es: **Toyohara, Kiyotsuna;**
Sadanobu, Jiro y
Nakamura, Tsutomu

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 275 649 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para producir una fibra de poliamida completamente aromática de tipo meta.

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un proceso para producir con alta productividad filamentos de poliamidas totalmente aromáticas del tipo meta que comprenden, como unidades repetitivas principales, unidades de metafenilendiaminoisofalamida y tienen buenas propiedades mecánicas y de resistencia al calor, y a filamentos de poliamidas totalmente aromáticas producidas por este proceso.

Antecedentes

Es bien conocido que las poliamidas totalmente aromáticas producidas policondensando diaminas aromáticas con dicloruros de ácidos dicarboxílicos aromáticos exhiben resistencia al calor y retardación de la llama excelentes. También es conocido que las poliamidas totalmente aromáticas antes mencionadas son solubles en disolventes consistentes en una amida y que, a partir de la solución del polímero disuelto en el disolvente, se pueden producir filamentos por un método de hilado en seco, hilado en húmedo o hilado en semiseco-semihúmedo.

Entre las poliamidas totalmente aromáticas antes mencionadas, se usan poliamidas totalmente aromáticas del tipo meta, que en lo sucesivo se denominarán metaaramidas, un ejemplo representativo de las cuales es poli(metafenilendiaminoisofalamida), para producir filamentos que son útiles como filamentos resistentes al calor y retardadores de llama. Es conocido que los filamentos resistentes al calor y retardadores de llama antes mencionados de metaaramidas se producen industrialmente por los métodos (a) y (b) indicados a continuación.

(a) Método en el que se prepara una solución de poli(metafenilendiaminoisofalamida) sometiendo metafenilendiamina y cloruro del ácido isoftálico a un procedimiento de polimerización en solución a baja temperatura en N,N-dimetilacetamida; el ácido clorhídrico contenido como subproducto en la solución resultante del polímero se neutraliza con hidróxido cálcico y la solución del polímero que contiene el cloruro cálcico producido se somete a un procedimiento de hilado en seco para producir filamentos de poli(metafenilendiaminoisofalamida) (publicación de la Patente Japonesa examinada número 35-14.399 y Patente de los Estados Unidos número 3.063.966).

(b) Método en el que un sistema de reacción de polimerización preparado policondensando una sal de metafenilendiamina y cloruro del ácido isoftálico se pone en contacto y se mezcla con un sistema líquido acuoso que comprende un disolvente orgánico que no sea un buen disolvente de la poliamida deseada (por ejemplo, tetrahidrofurano), un aceptor inorgánico de ácidos y una sal neutra soluble en agua, para producir partículas de poli(metafenilendiaminoisofalamida) (publicación de la Patente Japonesa examinada número 47-10.863); las partículas del polímero se separan del sistema de la mezcla; las partículas del polímero separadas se disuelven en un disolvente consistente en una amida; y la solución resultante del polímero se somete a un procedimiento de hilado en húmedo en un baño acuoso de coagulación que contiene una sal inorgánica (publicación de la Patente Japonesa examinada número 48-17.551).

Además de los métodos (a) y (b) antes mencionados, se han propuesto los siguientes métodos (c) a (f) como métodos para producir filamentos de metaaramida:

(c) Método en el que una solución de una metaaramida preparada disolviendo una metaaramida producida por un método de polimerización en solución en un disolvente consistente en una amida y que no contiene sales inorgánicas o que contiene una pequeña cantidad (2 a 3%) de cloruro de litio se somete a un procedimiento de conformado en húmedo para producir artículos conformados, por ejemplo, filamentos (publicación de la Patente Japonesa examinada número 50-52.167).

(d) Método en el que una solución de metaaramida producida mediante polimerización en solución en un disolvente consistente en una amida se neutraliza con hidróxido cálcico u óxido cálcico; la solución resultante de metaaramida que contiene cloruro cálcico y agua se extrude en una atmósfera gaseosa a través de orificios; las corrientes filamentosas extrudidas de solución del polímero se pasan a través de una atmósfera gaseosa y se introducen en un baño acuoso de coagulación para coagular las corrientes de solución del polímero y formar filamentos sólidos; y los productos filamentosos coagulados se pasan a través de una solución de una sal inorgánica, por ejemplo, cloruro cálcico, para producir filamentos de metaaramida (publicación de la Patente Japonesa no examinada número 56-31.009).

(e) Método en el que una solución de metaaramida producida por polimerización en solución en un disolvente consistente en una amida se neutraliza con hidróxido cálcico u óxido cálcico; la solución resultante del polímero de metaaramida se somete a un procedimiento de hilado en húmedo, a través de orificios de hilado, en un baño acuoso de coagulación que contiene cloruro cálcico a una concentración elevada, para formar filamentos (publicaciones de las Patentes Japonesas no examinadas números 8-074.121 y 10-88.421).

(f) Método en el que una solución de una metaaramida que contiene una sal inorgánica se extrude para formar corrientes filamentosas en una chimenea de hilado que tiene una temperatura elevada; inmediatamente después de retirar de la chimenea de hilado los filamentos de metaaramida resultantes, los filamentos se enfrían con una solución acuosa a baja temperatura con lo que los filamentos se hinchán con agua; los filamentos de metaaramida hinchados

con agua se estiran en un baño acuoso de estirado que contiene una sal capaz de plastificar los filamentos con lo que se producen filamentos porosos fácilmente teñibles que tienen una pluralidad de poros muy finos y exhiben una densidad aparente de 1,3 o menos (publicación de la Patente Japonesa examinada número 52-43.930).

El método (a) antes mencionado tiene la ventaja de que se puede preparar una solución de polímero (una solución de material para un procedimiento de hilado) sin aislar del sistema de polimerización el polímero pero tiene el inconveniente de que, debido a que se emplea un procedimiento de hilado en seco que usa como disolvente una amida que tiene un punto de ebullición alto, los costes de producción son altos y la estabilidad del procedimiento de hilado disminuye significativamente al incrementarse el número de orificios de hilado por hilera. También, cuando la solución del polímero se hila en húmedo en un baño acuoso de coagulación, sólo se pueden obtener filamentos que son opacos y tienen una resistencia mecánica baja. Por lo tanto, hay muchas dificultades en el método en el que una solución del polímero de metaaramida obtenida por la polimerización en solución se somete a un procedimiento de hilado en húmedo usando un baño acuoso de coagulación y, por lo tanto, este método de hilado en húmedo todavía no ha sido utilizado en la industria.

Por otro lado, en los métodos (b) y (c), aunque se pueden evitar los problemas existentes en el método (a), los filamentos resultantes no son satisfactorios en cuanto a densidad estructural de los filamentos.

También, en el método (d), en el procedimiento de hilado en el que la solución del polímero se extrude a través de una hilera en el aire, la estabilidad del procedimiento de hilado disminuye significativamente al incrementarse el número de orificios por hilera y, por lo tanto, este método tiene productividad y eficiencia bajas.

Además, en el método (e) existe el problema de que, aunque los filamentos resultantes exhiben buenas propiedades, es difícil realizar el método (e) a una velocidad de hilado alta y, por lo tanto, la productividad del método (e) es baja.

El método (f) se utiliza para producir filamentos porosos que tienen una densidad aparente significativamente menor que 1,3. Sin embargo, el método (f) es una variación del método de hilado en seco y, por lo tanto, tiene los mismos problemas que el método de hilado en seco.

Los filamentos de metaaramida se pueden usar para materiales electrónicos en los que se utilizan las excelentes propiedades aislantes y de resistencia al calor de los filamentos. En este caso, para emplear los filamentos para materiales electrónicos, la contaminación de sustancias iónicas en los filamentos debe ser la menor posible y, si fuera posible, preferiblemente los filamentos no deben contener sustancias iónicas inorgánicas. Sin embargo, en los procesos de producción convencionales es inevitable que, en los procedimientos de formación de filamentos, la solución del polímero y el baño de coagulación contengan sales, por ejemplo, cloruro cálcico o cloruro de litio, que tienen mucha afinidad para impurificar el polímero y son fácilmente solubles en el polímero a una concentración alta. Por lo tanto, existe el problema de que no se puede evitar la contaminación de los filamentos resultantes con una cantidad grande de sales. Para eliminar de los filamentos las sales se debe aplicar a los filamentos un procedimiento de lavado a gran escala con agua e, incluso aunque se aplique este lavado, es muy difícil eliminar completamente de los filamentos las sales.

En consecuencia, se necesita desarrollar un nuevo proceso capaz de producir, con alta productividad, filamentos de metaaramida que tengan propiedades satisfactorias en la práctica y, si fuera necesario, que no contengan sales.

Descripción de la invención

El objeto principal de la presente invención es proporcionar un nuevo proceso para producir, con alta productividad y ventaja industrial, filamentos de metaaramida que exhiben excelentes propiedades mecánicas y térmicas, tienen una estructura densa y opcionalmente no contienen sales, y filamentos densos de metaaramida producidos por el proceso.

El proceso de la presente invención para producir filamentos de poliamida totalmente aromática del tipo meta comprende las etapas de preparar una solución del polímero disolviendo en un disolvente consistente en una amida una poliamida totalmente aromática del tipo meta que comprende, como unidades repetitivas principales, unidades de metafenilendiaminoisotalamida, someter la solución del polímero a un procedimiento de hilado en húmedo para formar filamentos no estirados, estirar los filamentos no estirados, lavar con agua los filamentos estirados resultantes y tratar térmicamente los filamentos lavados,

caracterizado porque:

(1) en la etapa de hilado en húmedo, la solución del polímero se extrude formando corrientes filamentosas en un baño de coagulación que comprende un disolvente que contiene una amida a una concentración de 40 a 70% en peso y tiene una temperatura de 30 a 90°C, agua y 0 a 10% en peso de sales basado en el peso del líquido de coagulación, a través de orificios de hilado de una hilera, para coagular las corrientes filamentosas de la solución del polímero en el baño de coagulación y formar filamentos porosos coagulados no estirados que tienen una densidad aparente controlada de 0,3 a 1,0 g/cm³, y

(2) en la etapa de estirado, los filamentos porosos coagulados no estirados se estiran en un baño plastificante de estirado que comprende una solución acuosa de un disolvente consistente en una amida a una concentración de 20 a 70% en peso y tiene una temperatura de 20 a 90°C.

ES 2 275 649 T3

En el proceso de la presente invención para producir filamentos de poliamida totalmente aromática del tipo meta, la poliamida totalmente aromática del tipo meta contiene las unidades repetitivas de metafenilendiaminoisofalamida en una cantidad molar de 90 a 100% molar, basado en la cantidad molar total de todas las unidades repetitivas.

En el proceso de la presente invención para producir filamentos de poliamida totalmente aromática del tipo meta, preferiblemente el baño de coagulación usado en la etapa de hilado en húmedo contiene el disolvente consistente en una amida y agua en una relación ponderal dentro del intervalo de 40/60 a 70/30.

En la etapa de estirado del proceso de la presente invención para producir filamentos de poliamida totalmente aromática del tipo meta, preferiblemente los filamentos porosos coagulados no estirados se estiran a una relación de estirado de 1,5 a 10.

En la etapa de tratamiento térmico del proceso de la presente invención para producir filamentos de poliamida totalmente aromática del tipo meta, preferiblemente los filamentos estirados y lavados con agua se estiran adicionalmente a una temperatura en el intervalo de 270 a 400°C y a una relación de estirado en el intervalo de 0,7 a 3,0.

En el proceso de la presente invención para producir filamentos de poliamida totalmente aromática del tipo meta, preferiblemente el disolvente consistente en una amida contenido en la solución del polímero y el disolvente consistente en una amida contenido en el baño de coagulación comprenden, respectiva e independientemente uno del otro, un miembro seleccionado del grupo formado por N-metil-2-pirrolidona, dimetilacetamida, dimetilformamida y dimetilimidazolinona.

En el proceso de la presente invención para producir filamentos de poliamida totalmente aromática del tipo meta, preferiblemente los filamentos tratados térmicamente tienen una densidad aparente de 1,2 g/cm³ o más.

En el proceso de la presente invención para producir filamentos de poliamida totalmente aromática del tipo meta, preferiblemente el contenido total de sustancias iónicas inorgánicas contenidas en la solución del polímero para la etapa de hilado en húmedo se controla a 0,1% en peso o menos.

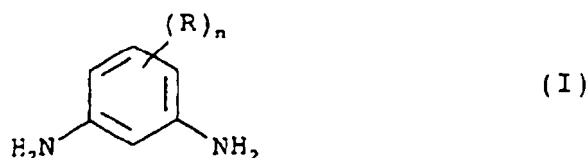
En el proceso de la presente invención para producir filamentos de poliamida totalmente aromática del tipo meta, la solución del polímero para la etapa de hilado en húmedo se puede preparar policondensando una diamina aromática con un cloruro de ácido dicarboxílico aromático y neutralizando con un compuesto básico de calcio el cloruro de hidrógeno producido como subproducto y puede comprender la poliamida totalmente aromática del tipo meta, cloruro cálcico y agua.

Mejor modo de realizar la invención

El proceso de la presente invención comprende las etapas de preparar una solución del polímero disolviendo en un disolvente consistente en una amida una poliamida totalmente aromática del tipo meta que comprende, como unidades repetitivas principales, unidades de metafenilendiaminoisofalamida, someter la solución del polímero a un procedimiento de hilado en húmedo para formar filamentos no estirados, estirar los filamentos no estirados, lavar con agua los filamentos estirados resultantes y tratar térmicamente los filamentos lavados con agua.

La poliamida totalmente aromática del tipo meta utilizable en el proceso de la presente invención es una que contiene, como unidades repetitivas principales, unidades de metafenilendiaminoisofalamida. No hay limitación alguna en cuanto al proceso para producir la poliamida totalmente aromática del tipo meta. La poliamida se produce, por ejemplo, empleando como materiales principales de partida una diamina aromática del tipo meta y un cloruro de ácido dicarboxílico aromático y por una polimerización en solución o una polimerización interfacial de estos.

La diamina aromática del tipo meta utilizable para la producción de la poliamida totalmente aromática del tipo meta utilizable para la presente invención se selecciona preferiblemente de diaminas representadas por la siguiente fórmula (I):



En la fórmula (I) anterior, R representa un átomo halógeno (por ejemplo, un átomo de cloro o bromo) o un grupo alquilo que tiene 1 a 3 átomos de carbono (por ejemplo, un grupo metilo o etilo) y n representa un número entero de 0 ó 1.

Las diaminas del tipo meta de fórmula (I) se seleccionan preferiblemente de metafenilendiamina, tolueno-2,4-diamina, tolueno-2,6-diamina, 2,4-diaminoclorobenceno y 2,6-diaminoclorobenceno. En la presente invención se pueden usar otras diaminas aromáticas del tipo meta, por ejemplo, 3,4-diaminodifeniléter y 3,4-diaminodifenil-sulfona.

La diamina aromática del tipo meta utilizable para la presente invención consiste en metafenilendiamina o una mezcla de diaminas que comprende, como ingrediente principal, metafenilendiamina. Las otras diaminas aromáticas utilizables junto con la metafenilendiamina en la mezcla de diaminas incluyen las diaminas aromáticas del tipo meta de fórmula (I) (excepto metafenilendiamina); derivados del benceno, por ejemplo, parafenilendiamina, 2,5-diaminoclorobenceno, 2,5-diaminobromobenceno y aminoanisidina; y 1,5-paranaftilendiamina, 4,4'-diaminodifeniléter, 4,4'-diaminodifenilcetona, bis(aminofenil)fenilamina y bis(paraaminofenil)metano.

Cuando se desee que el polímero usado en la presente invención tenga una solubilidad alta, preferiblemente la cantidad de la diamina aromática distinta de la metafenilendiamina es aproximadamente 20% molar o menos de la cantidad molar total de todas las diaminas aromáticas. También, cuando se desee que el polímero tenga una cristalinidad alta, el contenido de metafenilendiamina en la mezcla de diaminas aromáticas es preferiblemente 90% molar o más, preferiblemente 95% molar o más, basado en la cantidad molar total de todas las diaminas aromáticas.

Por otro lado, el cloruro de ácido dicarboxílico aromático utilizable para la producción de la poliamida totalmente aromática del tipo meta de acuerdo con el proceso de la presente invención comprende preferiblemente cloruro del ácido isoftálico o una mezcla de cloruros de ácidos dicarboxílicos aromáticos que contiene, como ingrediente principal, cloruro del ácido isoftálico.

En el cloruro de ácido dicarboxílico aromático, otros cloruros de ácidos dicarboxílicos aromáticos utilizables junto con el cloruro del ácido isoftálico en la mezcla de cloruros de ácidos dicarboxílicos aromáticos se seleccionan preferiblemente, por ejemplo, de cloruro del ácido tereftálico, cloruro del ácido naftaleno-1,4-dicarboxílico, cloruro del ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, cloruro del ácido 4,4'-bifenildicarboxílico, cloruro del ácido 3-cloroisofáltico, cloruro del ácido 3-metoxisofáltico y cloruro de bis(clorocarbonil)feniléter.

En el proceso de la presente invención, cuando se desee que el polímero tenga una solubilidad alta, preferiblemente la cantidad del otro cloruro de ácido dicarboxílico aromático a usar junto con el cloruro del ácido isoftálico es aproximadamente 20% molar o menos, basado en la cantidad molar total de los cloruros de ácidos dicarboxílicos aromáticos. También, cuando se desee que el polímero tenga una cristalinidad alta, preferiblemente el contenido de cloruro del ácido isoftálico en la mezcla de cloruros de ácidos dicarboxílicos aromáticos es aproximadamente 90% molar o más, más preferiblemente 95% molar o más.

En el polímero para el proceso de la presente invención el contenido de unidades repetitivas de metafenilendiamina es preferiblemente 90 a 100% molar, basado en las unidades repetitivas totales de la poliamida totalmente aromática del tipo meta. También, es preferible que el polímero no contenga sustancialmente sales.

En el proceso de la presente invención, para producir a partir de la solución de poliamida aromática del tipo meta antes mencionada filamentos resistentes al calor que tengan buenas propiedades mecánicas, es importante controlar el grado de polimerización del polímero independientemente del contenido de sustancias iónicas inorgánicas presentes en la solución. En particular, para obtener filamentos que tengan buenas propiedades a partir de la poli(metafenilenisofaltamida), el polímero debe tener preferiblemente una viscosidad intrínseca (V.I.) de 0,8 a 4,0, más preferiblemente de 1,0 a 3,0, aún más preferiblemente de 1,3 a 2,4, determinada a una concentración del polímero de 0,5 g/100 ml en ácido sulfúrico y a una temperatura de 30°C.

El nivel requerido del grado de polimerización del polímero se establece considerando la finalidad de uso del polímero o solución del polímero y el uso de los filamentos. Así, el grado de polimerización del polímero puede ser controlado, según se requiera, por métodos conocidos. En un método típico de control, el grado de polimerización del polímero puede ser controlado usando un agente que detenga la reacción terminal [por ejemplo, anilina, alquilanilinas (por ejemplo, toluidina), cloruro del ácido benzoico, etc.].

En la presente invención, la solución de polímero en la que la poliamida totalmente aromática del tipo meta está disuelta en un disolvente consistente en una amida y que preferiblemente no contiene sustancialmente sustancias iónicas inorgánicas (por ejemplo, sales inorgánicas) se somete a una etapa de hilado en húmedo que se explicará más adelante.

La solución del polímero antes mencionada que no contiene sustancialmente sustancias iónicas inorgánicas puede ser una solución del polímero preparada eliminando las sustancias iónicas inorgánicas de la solución de la poliamida totalmente aromática del tipo meta en un disolvente consistente en una amida, preparada por el método de polimerización en solución antes mencionado, etc., o aislando la poliamida totalmente aromática del tipo meta de una solución de la poliamida totalmente aromática del tipo meta preparada por el método de polimerización en solución o de polimerización interfacial y disolviendo la poliamida aislada en un disolvente consistente en una amida. La expresión "que no contiene sustancialmente sustancias iónicas inorgánicas" significa que el contenido total de las sustancias iónicas inorgánicas en la solución del polímero es menor que 0,1% en peso. Es decir, se permite que la solución del polímero que no contiene sustancias iónicas inorgánicas contenga sales en una cantidad muy pequeña, que debe ser la más pequeña posible y estar preferiblemente dentro del intervalo de 0 a 0,01% en peso.

En el proceso de la presente invención, la amida utilizable como disolvente para la preparación de la solución del polímero contiene preferiblemente N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N-metil-2-pirrolidona y/o dimetilmidazolona. En particular, preferiblemente se emplea N-metil-2-pirrolidona porque la solución resultante del polímero

exhibe estabilidad excelente en el procedimiento desde la etapa de polimerización en solución hasta la etapa de hilado en húmedo.

En el proceso de la presente invención, la solución del polímero que ha de ser alimentada a la etapa de hilado en húmedo puede contener agua. El agua contenida en la solución del polímero puede haber sido añadida opcionalmente a la solución del polímero o puede haber sido generada en la etapa de preparación de la solución del polímero. El contenido de agua en la solución del polímero no está limitada específicamente siempre que la solución resultante del polímero sea estable. Usualmente, se añade agua para que el contenido de agua en la solución del polímero sea 0 a 60% en peso, más preferiblemente 0 a 15% en peso, basado en el peso del polímero. Si el contenido de agua es mayor que 60% en peso, la solución resultante del polímero puede tener estabilidad insuficiente y, por lo tanto, puede ocurrir formación de depósitos del polímero y/o gelificación de la solución del polímero y, por lo tanto, se degrada significativamente la aptitud de hilado de la solución del polímero.

Como una realización del proceso de la presente invención, a continuación se explicará un proceso para producir filamentos de poliamida totalmente aromática del tipo meta que no contienen sustancialmente sustancias iónicas inorgánicas.

Etapas de hilado en húmedo

Por el proceso de la presente invención se pueden producir, con alta eficiencia y buena productividad, filamentos de aramida del tipo meta que tienen excelentes propiedades mecánicas y de resistencia al calor y no contienen sustancialmente sales formando filamentos no estirados que tienen una estructura porosa de coagulación en la etapa de hilado en húmedo y densificando la estructura porosa de coagulación de los filamentos no estirados mediante etapas de estirado, lavado con agua y tratamiento térmico aplicadas a los filamentos no estirados. Se considera que el proceso antes mencionado de la presente invención por el que se densifican los filamentos no estirados es imposible por un proceso convencional para producir los filamentos de aramida del tipo meta y, por lo tanto, es un proceso nuevo.

En la realización del proceso de la presente invención, se realiza una etapa de hilado en húmedo en la que una solución de polímero que no contiene sustancialmente sustancias iónicas inorgánicas se extrude a través de una hilera que preferiblemente tiene 300 a 30.000 orificios de hilado y las corrientes extrudidas de solución del polímero se introducen directamente en un baño de coagulación que no contiene sustancialmente sales. La etapa de hilado en húmedo antes mencionada permite producir filamentos de aramida del tipo meta que tienen excelentes propiedades mecánicas y de resistencia al calor.

En la publicación de la Patente Japonesa no examinada número 51-564 se describe un método de hilado en húmedo que usa un baño de coagulación que no contiene sales. En este método, como baño de coagulación se usa un baño de un polialquilenglicol a una temperatura alta y, por lo tanto, se pueden producir filamentos de aramida del tipo meta usando un baño de coagulación exento sustancialmente de sales.

Sin embargo, puesto que en este método se usa como baño de coagulación un compuesto polimérico que no puede ser destilado, la recuperación del compuesto polimérico es difícil y, por lo tanto, el coste de la coagulación es alto. Por esta razón, este método no es adecuado para la producción industrial de filamentos de aramida del tipo meta. Por lo tanto, antes de la presente invención no se había desarrollado ningún proceso de hilado en húmedo que incluyera un baño inorgánico de coagulación y un sistema de recuperación del mismo y que pudiera ser utilizado en la industria.

En el proceso de la presente invención, para resolver los problemas antes mencionados se usa un baño de coagulación que comprende una composición muy simple, a saber, una solución acuosa de un disolvente consistente en una amida, para coagular las corrientes de la solución del polímero y formar filamentos porosos uniformes no estirados. Es decir, en el proceso de la presente invención la temperatura de la solución del polímero antes mencionada se ajusta a un nivel que cae dentro del intervalo de 20 a 90°C y que corresponde a la temperatura del baño de coagulación. Después la solución del polímero, a una temperatura ajustada, se extrude a través de la hilera antes mencionada y se introduce en el baño de coagulación que tiene la composición y temperatura antes especificadas, para proporcionar filamentos porosos no estirados, y los filamentos no estirados se retiran del baño de coagulación.

En el proceso de la presente invención, los filamentos porosos no estirados se someten a una etapa de estirado. En la etapa de estirado los filamentos porosos no estirados se estiran en una solución acuosa de un disolvente consistente en una amida a una relación de estirado de 2 a 10. Después los filamentos estirados se someten a una etapa de lavado con agua en la que los filamentos estirados se lavan con agua y se secan. Después los filamentos secos se someten a una etapa de tratamiento térmico en la que los filamentos secos se tratan térmicamente a una temperatura de 270 a 400°C. Usando el proceso antes mencionado de la presente invención se pueden obtener filamentos de aramida del tipo meta que tienen una estructura densa y excelentes propiedades físicas.

Como se ha mencionado anteriormente, la publicación de la Patente Japonesa examinada número 52-43930 describe un proceso para producir filamentos de aramida del tipo meta que tienen una densidad final significativamente menor que 1,3 g/cm³ por procedimientos análogos a procedimientos de hilado en seco. Sin embargo, en este proceso se usan procedimientos de hilado en seco, que son de tecnología claramente diferente a los procedimientos de coagulación en húmedo. En este proceso, como después del procedimiento de hilado en seco es necesario un procedimiento en el que el filamento resultante se hinche en una solución acuosa que contiene un disolvente a una temperatura baja,

ES 2 275 649 T3

es difícil producir los filamentos usando una hilera con un número grande orificios de hilado y, por lo tanto, con una productividad alta. En comparación con éste, en el proceso de la presente invención se emplea un método de coagulación en el que se realiza el procedimiento de hilado en húmedo a una temperatura dentro de un intervalo específico y bajo condiciones de coagulación específicas y, por lo tanto, los filamentos porosos resultantes son de calidad uniforme y, por lo tanto, se puede usar una hilera que tenga una pluralidad de orificios de hilado. Por lo tanto, en el proceso de la presente invención, en la etapa de hilado en húmedo se pueden producir con alta productividad filamentos no estirados de aramida del tipo meta que tienen un estructura porosa uniforme.

También, en la publicación de la Patente Japonesa examinada número 52-43930 se especifica que los filamentos porosos de aramida del tipo meta producidos por el procedimiento de esta publicación tienen preferiblemente una densidad menor que $1,18 \text{ g/cm}^3$. Por lo tanto, los filamentos de aramida del tipo meta producidos de acuerdo con esta publicación tienen una porosidad mayor que filamentos de aramida del tipo meta producidos como producto final del proceso de la presente invención.

En el proceso de la presente invención, para densificar los filamentos en una extensión tal que los filamentos densificados exhiban propiedades físicas satisfactorias, en las etapas posteriores a la etapa de hilado en húmedo es extremadamente importante que se forme lo más uniforme posible la estructura porosa de los filamentos no estirados producidos por el procedimiento de coagulación de la etapa de hilado en húmedo.

La estructura porosa de los filamentos no estirados resultantes está muy influenciada por la composición del baño de coagulación y por las condiciones de la coagulación y, por lo tanto, es muy importante fijar la composición del baño de coagulación y las condiciones de la coagulación (por ejemplo, la temperatura).

El baño de coagulación utilizable para la etapa de hilado en húmedo del proceso de la presente invención está exento sustancialmente de sustancias iónicas inorgánicas, por ejemplo, sales, y consiste esencialmente en una solución acuosa de dos componentes, a saber, agua y un disolvente consistente en una amida. En la composición del baño de coagulación, no hay limitación en cuanto al tipo de la amida usada como disolvente siempre que la amida pueda disolver al polímero de aramida del tipo meta y sea suficientemente compatible con (o soluble en) agua.

La amida preferida como disolvente comprende por lo menos un miembro seleccionado de N-metil-2-pirrolidona, dimetilacetamida, dimetilformamida y dimetilimidazolidinona. Considerando la recuperación de la amida usada como disolvente, la amida disolvente contenida en el baño de coagulación es preferiblemente la misma que la contenida en la solución del polímero.

En el proceso de la presente invención, la relación ponderal de amida a agua contenida en el baño de coagulación es variable, dependiendo de la composición de la solución del polímero y de las condiciones de la coagulación. La concentración de la amida en el baño de coagulación se ajusta dentro del intervalo de 40 a 70% en peso. Si la concentración de la amida es menor que 40% en peso, los filamentos no estirados resultantes pueden tener huecos grandes formados y se pueden romper fácilmente debido a los huecos. También, si la concentración de la amida es mayor que 70% en peso, el baño de coagulación resultante puede exhibir menor velocidad de coagulación de las corrientes de la solución del polímero introducidas y los filamentos coagulados no estirados pueden adherirse entre sí.

La temperatura adecuada del baño de coagulación es variable, dependiendo de la composición del líquido de coagulación. En general, cuando la temperatura del baño de coagulación es alta, se limita la formación de poros gruesos parecidos a burbujas de aire, denominados "dedos", en los filamentos coagulados no estirados y se prefiere este fenómeno. En el caso en que la concentración del disolvente en el baño de coagulación sea alta, si la temperatura del baño de coagulación es demasiado alta, se favorece adhesión no deseable de los filamentos no estirados entre sí. Por lo tanto, la temperatura del baño de coagulación está dentro del intervalo de 30 a 90°C, más preferiblemente de 30 a 80°C.

Preferiblemente, el líquido de coagulación consiste esencialmente en agua y el disolvente consistente en una amida. Opcionalmente el líquido de coagulación puede contener una cantidad pequeña de sales. En particular, sales que pueden ser extraídas de la solución del polímero en el líquido de coagulación, como cloruro cálcico e hidróxido cálcico, no afectan ni impiden la formación de la estructura porosa de los filamentos no estirados. Por ejemplo, cuando las sales están contenidas a una concentración baja de 10% en peso o menos, preferiblemente de 5% en peso o menos, aún más preferiblemente de 3% en peso o menos, basado en el peso total del baño de coagulación, no hay ningún problema. En consecuencia, la concentración permisible de sales está en el intervalo de 0 a 10% en peso, basado en el peso del líquido de coagulación. El tiempo de permanencia de los filamentos no estirados en el baño de coagulación es preferiblemente 0,1 a 30 segundos. Si el tiempo de permanencia es demasiado corto, se puede realizar insuficientemente la formación de los filamentos no estirados y se pueden romper los filamentos no estirados resultantes.

En la etapa de hilado en húmedo del proceso de la presente invención, una densidad aparente alta de los filamentos porosos no estirados resultantes hace que, en las etapas posteriores a la etapa de hilado en húmedo, se densifique fácilmente la estructura de los filamentos porosos no estirados. Los filamentos porosos no estirados tienen una densidad aparente de 0,3 a $1,0 \text{ g/cm}^3$, preferiblemente de 0,5 a $1,0 \text{ g/cm}^3$. Cuando la densidad aparente de los filamentos no estirados es menor que $0,3 \text{ g/cm}^3$, los filamentos no estirados pueden exhibir una porosidad demasiado alta y puede ser difícil densificarlos suficientemente en las etapas posteriores a la etapa de hilado en húmedo. La densidad aparente de los filamentos puede ser determinada basándose en el volumen y peso de los filamentos medidos de acuerdo con ASTM D 2130.

En la estructura porosa de los filamentos no estirados producidos por la etapa de hilado en húmedo del proceso de la presente invención se forma una pluralidad de poros finos que tienen una uniformidad extremadamente alta.

En la estructura porosa no se encuentran poros grandes que tengan un tamaño de varios micrómetros o más, denominados “dedos”. Los poros finos tienen un tamaño del orden de 0,1 a 1 μm , determinado por un microscopio de barrido, es decir, son submicrométricos. Es sabido que se puede formar una estructura con poros finos y uniformes, por ejemplo, por descomposición espinodal producida debido a la coagulación. En la coagulación (hilado en húmedo), formándose la estructura porosa fina uniforme antes mencionada se puede evitar en la etapa de estirado la rotura de los filamentos resultantes y se puede realizar la densificación de la estructura de los filamentos en la etapa final de tratamiento térmico y conseguir propiedades físicas de los filamentos suficientes para su uso práctico.

En el proceso de la presente invención, en la fase de extrusión de la solución del polímero hacia el baño de coagulación se puede emplear una hilera que tenga una pluralidad de orificios de hilado. En la práctica, el límite superior del número de orificios de hilado por hilera es aproximadamente 50.000. Preferiblemente se emplea una hilera que tiene 300 a 30.000 orificios de hilado.

Etapas de estirado plastificante

En la etapa de hilado en húmedo del proceso de la presente invención, los filamentos porosos coagulados no estirados resultantes se introducen sucesivamente en un baño de estirado plastificante que comprende una solución acuosa de un disolvente consistente en una amida y se estiran en el baño de estirado a una relación de estirado de 2 a 10.

El baño de estirado plastificante utilizable en el proceso de la presente invención comprende una solución acuosa de un disolvente consistente en una amida. El disolvente consistente en una amida se selecciona preferiblemente de los capaces de hinchar la poliamida totalmente aromática del tipo meta y de mezclarse suficientemente con agua. Usualmente el disolvente consistente en una amida comprende preferiblemente por lo menos un miembro seleccionado de N-metil-2-pirrolidona, dimetilacetamida, dimetilformamida y dimetilimidazolidinona. Más preferiblemente, el disolvente consistente en una amida utilizado en el baño de estirado plastificante es el mismo que el utilizado en el baño de coagulación. Cuando el disolvente consistente en una amida utilizado en el baño de coagulación y el utilizado en el baño de estirado plastificante son iguales, se puede simplificar el procedimiento de recuperación del disolvente y obtener una ventaja económica.

Es decir, todos los disolventes consistentes en una amida utilizados en la solución del polímero, baño de coagulación y baño de estirado plastificante son preferiblemente iguales y, como disolvente consistente en una amida, se emplea ventajosamente una de N-etil-2-pirrolidona, dimetilformamida y dimetilformamida o una mezcla de dos o más de estas.

La composición y temperatura del baño de estirado plastificante son variables, estando estrechamente relacionadas entre sí. La concentración de la amida usada como disolvente en el baño de estirado plastificante está en el intervalo de 20 a 70% en peso y la temperatura del baño de estirado está en el intervalo de 20 a 90°C. Con una concentración y temperatura por debajo de los límites inferiores de los intervalos antes mencionados, la plastificación de los filamentos no estirados puede ser insuficiente y puede ser difícil el estirado de los filamentos no estirados a una relación de estirado suficiente. También, con una concentración y temperatura por encima de los límites superiores de los intervalos antes citados, los filamentos no estirados pueden disolverse en porciones superficiales de ellos y adherirse entre sí y, por lo tanto, puede ser difícil la producción de filamentos estirados satisfactorios.

En la etapa de estirado plastificante del proceso de la presente invención, el procedimiento de estirado se realiza preferiblemente a una relación de estirado de 1,5 a 10, más preferiblemente de 2 a 10, aún más preferiblemente de 2,1 a 6,0. Realizando el procedimiento de estirado a la relación de estirado alta antes mencionada, los filamentos estirados resultantes de aramida del tipo meta exhiben resistencia mecánica y módulo de elasticidad mayores y, por lo tanto, tienen propiedades físicas excelentes, y simultáneamente se aplastan los poros finos de la estructura porosa de los filamentos no estirados y, en la etapa de tratamiento térmico aplicado después de la etapa de estirado plastificante, se pueden densificar suficientemente los filamentos estirados. Sin embargo, a una relación de estirado demasiado alta, puede disminuir la facilidad del procedimiento de estirado y puede ser difícil realizar el procedimiento de estirado.

Etapas de lavado con agua y tratamiento térmico

A continuación los filamentos estirados sometidos a la etapa de estirado plastificante antes mencionada se lavan con agua, por ejemplo, con agua fría a una temperatura de 30°C o menos y después con agua caliente a una temperatura de 50 a 90°C. Después, los filamentos lavados se secan con un rodillo de calentamiento o corriente de aire caliente usualmente a una temperatura de 100°C o más, para eliminar agua. Después, los filamentos lavados se tratan térmicamente a una temperatura de 270 a 400°C usando una placa caliente o rodillo de calentamiento.

La etapa de tratamiento térmico seco (calentamiento seco y estirado adicional) es una etapa importante para densificar los filamentos porosos estirados y proporcionar a los filamentos estirados resistencia mecánica y alargamiento suficientes para su uso práctico. En particular, la temperatura de la etapa de tratamiento térmico seco (calentamiento

seco y estirado adicional) es variable, estando estrechamente relacionada con la densidad aparente de los filamentos tratados térmicamente resultantes. La etapa de tratamiento térmico seco se realiza a una temperatura de 270 a 400°C, preferiblemente de 300 a 370°C. Si la temperatura del tratamiento térmico es superior a 400°C, los filamentos tratados térmicamente resultantes pueden exhibir deterioro y decoloración significativas y, ocasionalmente, se pueden romper.

5 Si la temperatura del tratamiento térmico es menor que 270°C, no se pueden densificar suficientemente los filamentos estirados y, por lo tanto, puede ser difícil proporcionar propiedades estables a los filamentos. Se debe indicar que, en el proceso de la presente invención, la temperatura del tratamiento térmico seco está representada por la temperatura fijada en el medio de calentamiento, por ejemplo, placa de calentamiento o rodillo de calentamiento.

10 En la etapa de tratamiento térmico del proceso de la presente invención, la relación de estirado del procedimiento de estirado adicional es variable, estando estrechamente relacionada con el módulo de elasticidad y la resistencia mecánica de los filamentos estirados resultantes, y se puede fijar al valor deseado. Usualmente, cuando la relación de estirado del estirado adicional se fija en un valor de 0,7 a 3, particularmente de 1,0 a 2,7, los filamentos estirados exhiben buena propiedad de estiramiento y se proporcionan a los filamentos tratados térmicamente buena resistencia

15 mecánica y buen módulo de elasticidad. La relación de estirado de 0,7 antes mencionada indica que, en la etapa de tratamiento térmico, los filamentos se contraen a una longitud correspondiente al 70% de su longitud original antes del tratamiento térmico, es decir, con una contracción del 30%. Es decir, la etapa de tratamiento térmico del proceso de la presente invención permite que la relación de estirado sea menor que 1,0. Esto significa que la etapa de tratamiento térmico de la presente invención incluye un tratamiento térmico de contracción en el que los filamentos estirados se

20 contraen con un intervalo limitado de contracción. Preferiblemente la relación de estirado en la etapa de tratamiento térmico se fija considerando la relación de estirado aplicada en la etapa de estirado plastificante a los filamentos no estirados. En vista de la densificación de los filamentos estirados y de la provisión de las propiedades físicas deseadas de los filamentos y estabilización de la etapa de hilado en húmedo, el total de las relaciones de estirado de la etapa de estirado plastificante y la etapa de tratamiento térmico seco se controla preferiblemente a un valor de 2,5 a 12, más

25 preferiblemente de 3,0 a 6,0.

Los filamentos de aramida del tipo meta producidos por el proceso de la presente invención tienen una aptitud de estirado satisfactoria y, por lo tanto, pueden ser estirados fácilmente en la etapa de estirado plastificante y en la etapa de tratamiento térmico seco, a una relación de estirado alta y sin rotura de los filamentos.

30 Por el proceso antes mencionado de la presente invención se pueden producir filamentos de aramida del tipo meta que tienen una resistencia a la tracción de 3,53 cN/dtex (4,0 g/de) o más.

En otra realización del proceso de la presente invención, como solución del polímero para la etapa de hilado en

35 húmedo se emplea una solución del polímero que contiene sustancias iónicas inorgánicas (por ejemplo, sales inorgánicas). Este tipo de solución del polímero se obtiene en el caso en que se policondensen una diamina aromática y un cloruro de ácido dicarboxílico aromático y se neutralice con un compuesto básico de calcio el cloruro de hidrógeno producido como subproducto, y contiene una poliamida totalmente aromática del tipo meta, cloruro cálcico y agua.

40 El polímero antes mencionado se produce por el método de polimerización antes mencionado. Cuando se usa un método de polimerización en solución, preferiblemente se emplean como disolvente las mismas amidas usadas en la realización antes mencionada, es decir, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N-metil-2-pirrolidona y dimetilimidazolinona y, en particular, preferiblemente se emplea N-metilpirrolidona (NMP).

45 Usualmente, en el procedimiento de polimerización en solución, como medio de polimerización se emplea preferiblemente NMP. Después de disolver en NMP una diamina aromática del tipo meta, se mezcla con la solución de la diamina un cloruro de ácido dicarboxílico aromático que comprende, como ingrediente principal, cloruro del ácido isoftálico, en forma de polvo o en estado fundido, agitando intensamente para que la diamina reaccione con el

50 cloruro de ácido dicarboxílico. La temperatura de la reacción es preferiblemente 0 a 80°C. La cantidad del medio de polimerización es preferiblemente 3 a 30% en peso del peso total de los materiales de partida.

La solución de la poliamida totalmente aromática del tipo meta producida de la manera antes mencionada contiene cloruro de hidrógeno a una concentración alta y, por lo tanto, cuando la solución de la poliamida se neutralice con una

55 sustancia básica soluble en agua, por ejemplo, hidróxido cálcico, hidróxido sódico o (hidrógeno)carbonato sódico, se termina la reacción de polimerización y se puede obtener una solución de una poliamida aromática del tipo meta que tiene el grado de polimerización preferido y estabilidad química alta.

La concentración del polímero en la solución del polímero que contiene sustancias iónicas inorgánicas utilizable

60 para el proceso de la presente invención se expresa en partes en peso por 100 partes en peso del total de polímero y disolvente (NMP). Esta concentración se denominará en lo sucesivo "concentración PN", omitiéndose las unidades "partes en peso".

La concentración PN del polímero en la solución del polímero que contiene sustancias iónicas inorgánicas es

65 preferiblemente 10 a 30, más preferiblemente 16 a 30. Si la concentración PN es menor que 10, como la concentración es demasiado baja, la solución resultante del polímero puede exhibir una propiedad insuficiente de formación de filamentos.

Así, los filamentos resultantes pueden exhibir comportamiento degradado, se puede incrementar el grado de reciclado y reutilización del disolvente (NMP) y puede ocurrir un inconveniente económico. También, cuanto mayor sea la concentración PN, mayor será la transparencia del producto conformado, es decir, de los filamentos. Sin embargo, cuando la concentración PN es mayor que 30, la solución resultante del polímero puede exhibir una viscosidad demasiado alta y, por lo tanto, no se pueden realizar fácilmente el procedimiento de la reacción de polimerización ni el procedimiento de la reacción de neutralización. Por lo tanto, cuando la polimerización se realiza a una concentración alta de los componentes, por ejemplo, a una concentración PN mayor que 30, la adición de una suspensión de un agente neutralizante, por ejemplo, hidróxido cálcico disperso en NMP en una cantidad apropiada (por ejemplo, una cantidad suficiente para ajustar finalmente la concentración PN a 25), al sistema de reacción en el procedimiento de neutralización puede hacer que la reacción de neutralización se realice fácilmente, y simultáneamente se puede controlar la concentración del polímero (concentración PN) en el sistema de polimerización.

La solución del polímero antes mencionada comprende la poliamida aromática del tipo meta y el disolvente consistente en una amida y además las sustancias iónicas inorgánicas (sales) y opcionalmente contiene agua. El agua y las sales antes mencionadas se producen necesariamente durante el procedimiento de polimerización en solución y también pueden ser añadidas a la solución del polímero, si fuera necesario. También, cuando se prepare la solución del polímero por otro método de preparación de la solución del polímero, las sustancias iónicas inorgánicas (sales) y el agua se pueden añadir externamente.

Las sustancias iónicas inorgánicas (sales) antes mencionadas incluyen, por ejemplo, haluros de metales alcalinos, por ejemplo, cloruro sódico, yoduro sódico y cloruro de litio; y haluros, carbonatos e hidróxidos de metales alcalinotérreos, por ejemplo, cloruro cálcico, carbonato cálcico, hidróxido cálcico y cloruro magnésico. No hay limitación en cuanto a la concentración de las sustancias iónicas inorgánicas siempre que la solución resultante del polímero se mantenga estable. Usualmente, la concentración de las sustancias iónicas inorgánicas está preferiblemente en el intervalo de 0 a 60% en peso, más preferiblemente 50% o menos, basado en el peso del polímero. Si la concentración de las sustancias iónicas inorgánicas es mayor que 60% en peso, las sustancias iónicas inorgánicas pueden ser depositadas por la solución del polímero y, por lo tanto, la solución del polímero puede exhibir una estabilidad menor.

La solución del polímero tiene preferiblemente un contenido de agua de 0 a 20% en peso, más preferiblemente de 0 a 15% en peso, basado en el peso total de la solución del polímero.

Cuando el contenido de agua es mayor que 20% en peso, la solución resultante del polímero puede exhibir una estabilidad no satisfactoria y, por lo tanto, el polímero se puede depositar o gelificar por lo que se puede degradar significativamente la propiedad de formación de filamentos de la solución resultante del polímero.

En particular, en el procedimiento de polimerización en solución, después de haberse producido el polímero deseado, éste se neutraliza añadiendo un agente neutralizante. El agente neutralizante utilizable para la neutralización comprende por lo menos un miembro seleccionado de óxido cálcico, hidróxido cálcico y carbonato cálcico. En el procedimiento de neutralización, se neutraliza el cloruro de hidrógeno producido como subproducto de la reacción de polimerización y, como resultado, se produce necesariamente cloruro cálcico. (CaCl_2). La cantidad de cloruro de hidrógeno producido como subproducto de la reacción de polimerización es variable, dependiendo de la estructura química del polímero deseado y del peso molecular medio de unidades repetitivas mínimas del polímero. Por ejemplo, en el caso en que el cloruro de hidrógeno producido como subproducto de la reacción de polimerización de poli(meta-fenilenisofalamida) sea neutralizado por el compuesto antes mencionado, se produce cloruro cálcico en una cantidad de 46,64 partes en peso por 100 partes en peso del polímero. El cloruro cálcico producido por la reacción de neutralización queda disuelto y retenido en la solución del polímero y sirve como promotor para incrementar la estabilidad de la solución del polímero, como se describe en la publicación de la patente japonesa examinada número 35-16.027. Sin embargo, en el proceso convencional, el cloruro cálcico disuelto en una cantidad grande en la solución del polímero hace que sea difícil el procedimiento de hilado en húmedo usando la solución del polímero.

La cantidad de agua producida por la reacción de neutralización y contenida en la solución del polímero es variable, dependiendo del tipo de agente neutralizante. Cuando se realiza la neutralización usando hidróxido cálcico, se produce agua en una cantidad de 15,13 partes en peso por 100 partes en peso del polímero. Alternativamente, cuando se realiza la neutralización usando óxido cálcico o carbonato cálcico, se produce agua en una cantidad de 7,56 partes en peso por 100 partes en peso del polímero. El agente neutralizante se añade al sistema de polimerización en forma de solución acuosa o de una suspensión que contiene agua y un disolvente y, por lo tanto, el agua producida y el agua añadida están contenidas en la solución resultante del polímero. Sin embargo, siempre que el agua esté contenida en la cantidad antes mencionada, no se degradan sustancialmente la estabilidad de la solución del polímero ni las propiedades de la composición neutralizada. A veces, la presencia de agua puede hacer ventajosamente que la solución resultante del polímero exhiba una viscosidad reducida. Sin embargo, cuando el contenido de agua es demasiado alto, la solución resultante del polímero puede exhibir indeseablemente una estabilidad significativamente menor (se puede convertir en gel). En consecuencia, la cantidad apropiada de agua a añadir en el procedimiento de neutralización es variable, dependiendo de la concentración del polímero. La cantidad de agua a añadir es 15 partes en peso o más por 100 partes en peso del polímero. En la solución del polímero se puede disolver agua en una cantidad aproximadamente 6 veces mayor que la cantidad antes mencionada, es decir, en una cantidad de aproximadamente 90 partes en peso por 100 partes en peso del polímero. Sin embargo, el contenido de agua con el que la solución resultante del polímero puede permanecer estable está en el intervalo de 2,42 a 9,7 partes en peso por 100 partes en peso del polímero (agua/polímero = 15 a 60% en peso). También, cuando la concentración PN es 20, la cantidad de agua a añadir es aproximadamente

15 a 60 partes en peso por 100 partes en peso del polímero y es aproximadamente igual cuando la concentración PN es 16. También, el contenido de agua con el que la solución resultante del polímero puede permanecer estable es 15 a 45 partes cuando la concentración PN es 25 y 15 a 30 partes cuando la concentración PN es 30. Los valores antes mencionados del contenido de agua se determinan dejando en reposo la solución del polímero a una temperatura de 60 a 70°C y son algo variables, dependiendo del grado de polimerización del polímero y de la temperatura a la que se deja en reposo la solución del polímero. El intervalo del contenido de agua en el que el agua se puede disolver en la solución del polímero se limita cuando se incrementa la concentración del polímero. En la práctica del proceso de la presente invención, preferiblemente el contenido de agua en la solución del polímero se ajusta en principio a 8% en peso o menos y después se fija experimentalmente el contenido apropiado de agua para evitar la gelificación de la solución del polímero.

La solución del polímero utilizable para el proceso de la presente invención se debe preparar a partir de los materiales de partida antes mencionados. Por ejemplo, en la presente invención se puede emplear una solución de polímero preparada por un proceso en el que se hacen reaccionar entre sí los materiales de partida antes mencionados en THF, se añade a la mezcla resultante de la reacción una solución acuosa alcalina para neutralizar el cloruro de hidrógeno producido en la interfase entre el THF y la solución acuosa, y el polímero resultante se disuelve en un disolvente consistente en una amida. Alternativamente, se puede emplear una solución de polímero preparada por un método de polimerización interfacial.

En el proceso convencional para producir filamentos de aramida del tipo meta, se consideraba difícil convertir en filamentos por el método de hilado en húmedo una solución del polímero de aramida del tipo meta que contiene una cantidad equimolar de cloruro cálcico, que se refiere al cloruro cálcico producido en una cantidad molar equivalente al resto amido cuando se produce una poli(metaaramida) mediante un método de polimerización en solución. Por lo tanto, para la producción de filamentos a partir de la solución de un polímero de aramida del tipo meta se emplea un método de hilado en seco o un método de hilado en semiseco-semihúmedo. También, se consideró que para someter la solución antes mencionada del polímero a un método de hilado en húmedo, en el método de polimerización en solución y en el método de polimerización interfacial el contenido de cloruros (CaCl_2 , NaCl , NH_4Cl , etc.) producidos al neutralizar el cloruro de hidrógeno producido como subproducto se debe reducir a 70% o menos, preferiblemente a 20% o menos, basado en la cantidad total de cloruros producidos, para preparar una solución de polímero que contenga un contenido reducido de sales.

Sin embargo, usualmente la eliminación de cloruros por el medio antes mencionado es difícil en la práctica industrial. Por ejemplo, cuando se prepara el polímero por polimerización interfacial, el disolvente de la polimerización es de tipo diferente del disolvente de la solución del polímero para el hilado y, por lo tanto, son necesarios dos aparatos distintos de recuperación para recuperar los disolventes diferentes. Incluso en el caso en que la solución del polímero preparado por el método de polimerización en solución se prepare usando el mismo disolvente que el disolvente de la polimerización y la solución resultante del polímero se someta al procedimiento de hilado, son necesarios procedimientos difíciles para que las sales inorgánicas producidas como subproducto en el procedimiento de neutralización se separen de la solución del polímero por filtración a presión, filtración que industrialmente es muy difícil porque la solución del polímero tiene una viscosidad alta, o para que los cloruros inorgánicos presentes en la solución del polímero se separen añadiendo y lavando la solución del polímero con agua y después el polímero se seque y disuelva. Por lo tanto, el proceso convencional tiene los inconvenientes de que sus costes son altos y se produce contaminación medioambiental.

En el proceso de la presente invención, se pueden producir filamentos de aramida del tipo meta que tienen brillo alto y buenas propiedades mecánicas y de resistencia al calor usando un procedimiento de hilado en húmedo en el que una solución del polímero, que puede ser una solución del polímero que contiene cloruro cálcico, se extrude a través de una hilera y la solución de polímero extrudida se introduce directamente en un baño de coagulación que tiene una composición específica y que no contiene sustancialmente sales.

En la etapa de hilado en húmedo del proceso de la presente invención, la solución del polímero se coagula usando un baño de coagulación que tiene una composición muy simple que consiste en una solución acuosa de un disolvente consistente en una amida, con lo que se pueden obtener filamentos porosos no estirados que tienen una uniformidad alta. Es decir, en el proceso de la presente invención, la temperatura de la solución del polímero antes mencionada se controla preferiblemente a un nivel en el intervalo de 20 a 90°C, que corresponde a la temperatura del baño de coagulación, la solución del polímero a la temperatura controlada se extrude a través de la hilera y se introduce directamente en el baño de coagulación que tiene la composición y temperatura antes mencionadas, para formar filamentos porosos no estirados, y después los filamentos no estirados se retiran del baño de coagulación y se estiran en una solución acuosa del disolvente formado consistente en una amida (preferiblemente a una relación de estirado de 2 o más, pero no mayor que 10), y los filamentos estirados se lavan con agua, se secan y se tratan térmicamente.

Los filamentos porosos no estirados producidos a partir de la solución del polímero que contiene sustancias iónicas inorgánicas por la etapa de hilado en húmedo antes mencionada se someten a las mismas etapas de estirado plastificante, lavado con agua y tratamiento térmico antes mencionadas, con lo que se pueden producir con alta eficiencia y alta productividad filamentos de poliamida totalmente aromática del tipo meta que tienen densidad aparente y uniformidad altas.

ES 2 275 649 T3

Por la realización antes mencionada del proceso de la presente invención, se pueden obtener filamentos de aramida del tipo meta que tienen una resistencia a la tracción de 3,53 cN/dtex (4,0 cN/de) o más.

En el proceso de la presente invención, los procedimientos de hilado en húmedo, estirado plastificante, lavado, 5 secado y tratamiento térmico se pueden realizar en continuo. Esto es una ventaja del proceso de la presente invención. Sin embargo, opcionalmente el proceso de la presente invención se puede realizar en una pluralidad de fases divididas o en orden diferente al orden antes mencionado.

Además, los filamentos producidos por el proceso de la presente invención se someten opcionalmente a un proce- 10 dimiento de ondulación y/o a un procedimiento de cortado en el que los filamentos se cortan a la longitud deseada de fibras y/o a un procedimiento de hilado, etc.

Filamentos producidos por el proceso de la presente invención

Los filamentos de poliamida totalmente aromática del tipo meta (metaaramida) producidos de acuerdo con el 15 proceso de la presente invención tienen una estructura densa similar a la de filamentos convencionales de metaaramida. Los filamentos de la presente invención tienen una densidad aparente de 1,2 g/cm³ o más, preferiblemente de 1,3 g/cm³ o más, y exhiben buenas propiedades y el contenido de sales en los filamentos puede ser controlado a un nivel muy bajo. Es decir, el contenido total de sustancias iónicas inorgánicas contenidas en los filamentos puede ser limitado 20 a 500 ppm o menos, preferiblemente a 300 ppm o menos. En la realización preferida, el contenido de calcio en los filamentos, que se considera afecta a las propiedades de los filamentos, a la resistencia al calor y a la aptitud de procesamiento de los filamentos, puede ser controlado a un valor de 0 a 100 ppm. También, el contenido de cloruros en los filamentos, que se considera afecta a las propiedades eléctricas, por ejemplo, a las propiedades de aislamiento eléctrico, puede ser limitado a un valor de 0 a 150 ppm.

Uso de los filamentos

Los filamentos de poliamida totalmente aromática del tipo meta (metaaramida) producidos de acuerdo con el 30 proceso de la presente invención exhiben resistencia al calor, resistencia a la llama y propiedades mecánicas excelentes y se pueden usar en diversos campos que utilizan las propiedades antes mencionadas y, en particular, son útiles en campos en los que se debe evitar contaminación por sustancias iónicas. Por ejemplo, los filamentos de aramida de tipo meta de la presente invención son útiles solos o combinados con otros tipos de filamentos para la producción de telas tejidas y tricotadas utilizables como ropa resistente al calor y resistente al fuego, por ejemplo, uniformes para bomberos y ropas de protección, y ropa de cama y materiales interiores resistentes al fuego, y para la producción 35 de telas no tejidas que son utilizables como materiales industriales, por ejemplo, filtros, u hojas de papel sintético y materiales compuestos. Alternativamente, los filamentos de metaaramida de la presente invención que tienen un contenido controlado de sustancias iónicas son utilizables en los campos de materiales de aislamiento eléctrico, partes de dispositivos electrónicos y placas de base para circuitos impresos, en forma de telas tejidas o tricotadas, telas no tejidas u hojas de papel sintético.

Ejemplos

La presente invención se explicará adicionalmente por los siguientes Ejemplos con referencia al Ejemplo Comparativo. Estos Ejemplos y el Ejemplo Comparativo tienen sólo el fin de favorecer la comprensión de la presente invención 45 y no limitan el alcance de la presente invención.

En el Ejemplo 1 y en el Ejemplo Comparativo 1 mostrados a continuación, la viscosidad intrínseca (V.I.) de la poliamida aromática se determinó aislando el polímero de una solución de éste preparada por un procedimiento de polimerización, secando el polímero aislado y sometiendo el polímero seco a una medición de la viscosidad intrín- 50 seca a una concentración del polímero de 100 mg/100 ml en ácido sulfúrico concentrado y a una temperatura de 30°C.

También, en la solución del polímero usada para el procedimiento de hilado la concentración del polímero (con- 55 centración PN) es el porcentaje en peso del polímero, basado en el peso total de la solución del polímero, es decir, [(peso del polímero)/(peso total de la solución del polímero)] x 100.

Además, la densidad aparente de los filamentos porosos no estirados preparados por el procedimiento de coagula- ción se calculó a partir del diámetro de los filamentos determinado de acuerdo con ASTM D 2130 y el espesor de los filamentos (dtex). También, la densidad aparente de los filamentos estirados y tratados térmicamente se midió por el 60 método de sumergir-flotar usando, como disolvente, una mezcla de tetracloroetano y ciclohexano.

En los filamentos resultantes, el contenido de metales se midió usando espectroscopia de absorción atómica para metales alcalinos o ICP para otros iones metálicos.

El contenido de cloruros inorgánicos en los filamentos se determinó por análisis cuantitativo microgravimétrico 65 DOMAN.

Ejemplo 1

(a) Preparación de la solución del polímero

- 5 Se preparó una solución del polímero por los siguientes procedimientos de acuerdo con el método de polimerización interfacial descrito en la publicación de la Patente Japonesa examinada número 47-10.863.

Se disolvieron en tetrahidrofurano (THF) cloruro del ácido isoftálico y metafenilendiamina en cantidades iguales y la solución resultante se puso en contacto con una solución acuosa de carbonato sódico para realizar una polimerización interfacial. El polímero resultante se lavó obteniéndose poli(metafenilenisofotalamida) en forma de polvo. Esta poli(metafenilenisofotalamida) exhibía una viscosidad intrínseca de 1,9. Se suspendió el polvo de poli(metafenilenisofotalamida) en una cantidad de 21,5 partes en peso en 78,5 partes en peso de N-metil-2-pirrolidona enfriada a 0°C, para preparar una suspensión del polímero. La suspensión del polímero se calentó hasta una temperatura de 60°C proporcionando una solución transparente del polímero. El contenido de iones inorgánicos en el polvo del polímero antes mencionado fue: Na 730 ppm; K 8,8 ppm; Ca 5 ppm; Fe 2,3 ppm. También, en la solución antes mencionada del polímero, la concentración de polímero fue 21,5%.

(b) Etapa de hilado en húmedo

- 20 La solución del polímero preparada en la etapa (a) anterior se extruyó, en forma de líquido de hilado en húmedo, a través de una hilera que tenía 50 orificios de hilado de 0,05 mm de diámetro y se introdujo en un baño de coagulación a una temperatura de 80°C para coagular las corrientes introducidas de la solución del polímero y formar filamentos no estirados. El baño de coagulación tenía una composición que comprendía agua y NMP en una relación ponderal de 45/55 y, en el baño de coagulación, la longitud de inmersión de los filamentos (longitud eficaz del baño de coagulación) fue 60 cm y la velocidad de desplazamiento del filamento no estirado fue 8 m/min. Los filamentos no estirados se retiraron del baño de coagulación a la atmósfera del aire ambiente.

Los filamentos no estirados eran porosos y de forma lineal y tenían una densidad aparente de 0,65 g/cm³.

30 (c) Etapa de estirado plastificante a etapa de tratamiento térmico seco

- Los filamentos no estirados antes mencionados se introdujeron en un baño de estirado plastificante y se estiraron a una relación de estirado de 3. El baño de estirado plastificante usado tenía una composición que comprendía agua y NMP en una relación ponderal de 70/30 y la temperatura del baño era 80°C. Después de la etapa de estirado, los filamentos estirados se introdujeron en un baño de lavado con agua en el que los filamentos estirados se lavaron a fondo con agua fría y después con agua caliente a una temperatura de 80°C. Después, los filamentos lavados con agua se secaron arrollándolos alrededor de la periferia de un rodillo secador que tenía una temperatura en la periferia de 120°C. Los filamentos secos se retiraron del rodillo secador y se estiraron en seco a una relación de estirado de 1,2 en una placa de calentamiento a una temperatura de 340 a 360°C para tratar térmicamente los filamentos estirados. Finalmente los filamentos tratados térmicamente se bobinaron. En este ejemplo, la relación total de estirado fue 3,6 y la velocidad de bobinado final de los filamentos tratados térmicamente fue 28,8 m/min.

(d) Propiedades de los filamentos

- 45 Se midieron las propiedades mecánicas de los filamentos resultantes de poli(metafenilenisofotalamida). Como resultado, los filamentos tenían un espesor de 1,89 dtex (denier 1,7), una densidad aparente de 1,3 g/cm³, una resistencia a la tracción de 3,11 cN/dtex (3,52 g/de), un alargamiento en la rotura del 24,5% y un módulo de Young de 61,1 cN/dtex (69,2 g/de). Estas propiedades mecánicas fueron buenas. Los filamentos resultantes tenían el contenido de iones mostrado en la Tabla 1. El contenido de iones era muy bajo.

TABLA 1

Filamentos de aramida del tipo meta del Ejemplo 1

Iones	Contenido (ppm)
Na	75
K	6,8
Ca	5,0
Fe	7,7
Cl	110
Total de sustancias iónicas	218

Ejemplo Comparativo 1

Para comparar, se midió el contenido de iones de filamentos convencionales de poli(metafenilenisofalamida) disponibles bajo la marca comercial CORNEX, de TEIJIN LTD. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

TABLA 2

Iones	Contenido (ppm)
Na	80,0
K	7,0
Ca	1.200
Fe	8,0
Cl	2.500
Total de sustancias iónicas	5.000

En cada uno de los siguientes Ejemplos 2 y 3, se midió la viscosidad intrínseca (V.I.) de la poliamida aromática por un método en el que el polímero se aisló de una solución del polímero y se secó, el polímero resultante se disolvió en ácido sulfúrico concentrado a una concentración de 0,5 g de polímero/100 ml y la solución del polímero se sometió a la determinación de la viscosidad intrínseca a una temperatura de 30°C. La concentración del polímero (concentración PN) de la solución, es decir, la relación polímero/solución del polímero en %, y el contenido de cloruro cálcico y agua en la solución del polímero se indicaron, respectivamente, en partes en peso por 100 partes en peso del polímero.

También, la densidad de los productos filamentosos porosos obtenidos por la coagulación fue la densidad aparente calculada a partir del diámetro de los filamentos y el espesor de los filamentos (dtex), medida de acuerdo con ASTM D 2130. La densidad de los filamentos estirados y tratados térmicamente se determinó por el método de sumergir-flotar usando un disolvente compuesto de una mezcla de tetracloroetano y ciclohexano.

Ejemplo 2

(a) Para preparar una solución de polímero por un método de polimerización en solución, un reactor equipado con un termómetro de control, un agitador y bocas de entrada se cargó con 815 partes en peso de NMP deshidratada usando tamices moleculares y después se disolvió metafenilendiamina (mPDA) en una cantidad de 108 partes en peso y la solución resultante se enfrió hasta una temperatura de 0°C. En la solución enfriada de la diamina, se mezclaron 203 partes en peso de cloruro del ácido isoftálico (IPC) refinado por destilación y pulverizado en una atmósfera de gas nitrógeno, agitando durante el mezclado, para hacer que la diamina y el cloruro de ácido reaccionaran entre sí. Se incrementó la temperatura del sistema de reacción hasta aproximadamente 50°C. Se mantuvo el sistema de reacción a esta temperatura durante 60 minutos agitando continuamente. Se incrementó la temperatura del sistema de reacción hasta 60°C y se continuó la reacción a esta temperatura durante 60 minutos. Después de haberse completado la reacción, se colocaron en el reactor y disolvieron en el sistema de reacción 70 partes en peso de hidróxido cálcico en forma de partículas finas para neutralizar el sistema de reacción (neutralización primaria). Después, se dispersaron 4 partes en peso de hidróxido cálcico en 83 partes en peso de NMP para proporcionar una suspensión. Se mezcló la suspensión que contenía hidróxido cálcico (agente neutralizador) con la solución de polímero neutralizada primaria, agitando la mezcla resultante (neutralización secundaria). La neutralización secundaria se realizó a una temperatura de 40 a 60°C durante aproximadamente 60 minutos, agitando la mezcla. El hidróxido cálcico se disolvió completamente proporcionando una solución neutralizada del polímero.

La solución resultante del polímero (líquido de hilado) tenía una concentración de polímero (concentración PN, es decir, partes en peso de polímero por 100 partes en peso del total de polímero y NMP) de 14. La viscosidad intrínseca (V.I.) de la poli(metafenilenisofalamida) resultante fue 2,4. También, en la solución del polímero, el contenido de cloruro cálcico fue 46,6 partes y el contenido de agua fue 15,1 partes por 100 partes en peso de polímero.

(b) Etapas de hilado en húmedo, estirado plastificante, lavado con agua, secado y tratamiento térmico

El líquido de hilado antes mencionado (a) se extruyó a través de una hilera que tenía 50 orificios de hilado, cada uno de 0,09 mm de diámetro, y se introdujo en un baño de coagulación a una temperatura de 80°C para preparar filamentos no estirados. El baño de coagulación tenía una composición que comprendía agua y NMP en una relación ponderal de 50/50 y una longitud de inmersión (longitud eficaz del baño de coagulación) de 60 cm. La velocidad de desplazamiento de los filamentos no estirados en el baño de coagulación fue 8 m/min. Los filamentos coagulados no estirados se retiraron del baño de coagulación a la atmósfera ambiente. Los filamentos porosos no estirados resultantes retirados del baño de coagulación tenían una densidad aparente de 0,74. Los filamentos no estirados se introdujeron sucesivamente en un baño de estirado plastificante y se estiraron en el baño a una relación de estirado de 3,0. El

baño de estirado plastificante tenía una composición que comprendía agua y NMP en una relación ponderal de 45/55 y una temperatura de 40°C. Los filamentos estirados se lavaron a fondo con agua fría y después con agua caliente a una temperatura de 80°C. Después, los filamentos estirados lavados se secaron en un rodillo secador que tenía una temperatura en la periferia de 120°C y después se estiraron en caliente en una placa de calentamiento a una temperatura de 340 a 360°C a una relación de estirado de 1,2 y finalmente los filamentos tratados térmicamente se bobinaron. En este ejemplo, la relación total de estirado fue 3,6 y la velocidad de bobinado final de los filamentos tratados térmicamente fue 28,8 m/min.

Se midieron las propiedades mecánicas de los filamentos estirados resultantes de poli(metafenilenisofotalamida). Como resultado, los filamentos tenían un espesor de 1,89 dtex (denier 1,7), una densidad aparente de 1,33 g/cm³, una resistencia a la tracción de 3,62 cN/dtex (4,1 g/de), un alargamiento en la rotura del 38% y un módulo de Young de 86,5 cN/dtex (98 g/de). Estas propiedades mecánicas se consideraron buenas.

Ejemplo 3

Se sometió la misma solución de polímero del Ejemplo 1 a una etapa de hilado en húmedo en la que la solución del polímero se extruyó a través de una hilera que tenía 500 orificios de hilado, cada uno de 0,09 mm de diámetro, y se introdujo en un baño de coagulación a una temperatura de 80°C para formar filamentos no estirados. El baño de coagulación tenía una composición que comprendía agua y NMP en una relación ponderal de 45/55 y, también, el baño de estirado plastificante tenía una composición que comprendía agua y NMP en una relación ponderal de 45/55.

En el baño de coagulación la longitud de inmersión de los filamentos no estirados fue 50 cm y la velocidad de avance de los filamentos no estirados fue 8 m/min. Los filamentos no estirados se sometieron a las mismas etapas de estirado plastificante, lavado con agua, secado y tratamiento térmico del Ejemplo 1. Se obtuvieron filamentos de poli(metafenilenisofotalamida). Los filamentos porosos no estirados retirados del baño de coagulación tenían una densidad aparente de 0,82. Se midieron las propiedades de los filamentos estirados y tratados térmicamente. Como resultado, los filamentos tratados térmicamente tenían un espesor de 2,11 dtex (1,9 de), una densidad aparente de 1,32, una resistencia a la tracción de 3,71 cN/dtex (4,2 g/de), un alargamiento en la rotura del 21% y un módulo de Young de 84,7 cN/dtex (96 g/de). Estas propiedades se consideraron buenas.

De acuerdo con el proceso de la presente invención, se pueden producir con alta productividad filamentos densos de poliamida totalmente aromática del tipo meta [particularmente filamentos de poli(metafenilenisofotalamida)] que tienen buenas propiedades mecánicas y de resistencia al calor y no contienen sustancialmente sales. Los filamentos de poliamida totalmente aromática del tipo meta que no contienen sustancias iónicas inorgánicas, es decir, que tienen una concentración baja de sustancias iónicas inorgánicas, tienen excelente comportamiento eléctrico además de excelentes propiedades de resistencia al calor, retardación de la llama y aislamiento eléctrico, que son características de los filamentos y, por lo tanto, son útiles como material para dispositivos electrónicos.

También, de acuerdo con el proceso de la presente invención, se pueden producir con alta productividad filamentos de aramida del tipo meta que tienen excelentes propiedades mecánicas y de resistencia al calor y retardación de la llama sometiendo una solución de poliamida del tipo meta producida por un método de polimerización en solución y de la que no se han separado las sustancias iónicas inorgánicas a un procedimiento en el que la solución del polímero se extrude e introduce directamente en un baño de coagulación que comprende agua y un disolvente consistente en una amida para hacer que la solución introducida del polímero coagule formando filamentos porosos no estirados.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir filamentos de poliamida totalmente aromática del tipo meta, que comprende las etapas de preparar una solución del polímero disolviendo en un disolvente consistente en una amida una poliamida totalmente aromática del tipo meta que comprende, como unidades repetitivas principales, unidades de metafenilendiaminoisofталamida, someter la solución del polímero a un procedimiento de hilado en húmedo para formar filamentos no estirados, estirar los filamentos no estirados, lavar con agua los filamentos estirados resultantes y tratar térmicamente los filamentos lavados,

caracterizado porque:

(1) en la etapa de hilado en húmedo, la solución del polímero se extrude formando corrientes filamentosas en un baño de coagulación que comprende un disolvente que contiene una amida en una concentración de 40 a 70% en peso y tiene una temperatura de 30 a 90°C, agua y 0 a 10% en peso de sales, basado en el peso del líquido de coagulación, a través de orificios de hilado de una hilera, para coagular las corrientes filamentosas de la solución del polímero en el baño de coagulación y formar filamentos porosos coagulados no estirados que tienen una densidad aparente controlada de 0,3 a 1,0 g/cm³, y

(2) en la etapa de estirado, los filamentos porosos coagulados no estirados se estiran en un baño plastificante de estirado que comprende una solución acuosa de un disolvente consistente en una amida a una concentración de 20 a 70% en peso y tiene una temperatura de 20 a 90°C.

2. El proceso para producir filamentos de poliamida totalmente aromática del tipo meta de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la poliamida totalmente aromática del tipo meta contiene las unidades repetitivas de metafenilendiaminoisofталamida en una cantidad molar de 90 a 100% molar, basado en la cantidad molar total de todas las unidades repetitivas.

3. El proceso para producir filamentos de poliamida totalmente aromática del tipo meta de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el baño de coagulación usado en la etapa de hilado en húmedo contiene el disolvente consistente en una amida y agua en una relación ponderal dentro del intervalo de 40/60 a 70/30.

4. El proceso para producir filamentos de poliamida totalmente aromática del tipo meta de acuerdo con la reivindicación 1, en el que, en la etapa de estirado, los filamentos porosos coagulados no estirados se estiran a una relación de estirado de 1,5 a 10.

5. El proceso para producir filamentos de poliamida totalmente aromática del tipo meta de acuerdo con la reivindicación 1, en el que, en la etapa de tratamiento térmico, los filamentos estirados y lavados con agua se estiran adicionalmente a una temperatura en el intervalo de 270 a 400°C y a una relación de estirado en el intervalo de 0,7 a 3.

6. El proceso para producir filamentos de poliamida totalmente aromática del tipo meta de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el disolvente consistente en una amida contenido en la solución del polímero y el disolvente consistente en una amida contenido en el baño de coagulación comprenden, respectiva e independientemente uno del otro, por lo menos un miembro seleccionado del grupo formado por N-metil-2-pirrolidona, dimetilacetamida, dimetilformamida y dimetilimidazolidinona.

7. El proceso para producir filamentos de poliamida totalmente aromática del tipo meta de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los filamentos tratados térmicamente tienen una densidad aparente de 1,2 g/cm³ o más.

8. El proceso para producir filamentos de poliamida totalmente aromática del tipo meta de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el contenido total de sustancias iónicas inorgánicas contenidas en la solución del polímero para la etapa de hilado en húmedo se controla a 0,1% en peso o menos.

9. El proceso para producir filamentos de poliamida totalmente aromática del tipo meta de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la solución del polímero para la etapa de hilado en húmedo se prepara policondensando una diamina aromática con un cloruro de ácido dicarboxílico aromático y neutralizando con un compuesto básico de calcio el cloruro de hidrógeno producido como subproducto y comprende la poliamida totalmente aromática del tipo meta, cloruro cálcico y agua.