



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 334 320**

⑫ Número de solicitud: 200850084

⑬ Int. Cl.:
D06M 14/10 (2006.01)
D06M 11/63 (2006.01)
D06M 101/28 (2006.01)

⑭

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

⑮ Fecha de presentación: **06.04.2007**

⑯ Prioridad: **28.04.2006 JP 2006-124681**

⑰ Fecha de publicación de la solicitud: **08.03.2010**

Fecha de la concesión: **06.09.2010**

⑲ Fecha de anuncio de la concesión: **20.09.2010**

⑳ Fecha de publicación del folleto de la patente:
20.09.2010

㉑ Titular/es: **JAPAN EXLAN COMPANY LIMITED**
2-8, Dojima Hama 2-chome
Kita-ku, Osaka-shi, Osaka 530-0004, JP

㉒ Inventor/es: **Yamauchi, Takao y**
Tanaka, Koji

㉓ Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

㉔ Título: **Método para la fabricación de una fibra de material compuesto.**

㉕ Resumen:

Método para la fabricación de una fibra de material compuesto.

La presente invención proporciona un método para la fabricación de una fibra de material compuesto, en el que un polímero se puede combinar fácilmente con una fibra de material. El método descrito es un método para la fabricación de una fibra de material compuesto que se caracteriza porque, en una mezcla líquida que tiene una fibra de material con un grado de hinchamiento con agua no menor que 0,5 y con una estructura reticulante, peróxido de hidrógeno y un monómero, el monómero de la citada mezcla líquida se polimeriza por lo que se combina un polímero con la fibra de material.

ES 2 334 320 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 40.2.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Método para la fabricación de una fibra de material compuesto.

5 Campo técnico de la invención

La presente invención se refiere a un método para la fabricación de una fibra de material compuesto en el que, en una mezcla líquida que contiene una fibra de material, peróxido de hidrógeno y un monómero, el monómero de la citada mezcla líquida se polimeriza de modo que se combina un polímero con la fibra de material.

10 Antecedentes

Se han realizado varias propuestas de métodos en los que una fibra de material recién preparada se combina con un polímero. Por ejemplo, ha habido propuestas de un método en el que un monómero que tiene un grupo hidrófilo se somete a una polimerización por injertos con una fibra de modo que se imparte esa función a la fibra [véase, la solicitud de patente japonesa abierta a la inspección pública (JP-A) número 2002-371.470], de un método en el que se imparte a la superficie de una fibra un monómero y/o un oligómero de una resina termoplástica, seguido de polimerización por lo que se combinan el polímero y la fibra [véase la solicitud de patente japonesa abierta a la inspección pública (JP-A) número 2003-277.530] y de un método para la preparación de un electrolito en forma de gel combinado con una tela no tejida para un conjunto de polímeros, que se caracteriza porque un material base del tipo de tela no tejida que comprende principalmente una fibra acrílica se impregna con un líquido pre-gel que contiene un disolvente no acuoso, una sal inorgánica de litio y un monómero y el monómero se polimeriza por irradiación de haces de electrones formando un polímero matriz [véase la solicitud de patente japonesa abierta a la inspección pública (JP-A) número 2002-246.065].

En el método de acuerdo con la solicitud de patente japonesa abierta a la inspección pública (JP-A) número 2002-371.470, la reacción de polimerización se realiza por vapor de agua a una temperatura no menor que 100°C o por irradiación de rayos ultravioletas y, puesto que es necesario proporcionar un aparato para la generación de vapor de agua o de rayos ultravioletas, el método es industrialmente complicado y desventajoso. En el método de acuerdo con la solicitud de patente japonesa abierta a la inspección pública (JP-A) número 2003-277.530, el polímero que se va a combinar con la fibra de material se combina sólo sobre la superficie de la fibra y no en el interior de la fibra. Además, el polímero que se va a combinar está limitado a un polímero obtenido por polimerización de un monómero de una resina termoplástica. En el método de acuerdo con la solicitud de patente japonesa abierta a la inspección pública (JP-A) número 2002-246.065, el monómero se polimeriza usando un haz de electrones en un material base del tipo de tela no tejida y el polímero resultante se combina con la tela no tejida. Puesto que es una polimerización por haces de electrones, es necesario usar un aparato relativamente costoso y el método es industrialmente desventajoso.

Descripción de la invención

40 Problema que la invención trata de resolver

Así, el método de acuerdo con la técnica anterior implica el problema de que el polímero combinado está presente localmente sobre la superficie de la fibra y de que, para iniciar la polimerización, es necesario un aparato para la irradiación de haces de electrones o para la irradiación de rayos ultravioletas. Un objetivo de la presente invención es proporcionar un método para la fabricación de una fibra de material compuesto en el que se resuelvan los problemas antes mencionados y el polímero se pueda combinar fácilmente con una fibra de material.

Medios para resolver el problema

El objetivo de la presente invención se puede conseguir por los siguientes medios:

(1) Un método para la fabricación de una fibra de material compuesto que se caracteriza porque, en una mezcla líquida que contiene una fibra de material con un grado de hinchamiento con agua no menor que 0,5 y también con una estructura reticulante, peróxido de hidrógeno y un monómero, el monómero en la citada mezcla líquida se polimeriza de modo que se combina un polímero con la fibra de material.

(2) El método para la fabricación de una fibra de material compuesto de acuerdo con el apartado (1), en el que la fibra de material es una fibra de acrilonitrilo y la estructura reticulante de la fibra de material es introducida por un compuesto nitrogenado que tiene en su molécula dos o más átomos de nitrógeno.

(3) Una fibra de material compuesto fabricada por el método de acuerdo con el apartado (1) o (2).

Ventajas de la invención

De acuerdo con el método de fabricación de la presente invención, en una mezcla líquida que contiene una fibra de material con un grado de hinchamiento con agua no menor que 0,5 y también con una estructura reticulante, peróxido de hidrógeno y un monómero, el monómero de la citada mezcla líquida se polimeriza por lo que se puede preparar fácilmente una fibra de material compuesto en la que se combina un polímero dentro de la fibra y, cuando se cambia

opcionalmente el polímero que se va a combinar, se puede preparar fácilmente una fibra de material compuesto que tiene diversas funciones.

Mejor modo de realizar la invención

A continuación se ilustra en detalle la presente invención.

Es necesario que el grado de hinchamiento de la fibra de material usada en la presente invención no sea menor que 0,5. Cuando el grado de hinchamiento es menor que 0,5, apenas tiene lugar polimerización en el interior de la fibra y no se puede preparar fibra de material compuesto que tenga una función suficiente. Cuando el grado de hinchamiento no es menor que 0,5, entonces es posible combinar mucho polímero y se puede impartir a la fibra de material una función alta. En consecuencia, se prefiere que el grado de hinchamiento sea alto pero, cuando el grado de hinchamiento es demasiado alto, la resistencia de la propia fibra de material resulta baja y, por lo tanto, industrialmente se prefiere que el grado de hinchamiento sea 0,5 a 4,5. Como método para controlar el grado de hinchamiento, se puede citar como ejemplo un método en el que se cambia el contenido de estructura reticulante en la fibra de material. Para ser más específico, cuando se forma una reticulación de tipo éster a partir de un grupo carboxílico y un grupo hidroxilo, el grado de hinchamiento puede ser controlado cambiando la proporción de grupo carboxilo o de grupo hidroxilo contenida en la fibra de material o el agente reticulante o cambiando la temperatura o el tiempo de tratamiento. Cuando la reticulación es introducida en una fibra de acrilonitrilo por un agente reticulante, el grado de hinchamiento puede ser controlado cambiando la proporción o concentración del agente reticulante en el baño o la temperatura o el tiempo de tratamiento. Cuando la reticulación es introducida por calor o por haces de electrones, el grado de hinchamiento puede ser controlado cambiando la temperatura, intensidad del haz de electrones, tiempo de tratamiento, etc. También es posible controlar el grado de hinchamiento cambiando la hidrofilia del polímero que constituye la fibra de material. Para ser más específico, se puede citar como ejemplo un método en el que se ajusta la relación de monómero hidrófilo a monómero hidrófobo. Alternativamente, cuando se introduce un grupo hidrófilo por hidrólisis, etc., para controlar el grado de hinchamiento se puede citar como ejemplo un método en el que se ajusta el grado de hidrólisis y se cambia la cantidad de grupo hidrófilo.

También es necesario que la fibra de material usada en la presente invención tenga una estructura reticulante. Como resultado de tener una estructura reticulante, se puede obtener una fibra de material que tenga una resistencia alta incluso si el grado de hinchamiento es alto. Como fibra que tiene dicha estructura reticulante, se puede citar como ejemplo fibra reticulante de poliácrlato, fibra reticulante de anhídrido maleico y fibra reticulante de ácido algínico en las que un monómero que contiene un grupo hidrófilo, como un grupo carboxilo o un grupo del tipo de sal de metal alcalino de aquél, se copolimeriza con un monómero que contiene un grupo hidroxilo que puede formar una estructura reticulante de tipo éster por reacción con el grupo carboxilo por lo que se introduce un enlace éster reticulante; y una fibra reticulante de acrilato en la que se introduce una estructura de reticulación en una fibra de acrilonitrilo por un agente reticulante, seguido de hidrólisis por lo que se introduce un grupo carboxilo. En particular, cuando en una fibra reticulante de acrilato se controla su estado de reticulación por un agente reticulante y su estado de hidrólisis, se puede obtener una fibra que tiene un grado alto de hinchamiento y resistencia excelente por lo que se prefiere como fibra de material usada en la presente invención. Como agente reticulante usado para introducir la estructura reticulante en una fibra de acrilonitrilo, se puede usar cualquier agente reticulante conocido convencionalmente y se prefiere usar un compuesto nitrogenado dada la eficiencia de la reacción de reticulación y la facilidad de manejo. Es necesario que el compuesto nitrogenado tenga dos o más átomos de nitrógeno en su molécula. Esto es porque, cuando la molécula tiene menos de dos átomos de nitrógeno, no tiene lugar reacción de reticulación. Como ejemplos específicos de dichos compuestos nitrogenados, aunque no hay ninguna limitación particular siempre que puedan formar una estructura reticulante, se prefieren aminas o compuestos de hidracina que tienen dos o más grupos amino primarios. Ejemplos de aminas que tienen dos o más grupos amino primarios son diaminas, como etilendiamina y hexametildiamina; triaminas, como dietilentriamina, 3,3'-iminobis(propilamina) y N-metil-3,3'-iminobis(propilamina); tetraaminas, como trietilentetraamina, N,N'-bis(3-aminopropil)-1,3-propilendiamina y N,N'-bis(3-aminopropil)-1,4-butilendiamina; y poliaminas que tienen dos o más grupos amino primarios, como polivinilamina y polialilamina. Ejemplos de compuestos de hidracina son hidrato de hidracina, sulfato de hidracina, hidrocloreuro de hidracina, hidrobromuro de hidracina y carbonato de hidracina. Aunque no hay ninguna limitación particular para el límite superior del número de átomos de nitrógeno en la molécula, preferiblemente es no mayor que 12, más preferiblemente no mayor que 6 y lo más preferiblemente no mayor que 4. Cuando el número de átomos de nitrógeno es mayor que el límite superior antes mencionado, la molécula del agente reticulante es demasiado grande y hay casos en los que apenas se introduce reticulación en la fibra.

En el método para la fabricación de la fibra de material compuesto de acuerdo con la presente invención, se usa una mezcla líquida de fibra de material, peróxido de hidrógeno y monómero. El peróxido de hidrógeno actúa como catalizador de la polimerización para formar un radical por el que el monómero se activa y polimeriza. En particular cuando se usa como fibra de material una fibra reticulante de acrilato, es probable que se forme un radical por una reacción de oxidación-reducción del peróxido de hidrógeno con el grupo amino existente en la fibra de material por lo que, cuando se usa peróxido de hidrógeno como catalizador de la polimerización, se puede combinar mucho polímero incluso usando sólo peróxido de hidrógeno. Como monómero que se va a mezclar con la fibra de material, se puede usar un monómero que sea soluble en agua o un monómero que sea soluble en un disolvente orgánico, como alcohol o éter, y en el que se pueda disolver peróxido de hidrógeno y que se selecciona apropiadamente dependiendo del objetivo de combinarse con una fibra de material. Ejemplos de monómeros son ácidos carboxílicos insaturados, como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico y ácido hidroxietilmetacrílico y sales de estos ácidos; ésteres del ácido (met)

acrílico, como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo y (met)acrilato de butilo; haluros de vinilo, como cloruro de vinilo y fluoruro de vinilo; ésteres de vinilo, como acetato de vinilo, propionato de vinilo y benzoato de vinilo; ácidos sulfónicos de hidrocarburos saturados, como ácido vinilsulfónico, ácido p-estirenosulfónico, ácido acrilamido-terc-butilsulfónico y ácido metaalilsulfónico y sales de estos ácidos; derivados de acrilamida y metacrilamida, como N-isopropilacrilamida, metacrilamida, N-isopropilmetacril-amida y N,N-dimetilacrilamida; monómeros insaturados que tienen un grupo nitrilo, como acilonitrilo y metacilonitrilo; cetonas insaturadas, como metil vinil cetona y metil isopropenil cetona; éteres vinílicos, como metil vinil éter y etil vinil éter; amida acrílica y sus derivados sustituidos con alquilo; estireno y sus derivados sustituidos con alquilo o halógeno, como estireno, α -metil-estireno y cloroestireno; alcohol alílico y sus ésteres o éteres, vinilpiridina y compuestos básicos, como vinilimidazol y metacrilato de dimetilaminoetilo.

Si fuera necesario, también se puede usar un monómero reticulante. Ejemplos de monómeros reticulantes son compuestos bifuncionales, como N,N'-metileno-bis(acrilamida), N,N'-propilenobis(acrilamida), di(acrilamidometil) éter, 1,2-diacrilamidoetilenglicol, 1,3-diacriloiletilenurea, diacrilato de etileno, dimetacrilato de etilenglicol, N,N'-dialiltartardiamida, y N,N'-bis(acrililcistamina); y compuestos trifuncionales, como cianurato de trialilo e isocianurato de trialilo.

No hay ninguna limitación particular para el método de preparar una mezcla líquida y se puede citar como ejemplo un método en el que se disuelve un monómero en agua, en un disolvente orgánico o en una solución mixta de ambos y se mezcla con una fibra de material y después se incorpora el peróxido de hidrógeno en la solución del monómero; un método en el que se contiene peróxido de hidrógeno en una solución del monómero y después se mezcla con ella la fibra de material; y un método en el que se dispersa la fibra de material en agua, en un disolvente orgánico o en una solución mixta de ambos, y después se le añade peróxido de hidrógeno y el monómero. Cuando se usa un disolvente orgánico, es necesario que el disolvente orgánico pueda disolver peróxido de hidrógeno.

La cantidad de monómero en la mezcla líquida se debe fijar apropiadamente, dependiendo de la cantidad de polímero que se va a combinar con la fibra de material o, en otras palabras, de la capacidad de función que se va a impartir a la fibra de material y, aunque no hay ninguna limitación particular, cuando la cantidad de polímero que se va a combinar con la fibra de material es demasiado pequeña, la función que se puede aportar es también pequeña por lo que es deseable añadir monómero en una cantidad no menor que 10% en peso de la fibra de material. Además, como la cantidad añadida de peróxido de hidrógeno varía dependiendo del tipo de disolvente, tipo y concentración del monómero y temperatura, no puede ser fijada incondicionalmente. También, en general, se usa apropiadamente peróxido de hidrógeno en una cantidad de aproximadamente 0,01 a 50% en peso de la fibra de material. Cuando la cantidad añadida de peróxido de hidrógeno es menor que 0,01% en peso, apenas tiene lugar polimerización y es difícil la combinación del polímero en la fibra de material. Cuando es mayor que 50% en peso, es fácil que se produzca polimerización en el disolvente por lo que la cantidad combinada con la fibra de material es pequeña.

En el método de fabricación de la fibra de material compuesto de la presente invención, se prefiere que el pH no sea mayor que 6,0 cuando se realiza la polimerización del monómero en la mezcla líquida. Haciendo que el pH no sea mayor que 6,0, tiene lugar polimerización y el polímero resultante se combina en la fibra. En especial cuando el pH es 1,0 a 4,0, se combina mucho polímero en la fibra e industrialmente se prefiere este pH. Por el contrario, cuando el pH es mayor que 6,0, tiene lugar polimerización en el interior de la fibra y puede ser el caso en el que no se pueda preparar fibra de material compuesto que tenga función suficiente. No hay ninguna limitación particular para el método de hacer que el pH no sea mayor que 6,0 pero es correcto, por ejemplo, añadir un ácido por lo que el pH del sistema después de la polimerización es no mayor que 6,0. Cuando se usa como fibra de material una fibra reticulada del tipo de acrilato reducido, no es necesario ajustar el pH. La fibra reticulada del tipo de acrilato reducido se prepara reduciendo con un agente reductor una fibra reticulada de acrilato. Aunque no hay ninguna limitación particular para el agente usado en el tratamiento de reducción, se puede usar apropiadamente uno o más miembros seleccionados del grupo que consiste en sales hidrosulfito, tiosulfatos, sulfitos, nitritos, dióxido de tiourea, ascorbatos y compuestos de hidracina. Aunque no hay ninguna limitación particular para las condiciones del citado tratamiento de reducción, un ejemplo es sumergir la fibra que ha de ser tratada en una solución acuosa de aproximadamente 0,1 a 5% en peso del reactivo químico, a una temperatura de 50 a 120°C y durante un tiempo de 30 minutos a 5 horas.

Aunque no hay ninguna limitación particular para la temperatura de polimerización, se combina más polímero cuando la polimerización se realiza a una temperatura baja, por lo que la velocidad de polimerización es baja. Sin embargo, cuando la velocidad de polimerización es demasiado baja, el polímero no se puede combinar eficientemente. En consecuencia, se prefiere una temperatura de 40 a 80°C. El tiempo de polimerización varía dependiendo de la polimerización y concentración del monómero y se puede fijar sin ninguna limitación particular. También, industrialmente se prefiere un tiempo de polimerización de aproximadamente 2 a 20 horas.

En la fibra de material compuesto preparada por el método de fabricación de la presente invención, la cantidad separada del polímero combinado es muy pequeña, incluso cuando se sumerge en una solución ácida o en una solución alcalina, por lo que la citada fibra es excelente en cuanto a resistencia contra la separación.

Como en el método de fabricación de la presente invención se cambia opcionalmente el polímero que se ha combinar y como se combina dentro de la fibra un polímero que tiene diversas funciones, actualmente es posible preparar una fibra de material compuesto que es útil en diversos campos, incluidos artículos de uso diario, medicina, agricultura, trabajos de ingeniería, industria, etc.

Ejemplos

A continuación se ilustrará específicamente la presente invención por medio de los siguientes ejemplos aunque el alcance de la presente invención nunca está limitado por la descripción de estos ejemplos. En los ejemplos las partes y porcentajes son en peso salvo que se indique lo contrario. El índice de incremento de peso, grado de hinchamiento y resistencia contra la separación del polímero en la fibra de material compuesto se determinaron por los siguientes métodos.

Índice de incremento de peso (%)

Se sumerge una fibra de material en agua y se añade una solución acuosa de ácido clorhídrico para ajustar el pH de la solución acuosa a 2,0. Después de esto, la citada fibra de materiales se retira de la solución acuosa de ácido clorhídrico, se seca totalmente y se pesa (X gramos). Después de preparar una fibra de material compuesto usando la citada fibra de material, se seca totalmente y se pesa (Y gramos). El índice de incremento de peso se expresa por la siguiente fórmula:

$$\text{Índice de incremento de peso (\%)} = [(Y - X) / X] \times 100$$

Grado de hinchamiento

Se sumerge una fibra de material en agua y se añade una solución acuosa de ácido clorhídrico para ajustar el pH de la solución acuosa a 2,0. Después de esto, la citada fibra de material se retira de la solución acuosa de ácido clorhídrico, se lava con agua, se coloca en un separador centrífugo en el que la distancia del centro a la muestra es 11,5 cm y se deshidrata a 1.200 rpm durante 5 minutos. Se determina el peso de la citada fibra de material después de la deshidratación (Y gramos). Después de esto, la citada fibra de material se seca totalmente y se pesa (X gramos). El grado de hinchamiento se expresa por la siguiente fórmula:

$$\text{Grado de hinchamiento} = (Y - X) / X$$

Resistencia contra la separación del polímero en la fibra de material compuesto

Se sumerge una fibra de material compuesto en ácido clorhídrico (pH 0,5) a 60°C durante 2 horas, se lava con agua, se seca totalmente y se pesa (X gramos). Se sumerge la citada fibra en una solución acuosa de hidróxido sódico (pH 12,5) a 60°C durante 1 hora. Después de esto, se sumerge en ácido clorhídrico (pH 0,5) a 60°C durante 2 horas, se seca totalmente y se pesa (Y gramos). La resistencia contra la separación del polímero en la fibra de material compuesto se expresa por la siguiente fórmula del índice de conservación del peso. Cuando el índice de conservación del peso es alto, la resistencia contra la separación es alta mientras que cuando el índice de conservación del peso es bajo, la resistencia contra la separación es baja.

$$\text{Índice de conservación del peso (\%)} = (Y / X) \times 100$$

Ejemplo 1

Una solución de hilado en la que 10 partes de polímero de acrilonitrilo que comprendía 90% de acrilonitrilo y 10% de acrilato de metilo se habían disuelto en 90 partes de una solución acuosa de 48% de tiocianato sódico se sometió a hilado, estirado y secado de acuerdo con métodos convencionales, dando fibra acrílica de 1,7 dtex.

La citada fibra acrílica se añadió a una solución acuosa de 15% de hidracina y se sometió a una reacción de reticulación por hidracina a 100°C durante 4 horas. La fibra reticulada resultante se lavó con agua, se deshidrató y se añadió a una solución acuosa de 5% de hidróxido sódico y se realizó una reacción de hidrólisis a 90°C durante 2 horas. Después de lavar con agua y deshidratar, se trató en una solución acuosa ajustada a pH 2,0 con ácido clorhídrico, se lavó con agua, se deshidrató y se secó para preparar una fibra de material. El grado de hinchamiento de la fibra de material fue 0,8.

Se sumergió la citada fibra de material (0,8 gramos) en 50 gramos de una solución acuosa de p-estirenosulfonato sódico (SPSS) cuyo pH se había ajustado a 2,0 usando ácido clorhídrico de 1 mol/litro. Se ajustó la concentración de SPSS en la citada solución acuosa a 417% en peso de la fibra de material. Después de esto, se añadió a la fibra de material 2,7% en peso de peróxido de hidrógeno, se calentó a 60°C durante 5 horas, se lavó con agua, se deshidrató y se secó dando la fibra de material compuesto de la presente invención.

Cuando se determinó el índice de incremento de peso de la citada fibra de material compuesto, se encontró que era 74%. Con respecto a la resistencia contra la separación, el índice de conservación del peso fue 99,7% y era una fibra

ES 2 334 320 B2

de material compuesto que tenía una resistencia alta contra la separación en la que apenas se había separado de la fibra el polímero.

Ejemplo 2

5 Se realizó la misma operación del ejemplo 1 excepto que el tiempo de la reacción de reticulación por hidracina en la solución acuosa de hidracina fue 5 horas, después de lo cual se preparó la fibra de material. El grado de hinchamiento de la citada fibra de material fue 0,6. Se realizó después la misma operación del ejemplo 1 excepto que se usó la citada
10 fibra de material para preparar una fibra de material compuesto. Como resultado, el índice de incremento de peso fue 48,4% y, con respecto a la resistencia contra la separación, el índice de conservación del peso fue 99,7%.

Ejemplo 3

15 La fibra acrílica preparada en el ejemplo 1 se añadió a una solución acuosa de 30% de hidracina, se trató a 98°C durante 2 horas y después se trató con dimetilaminopropilamina de 50% a 98°C durante 120 horas y finalmente se trató con hidróxido sódico de 10% a 98°C durante 24 horas. La citada fibra se lavó con agua, se deshidrató y se secó para preparar una fibra de material. El grado de hinchamiento de la citada fibra de material fue 1,0. Se realizó después
20 la misma operación del ejemplo 1 excepto que la citada fibra de material se usó para preparar una fibra de material compuesto. Como resultado, el índice de incremento de peso fue 40,9% y, con respecto a la resistencia contra la separación, el índice de conservación del peso fue 99,7%.

Ejemplo 4

25 Se realizó la misma operación del ejemplo 1 excepto que se usó N-isopropil-acrilamida en lugar de SPSS para preparar una fibra de material compuesto. Como resultado, el índice de incremento de peso fue 75,4% y, con respecto a la resistencia contra la separación, el índice de conservación del peso fue 99,7%.

Ejemplo 5

30 La fibra de material (1,0 gramo) preparada en el ejemplo 1 se sumergió en 50 gramos de una solución acuosa de 0,5% de dióxido de tiourea de pH 7, se sometió a un tratamiento de reducción a 80°C durante 1 hora, se lavó con agua y se deshidrató para preparar una fibra reticulada del tipo de acrilato reducido. El grado de hinchamiento de esta
35 fibra reticulada del tipo de acrilato reducido fue 0,8. Después de esto, se realizó la misma operación del ejemplo 1 excepto que se sumergió en una solución acuosa de p-estirenosulfonato sódico, sin ajustar el pH, para preparar una fibra de material compuesto de la presente invención. El pH durante la polimerización fue 7,5. Cuando se determinó el índice de incremento de peso de la fibra de material compuesto resultante, se encontró que era 73%. Con respecto a
40 la resistencia contra la separación, el índice de conservación del peso fue 99,5%.

Ejemplo 6

45 La fibra acrílica preparada en el ejemplo 1 se añadió a una solución acuosa de 15% de N-metil-3,3'-iminobis(propilamina) y se sometió a una reacción de reticulación a 115°C durante 8 horas. La fibra reticulada resultante se lavó con agua, se deshidrató, se añadió a una solución acuosa de 3% de hidróxido sódico y se realizó una reacción de hidrólisis a 95% durante 2 horas. Después de lavar con agua y deshidratar, se trató en una solución acuosa ajustada a
50 pH 2,0 con ácido clorhídrico, se lavó con agua, se deshidrató y se secó para preparar una fibra de material. El grado de hinchamiento de la fibra de material fue 1,0.

La citada fibra de material (1,0 gramo) se sumergió en 50 g de una solución acuosa de SPSS cuyo pH se había ajustado a 2,0 usando ácido clorhídrico de 1 mol/litro. Se ajustó la concentración de SPSS en la citada solución acuosa a 325% en peso de la: fibra de material. Después de esto, se añadió a la fibra de material 2,7% en peso de peróxido
55 de hidrógeno, se calentó a 60°C durante 24 horas, se lavó con agua, se deshidrató y se secó dando la fibra de material compuesto de la presente invención.

Cuando se determinó el índice de incremento de peso de la citada fibra de material compuesto, se encontró que era 65%. Con respecto a la resistencia contra la separación, el índice de conservación del peso fue 99,9% y era una fibra
60 de material compuesto que tenía una resistencia alta contra la separación y en la que apenas se había separado de la fibra el polímero.

Ejemplo 7

65 Se realizó la misma operación del ejemplo 6 excepto que la reacción de reticulación se realizó usando 3,3'-iminobis(propilamina) en lugar de N-metil-3,3'-iminobis(propilamina) para preparar la fibra de material. El grado de hinchamiento de la fibra de material fue 1,3.

ES 2 334 320 B2

Se realizó después la misma operación del ejemplo 6 excepto que la citada fibra de material se usó para preparar una fibra de material compuesto. Cuando se determinó el índice de incremento de peso, se encontró que era 82%. Con respecto a la resistencia contra la separación, el índice de conservación del peso fue 99,9% y era una fibra de material compuesto que tenía una resistencia alta a la separación y en la que apenas se había separado de la fibra el polímero.

Ejemplo 8

Se realizó la misma operación del ejemplo 6 excepto que la reacción de reticulación se realizó usando etilendiamina en lugar de N-metil-3,3'-iminobis(propilamina) para preparar una fibra de material. El grado de hinchamiento de la fibra de material fue 0,8.

Se realizó después la misma operación del ejemplo 6 excepto que la citada fibra de material se usó para preparar una fibra de material compuesto. Cuando se determinó el índice de incremento de peso, se encontró que era 50%. Con respecto a la resistencia contra la separación, el índice de conservación del peso fue 99,9% y era una fibra de material compuesto que tenía una resistencia alta a la separación y en la que apenas se había separado de la fibra el polímero.

Ejemplo comparativo 1

El grado de hinchamiento de la fibra acrílica preparada en el ejemplo 1 fue 0,3. Se realizó la misma operación del ejemplo 1 excepto que la citada fibra acrílica no se sometió a la reacción de reticulación ni a la reacción de hidrólisis sino que se usó como fibra de material tal cual, después de lo cual se preparó una fibra de material compuesto. Como resultado, no hubo incremento de peso y no se pudo preparar una fibra de material compuesto.

Ejemplo comparativo 2

La fibra acrílica preparada en el ejemplo 1 se añadió a una solución acuosa de 15% de hidracina y se realizó la reacción de reticulación por hidracina a 98°C durante 3 horas pero no se realizó la reacción de hidrólisis. El grado de hinchamiento de la citada fibra fue 0,4. Se realizó la misma operación del ejemplo 1 excepto que se usó como fibra de material la citada fibra, después del cual se preparó una fibra de material compuesto. Como resultado, no hubo incremento de peso ni se pudo preparar una fibra de material compuesto.

REIVINDICACIONES

1. Un método para la fabricación de una fibra de material compuesto que se **caracteriza** porque, en una mezcla líquida que contiene una fibra de material con un grado de hinchamiento con agua no menor que 0,5 y también con una estructura reticulante, peróxido de hidrógeno y un monómero, el monómero en la citada mezcla líquida se polimeriza de modo que se combina un polímero con la fibra de material.

2. El método de acuerdo con la reivindicación 1 para la fabricación de una fibra de material compuesto, en el que la fibra de material es una fibra de acrilonitrilo y la estructura reticulante de la fibra de material es introducida por un compuesto nitrogenado que tiene dos o más átomos de nitrógeno en su molécula.

3. Una fibra de material compuesto fabricada por el método de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2.



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ ES 2 334 320

⑫ Nº de solicitud: 200850084

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 06.04.2007

⑭ Fecha de prioridad: 28.04.2006

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑮ Int. Cl.: Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑯ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	JP 2003171814 A (TORAY INDUSTRIES, Inc.) 20.06.2003, (resumen) [en línea] [recuperado el 12.01.2010] Recuperado de EPO-WPI, AN 2004-147058 [15], DW 200415.	1-3
A	JP 2004218111 A (TOYOBO CO.,LTD.) 05.08.2004, (resumen) [en línea] [recuperado el 12.01.2010] Recuperado de EPO-WPI, AN 2004-584547 [57], DW 200457.	1-3
A	JP 2005336631 A (TOHO RAYON) 08.12.2005, (resumen) [en línea] [recuperado el 12.01.2010] Recuperado de EPO-WPI, AN 2006-024148 [03], DW 200603.	1-3

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

21.01.2010

Examinador

A. Colomer Nieves

Página

1/4

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

D06M 14/10 (2006.01)

D06M 11/63 (2006.01)

D06M 101/28 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

D06M

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 21.01.2010

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	1-3	SÍ
	Reivindicaciones		NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	1-3	SÍ
	Reivindicaciones		NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de **aplicación industrial**. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión:

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como ha sido publicada.

1. Documentos considerados:

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	JP 2003171814	20.06.2003
D02	JP 2004218111 A	05.08.2004
D03	JP 2005336631 A	08.12.2005

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un método de fabricación de fibras de materiales compuestos donde se incorpora un polímero sobre una fibra de acrilonitrilo mediante la adición de un agente entrecruzante, un peróxido y un monómero, obteniéndose una fibra con elevada resistencia a la separación y con aplicación a gran diversidad de campos.

Ninguno de los documentos del estado de la técnica divulga un método de fabricación de fibras de acrilonitrilo por incorporación de un polímero mediante el procedimiento descrito en la invención y que de lugar a un material con las características descritas.

En consecuencia, la invención tal y como se recoge en las reivindicaciones 1-3 de la solicitud es nueva y se considera que implica actividad inventiva (Art. 6.1 y 8.1 LP).