

84.981  
L

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

=====

"PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DE FIBRAS POLI-P-  
-FENILENO-TEREFTALAMIDA COM UM GRANDE VALOR  
DO MÓDULO"

ENQUADRAMENTO GERAL DA INVENÇÃO

CAMPO DA INVENÇÃO

As fibras de poli-p-fenileno-tereftalamida, conhecidas des-  
de há muito tempo pelo seu baixo peso, elevada resistência e ele-  
vado módulo, encontraram uma larga aceitação em um grande número  
de aplicações que requerem a sua combinação única de propriedades.  
No entanto, a larga aceitação originou uma procura e uma necessida-  
de de fibras que tenham ainda uma maior resistência mecânica e maio-  
res valores do módulo para utilização em aplicações ainda mais exi-  
gentes. Tem-se procurado obter e existe ainda uma procura de fibras  
que contenham uma solubilidade e uma reactividade química menores  
e uma maior cristalinidade global e resistência à reabsorção de  
humidade.

DESCRIÇÃO DA TÉCNICA ANTERIOR

A patente de invenção norte-americana Número 3 869 430, con-  
cedida em 4 de Março de 1975 a H. Blades, refere-se a fibras de  
poli-p-fenileno-tereftalamida e aos processos para a preparação  
do polímero e das fibras. A referida patente de invenção refere-se

particularmente a um processo para o tratamento térmico dessas fibras depois de secas. A referida patente de invenção descreve, geralmente, que as fibras podiam ser tratadas termicamente quer em húmido quer em seco; porém, nos exemplos, refere-se apenas o tratamento térmico de fibras secas e, em certos pontos da memória descriptiva, chama-se a atenção contra o tratamento térmico das fibras a um calor excessivo e durante um intervalo de tempo excessivo, avisando que se obtém como resultado uma diminuição da tenacidade e uma diminuição da viscosidade inerente aos polímeros.

As publicações das patentes de invenção japonesas Número 55-11763 e Número 55-11764, publicadas em 27 de Março de 1980, descrevem fibras de poli-p-fenileno-tereftalamida que têm um elevado módulo e uma elevada tenacidade mas cujo polímero possui apenas uma moderada viscosidade inerente. Os processos destas publicações referem-se particularmente à operação de estiramento da fibra realizado depois da coagulação do polímero fiado e antes da secagem das fibras. Na operação de estiramento, as fibras são realmente estiradas a 20 até 80% ou 90% do estiramento máximo que se pode atingir antes da ruptura. Depois do estiramento, as fibras são secas várias vezes e a temperaturas superiores a cerca de 300°C e tão altas como 600°C durante três segundos. A viscosidade inerente do polímero das fibras assim obtidas é sempre referida como sendo inferior à viscosidade inerente do polímero de partida e não há qualquer sugestão que a viscosidade inerente possa ser melhorada por qualquer tratamento térmico.

O "Journal of East Institute of Textile Science and Technology", Vol. 10, Nº 2 (1984), páginas 30-34, refere o tratamento térmico de fibras sob uma tensão muito ligeira.

Aí refere-se que o tratamento provoca a decomposição, a ramificação e a associação cruzada com os consequentes aumentos de peso molecular. Não se mencionam os efeitos nem sobre o módulo nem sobre o grau de cristalinidade.

### SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Por meio da presente invenção, proporciona-se um processo para a fabricação de uma fibra de poli-p-fenileno-tereftalamida que tem um elevado módulo e uma elevada tenacidade, caracterizado pelo facto de se expôr uma fibra húmida, inchada com água, a uma atmosfera aquecida e de se submeter a fibra durante essa exposição a uma tensão de tracção. As fibras inchadas, preferivelmente, têm cerca de 20 até 100% de água, com base no material de fibra seco, e a atmosfera é geralmente aquecida a 500 até 600°C, com exposição da fibra durante 0,25 até doze segundos. A tensão nas fibras é cerca de 1,5 até 4 gramas por denier (gpd). Também se proporciona a possibilidade do controlo da acidez ou da basicidade das fibras inchadas com água (nunca secas) para afectar a modificação da viscosidade inerente e da tenacidade do polímero durante o tratamento térmico. A viscosidade inerente do polímero depois do tratamento térmico é grande; ela é maior do que 5,5 e tanto como 20 ou mais e é aumentada por efeito do tratamento térmico. A fim de manter uma operabilidade satisfatória do processo e boas propriedades do produto, a basicidade é mantida a um valor inferior a cerca de 10 e a acidez é mantida a um valor inferior a cerca de 60. Prefere-se uma basicidade menor do que cerca de 2 e uma acidez de, pelo menos, 1,0. O índice de cristalinidade do polímero tratado termicamente é elevado; é pelo menos 70% e tanto como 85%.

De acordo com uma forma de realização da presente invenção, usa-se um jacto de arrastamento para aplicar gás quente para secar e tratar as fibras inchadas de uma maneira eficiente e eficaz. O processo é muito rápido e, como resultado, o produto obtido com o jacto segundo a forma de realização do processo é uma fibra que tem um índice de cristalinidade maior do que 75%. Para utilização no processo de acordo com a invenção prefere-se que a fibra inchada seja exposta a uma atmosfera aquecida a 500 até 660°C durante cerca de 0,25 a três segundos, e mais preferivelmente durante cerca de 0,5 a 2 segundos. Na gama mais preferida, há uma certa liberdade de utilização de acordo com os diferentes tamanhos de fibras, sendo a gama mais vantajosa de 0,5 a um segundo para fios de 400 denier e 0,5 a dois segundos para fibras de 1200 denier.

De acordo com outra forma de realização da invenção, utiliza-se uma estufa para aplicação de calor irradiante para provocar a secagem mais lenta das fibras inchadas; e, como resultado, o produto obtido com a forma de realização em que se utiliza a estufa, é uma fibra que tem uma viscosidade inerente maior do que 6,5. Para utilização nesta forma de realização, prefere-se que a fibra inchada seja exposta a uma atmosfera aquecida a 500 até 660°C durante cerca de três a doze segundos e preferivelmente a 550 até 660°C durante cerca de cinco a doze segundos, sendo requerido menos tempo para os fios de pequeno denier a uma dada temperatura. Para as finalidades da presente invenção, o aquecimento por irradiação da estufa utilizada significa que pelo menos 75% da energia calorífica absorvida pela fibra inchada com água é energia térmica radiante.

De acordo com outra forma de realização, podem usar-se combinações das formas de realização do tratamento térmico acima mencionadas que originam fibras com um elevado módulo e uma elevada tenacidade, um aumento da viscosidade inerente a um aumento do índice de cristalinidade.

#### Descrição Pormenorizada da Invenção

A presente invenção baseia-se num tratamento de fibras de poli-p-fenileno-tereftalamida que, muito inesperadamente, origina fibras de elevado módulo e índice de cristalinidade que permite o aumento controlado da viscosidade inerente final. A invenção permite a fabricação de fibras de poli-p-fenileno-tereftalamida de elevado módulo, tendo uma viscosidade inerente maior do que 6,5 e um índice de cristalinidade maior do que cerca de 75%.

Por "poli-p-fenileno-tereftalamida" significa o homopolímero que resulta da polimerização mole por mole de p-fenileno-diamina e cloreto de tereftaloído e também os copolímeros que resultam da incorporação de pequenas quantidades de outras diaminas aromáticas com p-fenileno-diamina e pequenas quantidades de outros cloretos de diácidos aromáticos juntamente com o cloreto de tereftaloído. Os exemplos de outras diaminas aromáticas aceitáveis incluem em m-fenileno-diamina, 4,4'-difenil-diamina, 3,3'-difenil-diamina, 3,4'-difenil-diamina-4,4'-oxi-difenil-diamina, 3,3'-oxi-difenil-diamina, 3,4'-oxi-difenil-diamina-4,4'-sulfonil-difenil-diamina, 3,3'-sulfonil-difenil-diamina, 3,4'-sulfonil-difenil-diamina e semelhantes. Os exemplos de outros cloretos de ácidos aromáticos incluem cloreto de ácido 2,6-naftaleno-dicarboxílico, cloreto de isoftaloído, cloreto de 4,4'-oxi-dibenzoílo, cloreto de 3,3'-oxi-

6/

-dibenzóio, cloreto de 3,4'-oxi-dibenzóio, cloreto de 4,4'-sulfoni-dibenzóio, cloreto de 3,3'-sulfoni-dibenzóio, cloreto de 3,4'-sulfoni-dibenzóio, cloreto de 4,4'-dibenzóio, cloreto de 3,3'-dibenzóio, cloreto de 3,4'-dibenzóio e semelhantes. Como regra geral, podem usar-se outras diaminas aromáticas e outros cloretos de diácidos aromáticos, em quantidades que vão até cerca de 10% em moles da p-fenileno-diamina ou do cloreto de teraftalóio, ou talvez ligeiramente maiores, desde que apenas as outras diaminas e cloretos de diácidos não tenham grupos reactivos que interfiram com a reacção de polimerização. As fibras de poli-p-fenileno-tereftalamida que incluem essas pequenas quantidades de outros diácidos ou diaminas e que são tratadas termicamente de acordo com a presente invenção podem exhibir propriedades físicas ligeiramente diferentes das que se obteriam se não se encontrassem presentes outros diácidos ou diaminas.

O polímero pode ser convenientemente preparado por qualquer dos processos de polimerização conhecidos tais como os descritos na patente de invenção norte-americana Número 3 063 966 e na patente de invenção norte-americana Número 3 869 429. Um processo para fabricar o polímero inclui a dissolução de uma mole de p-fenileno-diamina em um sistema dissolvente que compreende cerca de uma mole de cloreto de cálcio e cerca de 2,5 litros de N-metil-2-pirrolidona e, em seguida, a adição de uma mole de cloreto de teraftalóio com agitação e arrefecimento. A adição do cloreto de diácido realiza-se geralmente em duas fases:

Na primeira adição, juntam-se cerca de 25-35% em peso do total, efectuando-se a segunda operação de adição depois do sistema

2

ter sido agitado durante cerca de quinze minutos. Aplica-se arrefecimento ao sistema depois da segunda operação de adição de maneira a manter a temperatura inferior a cerca de 60°C. Sob as forças provocadas pela agitação continuada, o polímero gelifica e, em seguida, desagrega-se; e, depois de algumas horas ou mais, o polímero resultante é moído e lavado várias vezes com água e seco numa estufa a cerca de 100-150°C.

O peso molecular do polímero depende de uma grande quantidade de parâmetros. Por exemplo, para se obter um polímero de peso molecular, elevado os reagentes e o dissolvente devem estar isentos de impurezas e o teor de água do sistema reaccional total deve ser tão baixo quanto possível não mais, e preferivelmente menos, do que 0,03% em peso. Deve ter-se o cuidado de garantir o emprego de quantidades equimolares da diamina e do cloreto de diácido porque basta um ligeiro desequilíbrio dos reagentes para se obter, como resultado, um polímero de baixo peso molecular.

Embora possa ser vantajoso adicionar sais inorgânicos ao dissolvente para ajudar a manter uma solução do polímero à medida que se forma, verificou-se também que os sais de amónio quaternários são eficazes para manter a solução do polímero. Os exemplos de sais de amónio quaternários úteis incluem cloreto de metil-tri-n-butil-amónio, cloreto de metil-tri-n-propil-amónio, cloreto de tetra-n-propil-amónio, cloreto de tetra-n-butil-amónio e semelhantes,

Fazem-se fibras de acordo com a presente invenção obtendo-se por extrusão uma dopagem do polímero sob certas condições. A dopagem pode preparar-se dissolvendo uma quantidade adequada do

polímero em um dissolvente apropriados. Como dissolventes apropriados podem mencionar-se ácido sulfúrico, ácido cloro-sulfúrico, ácido fluoro-sulfúrico e misturas destes ácidos. O ácido sulfúrico é o dissolvente preferido e deve ser usado em uma concentração de 98% ou superior para evitar uma degradação indevida do polímero. O polímero deve ser dissolvido na dopagem em uma quantidade de, pelo menos, 30, preferivelmente mais do que 40 gramas de polímero por 100 ml de dissolvente. Os pesos volúmicos dos dissolventes ácidos são os seguintes:  $H_2SO_4$ : 1,83 g/ml;  $HSO_3Cl$ : 1,79 g/ml; e  $HSO_3F$ : 1,74 g/ml.

Antes de se dissolver o polímero para produzir a dopagem de fiação, o polímero deve ser cuidadosamente seco até preferivelmente menos do que 1% em peso de água; e o polímero e o dissolvente devem ser combinadas e em condições secas. As dopagens devem ser misturadas e mantidas no processo de fiação à temperatura mais baixa que se possa utilizar na prática para as manter no estado líquido, a fim de se reduzir a degradação do polímero. Deve minimizar-se a exposição das dopagens a temperaturas maiores do que  $90^{\circ}C$ .

A dopagem, uma vez preparada, pode ser utilizada imediatamente ou guardada para uso futuro. Se armazenada, a dopagem deve ser preferivelmente congelada e guardada na forma sólida numa atmosfera inerte, tal como uma almofada de azoto seco. Se a dopagem se destina a ser utilizada imediatamente, pode convenientemente ser produzida continuamente, e alimentada directamente às espinernetas fiéis. A preparação contínua e o uso imediato minimizam a degradação do polímero no processo de fiação.



As dopagens são, tipicamente, sólidas à temperatura ambiente e comportam-se, na formação do fio, como massas fundidas de polímero. Por exemplo, uma dopagem de 45 gramas de polímero com uma viscosidade inerente de cerca de 5,4 em 100 ml de ácido sulfúrico a 100% pode possuir uma viscosidade global de cerca de 900 poises a 105°C e cerca de 1000 poises a 80°C, medidas a uma taxa de corte de 20 s<sup>-1</sup> e solidifica com obtenção de um produto sólido opaco a cerca de 70°C. A viscosidade global das dopagens feitas com um polímero particular aumentam com o peso molecular do polímero para dadas temperaturas e concentrações.

As dopagens podem geralmente ser submetidas a extrusão a qualquer temperatura em que se encontrem suficientemente fluídas. Como grau de degradação depende do tempo e da temperatura, utilizam-se geralmente temperaturas inferiores a cerca de 120°C e preferem-se temperaturas inferiores a cerca de 90°C. Se forem necessárias ou pretendidas temperaturas mais elevadas por qualquer razão, o equipamento de processamento deve ser concebido de maneira que a dopagem seja exposta às temperaturas mais elevadas durante um intervalo de tempo mínimo.

As dopagens usadas para preparar as fibras de acordo com a presente invenção são opticamente anisotrópicas, isto é, certas regiões microscópicas da dopagem são birrefringentes e uma amostra global da dopagem despolariza a luz polarizada segundo um plano porque as propriedades de transmissão da luz das regiões microscópicas da dopagem variam com a direcção. Acredita-se ser importante que as dopagens utilizadas de acordo com a presente invenção têm de ser anisotrópicas, pelo menos parcialmen-

te.

As fibras de acordo com a presente invenção podem preparar-se usando as condições especificamente referidas na patente de invenção norte-americana Número 3 869 429. As dopagens são submetidas a extrusão através de espineretas com orifícios com diâmetros que variam desde cerca de 0,025 até 0,25 mm de diâmetro, ou talvez ligeiramente maiores ou menores. O número, o tamanho, a forma e a configuração dos orifícios não são críticos. A dopagem depois de submetida a extrusão é conduzida a um banho de coagulação através de uma camada de fluido não coagulante. Quando se encontra na camada fluída, a dopagem submetida a extrusão é estirada desde uma até quinze vezes o seu comprimento inicial (factor de estiramento da fiação). A camada de fluido é geralmente constituída por ar mas pode ser qualquer outro gás inerte ou mesmo líquido que seja não coagulante para a dopagem. A camada de fluido não coagulante tem uma espessura geralmente compreendida entre 0,1 e 10 centímetros.

O banho de coagulação é aquoso e varia desde água pura, ou salmoura, até ácido sulfúrico a 70%. As temperaturas do banho podem variar desde uma temperatura inferior à temperatura de congelação até cerca de 28°C ou talvez ligeiramente mais alta. Prefere-se que a temperatura do banho de coagulação seja mantida inferior a 10% e, mais preferivelmente ainda, inferior a 5°C, para se obterem fibras com a máxima resistência inicial.

Depois de a dopagem submetida a extrusão ter sido conduzida através do banho de coagulação, a dopagem foi coagulada de maneira a obter-se fibra inchada com água e está pronta para secar e ser sub

metida a um tratamento térmico. A fibra inclui cerca de 20 a 100% de meio da coagulação aquoso, com base no material de fibra seca e, para a finalidade da presente invenção, tem de ser cuidadosamente lavada para retirar a quantidade apropriada de sal e de ácido do interior da fibra inchada. Sabe-se agora que as soluções de lavagem da fibra podem ser constituídas por água pura ou serem ligeiramente alcalinas. As soluções de lavagem devem ser tais que o líquido no interior da fibra inchada tenha uma acidez menor do que 60 e, preferivelmente, menor do que 10 e uma basicidade menor do que 10, e, preferivelmente, menor do que 2, dependendo das condições de tratamento térmico e da viscosidade inerente final pretendida para o produto de fibra.

Acredita-se agora que o tratamento térmico das fibras de poli-p-fenetileno-tereftalamida nunca secas resulte em alterações do polímero na fibra na medida em que o tratamento térmico provoca uma combinação complexa de reacções de polimerização, despolimerização, ramificação e reticulação.

A temperaturas compreendidas entre mais de 500°C e cerca de 660°C, com tempos de exposição relativamente curtos no processo de acordo com a presente invenção (0,25-12 segundos), a reacção predominante crê-se que seja a ramificação e a reticulação que origina fibras com maiores pesos moleculares e maiores viscosidades inerentes. Estas reacções crê-se que são catalisadas por ácidos. Assim, as fibras de poli-p-fenileno-tereftalamida que nunca secaram tendo uma viscosidade inerente igual a cerca de 5,5 e contendo cerca de 9 miliequivalentes de ácido ou menos, apresentam uma pequena ou não significativa alteração de viscosidade inerente quando aquecidas a temperaturas de estufa de 450-500°C durante 6-9 segundos. No entanto,

quando aquecidas a temperaturas de estufa de 550-660°C, estas meq nas fibras nunca secas apresentavam um inesperado e pronunciado aumento de viscosidade inerente até um valor igual ou maior do que 6,5 e os módulos aumentaram até cerca de 1100 gpd ou mais elevados, enquanto as tenacidades se mantinham iguais a 18 gpd ou maiores. Em contrapartida, quando as fibras de poli-p-fenileno-tereftalamida contendo cerca de 150 miliequivalentes de ácido por kg de fibra foram aquecidas numa estufa mesmo a temperaturas tão baixas como 410°C durante cinco segundos, as viscosidades inerentes das fibras subiram desde cerca de 5,5 para um valor superior a 7, enquanto a tenacidade das fibras se deteriorou de cerca de 25 gpd para menos do que 16 gpd, valor inferior à gama de interesse da presente invenção.

Dentro da gama de temperaturas (500-660°C) e de tempos de exposição (0,25-12 segundos) da presente invenção, é aceitável uma acidez igual a cerca de 60 meq de ácido por kg de fibra. Dentro deste limite de acidez, a operabilidade do processo e as propriedades do produto são aceitáveis. O limite superior de acidez igual a 60 corresponde aproximadamente ao que se acredita ser a soma dos grupos de ácido ligados a polímero de poli-p-fenileno-tereftalamida. Os grupos ácidos são constituídos por grupos de ácidos carboxílicos e grupos de ácidos sulfônicos. Quando nos processos de lavagem das fibras se utilizam uma base tal como hidróxido de sódio, acredita-se que os grupos de ácido reagem com e neutralizam os grupos básicos que se encontram presentes na fibra como resultado desses processos de lavagem. Acima de 60 meq de ácido por quilograma de fio, a qualidade do produto e a processabilidade deterioram-se rapidamente.

A presença de pequenas quantidades de material básico, tal como hidróxido de sódio, nas fibras de poli-p-fenileno-tereftalida nunca secas antes do aquecimento sob condições de tempo e de temperatura da presente invenção parecem ter apenas um pequeno efeito sobre as reacções térmicas que originam maiores pesos moleculares e viscosidades inerentes. Assim, quando se aqueceram séries de fibras de poli-p-fenileno-tereftalamida contendo 1,5 miliequivalentes de hidróxido de sódio por quilograma de fibra numa estufa a 550-640°C durante 7-9 segundos, as viscosidades inerentes aumentaram desde 7,0 até um valor maior do que 20 e os módulos desde 1060 até 1244, enquanto as tenacidades se mantiveram num valor maior do que 18 gpd. A uma temperatura da estufa de 500°C durante cerca de nove segundos, as fibras de poli-p-fenileno-tereftalamida contendo este nível de base não apresentaram qualquer alteração da viscosidade inerente. Para elevados níveis de base nas fibras, por outro lado, a viscosidade inerente diminuiu acentuadamente. Assim, cerca de 400 miliequivalentes de hidróxido de sódio nas fibras de poli-p-fenileno-tereftalamida, mesmo a temperaturas da estufa tão pequenas como 410°C durante cinco segundos, provocaram uma descida dramática das propriedades da fibra para 3,0 de viscosidade inerente, 3,7 gpd de tenacidade e 450 gpd de módulo.

Dentro do intervalo de temperatura e de tempos de exposição do processo de acordo com a presente invenção, é aceitável uma basicidade de até cerca de 10 meq de base por kg de fio. Dentro deste intervalo, a operabilidade do processo e as propriedades do produto são aceitáveis. Acima de cerca de 10 meq de base, a processabilidade por meio do tratamento térmico deteriora-se muito e o polímero das fibras acredita-se que é severamente degradado por aquele

tratamento térmico através das reacções de hidrólise e de despolimerização.

Muito importante para a operacionalidade da presente invenção é a descoberta de que se obtêm viscosidades inerentes maiores no tratamento térmico a temperaturas maiores do que 500°C de fibras nunca secas tendo uma acidez menor do que 60 e preferivelmente menor do que 10 miliequivalentes de ácido por quilograma de fibra e uma basicidade menor do que 10 e preferivelmente menor do que 2 miliequivalentes de base por quilograma de fibra.

Um valor da viscosidade inerente aumentado indica um aumento do peso molecular do polímero que constitui o produto da fibra. As fibras do polímero que têm um peso molecular moderadamente aumentado possuem uma solubilidade diminuída e também apresentam uma resistência aumentada à deterioração provocada pela humidade e pela exposição química. Fibras de polímero que têm um peso molecular muito aumentado tal como é indicado por uma viscosidade inerente igual a 20 ou maior possuem uma insolubilidade completa. Para a maior parte das utilizações, o meio de lavagem para a prática da presente invenção deve ser neutro ou ligeiramente básico.

O tratamento térmico de acordo com a presente invenção pode realizar-se de várias maneiras. Uma forma de realização da presente invenção consiste na utilização de um jacto de fluido que conduz fluido aquecido, geralmente ar, azoto ou vapor de água, contra as fibras a serem tratadas termicamente. O jacto é assim chamado jacto para a frente que tem a fibra introduzida na extremidade posterior do jacto e conduz a fibra através do jacto para a frente nu

ma corrente de fluido aquecido. O jacto origina um movimento turbulento mas subsónico do gás aquecido. A Figura 1 representa um jacto que é efectivo para a prática da presente invenção. O jacto inclui uma parte posterior para introdução da fibra 1, uma parte do corpo para a introdução do fluido 2 e um tambor para tratamento térmico de prolongamento. 3. A fibra é introduzida na parte posterior 1 no orifício de alimentação da fibra 5, é conduzida através daquela parte até à câmara aquecida 6 e desta através do prolongador de tambor. Para dentro da câmara aquecida 6 é introduzido fluido quente por meio de condutas 7, que podem estar presentes em volta da câmara aquecida 6 em qualquer número desde um ou mais e, se for mais do que uma, estão distanciadas de maneira substancialmente igual.

O fluido aquecido e a fibra a ser tratada termicamente são conduzidos através do tambor de prolongamento 3 na mesma direcção, com a mesma velocidade ou com velocidades diferentes. Parte do fluido aquecido também sai através do orifício de alimentação da fibra 5 na parte posterior 1 de modo a evitar o arrastamento de gases exteriores frios. A velocidade do fluido é cuidadosamente escolhida de maneira a conseguir-se uma elevada transferência de calor do fluido através do dispositivo de jacto. Para as finalidades da presente invenção, conclui-se que se prefere um escoamento designado por um Número de Reynolds maior do que cerca de 10 000. O Número de Reynolds é definido pela seguinte equação:

$$R_e = \frac{nVD}{\mu}$$

na qual:

O símbolo D representa o diâmetro do jacto;

O símbolo V representa a velocidade do fluido aquecido;

O símbolo  $\rho$  representa a massa volúmica do fluido aquecido; e

O símbolo  $\mu$  representa a viscosidade do fluido aquecido, e

todas as unidades para exprimir estas grandezas devem ser unidades consistentes.

Como exemplo para a determinação do Número de Reynolds na prática da presente invenção, considera-se a utilização de vapor de água a 2,8 kg/cm<sup>2</sup> relativos (40 psig) como fluido aquecido. Determina-se que o vapor sob essas condições de pressão origina um caudal de 56,6 dm<sup>3</sup> por minuto (2,0 SCFM pés cúbicos normais por minuto) a uma temperatura de cerca de 550°C quando o diâmetro do jacto (garganta) é igual a 0,18 centímetro. A velocidade efectiva do vapor de água calcula-se como sendo  $2,8 \times 10^4$  centímetros por segundo. As tabelas normais indicam que o peso volúmico desse vapor de água é igual a  $9,7 \times 10^{-4}$  gramas por centímetro cúbico e a viscosidade desse vapor de água é igual a  $3,0 \times 10^{-4}$  poises. O Número de Reynolds para este conjunto de condições é igual a 16 000:

$$R_e = \frac{(9,7 \times 10^{-4})(2,8 \times 10^4)(0,18)}{(3,0 \times 10^{-4})}$$

$$= 1,6 \times 10^4$$

O uso do jacto como meio para aquecer fibras permite aquecer por convecção a velocidades aproximadamente iguais a dez vezes a velocidade que se obtém usando uma estufa por irradiação.



O Número de Reynolds, ou seja, o grau de turbulência do gás no jacto considerou-se ser substancialmente independente do fio ou da fibra que se move através do jacto. A velocidade de movimento do fio ou da fibra através do jacto é importante só para proporcionar o tempo de aquecimento pretendido ou necessário. Na realidade, o caudal turbulento do gás aquecido pode ser contrariado pelo movimento da fibra ou do fio que está a ser tratado.

Uma outra forma de realização da presente invenção consiste na utilização de uma estufa que é dotada como uma fonte de calor irradiante e que proporciona energia de secagem e de tratamento térmico sem a elevada velocidade relativa das fibras e de fluido de aquecimento que é associado com o jacto anteriormente descrito. A estufa de acordo com esta forma de realização tem geralmente a forma de um tubo ou uma cavidade rectangular com dimensões muito maiores do que a fibra que está a ser tratada termicamente. O fluido aquecido é introduzido na estufa a uma velocidade tal que haja uma turbulência muito pequena e que as forças de aquecimento sejam principalmente de natureza radiante. A Figura 2 representa uma estufa que é eficaz para a realização prática da presente invenção. A estufa inclui um tubo 10 com a extremidade de introdução da fibra 11 e a extremidade de saída da fibra 12. O tubo 10 fica contido numa camisa de isolamento 13 e proporciona-se a introdução de fluido aquecido dentro do tubo 10 por meio de condutas 14 que podem encontrar-se presentes em volta do tubo 10 em qualquer número de um ou mais, e se for mais do que um, distanciadas de maneira substancialmente igual.

A fibra 15 a ser tratada termicamente é feita passar através da estufa com uma velocidade adequada para permitir a secagem da

fibra e a exposição da fibra seca à energia térmica apropriada. O fluído de aquecimento é alimentado a uma velocidade adequada para manter uma temperatura desejada na estufa e arrastar para fora o meio de inchamento evaporado.

As duas formas de realização descritas antes para a prática da presente invenção diferem, entre outras características, pelo facto de a forma de realização de jacto utilizar um escoamento de fluído aquecido turbulento, com o resultado de se obter uma camada limite muito fina e uma transferência de calor, muito elevada substancialmente por convecção; a forma de realização de estufa utiliza um fluído aquecido com movimento relativamente lento, laminar, com uma camada limite resultante relativamente espessa e uma pequena transferência de calor, substancialmente por radiação.

Devido aos diferentes mecanismos de transferência de calor nas duas formas de realização da presente invenção, podem esperar-se resultados diferentes em função do tempo durante o qual a fibra é aquecida e a temperatura à qual o aquecimento se realiza. Como se notou anteriormente, o uso da forma de realização de jacto na prática da presente invenção permite a fabricação de fibras que têm um elevado índice de cristalinidade e o uso da forma de realização constituída pela estufa permite a fabricação de fibras com uma elevada viscosidade inerente. Acredita-se que se desenvolve uma maior cristalinidade numa fibra aumentando a temperatura do tratamento térmico da fibra e que a cristalinidade se desenvolve muito rapidamente e é de facto desenvolvida de tal maneira rapidamente que o grau de cristalinidade é, praticamente, uma questão da temperatura máxima à qual a fibra foi exposta.

Também se acredita que as reacções que originam uma viscosidade inerente mais elevada são processos relativamente lentos comparados com a velocidade de cristalização, como se referiu antes. Quando se expõem fibras a elevadas temperaturas durante um intervalo de tempo mais prolongado do que o necessário para o aumento de cristalização, as reacções que levam ao aumento da viscosidade inerente começaram. Quando a velocidade de aquecimento é relativamente lenta, as reacções de ramificação e de reticulação competem com a reacção de cristalização e limitam, em certa proporção, o grau final de cristalinidade que pode ser obtido.

Tendo em atenção o que se referiu antes, pode compreender-se que a prática da forma de realização do aquecimento por jacto, com a sua rápida transferência de calor e elevada velocidade de aquecimento, origina fibras tratadas termicamente com a cristalinidade substancialmente aumentada e uma viscosidade inerente que foi aumentada apenas ligeiramente. Pode, portanto, compreender-se que a prática da forma de realização do aquecimento em estufa com a sua transferência de calor relativamente lenta e pequena velocidade de aquecimento, origina fibras tratadas termicamente com uma viscosidade inerente dramaticamente aumentada e com uma cristalinidade que foi apenas aumentada em menor proporção.

A descrição da presente invenção é feita dirigindo-se no sentido da utilização de fibras que foram recentemente fiadas e nunca secas a menos do que 20% de humidade antes da operação do processo de tratamento térmico. Acredita-se que as fibras previamente secas possam ser tratadas termicamente com êxito por este processo porque o tratamento térmico é efectivo quando realizado sobre as moléculas

de polímero no momento em que elas estão a ser secas e ordenadas numa estrutura de fibras compacta.

As seguintes maneiras de proceder dos ensaios representam a descrição dos métodos utilizados para avaliar as fibras preparadas nos Exemplos, como exemplificando a presente invenção.

### MANEIRAS DE PROCEDER DOS ENSAIOS

#### Viscosidade Inerente

A viscosidade inerente (VI) é definida pela seguinte equação:

$$VI = \ln(\eta_{rel})/c$$

na qual o símbolo  $c$  representa a concentração (0,5 grama de polímero em 100 ml de dissolvente) da solução de polímero e  $\eta_{rel}$  (viscosidade relativa) representa o quociente entre os tempos de escoamento da solução de polímero e o dissolvente medidos a 30°C num viscosímetro capilar. Os valores da viscosidade inerente indicados e especificados na presente memória descritiva são determinados usando o ácido sulfúrico concentrado (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 96%). As viscosidades inerentes indicadas como 20 dl/g ou maior são indicação de que o polímero que está a ser ensaiado é insolúvel. As fibras da presente invenção podem ser insolúveis.

### Propriedades de Resistência à Tracção

Os filamentos ensaiados para a determinação da resistência à tracção são, em primeiro lugar, condicionados e, em seguida, torcidos com um multiplicador de torção de 1,1. O multiplicador de torção (MT) de um fio é definido da seguinte forma:

$$MT = (\text{torções/polegada}) / (\sqrt{5315/\text{denier do fio}})$$

O fio ensaiado nos Exemplos 1-6 e 25-33 foi condicionado a 25°C e 55% de humidade relativa durante um mínimo de catorze horas e os ensaios de resistência à tracção foram efectuados naquelas condições. Os fios ensaiados nos Exemplos 17-24 foram condicionados a 21°C e 65% de humidade relativa durante quarenta e oito horas e os ensaios de resistência à tracção foram efectuados naquelas condições.

A tenacidade (tenacidade à ruptura), alongamento (alongamento à ruptura) e módulo são determinados por ruptura de fios de ensaio numa máquina de ensaio de tracção Instron (Instron Engineering Corp., Canton, Mass., Estados Unidos da América).

A tenacidade e o alongamento foram determinados de acordo com ASTM D2101 -1985, usando comprimento de fios de amostras com 25,4 centímetros e uma velocidade de 50% de deformação/minuto.

Calculou-se o módulo para fios dos Exemplos 1-16 e 25-33 a partir da inclinação da secante para deformações de 0 e 1% na curva de tensão-deformação e é igual à carga em gramas a 1% de deformação

(absoluta) multiplicado por 100 e dividido pelo denier do fio ensaiado.

O módulo do fio nos Exemplos 17 - 24 foi calculada a partir da inclinação da linha que passa entre os pontos em que a curva de tensão-deformação intersecta as linhas paralelas ao eixo da deformação, que representam 22 e 27% da carga total de ruptura (escala completa até à ruptura para fios de 400 denier era 20 libras e para fios de 1200 denier era 100 libras). Os resultados dos ensaios dos dois métodos para determinar o módulo acredita-se serem substancialmente equivalentes. Para as necessidades de determinação dos módulos dos fios indicados nas reivindicações, utiliza-se o método dos Exemplos 1 - 16 e 25 - 33.

### Denier

O denier de um fio é determinado pesando um comprimento conhecido do fio. Denier é definido como o peso, expresso em gramas, de 9.000 metros de fio.

Na prática actual, o denier medido de uma amostra de fio, as condições do ensaio e a identificação da amostra são alimentados a um computador antes do início do ensaio; o computador regista a curva carga-alongamento do fio quando ele se rompe e depois calcula as propriedades.

### Humidade do fio

A quantidade de humidade incluída num fio de ensaio é deter-

minada secando uma amostra pesada do fio húmido a  $160^{\circ}\text{C}$  durante uma hora e dividindo depois o peso da água retirada pelo peso do fio seco e multiplicando por 100.

#### Acidez e Basicidade do Fio

Determinou-se o ácido residual ou a base residual de uma amostra de fio fervendo uma amostra de fio húmida pesada (cerca de 20 gramas) durante uma hora em cerca de 200 ml de água desionizada e cerca de 15 ml de hidróxido de sódio 0,1 N e, em seguida, titulando a solução até à neutralidade (pH 7,0) com uma solução aquosa de HCl titulada. A base de peso seco da amostra de fio foi determinada após lavagem do fio diversas vezes com água e secagem na estufa. Calculou-se a acidez ou a basicidade como os miliequivalentes de ácido ou de base por quilograma de fio seco. A quantidade de hidróxido de sódio adicionado à solução deve ser tal que o pH do sistema se mantenha a um valor de pH compreendido entre 11,0 e 11,5 durante toda a operação de fervura do ensaio.

#### Reabsorção de Humidade

A reabsorção de humidade de um fio é a quantidade de humidade absorvida durante um período de vinte e quatro horas a  $21,1^{\circ}\text{C}$  ( $70^{\circ}\text{F}$ ) e 65% de humidade relativa, expressa como percentagem do peso seco da fibra. Determina-se o peso seco da fibra após aquecimento da mesma a  $105 - 110^{\circ}\text{C}$  durante pelo menos duas horas e arrefecendo em um exsiccador.

## Tamanho da Cristalite Aparente e Índice de Cristalinidade

Determina-se o tamanho do cristalito aparente e o índice de cristalinidade de fibras de poli-p-fenileno-tereftalamida a partir dos difractogramas de raios X dos materiais da fibra. O tamanho aparente dos cristalitos é calculado a partir das medições da largura do pico a meia altura do pico de difracção a cerca de  $23^{\circ}$  ( $2\theta$ ), corrigido apenas pelo alargamento instrumental. Todos os outros efeitos de alargamento se presume serem uma consequência do tamanho do cristalito.

A forma do espectro de difracção de poli-p-fenileno-tereftalamida caracteriza-se pelo facto de os picos dos raios X ocorrerem a cerca de  $20$  e  $23^{\circ}$  ( $2\theta$ ). À medida que a cristalinidade aumenta, a sobreposição relativa destes picos diminui quando a intensidade dos picos cristalinos aumenta. Define-se o índice de cristalinidade de poli-p-fenileno-tereftalamida como o quociente da diferença entre os valores de intensidade do pico a cerca de  $23^{\circ}$  e o mínimo do vale a cerca de  $22^{\circ}$  para a intensidade do pico a cerca de  $23^{\circ}$ , expresso como percentagem. É um valor empírico e não deve ser interpretado como percentagem de cristalinidade.

Os espectros de difracção de raios X das amostras de fios são obtidos com um difractómetro de raios X (Philips Electronic Instruments; ct. Nº PW1075/00) no modo de reflexão. Os valores da intensidade são medidos com um medidor da taxa e registados ou numa carta de papel ou num sistema de colheita-redução de dados computadorizado. Os espectros de difracção foram obtidos usando as seguintes regulações do instrumento.



Velocidade de Varrimento 1°, 20 por minuto;  
 Constante de tempo 2;  
 Gama de Varrimento 6° a 38°, 20; e  
 Analisador de altura do impulso, "diferencial".

Para o pico de 23°, calcula-se a posição da altura do pico meio máximo e o valor de 20 para esta intensidade é medido no lado dos ângulos elevados. A diferença entre este valor de 20 e o valor da altura máxima do pico é multiplicada por 2 para dar a largura do pico a meia altura e é transformado em graus (1 polegada=4°). A largura do pico é transformada em tamanho aparente dos cristais através da utilização de tabelas que relacionam os dois parâmetros.

Calcula-se o índice de cristalinidade por meio da seguinte fórmula:

$$\text{Índice de cristalinidade} = \frac{(A - C) \times 100}{A - D}$$

na qual

- o símbolo A representa pico a cerca de 23°,
- o símbolo C representa o mínimo no vale a cerca de 22°, e
- o símbolo D representa a linha de base a cerca de 23°

DESCRIÇÃO DAS FORMAS DE REALIZAÇÃO PREFERIDAS

Preparação de polímero de poli-p-fenileno-tereftalamida

Preparou-se um polímero de poli-p-fenileno-tereftalamida

dissolvendo-se 1 728 partes de p-fenilenodiamina (PPD) em uma mistura de 27 166 partes de N-metil-pirrolidona (NMP) e 2 478 partes de cloreto de cálcio, arrefecendo até cerca de 15°C em um vaso de polimerização com uma almofada de azoto e, em seguida, adicionando 3 243 partes de cloreto de tereftaloílo fundido (TCI) com agitação rápida. A solução gelificou ao fim de três a quatro minutos. Continuou-se a agitação durante 1 hora e meia com arrefecimento de maneira a manter a temperatura inferior a 25°C. A massa reaccional formou um produto com o aspecto de grumos. O produto com o aspecto de grumos foi moído de maneira a obterem-se partículas de pequenas dimensões que foram então suspensas com uma solução de NaOH a 23%; um líquido de lavagem preparado a partir de três partes de água e uma parte de NMP; e, finalmente, água.

A suspensão foi então lavada por uma vez final com água e o produto polimérico lavado foi desidratado e seco a 100°C em ar seco. O produto de polímero seco tinha uma viscosidade inerente (VI) igual a 6,3 e continha menos do que 0,6% de NMP, menos de 440 ppm de Ca<sup>++</sup>, menos do que 550 ppm de Cl<sup>-</sup> e menos do que 1% de água.

A fiacção e o tratamento térmico das fibras são processos extremamente complicados. A avaliação de fibras com duplicação dos resultados de ensaio é muitas vezes difícil. Nos Exemplos da presente invenção que se seguem, há alguns fios com resultados de ensaio fora dos limites apresentados para as propriedades físicas dos fios à margem da presente invenção. Estes resultados de ensaio fora dos limites apresentados para a invenção são em número reduzido e não estão geralmente muito afastados dos limites do que é de prever para os erros experimentais esperados.

EXEMPLO 1

Este Exemplo descreve a preparação de uma série de fios de poli-p-fenileno-tereftalamida como os que acima se mencionaram, fios esses que diferem de cada um dos primariamente mencionados pelo que respeita ao denier e ao teor de humidade.

Preparou-se uma solução de fiação anisotrópica dissolvendo o polímero em ácido sulfúrico a 100,1% de modo a obter-se uma solução a 19,3% em peso. Procedeu-se à extrusão da solução de fiação através de uma espinereta a cerca de 74°C com um intervalo de ar de 4 mm seguida por um banho de coagulação constituído por ácido sulfúrico aquoso a 10% mantido a uma temperatura de 3°C, em que o líquido de banho em excesso passava para baixo através de um orifício juntamente com o filamento. A espinereta tinha 134 a 1000 orifícios de fiação (dependendo dos denier pretendidos) com o diâmetro de 0,064 milímetro. Os filamentos estavam em contacto com o líquido do banho de coagulação durante cerca de 0,025 segundo. Os filamentos eram separados do líquido de coagulação, feitos avançar a várias velocidades (300 - 475 jardas por minuto), dependendo do denier do fio pretendido e lavados em dois andares de lavagem. No primeiro andar, pulverizou-se água sobre os fios tendo uma temperatura de 15°C, para eliminar a maior parte do ácido. Na segunda fase, pulverizou-se sobre os fios uma solução aquosa de hidróxido de sódio, seguida por uma pulverização com água. Na segunda operação, a temperatura dos líquidos pulverizados era de 15°C. Determinou-se o ácido ou a base residuais presentes nos fios como miliequivalentes por quilograma de fio. Retirou-se o excesso de água na parte exterior

dos fios e estes foram ou enrolados sem secagem (humidade do fio igual a cerca de 85%) ou parcialmente secos num rolo aquecido por vapor, de tal maneira que uma percentagem de humidade tão pequena como 35% em peso com base no material de fibra seco fosse atingida. O polímero dos fios assim preparados tinha uma viscosidade inerente de 5,4 a 5,6. As propriedades das séries de fios assim produzidos estão indicadas na Tabela 1. Os fios deste Exemplo, A - G diferiam uns dos outros pelos valores do denier, humidade do fio e acidez ou basicidade.

Amos- tra	Veloci- dade de avanço (jardas por mi- nuto)	Denier	Humi- dade do fio (%)	Vis- cosi- dade Ine- renteção (gpd)	Resis- tência à trac- ção (gpd)	Módu- lo (gpd)	Acidez (A) ou Basicidade (B) (milieq./kg de fio)
--------------	---	--------	-----------------------------------	--	--	----------------------	---

A	450	2130	85	5,5	24,3	513	6,30 (A)
B	450	2130	50	5,5	24,4	523	8,65 (A)
C	300	1140	85	5,5	26,2	545	5,50 (A)
D	300	1140	35	5,6	26,7	532	1,46 (B)
E	475	400	85	5,5	26,5	553	8,50 (A)
F	400	200	85	5,4	22,6	554	-
G		1140	85	5,5	24,6	436	-

EXEMPLOS 2 - 11

Estes Exemplos descrevem a preparação de uma série de fios de poli-p-fenileno-tereftalamida de elevado módulo, elevada tenacidade e elevada viscosidade inerente por tratamento térmico dos fios do Exemplo 1 (amostras A - F) numa estufa.

Cada um dos fios húmidos do Exemplo 1 foi submetido a uma tensão de tracção e tratado termicamente numa estufa de quarenta pés durante um dado intervalo de tempo, com uma dada temperatura e tensão de tracção. As velocidades do fio eram da ordem de grandeza de 75 - 200 jardas por minuto e foram escolhidas de modo a proporcionarem os tempos de permanência pretendidos. A estufa era aquecida electricamente e aquecia os fios principalmente por meio de calor radiante e apenas parcialmente por calor de convecção. A estufa era purgada continuamente com azoto previamente aquecido à temperatura da estufa, que, combinado com o vapor de água proveniente do fio de secagem, originava uma atmosfera de azoto/vapor de água. O fio que sai da estufa é feito avançar por um conjunto de rolos arrefecidos com água, operação esta durante a qual a temperatura do fio era diminuída para cerca de 25<sup>o</sup>C. As condições do tratamento em estufa para os Exemplos 2 - 11 são indicadas na Tabela 2, enquanto as propriedades dos fios tratados termicamente estão reunidos na Tabela 3.

Tabela 2

CONDIÇÕES DE TRATAMENTO TÉRMICO

Exemplo	Alimentação do fio do Exemplo 1, amostra	Temperatura da estufa (°C)	Tempo de permanência (segundos)	Tensão de traccão (gp)
---------	--	----------------------------	---------------------------------	------------------------

2	A	660	8,0	3,0
3	B	640	10,7	3,0
4	C	600	6,7	2,0
5	C	625	6,7	2,0
6	D	550	8,9	2,0
7	D	600	8,9	2,0
8	D	640	6,7	2,0
9	E	550	4,0	2,2
10	E	600	6,0	2,2
11	F	540	5,0	1,8

Tabela 3

Propriedade dos fios tratados termicamente

Exemplo	Denier do fio tratado	Tenacidade	Módulo (gpd)	Alongamento à ruptura (%)	Viscosidade inerente (dl/g)	Índice de cristalinidade (%)	Reabsorção de umidade (%)
2	2110	18,7	1142	1,5	>20,0	72	-
3	2087	18,6	1136	1,6	13,9	72	-
4	1112	21,0	1101	1,8	7,0	72	1,2
5	1100	19,6	1193	1,6	8,8	73	1,0
6	1130	21,9	1061	1,9	7,0	70	-
7	1124	19,7	1166	1,6	15,0	72	-
8	1117	18,8	1244	1,5	>20,0	74	-
9	369	22,4	1094	1,9	6,4	73	-
10	371	19,1	1261	1,5	14,2	74	0,9
11	188	19,9	1102	1,7	6,3	72	-



Estes Exemplos indicam que se prepararam fios de poli-p-fenileno-tereftalamida de acordo com a presente invenção com módulos maiores do que cerca de 1 100 gpd, viscosidades inerentes maiores do que cerca de 6,5, tenacidades maiores do que 18 gpd e índices de cristalinidade pelo menos iguais a 70%, usando as seguintes condições de aquecimento: temperatura da estufa maior que 500°C (preferivelmente 550 - 660°C), tempos de aquecimento de 4 - 11 segundos e tensão 1,5 - 3,0 gpd. De salientar que os polímeros dos Exemplos 2 a 8 são insolúveis.

#### EXEMPLO 12

Tratou-se termicamente um fio de poli-p-fenileno-tereftalamida com 380 denier e uma humidade igual a 85% (fio de alimentação, Exemplo 1E, Tabela 1) numa estufa aquecida a 640°C durante 5,75 segundos, adoptando a mesma maneira de proceder geral dos Exemplos 2 - 11, com a diferença de que a tensão de tracção durante o ensaio era apenas igual a 0,75 gpd. O fio assim produzido possuía uma tenacidade de 15,8 gpd e um módulo de 1045 gpd. Para uma tensão de cerca de 2 gpd, o módulo do fio deste Exemplo 12 seria de esperar que fosse maior do que 1250 gpd e a tenacidade maior do que 18 gpd para o intervalo de tempo e a temperatura utilizados (veja-se Exemplo 10 nas Tabelas 2 e 3 para comparação).

EXEMPLOS 13 - 16

Estes Exemplos descrevem o tratamento térmico em estufa de fios de poli-p-fenileno-tereftalamida com 400 e 1140 denier a temperaturas inferiores às preferidas.

Os fios de alimentação (Exemplo 1, amostras C, D e E) foram tratados termicamente numa estufa adoptando a maneira de proceder geral dos Exemplos 2 - 11, com excepção de que as temperaturas eram iguais a 450 - 500°C. As condições de aquecimento específicas para cada Exemplo 13 a 16 estão indicadas na lista da Tabela 4. As propriedades do fio tratado termicamente estão indicadas na Tabela 5. Nenhum dos fios destes Exemplos possuía a combinação de módulo/viscosidade inerente/tenacidade/índice de cristalinidade que apresentam os fios de acordo com a presente invenção; quer dizer, tanto os módulos como as viscosidades inerentes são inferiores aos valores desejados.

Tabela 4

Exemplo	Fio alimen- tado do Exemplo 1, amostra	Humida- de do fio (%)	Tempera- tura da estufa (°C)	Tempo de aqueci- mento (segun- dos)	Tensão de tracção (gpd)
13	E	85	450	6,0	2,2
14	E	85	500	6,0	2,2
15	C	85	500	8,9	2,0
16	D	35	500	8,9	2,0

Tabela 5

Exemplo	Denier	Tenacidade (gpd)	Módulo (gpd)	Alongamento à ruptura (%)	Viscosi- dade inerente (dl/g)	C.I. (%)	Reabsorção de humidade (%)
13	370	23,4	1058	2,1	5,2	70	1,2
14	373	22,5	103	2,0	5,4	70	1,5
15	1119	23,2	986	2,2	5,5	70	-
16	1141	23,0	1005	2,2	5,7	68	-

EXEMPLOS 17 - 22

Estes exemplos descrevem a preparação de uma série de fios de elevado módulo, elevada tenacidade e muito cristalinos de poli-p-fenileno-tereftalamida mediante tratamento térmico de fios de alimentação nunca secos sob tensão de tracção num jacto de avanço.

Em cada um destes exemplos, mergulhou-se em água fio do Exemplo 1, amostra E para todos os Exemplos, com excepção do Exemplo 18, em que se utilizou a amostra G. Uma extremidade do fio mergulhada foi feita passar através de um dispositivo de aplicação de tensão de tracção e de um rolo de alimentação. A humidade do fio resultante era igual a cerca de 100%. A partir do rolo de alimentação, o fio foi passado através de um jacto de avanço do tipo representado na Figura 1, com um extensor de barril que fez o comprimento global do jacto igual a oito polegadas. No jacto, o fio secou e foi tratado termicamente com vapor de água sobreaquecido ou ar aquecido, dependendo do Exemplo específico. Depois de passar pelo jacto, o fio foi passado sobre um rolo de estiramento de modo a manter uma certa tensão no fio (entre 2 e 4 gpd, dependendo do Exemplo) na zona de tratamento térmico e daqui para um rolo de enrolamento. Aplicou-se água ao fio precisamente depois de passar pelo jacto para diminuir a carga estática. A Tabela 6 mostra as condições específicas de fio de alimentação e do jacto usadas em cada Exemplo, enquanto a Tabela 7 proporciona as propriedades dos fios tratados termicamente assim produzidos.

Os fios dos Exemplos 17 - 22 apresentam uma combinação de elevado módulo (maior do que 1100 gpd), elevada tenacidade (maior do

que 18 gpd) e elevada cristalinidade (índice de cristalinidade de pelo menos 76%) e tamanho aparente dos cristais de, pelo menos, 74 Å .

#### EXEMPLOS 23 - 24

Estes dois Exemplos descrevem a preparação de fios de poli-p-fenileno-tereftalamida pela maneira de proceder de tratamento térmico em jacto descrita nos Exemplos 17 - 22, com a diferença de os tempos de exposição a 500°C serem demasiadamente grandes e demasiadamente curtos, respectivamente, para se obterem fios com a combinação de propriedades desejada. As condições de processamento estão indicadas na Tabela 6 e as propriedades do fio estão reunidas na Tabela 7. Com o tempo de aquecimento curto de 0,5 segundo a 500°C para o Exemplo 25, tanto o módulo (1053 gpd) como as propriedades de cristalinidade (índice de cristalinidade 72%; tamanho aparente dos cristais 71 Å) do fio estavam fora da gama pretendida. No caso do tempo de aquecimento demasiadamente grande de 2,5 segundos a 500°C, a tenacidade do fio (16,7 gpd) era inferior à gama pretendida.

Tabela 6

Exemplo	Humidade do fio (%)	Velocidade de fio (m/m)	Gás	Atmosfera	Pressão (psigo)	Temperatura do gás (°C)	Caudal (SCFM)	Tensão de tração (qtd)	Tempo de permanência (segundos)	Número de Reynolds (x 1000)
17	100	17	ar		40	550	1,9	4,0	0,7	22
18	100	17	de vapor de água		80	600	2,7	3,8	0,7	26
19	100	25	"		40	600	1,8	2,0	0,5	14
20	100	50	"		40	600	1,8	2,2	0,25	14
21	100	15	"		40	500	2,0	2,0	0,8	18
22	100	10	"		40	500	2,0	2,0	1,3	18
23	100	5	"		40	500	2,0	2,0	2,5	18
24	100	25	"		40	500	2,0	2,0	0,5	18

Tabela 7

Exem- plo	Denier	Tenaci- dade (gpd)	Alon- gamen- to a ruptu- ra (gpd)	Módulo (gpd)	Índice de cristali- nidade (%)	Tamanho aparen- te dos crista- litos (A)	Reabsor- ção de humida- ção de (%)	Viscosidade inerente (dl/g)
17	377	18,6	1,5	1141	79	78	1,2	5,7
18	1165	19,7	1,5	1304	76	74	1,0	5,5
19	375	20,2	1,5	1278	76	77	1,1	6,7
20	363	19,1	1,4	1268	77	78	1,1	5,4
21	376	18,1	1,5	1125	76	74	1,4	5,8
22	377	18,3	1,5	1145	77	76	1,4	6,0
23	372	16,7	1,4	1183	77	77	1,2	6,0
24	370	19,0	1,7	1053	72	71	2,4	5,0



EXEMPLOS 25 - 33 E EXEMPLOS DE COMPARAÇÃO C1 - C7

Os Exemplos 25 - 33 e os Exemplos de Comparação C1 - C7 descrevem a preparação de uma série de fios de poli-p-fenileno-tereftalamida usando vários processos de enxaguamento e lavagem que têm como resultado a obtenção de diversos níveis de acidez e de basicidade.

Preparou-se uma série de fios de poli-p-fenileno-tereftalamida com o valor nominal de 400 denier (267 filamentos por fio) como se descreveu no Exemplo 1, com a diferença de a segunda operação de lavagem para os fios desta série ter variado desde água pulverizada até solução cáustica pulverizada com concentrações crescentes de hidróxido de sódio desde 0,1 até 1,8%, seguidas por água pulverizada ou solução de soda cáustica pulverizada com concentrações compreendidas entre 0,01 até 0,5%. O ácido ou a base residuais presentes nos fios variaram desde um valor tão elevado como 136 meq de ácido por kg de fio, através de fios essencialmente neutros, até valores tão altos como 106 meq de base por kg de fio. Do exterior dos fios foi extraído o excesso de água e os fios foram enrolados sem secar (humidade do fio igual a cerca de 85%).

Os fios preparados como se descreveu anteriormente foram submetidos a tensão de tracção e tratados termicamente em estufa (17 polegadas de comprimento) a 600°C durante 5,7 segundos a uma tensão de 2,0 - 2,5 gpd. As propriedades do fio antes e depois do tratamento térmico estão indicadas na Tabela 8.

Pode ver-se da Tabela 8 que os fios que têm níveis de acidez de até cerca de 60 (Exemplos 25 - 30) dão uma processabilidade aceitável durante o aquecimento em estufa, elevado módulo, boa retenção da resistência e elevada viscosidade inerente. Acima de uma acidez de cerca de 60, a processabilidade do fio deteriorou-se abruptamente, de modo que o fio rebentou sob tensões de processamento e não pôde ser trabalhado (Exemplos de Comparação C1 - C3).

Do lado básico, os fios com uma basicidade inferior a cerca de 10 puderam ser processados com êxito e as propriedades dos fios resultantes tratados em estufa eram aceitáveis (Exemplos 31 - 33). Com uma basicidade maior do que cerca de 10, as propriedades do fio e a processabilidade deterioraram-se (Exemplos de Comparação C4-C7).

Tabela 8

Exem plo	<u>Antes do aquecimento</u>			<u>Depois do aquecimento</u>		
	acidez ou basi- cidade (meq/kg)	Visco- sidade (dl/g)	Operabilidade durante o a- quecimento	Módulo (gpd)	Reten- ção da resis- tência (%)	Viscosida- de ineren- te (dl/g)
C1	136 ácido	5,4	A estufa provoca a ruptura. Não se pode enfiar	--	--	--
C2	123 "	5,2	"	--	--	--
C3	65 "	5,6	"	--	--	--
25	54 "	5,7	aceitável	1160	73	>20
26	42 "	5,6	"	1180	68	17,0
27	24 "	5,2	"	1150	64	16,5
28	21 "	5,9	"	1170	66	9,5
29	7 "	5,7	"	1180	58	10,5
30	4 "	5,1	"	1151	60	8,5
31	2 base	5,3	"	1064	54	8,8
32	4 "	5,6	"	1140	58	8,7
33	8 "	5,7	"	1084	50	8,2
C4	14 "	4,5	A estufa provoca a ruptura. Não se pode enfiar	--	--	--
C5	23 "	5,4	Fraca continuidade do processo	1103	48	7,0
C6	63 "	4,8	"	1061	50	4,3
C7	106 "	5,8	A estufa provoca a ruptura. Não se pode enfiar	--	--	--

R e i v i n d i c a ç õ e s

1.- Processo para a fabricação de fibras de poli-p-fenileno-tereftalamida com um valor do módulo maior do que 1100 gramas por denier e uma tenacidade maior do que 18 gramas por denier e tendo o polímero das referidas fibras um índice de cristalinidade igual a pelo menos 70 % e uma viscosidade inerente igual a pelo menos 5,4, caracterizado pelo facto de compreender as operações que consistem em:

expôr fibras húmidas de poli-p-fenileno-tereftalâmida tendo absorvido 20 a 100 % de água com base no peso de fibra seca e tendo uma acidez menor do que 60 e uma basicidade menor do que 10, a uma atmosfera aquecida a 500 até 660 graus C durante 0,25 a 12 segundos, submetendo a fibra a uma tensão compreendida entre 1,5 e 4 gramas por denier durante a exposição.

2.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de a acidez ser menor do que 10.

3.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de a viscosidade inerente variar entre 5,4 e a insolubilidade.

4.- Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo facto de o índice de cristalinidade estar compreendido entre 70 e 85 %.

5.- Processo para a fabricação de fibras de poli-p-fenileno-tereftalamida com um módulo maior do que 1100 gramas por denier, uma tenacidade maior do que 18 gramas por denier e um índice de cristalinidade igual a pelo menos 70 %, tendo o polímero da referida fibra uma viscosidade inerente igual a pelo

menos 5,4, caracterizado pelo facto de compreender as operações que consistem em:

aquecer fibras húmidas de poli-p-fenileno-tereftalamida tendo absorvido 20 a 100 % de água com base no peso de fibra seca e tendo uma acidez menor do que 60 e uma basicidade menor do que 10, a uma temperatura compreendida entre 500 e 600 graus C durante um intervalo de tempo de 0,25 a 12 segundos, sob uma tensão de 1,5 a 4 gramas por dernier,

para, em primeiro lugar, secar as fibras e compactar o material polimérico por evaporação da água e, em segundo lugar, quando a fibra está a secar, tratar termicamente a fibra e ordenar o material polimérico na fibra aumentando a temperatura no interior da estrutura da mesma.

6.- Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo facto de a acidez ser menor do que 10.

7.- Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo facto de a viscosidade inerente estar compreendida entre 5,4 e a insolubilidade.

8.- Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo facto de o índice de cristalinidade estar compreendido entre 70 e 85 %.

9.- Processo para a fabricação de uma fibra de poli-p-fenileno-tereftalamida com um módulo maior do que 1100 gramas por denier e uma tenacidade maior do que 18 gramas por denier, tendo o polímero da mencionada fibra um índice de cristalinidade igual, a, pelo menos, 75 %, caracterizado pelo facto de compreender as operações que consiste em:

expôr uma fibra húmida de poli-p-fenileno-tereftalamida tendo absorvido 20 a 100 % de água com base no peso de fibra seca e tendo uma acidez menor do que 60 e uma basicidade menor do que 10, a uma atmosfera turbulenta aquecida em que a atmosfera, na vizinhança directa da fibra que está a ser exposta, tem um movimento com um Número de Reynolds maior do que 10 000 no decurso de toda a exposição e uma temperatura de 500 a 660 graus C,

tendo a exposição uma duração de 0,25 a 3 segundos e mantendo a fibra sob uma tensão de 1,5 a 4 gramas por denier.

10.- Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo facto de a acidez ser menor do que 10.

11.- Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo facto de o índice de cristalinidade estar compreendido entre 75 e 85 %.

12.- Processo para a fabricação de uma fibra de poli-p-fenileno-tereftalamida com um módulo maior do que 1100 gramas por denier e uma tenacidade maior do que 18 gramas por denier, tendo o polímero da referida fibra um índice de cristalinidade igual a pelo menos 75 %, caracterizado pelo facto de compreender as operações que consistem em:

aquecer uma fibra húmida de poli-p-fenileno-tereftalamida tendo absorvido 20 a 100 % de água com base no peso de fibra seca e tendo uma acidez menor do que 60 e uma basicidade menor do que 10, numa atmosfera que tem um movimento com um Número de Reynolds maior do que 10 000 durante o aquecimento, a uma temperatura compreendida entre 500 e 660 graus C durante 0,25 a 3 segundos, sob uma tensão de 1,5 a 4 gramas por denier,

para, primeiro, secar a fibra e compactar o material polimérico por evaporação da água de fibra e, em segundo lugar, quando a fibra está a secar, tratar termicamente a fibra e ordenar o material polimérico na fibra por aumento da temperatura no interior da estrutura da mesma.

13.- Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo facto de a acidez ser menor do que 10.

14.- Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo facto de a fibra ter um índice de cristalinidade compreendido entre 75 e 85 %.

15.- Processo para a fabricação de uma fibra de poli-p-fenileno-tereftalamida com um módulo maior do que 1100 gramas por denier e uma tenacidade maior do que 18 gramas por denier, tendo o polímero da mencionada fibra uma viscosidade inerente igual a pelo menos 6,5, caracterizado pelo facto de compreender as operações que consistem em:

expôr uma fibra húmida de poli-p-fenileno-tereftalamida tendo absorvido 20 a 100 % de água com base no peso de fibra seca e tendo uma acidez menor do que 60 e uma basicidade menor do que 10, a calor radiante:

a 500 a 660 graus C durante 3 a 12 segundos,

em que a fibra, durante a exposição, é submetida a uma tensão de 1,5 a 4 gramas por denier.

16.- Processo de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo facto de a acidez ser menor do que 10.

17.- Processo de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo facto de a viscosidade inerente estar compreendida entre 6,5 e a insolubilidade.

18.- Processo para a fabricação de fibras de poli-p-fe-

nileno-tereftalamida com um módulo maior do que 1100 gramas por denier e uma tenacidade maior do que 18 gramas por denier, tendo o polímero da mencionada fibra uma viscosidade inerente de pelo menos 6,5, caracterizado pelo facto de compreender as operações que consistem em:

aquecer uma fibra húmida de poli-p-fenileno-tereftalamida tendo absorvido 20 a 100 % de água com base no peso de fibra seca e tendo uma acidez menor do que 60 e uma basicidade menor do que 10, por exposição a uma fonte de energia radiante, a uma temperatura compreendida entre 500 e 660 graus C durante um intervalo de tempo de 3 a 12 segundos, sob uma tensão de 1,5 a 4 gramas por denier

para, em primeiro lugar, secar a fibra e compactar o material polimérico por evaporação da água da fibra e, em segundo lugar, quando a fibra está a secar, tratar termicamente a fibra e ordenar o material polimérico na mesma aumentando a temperatura no interior da estrutura da fibra.

19.- Processo de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo facto de a acidez ser menor do que 10.

20.- Processo de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo facto de a viscosidade inerente estar compreendida entre 6,5 e a insolubilidade.

21.- Processo de acordo com as reivindicações anteriores, caracterizado pelo facto de a fibra de poli-p-fenileno-tereftalamida obtida ter um módulo maior do que 1100 gramas por denier, uma tenacidade maior do que 18 gramas por denier e um índice de cristalinidade pelo menos igual a 70 %.



22.- Processo de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo facto de o índice de cristalinidade da fibra obtida estar compreendido entre 75 e 85 %.

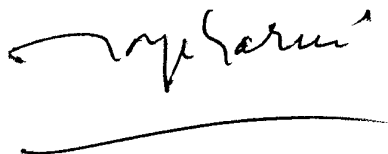
23.- Processo de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo facto de o polímero da referida fibra ter uma viscosidade inerente maior do que 5,5.

24.- Processo de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo facto de a viscosidade inerente estar compreendida entre 5,5 e a insolubilidade.

25.- Processo de acordo com as reivindicações 1 a 20, caracterizado pelo facto de a fibra de poli-p-fenileno-tereftalamida ser um módulo maior do que 1100 gramas por denier e uma tenacidade maior do que 18 gramas por denier, tendo o polímero da mencionada fibra uma viscosidade inerente de pelo menos 6,5.

26.- Processo de acordo com a reivindicação 25, caracterizado pelo facto de a viscosidade inerente estar compreendida entre 6,5 e a insolubilidade.

Lisboa, 29 de Maio de 1987  
O Agente Oficial da Propriedade Industrial



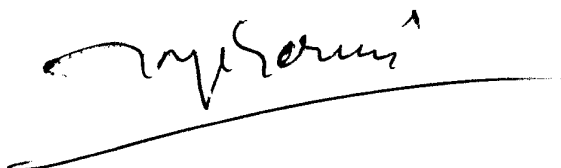
R E S U M O

"Processo para a fabricação de fibras de poli-p-fenileno-  
-tereftalamida com um grande valor do módulo"

A presente invenção refere-se a fibras de poli-p-fenileno-tereftalamida (PPD-T) com elevada tenacidade e elevado módulo assim como a um processo de tratamento térmico das fibras para aumentar a viscosidade inerente e o índice de cristalinidade da PPD-T. Fibras nunca secas inchadas com água de acidez controlada são aquecidas para além da secura. O processo consiste essencialmente em expôr as fibras húmidas de poli-p-tereftalamida a uma atmosfera aquecida, submetendo a fibra a uma tensão pré-determinada durante essa exposição.

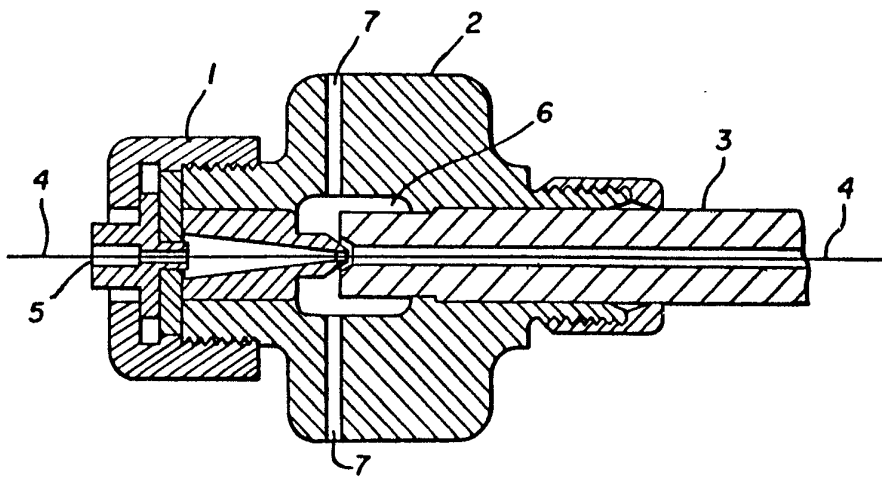
Lisboa, 29 de Maio de 1987

Agente Oficial da Propriedade Industrial



4.

**FIG. 1**



**FIG. 2**

