

26 FEB 1930



Núm. 348.799

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

Residencia: WILMINGTON, Delaware, 19898, EE. UU.

Enunciado: "MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN FILAMENTO CRISTALINO"

gc.-



1 Son conocidas las poliamidas obtenidas a partir
de bis(4-aminociclohexil)metano (abreviadamente PACM)
y diversos diácidos alifáticos, descritas por ejemplo
5 en la patente estadounidense 2.512.606 de Bolton y Kirk.
Estos filamentos no presentan la deseada combinación de
gran tenacidad y bajo encogido requerida por los hilos
industriales actuales, especialmente cuando tienen que
10 ser utilizados para cordones de neumáticos.

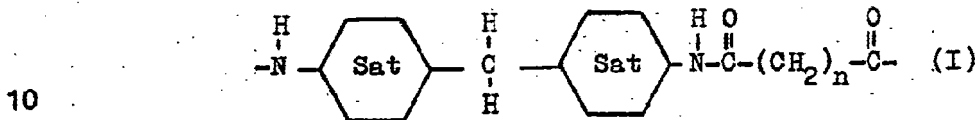
Ahora se ha hallado que los filamentos hilados a
partir de poliamidas formadas por PACM y diácidos ali-
fáticos de 11 a 16 átomos de carbono pueden prepararse
de tal forma que tengan una estructura cristalina es-
pecífica; los hilos con esta estructura cristalina no
15 presentan las deficiencias previamente enumeradas y
realmente son muy adecuados para todas aquellas aplica-
ciones finales que requieran gran resistencia mecánica,
elevado módulo y pequeño encogido.

Este invento proporciona un filamento orientado,
cristalino y de elevado peso molecular del polímero de
20 bis(4-aminociclohexil)metano, con un contenido en este-
reoisómero trans-trans del 70 al 100 % en peso, y diá-
cidos alifáticos de 11 a 16 átomos de carbono inclusive,
teniendo dicho filamento una distancia cristalina trans-
versal entre los planos del cristal o "valor d" de 4,3
25 a 4,7 Å, determinada a partir de las reflexiones ecuato-



1 riales más intensas en un diagrama de difracción de
 rayos X de Bragg. Este cristal es característico de
 una familia de filamentos cuya distancia axial "c" en
 rayos X cambia a medida que aumenta la orientación, co-
 5 mo se explica más adelante.

Estos filamentos están constituidos fundamen-
 talmente por las siguientes unidades estructurales repe-
 tidas:



donde n es 9-14. Preferiblemente n es 10, es decir, el
 diácido es el ácido dodecanodioico o ácido decanodicar-
 boxílico según la nomenclatura antigua. Dependiendo de
 15 las condiciones exactas de procesado empleadas, es po-
 sible obtener filamentos en los que las cadenas de po-
 límero están extendidas hasta un 86 % como mínimo o in-
 cluso hasta un 98 % o más de su longitud teórica en com-
 pleta extensión. La longitud teórica en completa exten-
 20 sión se determina fácilmente mediante los modelos de
 Stuart y Briegleb por procedimientos conocidos en la
 técnica. A este respecto, podemos remitirnos a "Inter-
 national Tables for X-ray Crystallography", Volumen III,
 especialmente página 276, Kynoch Press, Birmingham, In-
 25 glaterra (1962).



1 Se ha encontrado que cada una de las homopolia-
midas de fórmula (I) "acepta" hasta el 30 % de PACM-9
a -16 como componente copolimérico. Estas unidades co-
poliméricas son "aceptadas" porque se puede añadir has-
5 ta el 30 % en peso sin que se produzca una reducción im-
portante de propiedades, de la capacidad para formar
el cristal HT o del punto de fusión del polímero. Se
cree que las cadenas de polímero sin extender permiten
una "tolerancia" de unidades copoliméricas que posean
10 aproximadamente la misma longitud, de forma que el com-
ponente copolimérico actúa como si fuera isomorfo. Es-
ta "tolerancia" no es presentada por los copolímeros
de nylon 66 por ejemplo, donde las unidades repetidas
deben ser exactamente iguales (por ejemplo copolímero
15 66/6T, donde T es ácido tereftálico) para que se pro-
duzca isomorfismo.

 Exceptuando las unidades copoliméricas de PACM-9
a -16 antes discutidas, los componentes copoliméricos,
bien sustituya el componente extraño a la amina, al áci-
20 do o a ambos, deben mantenerse, de preferencia, en una
proporción no superior al 10 % en peso aproximadamente
(calculado como el peso por 100 gramos de polímero de
PACM-X, $Y-[-\overset{O}{\parallel}C-(CH_2)_n-\overset{O}{\parallel}C-]$ o Z, donde X se refiere a la
entidad ácida en el componente extraño, Y se refiere a
25 la entidad amina y Z se refiere a un componente amino-



1
5
10
15
20
25

ácido).

Las diaminas adecuadas para la copolimerización como componentes extraños Y- con (I) son diaminas primarias o disecundarias, especialmente las diaminas alifáticas alfa-omega de 2, y preferiblemente 6, a 14 átomos de carbono, tales como hexametilendiamina, 2,2-dimetilhexametilendiamina, tetrametilhexametilendiamina, 2,5-dimetilhexametilendiamina, di(aminopentil)éter y sulfuro de di(aminopentilo). Las diaminas que contienen un anillo son la piperazina, piperazinas sustituidas como dimetilpiperazina; meta- o para-xililendiamina; 4,6-dimetilxililendiamina; para-fenilendiamina; 4,6-dimetilparafenilendiamina; 4,4'-diaminodiclohexilpropano-2; 1,4-diaminometilciclohexano; 1,4-diamino-2,3-dimetilciclohexano; 1,4-ciclohexanodiamina y bis(2-sulfo-4-aminociclohexil)metano. Entre los diácidos adecuados para la copolimerización como componentes PACM-X con (I) están los ácidos alifáticos alfa-omega de 2 a 16 átomos de carbono; los ácidos aromáticos como el ácido tereftálico, isoftálico, isoftálico sulfonado, para-fenilendiácético, bibenzoico, 2-metiltereftálico y 1,4-ciclohexanodicarboxílico; ácido 5,5'-tiodivalérico; ácido 5,5'-oxidivalérico; di(4-carboxiciclohexilo); bis(4-carboxiciclohexil)metano; y bis(3-metil-4-carboxiciclohexil)metano. Los aminoácidos típicos (o las lactamas



1 correspondientes cuando existen) para la copolimeriza-
ción como componentes Z con (I) incluyen los aminoáci-
dos alfa-omega de 2 a 12 átomos de carbono entre el ni-
trógeno y el carbono carbonílico; son productos inter-
5 medios típicos la pirrolidona, el ácido 6-aminohexanoí-
co, la ϵ -caprolactama, el ácido 11-aminoundecanoico y
el ácido 12-aminododecanoico. También pueden emplearse
aminoácidos cíclicos y/o aromáticos, tal como ácido 4-
10 piperidincarboxílico, ácido m-aminobenzoico o p-amino-
benzoico, ácido 4-aminociclohexanocarboxílico; ácido 4'-ami-
no-4-bisfenilcarboxílico, 4-amino-4'-carboxi(diciclohe-
xil)metano; ácido 4-aminociclohexanoico; ácido 3-amino-
ciclohexanoico.

Es evidente que las unidades copoliméricas que
15 pueden encontrarse presentes son aquéllas que poseen ra-
dicales orgánicos divalentes que contienen de unos 4 a
unos 20 átomos de carbono, estando unido el radical di-
valente a la cadena polimérica lineal como parte inte-
grante de la misma a través de radicales amino y/o car-
20 bonilo. Por "radical orgánico divalente" se entiende los
radicales divalentes, unidos a radicales amino o carbo-
nilo a través de carbono, cuyos radicales son predomi-
nantemente hidrocarbonados, pero que (1) pueden tener
interrumpida la cadena por heteroátomos como oxígeno o
25 azufre y/o (2) pueden tener sustituyentes del hidróge-



968

1 no entre los que se incluyen los radicales sulfonate,
sulfato, fosfato, fosfinato, hidroxilo, acilo y simi-
lares. Aunque se prefiere utilizar una homopoliamida
en la fibra del presente invento, cuando se encuentran
5 presentes componentes copoliméricos, están constitui-
dos preferiblemente por radicales orgánicos que son
hidrocarbonados.

Cuando se estiran con relaciones de estiraje mo-
deradas los filamentos del producto de reacción de
10 PACM y ácidos dicarboxílicos alifáticos de 11 a 16 áto-
mos de carbono, presentan un diagrama de difracción de
rayos X caracterizado en el ecuador por un halo difuso
sencillo, que indica una ausencia notable de orden la-
teral. Aparece una reflexión meridional única muy in-
15 tensa, indicadora de un orden longitudinal. Estos fi-
lamentos son esencialmente no cristalinos, en el senti-
do de que no presentan un orden tridimensional. Cuando
estos filamentos se recuecen a longitud constante o
mientras pueden contraerse libremente, se vuelven al-
20 tamente cristalinos y presentan un diagrama de rayos X
con una reflexión meridional de primero y segundo or-
den muy intensa y de tercer orden débil. La caracte-
rística que distingue a esta forma de cristal es que su
reflexión ecuatorial más intensa corresponde a un valor
25 "d" de 5,1 a 5,2 Å aproximadamente. Esta forma de cris-



1 tal se conoce por cristal "A", por comodidad.

5 En contraste con la estructura del cristal "A" descrita, los filamentos estirados de acuerdo con el presente invento presentan un diagrama de rayos X con la reflexión ecuatorial máxima indicando un valor "d" de Bragg de 4,3-4,7 Å aproximadamente, así como otras diferencias características que indican la presencia de un polimorfo nuevo y diferente, conocido por forma cristalina "HT" por conveniencia. Los filamentos del invento que tienen una gran tenacidad presentan un diagrama de rayos X caracterizado por una reflexión meridional de Bragg que está separada en dos manchas. La distancia entre estas manchas aumenta al aumentar la orientación de la fibra en los filamentos más estirados de mayor tenacidad. La estructura cristalina caracterizada por estas manchas meridionales en el diagrama de rayos X es característica, pero no sustancial, de la forma cristalina "alta tensión" o "HT" ("high tension"), llamada así porque es producida calentando el filamento a una temperatura determinada bajo una tensión suficiente para alargarlo permanentemente. A niveles de orientación todavía mayores, las manchas meridionales se unen y aparecen de nuevo como una raya (mancha alargada) y se forma un nuevo cristal, conocido por cristal "EC", como se explica más adelante.

10

15

20

25



1 Las poliamidas mejor conocidas, que son la poli-
lihexametilenadipamida, la polihexametilensebacamida
y la policaprolactama (nylon 66, 610 y 6), poseen una
estructura cristalina en la que la constante "c" de
5 distancia axial es directamente proporcional al número
de átomos de carbono en la unidad estructural repeti-
da de la cadena polimérica. En contraste con ésta y
con la mayor parte de las restantes poliamidas que han
sido caracterizadas por su estructura cristalina, la
10 distancia axial "c" de las poliamidas PACM-11 a -16 es
más corta que la calculada a partir de los modelos de
Stuart y Briegleb. Por ejemplo, el aumento medio de lon-
gitud de la cadena por la adición de dos unidades CH_2
al ácido no son los 2,54 Å esperados sino que es 1,96 Å
15 y se llega a la conclusión de que las cadenas no están
totalmente extendidas en la dirección del eje "c". Ade-
más, para las fibras de este invento de cristal "HT",
la distancia axial "c" varía con el grado de orienta-
ción de la fibra, aumentando esta dimensión cristalina
20 al aumentar la orientación, lo que hace que estos polí-
meros sean únicos entre las poliamidas.

La forma cristalina HT aparece cuando las cadenas
poliméricas en el cristal están extendidas (aumentadas
su longitud) hasta alrededor del 86 % por lo menos de
25 su longitud teórica. Cuando se extienden hasta aproxima-



1 damente el 98 % de su longitud teórica, se encuentran
 presentes ambas formas cristalinas HT y EC; al aumen-
 tar la orientación, mayor número de cristales se en-
 cuentran en la forma EC, hasta una extensión de la ca-
5 dena del 99 % aproximadamente del valor teórico. Es-
 tos filamentos tienen la máxima tenacidad.:

 Debe ponerse de manifiesto que para distinguir
 las diversas formas se requieren cuidadosas y detalla-
 das técnicas de rayos X. La forma EC presenta, como se
10 ha indicado anteriormente, una distancia axial "c" que
 se corresponde estrechamente con la longitud de los mo-
 delos que están totalmente extendidos, es decir, 26,5 Å
 en el caso del PACM-12. La distinción de otros diagra-
 mas de difracción HT se observa mejor en la línea de
15 la tercera capa. La distancia en la línea de esta capa
 para la forma EC no presenta la variabilidad observada
 antes en el caso de la forma HT. La forma EC presenta
 una difracción ecuatorial muy intensa a 4,3 Å, en con-
 traste con la distancia 4,5 Å típica de la forma HT.
20 Además, la presencia de la forma EC se caracteriza por
 una difracción de largo periodo discreta en el diagrama
 de rayos X de ángulo pequeño.

 Como todas las poliamidas formadoras de fibra, los
 filamentos de PACM-12 se hilan y estiran para producir
25 un hilo orientado útil para fines textiles. El estiraje



1 se facilita cuando se aplica calor mediante el uso de un
bulón de retención (elemento de fricción), caliente,
una placa caliente o una combinación de ambos. Una dis-
5 posición adecuada es la descrita por Hume en la Patente
estadounidense 2.533.013. A unas temperaturas de es-
tirado del filamento de hasta unos 180°C, los filamen-
tos estirados no presentan prácticamente orden lateral,
pero la cristalización puede ser inducida recociendo a
10 longitud constante y/o mediante un tratamiento de re-
lajación en caliente, produciéndose el cristal A, como
se explica más arriba. Cuando se intenta aumentar la te-
nacidad de los filamentos no recocidos utilizando rela-
ciones de estiraje mayores, aquellos se deslustran y se
debilitan por formación de grietas transversales y por
15 lo tanto no son adecuados para usos industriales.

El hilo que presenta la estructura cristalina de
este invento tiene mejores propiedades (por ejemplo, de
tenacidad y de alargamiento) que los hilos no cristali-
nos preparados a la misma relación de estiraje (véase
20 ejemplo II). Cuando los hilos no cristalinos se recuecen,
formándose la estructura cristalina "A", se produce
una pérdida de tenacidad. El hilo de cristal HT no so-
lamente es superior al hilo de cristal "A" a relacio-
nes de estiraje bajas, también es mucho más estirable
25 de forma que pueden emplearse relaciones de estiraje mu-



1 cho mayores, con lo que pueden producirse hilos de una tenacidad de hasta 9 gramos por denier o más.:

Para preparar la fibra de este invento, es esencial una temperatura de estirado apropiada. Se ha hallado empíricamente que la fibra debe alcanzar una temperatura en °C del filamento superior al valor dado por la expresión (II)

$$t(^{\circ}\text{C}) = 290 + S - 15m + 20 (-1)^m \quad (\text{II})$$

10 donde m es el número total de átomos de carbono en el diácido principal y S es el contenido en estereoisómero trans-trans del PACM, en porcentaje (véase la Patente estadounidense 3.347.917 de Arthur en la que se describe la preparación de PACM de contenido variable en forma trans-trans). Esta fórmula servirá de guía en la selección de las temperaturas de estirado apropiadas, aunque en algunos casos puede encontrarse que se forman pequeñas cantidades de cristal HT ligeramente por debajo de la temperatura indicada. Para relaciones de estiraje mayores (por ejemplo, 6.X) es preferible utilizar temperaturas superiores en 10 a 20°C a las indicadas en (II).

15 Como límite superior, la temperatura de estirado no debe ser tan alta que la fibra se estire sin producir una orientación directamente proporcional, es decir, debe evitarse un "estirado de flujo viscoso". Este tipo de estirado se produce cuando la temperatura del filamen-



1968

1 mento es demasiado próxima al punto de ablandamiento
del polímero. Se prefiere realizar el estirado en dos
etapas, empleando en la segunda la exposición a altas
temperaturas. El procedimiento descrito en la Patente
5 estadounidense 3.091.015 es adecuado. Puede emplearse
cualquier medio de calefacción conveniente, tal como un
bulón caliente, un conducto, una placa caliente, un baño
líquido, calor radiante o un chorro de fluido caliente,
con la condición de que los filamentos alcancen la tem-
10 peratura establecida mientras se encuentren estirados
más allá de su límite elástico. Este alargamiento final
a alta temperatura forma parte generalmente de un pro-
ceso de estirado en el que los filamentos alcanzan una
orientación equivalente a la obtenida con una relación
15 de estiraje de 3,5 X como mínimo.

También debe evitarse la degradación oxidante a
las temperaturas de fusión. Esto se consigue adecuadamen-
te hilando en el seno de un gas inerte, tal como nitró-
geno o vapor de agua. Es especialmente aconsejable em-
20 plear un gas inerte caliente, puesto que esto proporci-
ona un ambiente en el que el filamento fundido puede ser
reducido al denier de hilatura o sin estirar con una
orientación mínima y una uniformidad máxima de enfriamien-
to a lo largo del filamento. Esto proporciona filamentos
25 más estirables que los producidos con una orientación de



1968

1 hilado excesiva.

El hilo industrial que presenta las propiedades más adecuadas se obtiene generalmente empleando la diamina PACM de mayor contenido en isómero tt. Estas propiedades son también favorecidas por el uso de polímero de elevado peso molecular. De preferencia, el peso molecular debe ser de 18.000 como mínimo y aún son más adecuados los pesos moleculares mayores. Las consideraciones prácticas relativas a la alta viscosidad en estado fundido del polímero sugieren el empleo de un polímero con un peso molecular de 25.000 a 35.000.

Dentro del campo general de condiciones que son adecuadas para la producción de la estructura cristalina del filamento de este invento, es preferible que los filamentos sean expuestos a las elevadas temperaturas establecidas mientras están siendo sometidos a un alargamiento del 5 % por lo menos o más. Se ha encontrado que incluso una exposición muy breve de los filamentos a las temperaturas elevadas es adecuada para obtener la estructura cristalina deseada. Unos periodos de calefacción de 10 a 50 milésimas de segundo a la temperatura elevada establecida han dado buenos resultados.

La fibra de este invento es especialmente útil en aquellas aplicaciones en las que se desea una gran resistencia, un módulo elevado y un encogido pequeño. Estas



1 aplicaciones incluyen el reforzamiento de artículos me-
cánicos de caucho, neumáticos (especialmente los que pre-
sentan una deformación baja por estacionamiento), co-
rreas, plásticos, laminados, cinturones de seguridad; lo
5 nas, géneros para velas, cordelería, hilo de coser y si-
milares. La fibra puede ser utilizada en forma de fila-
mento continuo, monofilamento o multifilamento. Se inclu-
yen los filamentos de 1 a 50 deniers, como son los mono-
filamentos de denier más pesado, por ejemplo los de 5 a
10 50 mils de diámetro (0,12 a 1,25 mm). Los filamentos tam-
bién pueden utilizarse en escamas o en fibra cortada. Pue-
den combinarse otras fibras con los mismos con fines de
reforzamiento.

15 Cuando se utilizan como cordones para neumáticos,
pueden emplearse generalmente las condiciones de trans-
formación del nylon 66. Por ejemplo, para un hilo de 840
deniers se usa una construcción de cordón normal de 12 x 12,
como con la polihexametilenadipamida. El cordón se sumer-
ge en un adhesivo a base de látex de resorcinol-formalde-
20 hido (LRF) y se seca a 150°C durante 2 minutos, a 0,9 kg
de tensión. El cordón se estira después del 5 al 13 % en-
tre 190° y 220°C, durante 30 segundos a 1 minuto. El neu-
mático se vulcaniza utilizando las condiciones habituales
para el nylon 66.

25



1968

1 Ensayos y procedimientos normalizados

Los cálculos de la distancia lateral (distancia d) y de la dimensión axial " c " se realizan de la forma habitual, descrita por H. P. Klug y L. E. Alexander, X-ray Diffraction Procedures, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1954, especialmente en las páginas 88, 89; 333-5; 567-8. La distancia axial " c ", o T como escriben Klug et al., es la dimensión vertical de la celdilla unidad.

5 Cuando nos referimos al módulo del hilo, debe entenderse el "módulo inicial".

10 La "tenacidad a la ruptura" (T_r), en las tablas, es la tenacidad basada en el denier del hilo en el punto de ruptura; proporciona un método útil de comparación de la resistencia potencial de los hilos con diferentes tenacidades y alargamientos. Se calcula a partir de la relación

$$T_r = T (1 + 0,01 E)$$

15 donde T es la tenacidad normal en g/denier y E es el alargamiento del hilo a la ruptura, en porcentaje.

20 Las viscosidades del polímero dadas aquí son las viscosidades relativas (VR), definidas en la Patente estadounidense 2.385.890. A menos que se indique lo contrario, se emplea una mezcla 50/50 de ácido fórmico y fenol.

25 La tenacidad, el alargamiento y el módulo se deter-



968

1 minan utilizando un aparato de ensayo de la tracción
Instron que opera a un alargamiento del 60 % por minu-
to. Antes de ser sometido a ensayo, el hilo se relaja
durante 24 horas a 24°C y 55 % de humedad relativa.

5

EJEMPLO I

Se prepara el polímero calentando una mezcla agi-
tada de 8,2555 kg de bis(4-aminociclohexil)metano con
un contenido del 70 % en estereoisómero trans-trans,
9,0357 kg de ácido dodecanodioico y 17,2 kg de agua, en
10 un autoclave. Se eleva la temperatura a 135°C, se mantie-
ne durante 30 minutos y después se separan 12,5 kg de
destilado a la presión atmosférica. A continuación se
agregan al autoclave 47 g de solución al 25 % de ácido
acético (estabilizador) y 39,6 g de una solución al 2 %
15 de hipofosfito manganoso como catalizador. A continua-
ción se calienta el autoclave a 285°C y 30 atmósferas y
después se reduce la presión hasta la atmosférica a lo
largo de un período de 90 minutos, mientras se aumenta
la temperatura a 300°C. El autoclave se mantiene a 300°C
20 durante 90 minutos, después de lo cual se extruye el po-
límero, se enfría y se corta en escamas.

El polímero tiene una viscosidad relativa (VR) de
115, medida en ácido fórmico al 98 % (como se define en
la Patente estadounidense 2.385.890). El polímero se se-
25 ca, se funde en un fundidor de alimentación a tornillo y



1968

1 se hila en un hilo de 34 filamentos a una temperatura de 295°C. El hilo tiene una VR de 212. El hilo se estira hasta 3,56 X sobre un bulón de retención a 100°C. A continuación se mueve describiendo una vuelta helicoidal alrededor de un tubo con un gradiente de temperatura de 150 a 190°C (creciente en la dirección del movimiento del hilo), hasta un estirado total de 4,0 X. El denier del hilo es 260. Las propiedades del hilo están dadas en la Tabla 1. En un intento para aumentar la tenacidad del hilo, la relación de estiraje total se aumenta, paso a paso, hasta 5,24 X; las propiedades de estos hilos también están tabuladas.

Tabla 1

Ensayo	Relación de estiraje	Tenacidad, gpd	Alargamiento, %	T _r gpd	
15	1	4,0	4,8	15,9	5,6
	2	4,25	5,2	14,9	6,0
	3	4,5	5,5	14,2	6,3
	4	4,75	5,0	11,2	5,6
20	5	5,0	5,1	10,6	5,6
	6	5,24	5,1	10,5	5,6

25 Se observa que la tenacidad no continúa aumentando con la relación de estiraje. A las relaciones de estiraje más altas, el hilo se vuelve cada vez más deslustrado



1 por las grietas que recorren periféricamente los fila-
mentos y las roturas por estirado son frecuentes.

No obstante, cuando el hilo 4,0 X del Ensayo I se
estira más (1,49 X) sobre un bulón caliente a 150°C y
5 una placa caliente de dos zonas calentada a 200° y 210°C,
se obtiene un hilo con una tenacidad de 6,4 g/denier al
10,9 % de alargamiento ($T_p = 7,1$). A unas temperaturas
de la placa superiores a unos 215°C, la tenacidad que
se puede conseguir en el hilo disminuye debido al esti-
10 rado de flujo viscoso y por consiguiente se reduce la
eficacia de la orientación. La relación de estiraje to-
tal para el hilo de 6,4 g/denier es por lo tanto 6 X; el
examen con rayos X indica que el hilo presenta la estruc-
tura cristalina HT. El diagrama de difracción indica que
15 el cristal tiene una distancia "d" de 4,6 Å una dimensión
axial "c" de 24,1 Å y dos manchas en la primera reflexión
meridional. El hilo tiene una T_p superior en un 13 % a
la del mejor hilo de la Tabla I. Como la dimensión axial
"c" calculada para este polímero es 26,5 Å, en este hilo
20 las cadenas están estiradas hasta el 91 % de la longitud
total.

EJEMPLO II

Un polímero formado por PACM-12 con un contenido del
90 % en isómero tt se funde y se hila. El hilo tiene una
25 viscosidad relativa de 141 y una birrefringencia de 0,0153.



1 El hilo (1) se estira hasta 3,0 X sobre un bulón calen-
tado a 150°C y después, en una segunda etapa de estira-
do, se estira 1,33 X mientras está en contacto con una
5 serie de tres placas de 10 cm de longitud calentadas a
160°, 170° y 180°C, en sucesión. La relación de estira-
je total es 4,0 X; la velocidad del cilindro alimentador
es de 1,2 m/minuto. El diagrama de rayos X típico de es-
te hilo indica una ausencia prácticamente total de orden
10 lateral. Cuando se agrega una placa caliente (contacto
total del hilo, alrededor de 0,8 m) a continuación de la
operación de estirado para recocer el hilo a longitud
constante a 230°C, se produce el hilo (2) con la estruc-
tura cristalina "A".

15 Cuando se intenta aumentar la relación de estiraje
(total) a 4,25 (3) y 4,5 (4), la tenacidad del hilo aumen-
ta primero y después disminuye. El hilo (4) presenta grie-
tas transversales y durante el estirado se producen mu-
chos filamentos rotos. Las condiciones de operación y las
propiedades del hilo están dadas en la Tabla 2.

20 Por el contrario, cuando el mismo hilo de alimenta-
ción se estira hasta 4,0 X sobre el bulón a 150°C y las
placas calentadas a 210°, 230° y 240°C y después se some-
te a recocido a 240°C, se produce el hilo (5) que es me-
25 jor en lo que se refiere a tenacidad y alargamiento que
cualquiera de los hilos (1) o (2), aunque se emplea la



1968

1 misma relación de estiraje. Este hilo tiene la forma cristalina HT.

Se continúa la serie de relaciones de estiraje, como se indica en la Tabla, hasta que se produce un hilo de 8 gramos por denier a una relación de estiraje de 5,2 X. Este hilo se encuentra en su mayor parte en la forma cristalina EC. Las condiciones de transformación y las propiedades del hilo están indicadas en la Tabla.

10

15

20

25

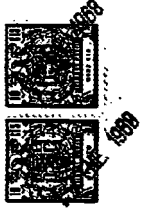


Tabla 2

Ensayo nº	1	2	3	4	5	6	7
Relación de estiramiento total	4,0	4,0	4,25	4,50	4,0	5,0	5,2
Flaca 1, °C.	160	160	160	160	210	210	210
Flaca 2, °C.	170	170	170	170	230	230	230
Flaca 3, °C.	180	180	180	180	240	240	240
Temp. de recocido, °C.	-	230	-	-	240	240	240
Birrefringencia del elemento estirado	0,0494	0,0461	0,0456	-	0,0495	-	-
Forma cristalina	Ninguna	A	Ninguna	Ninguna	HR	HR/BC	BC
Tenacidad, gpd.	5,9	5,8	5,8	5,7	16,2	7,6	8,2
Alargamiento, %	10	13,3	12,4	11,8	13,2	9,4	9,0
Módulo, gpd.	44	38	40	40	41	58	58

1

5

10

15

20

25

30



1 Es evidente que el hilo en la estructura cristali-
lina HT es inherentemente más resistente, incluso a la
misma relación de estiraje y al mismo nivel de orienta-
ción, como indica la birrefringencia del hilo estirado
5 (Ensayo 5 frente a Ensayo 1).

EJEMPLO III

Unos hilos de PACM-12 de diversos contenidos en
isómero tt se estiran como se indica en la Tabla 3, con
las propiedades y estructura indicadas en la Tabla. Las
10 condiciones de estirado están seleccionadas de forma que
en todos los casos se produce el cristal HT.

15

20

25

Tabla 3

Hilos mejorados debido al aumento de la distancia axial "c"

Artículo	A	B	C	D	E	F	G	H
% isómero tv	70	70	70	70	70	85	92	100
Relación de estiraje	3,4	3,8	4,0	5,1	6,0	6,0	6,0	6,0
Temp. máx. de estirado, °C.	200- 210	190- 210	210- 220	210- 220	200- 210	190- 210	165- 210- 237	215- 240
Propiedades del hilo:								
Tenacidad, EPd	2,4	3,5	3,4	5,2	6,4	7,0	6,3	6,8
Alargamiento, %	11	15	11	12	10	11	12	8
Módulo, EPd	29	35	35	40	46	51	44	71
Distancia "d" Å	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6
Distancia "c" Å	22,9	23,3	23,5	23,4	24,1	23,8	23,8	24,0
Extensión de la cadana, %	86	88	89	88	91	90	90	91

1

5

10

15

20

25

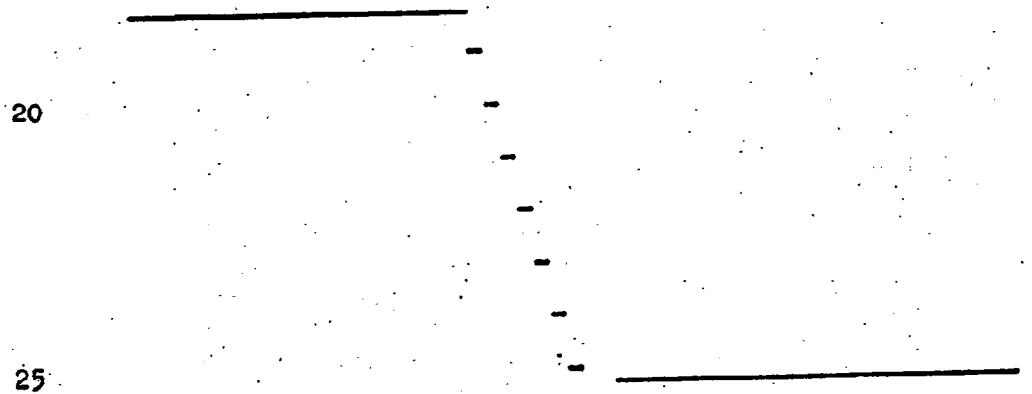
30



1 Se observa que, como en general, a medida que
 aumenta la distancia axial "c", aumentan la tenacidad
 y el módulo inicial del hilo.

EJEMPLO IV

5 Se hilan una serie de hilos a partir de PACM poli-
 merizado con ácidos dicarboxílicos alifáticos de 11 a
 16 átomos de carbono y se estiran en diversas condicio-
 nes. Las condiciones de transformación, la forma cris-
 talina, los valores "d" (reflexión intensa) y las di-
 10 mensiones axiales "c" están indicados en la Tabla 4.
 Los hilos de cristal "A" son sometidos a recocido a lon-
 gitud constante para desarrollar la estructura cristáli-
 na. Esta operación no es necesaria en el caso de los hi-
 los de cristal HT, aunque el porcentaje de cristalinidad
 15 aumenta por el tratamiento de recocido, si se lleva a ca-
 bo cuando el hilo se encuentra bajo la tensión de estira-
 do.



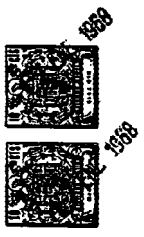


Tabla 4

	-11	-12		-12	-13	-14	-14	-16
Contenido en tt, %	90	70	70	90	90	97	70	70
Relación de estiraje	5,0	4,0	6,0	4,0	3,1	3,1	2	4
Temp. máx. de estirado, C.	225	190	210	180	240	200	100	170
Temp. de recocido, °C.	-	220	-	230	240	-	170	-
Forma cristalina	HT	A	HT	A	HT	HT	A	HT
Valor d, Å	4,4	-	4,6	-	-	4,6	5,0	5,0
Distancia axial c, Å	23,5	-	24,1	-	-	24,7	25,2	25,8
Propiedades del hilo:								
Tenacidad	6,5	4,8	6,4	5,8	6,8	5,5	1,9	4,2
Alargamiento, %	8,2	16	11	13,3	13,2	13	85	32
Módulo, GPa	64	-	-	38	41	42	-	-

** Determinada sobre escamas del polímero recocido.

1

5

10

15

20

25

30



1

EJEMPLO V

Siguiendo un procedimiento de polimerización similar al indicado en el Ejemplo I, se prepara un polímero PACM-12 de 90% tt con una viscosidad relativa de 182,4. Las escamas secas se introducen en una unidad de hilatura con un fundidor de tornillo y se extruyen en filamentos a una temperatura de la hilera de 335°C. El hilo (VR 150) se estira hasta 3 X sobre un bulón de retención calentado a 155°C, a continuación se estira mientras pasa formando un arrollamiento helicoidal alrededor de un tubo calentado a 205°C en el extremo de entrada, 215°C en el centro y 245°C en el extremo de salida. La relación de estiraje total es de 5,9 X. A continuación este hilo se estira 1,05 X adicionales utilizando un bulón de retención calentado a 160°C, seguido de una placa calentada a 240°C, como se describe en la Patente de Hume. El hilo tiene una tenacidad de 9,1 g/denier. La dimensión axial "c" es 26,4 Å, lo que constituye alrededor del 99 % de la separación teórica. La distancia d es 4,4 Å. Se encuentran presentes ambas formas cristalinas HT y EC.

15

20

EJEMPLO VI

Un polímero de PACM-12 (PACM con un contenido del 90 % en isómero tt) se funde en un fundidor de alimentación a tornillo a una temperatura de 330°C y se extruye

25



1968

1 a través de un bloque filtrante y una hilera de 17 agujeros en una atmósfera de vapor sobrecalentado a 330°C y después se enfría en aire. Se aplica a los filamentos un acabado lubricante y después se conducen a una zona
5 de estirado mediante una combinación de rodillo alimentador y separador a una velocidad de entrada de $90 \frac{\text{m}}{\text{min}}$ nuto. El hilo tiene una viscosidad relativa de 137.

Los filamentos se pasan alrededor de un bulón de estiraje caliente de 3 pulgadas (7,5 cm) a 150°C y después
10 alrededor de una pareja intermedia de cilindros estiradores impulsados mecánicamente y desde aquí, dando dos vueltas helicoidales, alrededor de un tubo cuyas secciones están calentadas a 210° , 230° y 240°C , aumentando la temperatura en la dirección del movimiento del
15 hilo. A continuación el hilo pasa a una pareja de cilindros de recocido calentados a 240°C . Alrededor de estos cilindros hay 18 vueltas de hilo. Después los filamentos pasan a una pareja de cilindros transportadores que se mueven a la misma velocidad que los cilindros de recocido y
20 a una máquina de arrollado. Se producen hilos a dos relaciones de estiraje diferentes. Las condiciones de transformación, las propiedades del hilo y la estructura cristalina están indicadas en la Tabla 5.

25



1

Tabla 5

<u>Ensayo</u>	<u>1</u>	<u>2</u>
Relación de estiraje total de la máquina	4,0	4,8
Forma cristalina	HT	HT/EC
Tenacidad del hilo, g/denier	7,4	7,9
Alargamiento del hilo, %	13,6	12,7
Módulo inicial g/denier	41	48

5

10

Quando los filamentos de copolímero se estiran a la temperatura apropiada como se ha definido aquí (II), también presentan la estructura cristalina HT. Esta realización está indicada en el ejemplo siguiente.

EJEMPLO VII

15

Se preparan los copolímeros y los filamentos se hilan y estiran en las condiciones dadas en la Tabla 6. Se examina la estructura cristalina de los filamentos, con los resultados indicados en la Tabla.

20

25



1968

Tabla 6

Ensayo n°	1	2
Componente polimérico principal	PACM-12 (70 tt)	PACM-12 (70 tt)
Componente secundario	PACM-I ¹	HDDP ² -12
Relación en peso	90/10	75/25
Temp. máx. estirado, °C	210	180
Forma cristalina	HT	HT
Distancia "d", Å	4,6	4,6

¹ I significa ácido isoftálico

² HDDP significa 4,4'-diaminodieciclohexilpropano-2

En resumen, la Patente de Invención que se solicita, recaerá sobre las siguientes:

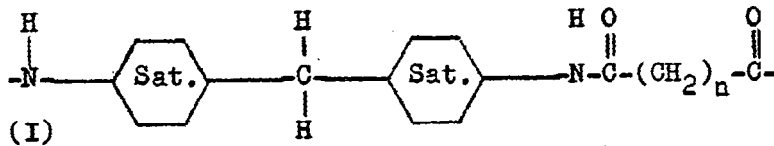
26 FEB 1953



- REIVINDICACIONES -

1
5
10
15
20
25

1.- Mejoras introducidas en un procedimiento para la preparación de un filamento cristalino, orientado, de un polímero de elevado peso molecular, que está constituido fundamentalmente por las siguientes unidades estructurales repetidas:



donde n es 9-14, por lo menos el 70 % en peso del constituyente diamino de las unidades repetidas es de configuración estereoisómera trans-trans, caracterizadas dichas mejoras porque los filamentos se estiran mientras se encuentran a una temperatura + (°C) (superior) a $290 + S - 15m + 20(-1)^m$, donde m es el número total de átomos de carbono en el diácido constituyente de fórmula (I) y S es el contenido en estereoisómero trans-trans del constituyente diamino de fórmula (I), para dar filamentos que tienen una distancia cristalina transversal de 4,3 a 4,7 Å, determinada a partir de las reflexiones ecuatoriales más intensas en un diagrama de difracción de rayos X de Bragg.

2.- Las mejoras de la reivindicación 1, caracterizadas porque los filamentos se estiran para obtener una orientación equivalente a la que se obtiene con por lo menos una relación de estiraje de 3,5X.



1

3.- Las mejoras de la reivindicación 2, caracterizadas porque los filamentos estirados consisten en por lo menos un 70 % en peso de las unidades estructurales repetidas de Fórmula (I) donde n es 9-14, por lo menos el 70 % en peso del constituyente diamino de las unidades repetidas es de configuración estereoisómera trans-trans, y hasta el 30 % en peso de unidades de copolímero que tienen la misma fórmula pero con una n diferente en la relación de 9-14.

10

4.- Las mejoras de la reivindicación 2, caracterizadas porque los filamentos estirados consisten en por lo menos el 90 % en peso de las unidades estructurales repetidas de fórmula (I) donde n es 9-14, por lo menos un 70 % en peso del constituyente diamino de las unidades repetidas es de configuración estereoisómera trans-trans.

15

5.- Las mejoras de la reivindicación 2 caracterizadas porque los filamentos a estirar tienen $n=10$.

20

6.- Las mejoras de la reivindicación 5, caracterizadas porque los filamentos son estirados hasta que las cadenas poliméricas estén extendidas hasta el 86 % como número de su longitud teórica en completa extensión.

25

7.- Las mejoras de la reivindicación 5, caracterizadas porque los filamentos son estirados hasta que las cadenas poliméricas estén extendidas hasta el 98 % como mínimo de su longitud teórica en completa extensión.

8.- Se reivindica por último, como objeto sobre el -



1 que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
"MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARA-
CION DE UN FILAMENTO CRISTALINO".

5 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente memoria descriptiva, que consta de treinta y tres
páginas mecanografiadas.

Madrid, 29 de diciembre de 1.967

BERNARDO UNGRIA

P.P.



10

15

20

25