

22 ABR



SECCION TECNICA  
MATERIA ORGANICA  
CLASE D 01  
SUBCLASE C

No. 361.286

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

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

Residencia: WILMINGTON, Delaware 19898, ESTADOS UNIDOS

Enunciado: "UN PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR UNA FIBRA DE UNA POLICARBOAMIDA"

Prioridad: de la solicitud de patente estadounidense No. 693.739 del 27 de Diciembre de 1967.

MJ/S

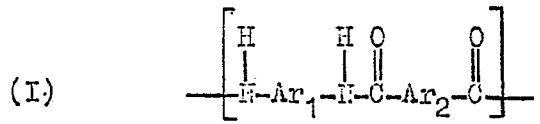
**POOR  
QUALITY**



10

1 Este invento se refiere a nuevas fibras de gran te  
nacidad y elevado módulo obtenidas a partir de poli(p-feni  
lentereftalamida) eventualmente sustituida con cloro y co-  
polímeros de la misma. También están incluidos en este in  
5 vento los dopes de hilatura de estos polímeros que presen  
tan anisotropía óptica.

Las nuevas fibras de este invento se preparan a  
partir de polycarboamidas p-orientadas, sintéticas, de al-  
to peso molecular y térmicamente estables, que contienen  
10 por lo menos un tipo de unidades repetidas de fórmula:



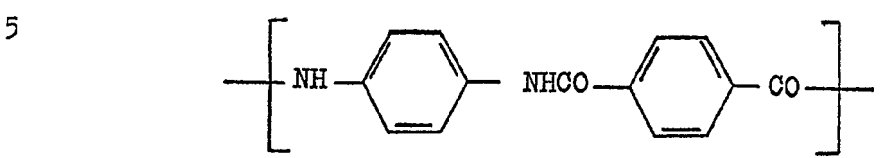
donde Ar<sub>1</sub> y Ar<sub>2</sub> pueden ser p-fenileno, 2 (ó 3)-cloro-p-  
fenileno, 2,6 (ó 3,5)-dicloro-p-fenileno y 2,5 (ó 3,6)-  
15 dicloro-p-fenileno. Dentro de los límites de este invento  
se incluyen tanto los homopolímeros como los copolímeros  
de las unidades periódicas anteriores. Estas fibras tie-  
nen un módulo inicial superior a 170 gpd y un ángulo de  
orientación de hasta 40°.

20 Las polycarboamidas se preparan haciendo reaccionar  
una o más de las siguientes diaminas: p-fenilendiamina,  
2-cloro-p-fenilendiamina y 2,6-dicloro-p-fenilendiamina  
con los derivados formadores de poliamida de uno o más de  
los siguientes ácidos dicarboxílicos aromáticos: tereftá-  
25 lico, 2-clorotereftálico y 2,5-diclorotereftálico. Entre

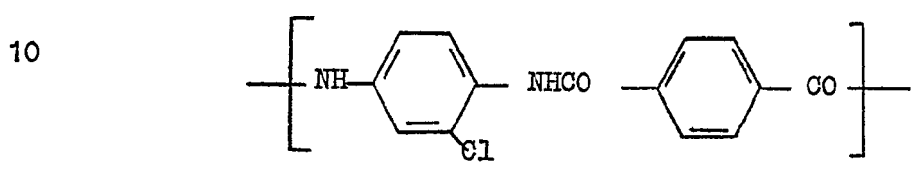


1 las polycarboamidas preferidas que pueden constituir los nuevos filamentos de este invento se encuentran los homopolímeros o copolímeros de:

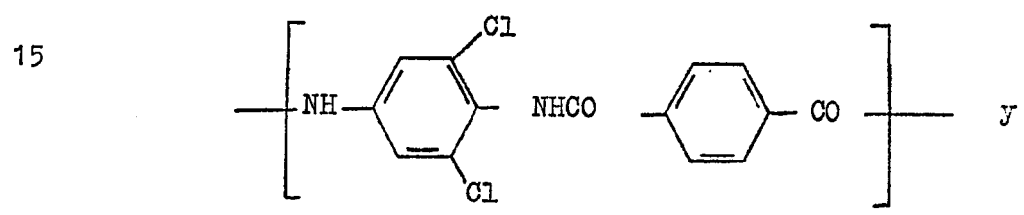
poli(p-fenilentereftalamida)



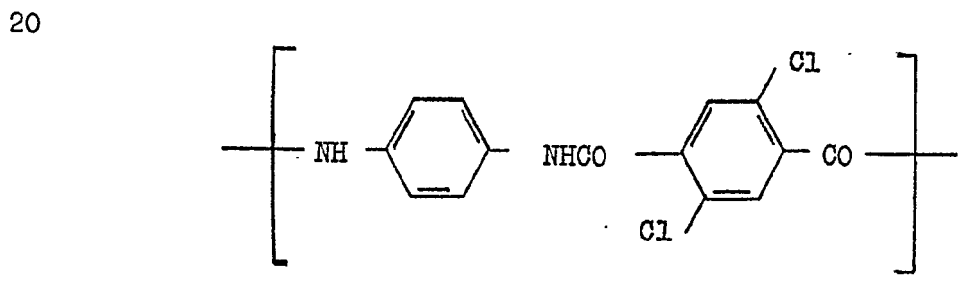
poli(2-cloro-p-fenilentereftalamida)



poli(2,6-dicloro-p-fenilentereftalamida)



poli(p-fenilen-2,5-diclorotereftalamida)

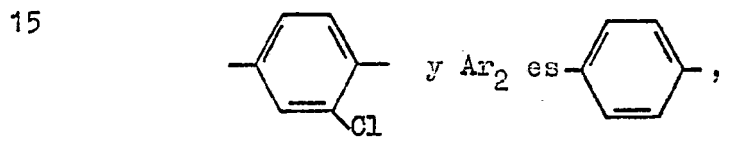


25

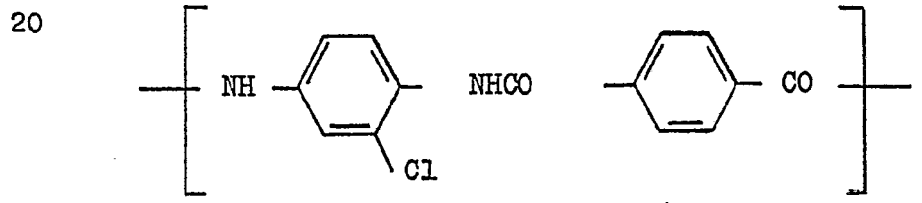


10 DEC 1968

1 La designación de las posiciones de los grupos sus-  
 tituyentes sobre los núcleos aromáticos de las policarbo-  
 amidas aquí descritas se refiere a la posición o posicio-  
 nes del sustituyente o sustituyentes sobre la diamina y/o  
 5 el diácido reaccionantes a partir de los cuales se prepara  
 la poliamida. Por lo tanto, el nombre dado a cualquier po-  
 liamida aquí identificada incluye también los polímeros re-  
 sultantes de la distribución al azar de un extremo a otro  
 de las unidades diamina y diácido. Análogamente, los radi-  
 cales divalentes  $Ar_1$  y  $Ar_2$  en la Fórmula (I) pueden formar  
 10 parte de la unidad estructural como se ha ilustrado o en  
 posición invertida. Por ejemplo, cuando la policarboamida  
 se prepara a partir de 2-cloro-p-fenilendiamina y ácido  
 tereftálico,  $Ar_1$  es



la unidad estructural de Fórmula (I) será:

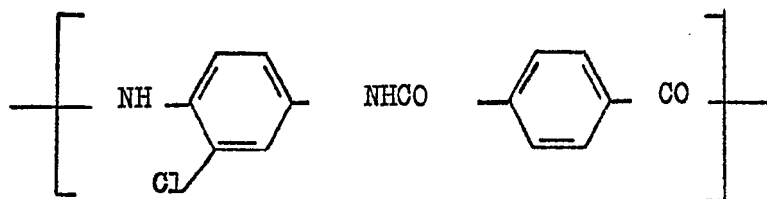


25



10 D

1



5

o una distribución al azar de ambos tipos de unidades.

Los nuevos filamentos de este invento preparados a partir de dopes para hilatura que comprenden la polycarboamida, un medio líquido particular y una sal como el cloruro de litio o el cloruro cálcico, pueden ser obtenidos por diversas técnicas. Por ejemplo, un dope particular puede ser extruído en filamentos que, después de lavados y secos, presentan las propiedades de tracción inesperadamente altas características de los filamentos de este invento. En otros casos, los filamentos recién extruídos, lavados y secos, pueden ser calentados mientras están sometidos a tensión o mientras están siendo estirados para producir los niveles poco habituales de propiedades tensiles del filamento.

Los dopes líquidos ópticamente anisótrpos de este invento, que presentan diferentes propiedades de transmisión de la luz en diferentes direcciones en las regiones líquidas microscópicas del dope, pueden ser preparados por combinación de cantidades críticas de la polycarboamida, el medio líquido particular y la sal como cloruro de litio

25



1 o cloruro cálcico. Las fibras recién extruídas obtenidas  
a partir de estos dopes, en particular, presentan unas  
propieãades de tracci3n deseables.

5 La policarboamida útil en este invento puede ser  
preparada por procedimientos de polimerizaci3n en soluci3n  
a baja temperatura como los descritos, por ejemplo, en la  
patente estadounidense 3.063.966, a partir de una o mäs  
diaminas aromáticas con uno o mäs ácidos dicarboxílicos  
aromáticos. Los ácidos dicarboxílicos se emplean convenien  
10 temente en forma de sus dihaluros que se preparan fácilmen  
te por métodos conocidos: generalmente se prefiere el di-  
cloruro de ácido. Preferiblemente, estas polimerizaciones  
en soluci3n a baja temperatura se realizan preparando pri-  
mero una soluci3n enfriada de la diamina o diaminas en un  
15 disolvente o en una mezcla de disolventes tales como hexa-  
metilfosforamida, N-metilpirrolidona-2 o N,N-dimetilaceta-  
nida. A esta soluci3n se aãade el dicloruro de ácido apro-  
piado o sus mezclas, generalmente con agitaci3n y enfria-  
miento. Frecuentemente la precipitaci3n del polímero se  
20 produce al cabo de algunos minutos y en otras ocasiones la  
mezcla de reacci3n puede gelificar. La polimerizaci3n pue-  
de ser interrumpida agitando la mezcla de reacci3n con un  
no disolvente del polímero, por ejemplo agua, en un méz-  
clador adecuado. El polímero se recoge, se lava y se seca  
25 antes de ser almacenado o transformado en un dope posterior-



1 mente.

Las policarboamidas antes citadas se transforman en dopes útiles siguiendo varias técnicas. Generalmente la policarboamida se aísla después de su formación y en  
5 tonces se dispersa en un medio adecuado para formar una composición o dope, pero el propio medio de polimerización puede servir también como medio adecuado para formar estas composiciones o dopes.

Las policarboamidas aisladas de este invento, que  
10 tienen una viscosidad inherente del orden de 1 a 3,5 e incluso mayor, pueden ser combinadas con ácido sulfúrico concentrado (95-98 %), a la temperatura ambiente, para formar dopes con un contenido en polímero comprendido entre 1 y 25 % que pueden ser extruídos en húmedo en for  
15 ma de películas o extruídos en forma de fibras por procedimientos de hilatura en húmedo.

Otros dopes útiles para la formación de fibras comprenden alrededor de 5 a 25 % en peso de una policarboamida aislada de este invento y presentan una viscosidad inherente comprendida entre 1 y 2,6 aproximadamente,  
20 de 0,5 a 8 % en peso de cloruro de litio o de cloruro cálcico y de 67 a 94 % en peso de un líquido o mezcla de

- hexametilfosforamida,
- N-etilpirrolidona-2,
- 25 N,N-dimetilacetamida,



1 N,N,N',N'-tetrametilurea (TMU) o  
tetrametilensulfóxido.

5 Los dopes útiles para la formación de películas  
comprenden aproximadamente de 2 a 20 % en peso de la po-  
licarboamida aislada, de 0,5 a 5 % en peso de cloruro de  
litio y el resto es un líquido o mezcla de líquidos igual  
a la anterior. Estos dopes pueden ser preparados agitan-  
do los ingredientes combinados durante un periodo de has-  
ta 12 horas, empleando refrigeración externa para mante-  
10 ner la temperatura a unos 25°C, después de lo cual los  
dopes se cuellan en húmedo en forma de películas o se ex-  
truyen en forma de fibras por los métodos convencionales.  
Una combinación preferida para la preparación de dopes  
consiste en una mezcla de hexametilfosforamida/N-metil-  
15 pirrolidona-2, en el que las anidas respectivas se en-  
cuentran en una relación en volumen de 2/1. No obstante,  
las últimas anidas pueden ser utilizadas en una relación  
en volumen de 45-90/55-10 para la preparación de dopes  
útiles.

20 Los dopes útiles pueden obtenerse también por po-  
limerización in situ de miembros de la clase antes citada  
de polycarboamidas, con o sin neutralización del subpro-  
ducto ácido de la polimerización. Por ejemplo, puede pre-  
pararse un dope ácido de poli(p-fenilentereftalamida)  
25 adecuado para hilatura haciendo reaccionar p-fenilen-



1 diamina y cloruro de tereftaloilo, por ejemplo en una  
mezcla de hexametilfosforamida/N-metilpirrolidona-2  
(2/1 en volumen/volumen), utilizando refrigeración exter  
na para mantener la temperatura de reacción en las pro-  
5 ximidades de 40°C y empleando un agente terminador de ca-  
denas, tal como un exceso de p-fenilendiamina, ácido  
p-aminobenzoico, cloruro de benzoilo, anilina y simila-  
res, cuando sea necesario controlar el peso molecular.  
Puede prepararse un dope para hilatura neutralizado de,  
10 por ejemplo, poli(2,6-dicloro-p-fenilentereftalamida) en  
N,N-dimetilacetamida añadiendo al dope que contiene el po-  
límero una cantidad de un agente básico adecuado (por  
ejemplo, carbonato de litio, hidróxido de litio, óxido  
de litio, óxido cálcico, hidróxido cálcico) suficiente  
15 para neutralizar el subproducto ácido de la polimeriza-  
ción.

La preparación de un dope fluido puede ser favore-  
cida mediante la adición de cloruro de litio a la mezcla  
de reacción, mediante la aplicación de calor o por in-  
20 tensa agitación de la mezcla de reacción.

También se encuentran dentro de los límites del  
presente invento los dopes ópticamente anisótropos obte-  
nidos a partir de: cloruro de litio o de calcio y poli-  
(p-fenilentereftalamida) o poli(2-cloro-p-fenilenterefta-  
25 lamida), en N,N-dimetilacetamida, hexametilfosforamida,



1 N-metilpirrolidona-2 o N,N,N',N'-tetrametilurea. Las re-  
giones microscópicas de estos dopes, preparados a partir  
de cantidades críticas de los ingredientes antes citados,  
despolarizan a la luz polarizada en un plano. Este fenó-  
5 meno se pone de manifiesto colocando una capa del dope  
(por ejemplo en forma de una cuña) entre un polarizador  
y un analizador cruzados en un haz de luz. Se observa un  
aumento de la transmitancia luminosa a través del anali-  
zador, superior al observado cuando se coloca una célula  
10 vacía entre el polarizador y el analizador en las mismas  
condiciones. Análogamente, cuando se observa un dope ani-  
sótropo con un microscopio polarizante, el campo del mi-  
croscopio aparece brillante y, en ciertas condiciones,  
puede aparecer coloreado. Estos dopes birrefringentes  
15 pueden ser obtenidos en forma de una mezcla de fases ani-  
sótropa e isótropa o como una fase anisótropa solamente.

Un dope anisótropo hilable de esta clase compren-  
de alrededor de 6 a 15 % en peso de poli(p-fenilenteref-  
talamida), cuya viscosidad inherente está comprendida  
20 aproximadamente entre 0,7 y 2,1, de 0,5 hasta 5 % en peso  
de cloruro de litio, siendo el resto una mezcla de hexane-  
tilfosforamida y N-metilpirrolidona-2 que contiene más  
del 45 % en volumen de hexanetilfosforamida. Las cantida-  
des relativas de estos ingredientes, especialmente las  
25 de hexanetilfosforamida y N-metilpirrolidona-2, contri-



1            buyen a la facilidad con que se obtienen estos dopes pa-  
ra hilatura. Por ejemplo, como se ilustra en los ejem-  
plos que siguen, se obtiene un dope para hilatura fluído  
a la temperatura ambiente a partir de estos ingredientes  
5            cuando se emplea una mezcla particular de amidas. Sin em-  
bargo, cuando se emplea una mezcla de amidas diferente  
que contiene más hexametilfosforamida, con las mismas can-  
tidades de polímero y sal, los ingredientes combinados  
deben ser calentados por lo menos hasta unos 35°C para  
10           consegir un dope fluído cuya birrefringencia pueda ser  
observada. Es importante distinguir entre una dispersión  
fluída y un dope líquido. Esto es, a 35°C el dope está  
formado por dos fases líquidas, mientras que a la tempe-  
ratura ambiente es fluído pero contiene una fase sólida  
15           dispersada (birrefringente). La preparación de los dopes  
se realiza preferiblemente mezclando intensamente los in-  
gredientes y utilizando temperaturas bajas, por ejemplo  
de 0° a -10°C solamente.

            Otro dope anisótropo hilable comprende alrededor  
20           de 5 a 25 % en peso de poli(2-cloro-p-fenilentereftalanida),  
cuya viscosidad inherente está comprendida entre  
0,7 y 3 aproximadamente, de 0,5 a 8 % en peso de cloruro  
de litio y el resto de N,N-dimetilacetamida. Además pue-  
den prepararse dopes anisótropos que comprenden(1) poli-  
25           (2-cloro-p-fenilentereftalanida), cloruro de litio y



0 DIC 1954

1 N,N,N',N'-tetrametilurea (TMU) y (2) el mismo polímero  
con N,N-dimetilacetamida y cloruro cálcico. Por ejemplo,  
se prepara un dope anisótropo combinando 2,5 g de poli-  
(2-cloro-p-fenilentereftalamida) ( $\eta_{inh} = 1,27$ ) con 25 ml  
5 de una mezcla preparada a partir de 3,56 g de cloruro de  
litio y 100 ml de TMU. Este dope produce un campo brillan  
te en un microscopio polarizante y presenta un valor de  
la transmitancia (T) de 81 medido en dicho microscopio.

También se prepara un dope anisótropo combinando  
10 3,0 g de poli(2-cloro-p-fenilentereftalamida) ( $\eta_{inh} =$   
1,27) con 25 ml de N,N-dimetilacetamida y 0,75 g de  
CaCl<sub>2</sub>. Después de haber mezclado estos ingredientes en  
un sacudidor, se obtiene un dope anisótropo ya que presen  
ta un valor de la transmitancia (T) de 88.

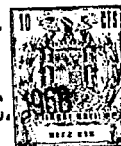
15 Existe una relación compleja entre la cantidad de  
poli(2-cloro-p-fenilentereftalamida) y la viscosidad in-  
herente de la misma, la cantidad de sal y la cantidad o  
cantidades de amida o anidas que determina si una prepa-  
ración dada para dope es o no ópticamente anisótropa en  
20 condiciones por lo demás constantes. A título ilustrati-  
vo, un dope isótropo puede convertirse en anisótropo va-  
riando la concentración de polímero. Por ejemplo, un dope  
transparente constituido por 10 g de poli(2-cloro-p-feni-  
lentereftalamida) ( $\eta_{inh} = 1,13$ ) en 100 ml de una mezcla  
25 de 100 ml de N,N-dimetilacetamida y 4,3 g de cloruro de



1 litio es isótropo. Sin embargo, cuando se añade a la mez-  
cla 10 g adicionales del polímero el dope resultante pre-  
senta turbidez y anisotropía como demuestran los estudios  
5 de despolarización de la luz. El hecho de que la cantidad  
de sal presente en el dope contribuye a la naturaleza del  
mismo es demostrado observando que un dope constituido por  
20 g de poli(2-cloro-p-fenilentereftalamida) ( $\eta_{inh} = 1,13$ )  
y 100 ml de una mezcla de 100 ml de N,N-dimetilacetamida  
y 7 g de cloruro de litio, es isótropo.

10 Los dopes que contienen poli(2-cloro-p-fenilenteref-  
talamida) pueden ser separados en dos capas, una capa su-  
perior isótropa y una capa inferior más densa, anisótropa.  
Esta separación puede conseguirse, por ejemplo, dejando  
15 en reposo un dope para hilatura durante un periodo de tiem-  
po suficiente para conseguir la separación (por ejemplo,  
una semana) o, por ejemplo, por centrifugación. Igual que  
un dope isótropo de poli(2-cloro-p-fenilentereftalamida)  
puede ser convertido en un dope anisótropo variando la  
concentración de polímero para una viscosidad inherente  
20 del polímero constante, puede obtenerse un cambio de volu-  
men de una fase anisótropa dada en un sistema de dope de  
dos capas incorporando al mismo un polímero de viscosidad  
inherente mayor. Por ejemplo, un dope formado por 10 g  
de poli(2-cloro-p-fenilentereftalamida) ( $\eta_{inh} = 1,13$ ) en  
25 100 ml de una mezcla obtenida combinando 100 ml de

10 DIC



1 N,N-dimetilacetamida y 3,12 g de cloruro de litio, se se-  
para en dos capas al dejarlo en reposo. La capa del fondo  
constituye el 20 % del volumen total. Cuando el dope se  
prepara con 10 g de este polímero con una viscosidad inhe-  
5 rente de 1,85, la capa anisótropa del fondo constituye el  
33 % del volumen total.

Se ha observado que la cantidad máxima de sal que  
puede ser utilizada para obtener un dope anisótropo de es-  
te polímero aumenta a medida que aumenta la viscosidad  
10 inherente del polímero empleado para preparar el dope.

En los ejemplos que siguen, el caracter anisótropo  
de los dopes de poli(p-fenilentereftalamida) y poli-  
(2-cloro-p-fenilentereftalamida) se describen en función  
del campo brillante observado en un microscopio polarizan-  
te y mediante un valor numérico de la transmitancia de la  
15 luz a través de polarizadores cruzados, identificado como  
"T". La determinación de esta última cantidad puede rea-  
lizarse colocando un dope anisótropo de este invento, pre-  
parado en la forma aquí descrita y no conteniendo materia  
sólida en suspensión, entre un polarizador y un analiza-  
20 dor cruzados. La muestra de dope se emplea convenientemente  
en forma de una capa de 80 micras de espesor. Así,  
una gota tomada del interior de una muestra de dope de  
este invento se coloca sobre una placa de vidrio limpia  
25 y seca, exenta de tensiones y sobre la gota se comprime



1 una tapa cuadrada de vidrio, soportada sobre uno de sus  
bordes por un tubo de vidrio o alambre de espesor cono-  
cido (es conveniente un diámetro de 1,3 mm) con objeto  
de formar la parte superior de una cuña líquida. Los bor-  
5 des se cierran con un aglutinante de secado rápido, evi-  
tando el contacto con el dope. El borde afilado de la  
cuña queda cerrado por el exceso de dope que es exprimi-  
do hacia afuera. En la operación deben adoptarse los cui-  
dados habituales para evitar la evaporación, la absorción  
10 de humedad, una acción de cizalla excesiva, la suciedad  
y cualquier partícula sólida suspendida.

La cuña se coloca en un haz luminoso, sobre la pla-  
tina de un microscopio, entre un polarizador y un anali-  
zador cruzados. El haz luminoso tiene la intensidad nor-  
malmente empleada en los exámenes microscópicos. La cuña  
15 se coloca de forma que el espesor del centro de la capa  
o dope a través del cual pasa el haz luminoso sea de 80  
micras. La intensidad se mide con el polarizador y el  
anализador cruzados ( $I_{+}^S$ ) (el supraíndice s significa que  
en la cuña se encuentra la muestra presente) y sin el  
20 analizador ( $I_{-}^S$ ) y se obtiene la diferencia  $I_{-}^S - I_{+}^S$ . La  
luz transmitida puede ser medida por los detectores con-  
vencionales sensibles a la luz (por ejemplo fotomulti-  
plicadores, luxímetros de selenio o cadmio, bolómetros,  
etc.). A continuación se realizan las mismas medidas  
25



1 sobre una cuña construída de forma similar que contiene  
aire y se registra la diferencia  $I_-^c - I_+^c$  (el supraíndice  
c significa control). Cuando los dopes de este invento se  
colocan en la cuña, la expresión  $(I_-^c - I_+^c) - (I_-^s - I_+^s)$  será  
5 mayor de cero y mayor de lo que puede ser atribuído al  
error experimental, empleando las precauciones razonables  
y una instrumentación precisa. Representa el aumento de  
la transmitancia de la luz a través del analizador debido  
a la presencia de la muestra. La magnitud de  $(I_-^c - I_+^c) -$   
10  $(I_-^s - I_+^s)$  variará con el disolvente que se está utilizando,  
la concentración de polímero, la concentración de sal  
disuelta y las unidades en que se mide la intensidad de  
la luz.

En los ejemplos, el aparato mediante el cual se de-  
15 termina el carácter anisótropo o valor de "T" de los dopes  
está constituído esencialmente por un iluminador ortoscó-  
pico de A.O. Spencer que contiene una lámpara de micros-  
copio de wolframio para sobrevoltaje (temperatura de co-  
lor 3800°K), una cuña óptica que contiene la muestra, una  
20 cuña óptica que contiene aire, un microscopio polarizante  
Bausch & Lomb con un objetivo Leitz 10X y un ocular Leitz  
10X Periplan, una cámara polaroide MP3 Industrial Land  
y un exposímetro Gossen Sinarsix. La cuña que contiene la  
25 muestra se prepara en la forma antes descrita y se coloca  
en la platina del microscopio (es decir, entre el polari-



1 zador y el analizador) para proporcionar una capa de mues  
tra de 80 micras de espesor en la trayectoria de cualquier  
luz que llegue al analizador y al luxímetro. El polariza-  
5 dor y el analizador se ajustan para dar planos de polari-  
zación cruzados de  $90^\circ$ . La luz procedente de la lámpara  
que atraviesa el analizador a través del camino antes des-  
crito es proyectada en la cámara y es medida en el plano  
de la imagen (al nivel del vidrio inferior) por el exposí-  
metro ( $I_+^S$ ). Se realiza la misma medida retirando el anali-  
10 zador ( $I_-^S$ ). Esto se repite con la cuña de control de aire  
de 80 micras de espesor para dar los valores  $I_+^C$  e  $I_-^C$ . Las  
lecturas de la luz del exposímetro Sinarsix pueden ser  
convertidas en intensidades luminosas multiplicándolas por  
0,301 (es decir, por  $\log 2$ ) y determinando el antilog<sub>10</sub> de  
15 este producto. Estos valores se designan por  $I_+^{S'}$ ,  $I_-^{S'}$ ,  
 $I_+^{C'}$  e  $I_-^{C'}$ . La expresión  $I_+^{S'}/I_-^{S'}$  es la relación de las in-  
tensidades luminosas transmitidas por los dopes de este  
invento. La expresión  $I_+^{C'}/I_-^{C'}$  es la relación de la luz  
transmitida por la cuña de control. La diferencia ( $I_+^{S'}/I_-^{S'}$ )-  
20 ( $I_+^{C'}/I_-^{C'}$ ) representa el aumento de intensidad de la luz  
transmitida debida a la presencia en la cuña de un dope de  
este invento entre el polarizador y el analizador cruzados.

Puesto que el valor teórico máximo de  $I_+^{S'}/I_-^{S'}$  -  
 $I_+^{C'}/I_-^{C'}$  es igual a 0,5, puede tomarse convenientemente co-  
25 mo índice del aumento de la transmitancia luminosa la ex-



1            presión  $2(I_+^{S'}/I_-^{S'} - I_+^{C'}/I_-^{C'}) \times 100$ ; este valor es igual  
a T. De esta forma, el valor máximo de  $2(I_+^{S'}/I_-^{S'} -$   
5             $I_+^{C'}/I_-^{C'}) \times 100$  es igual a 100. Empleando el método antes  
descrito, se ha observado que los dopes isótropos dan va-  
lores no superiores a 2. Por lo tanto, los valores mayo-  
res de 2 se consideran reales y son debidos a la naturale-  
za anisótropa de los dopes de este invento.

Las fibras de gran tenacidad y elevado módulo pre-  
paradas a partir de los dopes antes descritos constituyen  
10           otro objeto del presente invento. Estas fibras, consti-  
tuidas por las policarboamidas antes descritas, presentan  
unos valores iniciales del módulo superiores a unos 170 gpd  
y presentan unos ángulos de orientación inferiores a unos  
40°. Como se indica en los ejemplos que siguen, las nue-  
vas fibras de este invento pueden ser obtenidas como los  
15           productos de la extrusión directa de los dopes antes des-  
critos o bien pueden ser obtenidas calentando la fibra  
extruída mientras se encuentra sometida a tensión o está  
siendo estirada o calentándolas después de haberlas esti-  
20           rado. En estos últimos tratamientos, las fibras se esti-  
ran de 1,01 a 1,5 veces y se calientan entre unos 200° y  
650°C, preferiblemente entre 300° y 600°C. Las fibras de  
este invento son útiles para cordones de neumáticos y en  
los laminados de plástico reforzado debido a su elevado  
25           módulo inicial, resistencia mecánica y estabilidad térmica.



1 ca. Entre las aplicaciones finales específicas de los laminados podemos mencionar los esquíes, arcos, cañas de pescar y ejes de los palos de golf.

5 En la preparación de estas nuevas fibras, los dopes antes descritos, tanto isótropos como anisótropos, se extruyen primero en forma de fibras mediante técnicas y equipos convencionales para la extrusión en húmedo y en seco. (Los siguientes ejemplos ilustran que estas fibras tal como se obtienen en la extrusión poseen también unos niveles poco habituales de propiedades de tracción, es decir, muchas presentan un módulo inicial de 170 gpd o mayor). En la extrusión en húmedo, un dope como el antes descrito, y cuya temperatura puede variar entre 5° y 20°C aproximadamente, se extruye en un baño coagulante adecuado, por ejemplo un baño de agua mantenido a 5-30°C. Otros coagulantes útiles son el etilenglicol, el glicerol, las mezclas de agua y N,N,N',N'-tetrametilurea, el isopropanol, las mezclas de agua y alcohol y los baños salinos acuosos. Estos se mantienen preferiblemente a la temperatura ambiente. La extrusión en seco puede realizarse extruyendo el dope en una columna caliente con lo que se produce la evaporación y se forman las fibras.

10

15

20

Después de formadas, las fibras pueden pasar por un rodillo de aplicación de acabado y se arrollan en bobinas. El desarrollo de los niveles máximos de propiedades de las

25



1 fibras y del hilo se favorece mojando las bobinas en agua  
o en mezclas de agua y líquidos orgánicos inertes misci-  
bles con aquélla (por ejemplo, acetona, alcohol etílico,  
glicerol, N,N,N'N'-tetrametilurea y N,N-dimetilacetamida)  
5 para separar la amida u otro líquido y la sal residuales,  
seguido de secado. La eliminación de la sal también puede  
realizarse pasando la fibra o hilo a través de baños acu-  
sos durante la operación, rociando las bobinas con agua a  
medida que se forma el hilo y lavando o sumergiendo las  
10 madejas de hilo en lugar de las bobinas.

Si las fibras tal como son extruídas, lavadas y se-  
cas, no presentan ángulos de orientación menores de unos  
40° y módulos iniciales mayores de unos 170 gpd, las pro-  
piedades deseadas son comunicadas a las mismas sometién-  
15 das a los tratamientos de calefacción y estirado previa-  
mente descritos. Estos tratamientos se realizan empleando  
pernos, ranuras, barras y placas calientes y se realizan  
en atmósfera de aire o de nitrógeno.

También pueden prepararse a partir de los dopes an-  
20 tes descritos películas, fíbridos y revestimientos. Las  
películas se extruyen en húmedo por los métodos convencio-  
nales y los fíbridos se preparan utilizando procedimientos  
de precipitación como los descritos en la patente estado-  
unidense 2.999.788. Estos fíbridos pueden ser prensados  
25 para formar papeles.



1

### Medidas y ensayos

Ángulo de orientación: El ángulo de orientación de la fibra se determina por el método general descrito en Krimm y Tobolsky, Textile Research Journal, Vol. 21, págs. 805-22 (1951). Se obtiene un diagrama de difracción de rayos X de ángulo ancho (diagrama de transmisión) de la fibra, empleando radiación  $\text{CuK}\alpha$ , un espesor de la fibra de 20 mils (0,05 cm), una distancia entre la muestra y la película de 5 cm y un tiempo de exposición de 45 minutos. Se mide la longitud del arco en grados ( $2\theta$ ) en la intensidad semi-máxima de una mancha de difracción ecuatorial principal y se toma como el ángulo de orientación de la muestra. Como la representación de la intensidad es esencialmente una curva de Gauss y la medida se realiza a la intensidad semi-máxima, el significado físico del ángulo de orientación dado por la determinación es que aproximadamente el 77 % de los cristalitas están alineados dentro de este ángulo alrededor del eje de la fibra.

Los arcos específicos utilizados para ángulos de orientación se encuentran en las siguientes posiciones,  $2\theta$ , para las fibras de los siguientes polímeros aquí descritos:

poli(p-fenilentereftalamida)	22,5°
poli(2-cloro-p-fenilentereftalamida)	18,5°
poli(2,6-dicloro-p-fenilentereftalamida)	16,8°



- 1 poli(p-fenilen-2,5-diclorotereftalamida) 15,9°  
copoli(p-fenilentereftalamida/2,6-dicloro-  
ro-p-fenilentereftalamida) 16,5°

Viscosidad inherente: La viscosidad inherente

- 5 ( $\eta_{inh}$ ) se define mediante la siguiente ecuación:

$$\eta_{inh} = \frac{\ln(\eta_{rel})}{C}$$

- donde ( $\eta_{rel}$ ) representa la viscosidad relativa y C re-  
presenta una concentración de 0,5 g del polímero en  
100 ml de disolvente. La viscosidad relativa ( $\eta_{rel}$ ) se  
10 determina dividiendo el tiempo del paso en un viscosímetro  
capilar de una solución diluida del polímero por el  
tiempo de paso del disolvente puro. Las soluciones di-  
luídas utilizadas aquí para la determinación de  $\eta_{rel}$   
son las de la concentración expresada por C anteriormen-  
15 te; los tiempos de paso se determinan a 30°C, utilizando  
ácido sulfúrico concentrado (95-98 %) como disolvente.

- Las propiedades de la fibra de tenacidad, alargamiento y módulo inicial se representan por T/E/MI y se  
dan en sus unidades convencionales, g/denier, porcentaje  
20 y g/denier respectivamente. El denier se representa por  
Den. El tratamiento de descrudado a ebullición de las fi-  
bras antes de los ensayos físicos consiste en hervir las  
fibras durante 30 minutos en una solución acuosa al 0,1 %  
de laurilsulfato sódico, enjuagar, secar a 40°C durante  
25 1 hora y acondicionar a 21°C y 65 % de humedad relativa



1 durante 16 horas.

Las propiedades de tracción se determinan en muestras de fibra o de hilo que miden aproximadamente una pulgada de longitud (2,5 cm) entre las mandíbulas de un aparato Instron (Instron Engineering Corp., Canton, Mass.) y que son sometidas a una carga suficiente para producir un alargamiento a razón de 10-60 % por minuto, medido a 21°C y 65 % de humedad relativa.

Los siguientes ejemplos son ilustrativos de la práctica del invento. Las partes y porcentajes se dan en peso a menos que se indique lo contrario.

#### EJEMPLO 1

Este ejemplo ilustra una síntesis de poli(p-fenil-lentereftalamida), empleando cloruro de benzoílo como terminador de la cadena.

En una vasija adecuada se combinan 16,2 g (0,15 moles) de p-fenilendiamina, 0,63 g (0,0045 moles) de cloruro de benzoílo, 180 ml de hexametilfosforamida y 90 ml de N-metilpirrolidona-2 y se agita durante 15 minutos mientras se enfría en un baño de hielo y agua. A la solución fría resultante se añaden 30 g (0,146 moles) de cloruro de tereftaloílo, produciendo con ello un espesamiento inmediato del contenido de la vasija. Al cabo de 3 minutos se produce una mezcla transparente, semejante a una jalea. Después de añadir agua para interrumpir la polimerización,



10

1 la mezcla de reacción se agita con más agua en un mez-  
 clador para precipitar el polímero. Después de secar du-  
 rante toda la noche el producto aislado a 85°C en una es-  
 tufa de vacío, se obtiene una poli(p-fenilentereftalamida)  
 5 fibrosa, de color amarillo claro, pesando 35,7 g,  $\eta_{inh} =$   
 2,25.

El producto obtenido mediante una síntesis similar  
 empleando ácido p-aminobenzoico como terminador presenta  
 una viscosidad inherente de 2,23.

10

EJEMPLO 2

Este ejemplo ilustra la preparación de una pelícu-  
 la flexible y tenaz y de fibras a partir de la poliamida  
 descrita en el Ejemplo 1.

Preparación de la película

15

Se prepara un dope conteniendo 2,8 % en peso de po-  
 límero y 1,8 % en peso de sal, combinando 8 g de la po-  
 liamida del Ejemplo 1 ( $\eta_{inh} = 2,25$ ), 5 g de cloruro de  
 litio y 260 ml de una mezcla de hexametilfosforamida/  
 N-metilpirrolidona-2 (2/1 en volumen/volumen). Utilizando  
 20 una cuchilla de 0,005 pulgadas (0,127 mm), este dope se  
 cuele en forma de película que se coagula en agua, se la-  
 va con agua a continuación y se seca a 85°C en una estufa  
 de vacío. Se obtiene una película casi transparente, te-  
 naz, auto-sustentable, muy flexible y de color amarillo  
 25 claro. En condiciones distintas de lavado y secado se ob-



1 tienen películas similares.

Preparación de la fibra

5 Se prepara un dope para hilatura conteniendo 5,3 %  
 en peso de polímero y 3,3% en peso de sal combinando en  
 primer lugar 16 g de la poliamida preparada en el Ejem-  
 plo 1 ( $\eta_{inh} = 2,25$ ), 10 g de cloruro de litio, 180 ml de  
 hexametilfosforamida y 90 ml de N-metilpirrolidona-2, re-  
 frigerando con un baño de hielo. Estos ingredientes se  
 agitan durante unas 12 horas, utilizando un baño de hie-  
 10 lo, a medida que es necesario, para mantener la temperatu-  
 ra del dope entre 0° y 15°C aproximadamente. El dope se  
 mantiene durante 24 horas a 25°C en una caja seca. A con-  
 tinuación se extruye el dope a través de una hilera de  
 5 orificios, cada uno de ellos de 0,004 pulgadas (0,01 cm)  
 de diámetro, en un baño coagulante de agua mantenido a  
 15 25°C. Las fibras resultantes se arrollan a una velocidad  
 de 105 pies/minuto (32 m/minuto). Después de sumergir la  
 bobina en agua y secar, las fibras presentan las siguien-  
 tes propiedades: T/E/Li/Den: 3,9/9/131/3,4; el ángulo de  
 20 orientación es de 40° aproximadamente.

EJEMPLO 3

Este ejemplo ilustra la preparación de poli(p-fe-  
 nilentereftalamida) de elevado peso molecular y la prepa-  
 ración a partir de la misma de fibras con propiedades de  
 25 tracción mejoradas.



1           A una solución de 21,6 g (0,2 moles) de p-fenilendiamina en 320 ml de hexametilfosforamida se añaden 40,6 g (0,2 moles) de cloruro de tereftaloilo, refrigerando con un baño de agua. La mezcla de reacción se deja en reposo durante toda la noche y el polímero precipitado se recoge y se divide en 6 porciones que se lavan tres veces con agua y una vez con acetona en un mezclador que opera a gran velocidad. Después de secar el producto en una estufa de vacío a 60°C durante 5 días, se obtiene poli(p-fenilentereftalamida) con rendimiento cuantitativo ( $\eta_{inh} = 2,59$ ).

5           Se prepara un dope para hilatura conteniendo 6,2 % en peso de polímero y 4,0 % en peso de sal combinando primero 15 g de la poliamida antes preparada, 9,7 g de cloruro de litio, 140 ml de hexametilfosforamida y 70 ml de N-metilpirrolidona-2, refrigerando con un baño de hielo. A continuación se agitan estos ingredientes durante unas 12 horas a 25°C aproximadamente (enfriando con un baño de hielo cuando sea necesario). El dope se extruye a través de una hilera de 20 orificios, cada uno de ellos de 0,003 pulgadas (0,08 mm) de diámetro, en un baño de agua mantenido a 25°C. Después de arrollar las fibras resultantes, lavar en la bobina con agua y secar, presentan las siguientes propiedades: T/E/M/Den: 3,8/18/123/2,9; el ángulo de orientación es 50°. Estas fibras se sumergen sobre la bobina en ácido fórmico caliente, se vuelven a sumergir en



1        agua y después se secan antes de estirar. Después de es-  
tirar estas fibras 1,1X en una ranura caliente de 14 pul-  
gadas (0,36 metros) de longitud (la temperatura en el cen-  
tro de la ranura es de 400°C; el tiempo de permanencia en  
5        la ranura es de 2,4 segundos) en atmósfera de nitrógeno,  
presentan las siguientes propiedades: T/E/Li/Den.: 4,7/  
2,4/228/3; el ángulo de orientación es de 27°. Después de  
pasar las fibras estiradas a través de una ranura calien-  
te de 14 pulgadas (0,36 m) de longitud (la temperatura en  
10        el centro de la ranura es de 500°C; el tiempo de permanen-  
cia en la ranura es de 2,4 segundos), en atmósfera de ni-  
trógeno, presentan las siguientes propiedades: T/E/Li/Den.:  
7,8/1,7/467/2,7; el ángulo de orientación es de 19°. Des-  
pués de recibir un tercer tratamiento térmico (la ranura  
15        y el tiempo de permanencia son los mismos; la temperatura  
en el centro de la ranura es de 530°C), las fibras presen-  
tan las siguientes propiedades: T/E/Li: 6,9/1,3/564; el  
ángulo de orientación es de 16°.

#### EJEMPLO 4

20        Este ejemplo ilustra la preparación de fibras de  
poli(p-fenilentereftalamida) a partir de un dope para hila-  
tura obtenido por polimerización in situ.

25        A una mezcla de 60 ml de hexametilfosforamida y 30  
ml de N-metilpirrolidona-2 se añaden 5,4 g (0,05 moles)  
de p-fenilendiamina y 0,28 g (0,002 moles) de cloruro de



1 benzoílo. Estos ingredientes se agitan durante 15 minutos  
antes de añadir 10 g (0,05 moles) de cloruro de terefta-  
loílo, enfriando con un baño de agua para mantener la tem-  
peratura de la reacción por debajo de unos 40°C. Después  
5 la mezcla de reacción se agita durante 0,5 horas y el dope  
para hilatura caliente resultante (30-40°C) se extruye a  
través de una hilera de un solo orificio en un baño coagu-  
lante de agua templada. Después de arrollar la fibra emer-  
gente, lavar sobre la bobina en agua y secar, presenta las  
10 siguientes propiedades: T/E/II/Den: 1,1/0,7/137/7,6; el  
ángulo de orientación es de 36°.

Una muestra del polímero, aislada del dope para hi-  
latura, presenta una viscosidad inherente de 1,35.

#### EJEMPLO 5

15 Este ejemplo ilustra la preparación de fibras de  
poli(p-fenilentereftalamida) a partir de un dope para hi-  
latura en ácido sulfúrico concentrado (95-98 %).

Se disuelven 21,6 g (0,2 moles) de p-fenilendiamina  
en 320 ml de hexametilfosforamida y la solución resultante  
20 se enfría durante 10 minutos en un baño de hielo y agua.  
Se añaden 40,6 g (0,2 moles) de cloruro de tereftaloílo  
pulverizado, con intensa agitación, mientras se prosigue  
el enfriamiento. El polímero precipita en unos 15 segundos.  
La mezcla de reacción se agita mecánicamente durante 1 mi-  
25 nuto aproximadamente y después se mezcla con una espátula



1 formando un polvo húmedo. La mezcla se deja en reposo a  
la temperatura ambiente durante algunas horas antes de  
añadir 500 ml de N,N,N',N'-tetrametilurea para producir  
una pasta espesa. Después de separar una porción de esta  
5 pasta, el resto se divide en cuatro remesas distintas. Ca-  
da remesa se agita con agua (3 x 350 ml) en un mezclador.  
El polímero obtenido a partir de las remesas combinadas  
se seca en una estufa de vacío a unos 90°C, durante 2 días,  
para producir poli(p-fenilentereftalamida) en forma de  
10 polvo amarillo fibroso, 40,5 g,  $\eta_{inh} = 2,36$ .

Se disuelven 7,0 g de la poliamida antes descrita  
en 50 ml de ácido sulfúrico concentrado (95-98 %) para for-  
mar un dope para hilatura conteniendo 7,2 % de polímero.  
El dope se extruye a través de una hilera de un solo ori-  
ficio (de 0,004 pulgadas de diámetro, 0,01 cm) en un baño  
15 de agua mantenido a 40-45°C. La fibra resultante se arro-  
lla en una bobina que se sumerge en agua fría durante 1 ho-  
ra, a continuación en una mezcla de N,N-dimetilacetamida/  
agua (50/50 en volumen/volumen) durante 1 hora y de nuevo  
en agua durante otra hora. Se lava con acetona y se seca  
20 a la temperatura ambiente. La fibra seca presenta las si-  
guientes propiedades: T/E/Ki: 2,6/4,8/146; el ángulo de  
orientación es de 50°. Después de estirar la fibra 1,1K en  
una ranura caliente de 14 pulgadas (0,36 m) de longitud  
25 (la temperatura en el centro de la ranura es de 400°C; el



1968

1 tiempo de permanencia en la ranura es de 2,4 segundos),  
en atmósfera de nitrógeno, presenta las siguientes propie-  
dades: T/E/hi: 1,7/1,0/233; el ángulo de orientación es  
de 27°.

5

#### EJEMPLO 6

Este ejemplo ilustra la preparación de fibras de  
poli(p-fenilentereftalamida) a partir de un dope para hi-  
latura en ácido sulfúrico concentrado (95-98 %) y la me-  
jora conseguida en las propiedades de la fibra mediante  
10 un tratamiento térmico posterior.

A una solución de 21,6 g (0,2 moles) de p-fenilen-  
diamina disueltos en una mezcla de 240 ml de hexametil-  
fosforamida y 120 ml de N-metilpirrolidona-2, se añaden  
40,6 g (0,2 moles) de cloruro de tereftaloilo, empleando  
15 un baño refrigerante de agua y hielo. El polímero se sepa-  
ra de la solución en cuestión de segundos. La mezcla de  
reacción se deja en reposo durante 1 hora, después de lo  
cual se aísla el polímero y se agita con agua en un mezcla-  
dor. Después de secar el producto en una estufa de vacío  
20 a 35°C, durante 3 días, se obtiene con rendimiento cuanti-  
tativo poli(p-fenilentereftalamida) fibrosa, de color ama-  
rillo pálido,  $\eta_{inh} = 3,6$ .

La poliamida antes descrita se disuelve en ácido sul-  
fúrico concentrado (95-98 %) para formar un dope para hila-  
25 tura aproximadamente al 5 % (peso/volumen). Este dope se



1 extruye a una presión de 250 psi (17,2 kg/cm<sup>2</sup>) a través  
de una hilera de 100 orificios, cada uno de ellos de  
0,003 pulgadas (0,08 mm) de diámetro, en un baño de agua  
mantenido entre 15° y 18°C. El haz de hilo pasa alrededor  
5 de una serie de cilindros en el baño y es arrollado en bobinas. Las bobinas se sumergen (1) en agua durante algunas horas, (2) en solución de carbonato sódico diluido durante toda la noche y (3) en agua corriente durante algunas horas antes de secarlas en aire a la temperatura ambiente.  
10 Después de descrudar por ebullición y secar las fibras, presentan las siguientes propiedades: T/E/Mi/Den: 3/14,2/107/1,3. Después de estirar el hilo 1,14X, en atmósfera de nitrógeno, en una ranura caliente de 14 pulgadas (0,36 m) de longitud (la temperatura en el centro de la ranura es  
15 de 530°C; el tiempo de permanencia en la ranura es de 2,4 segundos), el hilo presenta las siguientes propiedades: T/E/Mi/Den: 3,1/1,0/383/69,4; el ángulo de orientación es de 23°.

#### EJEMPLO 7

20 Este ejemplo ilustra la preparación de fibras de elevado módulo de poli(2-cloro-p-fenilentereftalamida).

#### A

Se disuelven 35 g (0,245 moles) de 2-cloro-p-fenilendiamina en 425 ml de hexametildisostoreamida y la solución re  
25 sultante se enfría durante 10 minutos con un baño de hie-



1 lo y agua, con agitación. A esta solución se añaden, de una  
sola vez, con enfriamiento e intensa agitación, 49,7 g  
(0,245 moles) de cloruro de tereftaloilo pulverizado. La  
precipitación del polímero comienza en unos 15 segundos.  
5 En otros 15 segundos la mezcla de reacción se pone tan rí-  
gida que resulta difícil agitarla. El enfriamiento y la es-  
casa agitación posible se prosiguen durante 45 minutos. Des-  
pués de dejar en reposo la mezcla de reacción durante la  
noche, se añaden 400 ml de N,N-dimetilacetamida. El políme-  
ro se lava en cuatro remesas en un mezclador, lavando cada  
10 remesa dos veces con agua y una vez con acetona. Las mues-  
tras de polímero lavado combinadas se secan en una estufa  
de vacío durante 12 horas a 50°C y después se guardan duran-  
te 2 días en una caja seca a la temperatura ambiente. Se  
obtienen 31,6 g de poli(2-cloro-p-fenilentereftalamida)  
15  $\eta_{inh} = 1,8$ .

Se prepara un dope para hilatura disolviendo 2,5 g  
de la poliamida antes descrita en 25 ml de una mezcla de  
100 ml de N,N-dimetilacetamida y 6,2 g de cloruro de litio.  
20 El dope viscoso, conteniendo 9,2 % en peso de polímero y  
5,6 % en peso de sal, se extruye a través de una hilera de  
20 orificios, cada uno de ellos de 0,003 pulgadas (0,08 mm)  
de diámetro, en un baño de agua mantenido a 25°C. Las fi-  
bras emergentes se arrollan a una velocidad de 51 pies/mi-  
nuto (15,5 m/minuto). Después de sumergir las fibras en  
25



1        agua fría durante 4 horas aproximadamente y secarlas al  
aire a la temperatura ambiente, presentan las siguientes  
propiedades: T/E/Mi/Den: 4,3/15,6/152/2,3; el ángulo de  
orientación es de 60°.

5        Después de estirar estas fibras 1,02X mientras se  
pasan a través de un tubo lleno de nitrógeno cuyo centro  
se mantiene a 350°C (el tiempo de permanencia en el tubo  
es de 3,0 segundos), presentan las siguientes propieda-  
des: T/E/Mi: 5,2/1,9/346; el ángulo de orientación es de  
10       23°.

B

15        A una solución agitada de 35 g (0,245 moles) de 2-  
cloro-p-fenilendiamina disueltos en 425 ml de hexametil-  
fosforamida, enfriada en un baño de hielo y agua, se aña-  
den 49,7 g (0,245 moles) de cloruro de tereftaloílo. Casi  
inmediatamente el precipitado forma una pasta húmeda. Se  
deja que la mezcla de reacción permanezca en reposo du-  
rante la noche, después de lo cual se recoge el polímero  
y se agita con agua en un mezclador. El polímero se seca  
20        durante varios días a 78°C en una estufa de vacío. Se ob-  
tienen 60 g de poli(2-cloro-p-fenilentereftalamida),  
 $\eta_{inh} = 1,13$ .

25        Se prepara un dope para hilatura conteniendo 9,2 %  
en peso de polímero y 5,6 % en peso de sal, combinando  
5 g de la poliamida antes descrita con 50 ml de una mez-



1        cla formada por 50 ml de N,N-dimetilacetamida y 3,1 g de  
de cloruro de litio. Este dope viscoso se extruye a través  
de una hilera de 3 orificios, cada uno de los cuales tie  
ne 0,003 pulgadas (0,08 mm) de diámetro, en un baño de  
5        agua mantenido a 25°C. Las fibras emergentes se arrollan  
a una velocidad de 32-60 pies/minuto (9,7-18,3 m/minuto).  
Después de lavar las fibras en agua fría durante unas 4  
horas y secarlas al aire, presentan las siguientes propie  
dades: T/E/Ki/Den: 2,5/13/107/5,3; el ángulo de orienta  
10       ción es de 65°. Después de pasar estas fibras a mano so  
bre un perno caliente mantenido a 425°C (el tiempo de per  
manencia es de 1-2 segundos) presentan las siguientes pro  
piedades: T/E/Ki: 4,15/0,9/535; el ángulo de orientación  
es de 19°.

15

C

A una solución agitada de 5,62 g (0,04 moles) de  
2-cloro-p-fenilendiamina disueltos en 72 ml de N,N-dime  
tilacetamida seca, enfriada en un baño de hielo y agua,  
se añaden 8,02 g (0,04 moles) de cloruro de teroftalcoilo.  
20       Casi inmediatamente el precipitado forma una pasta que no  
se puede agitar. Al cabo de 30 minutos se añaden 3,2 g  
(0,057 moles) de óxido cálcico, con lo que la pasta se  
hace nóvil. Después de agitar durante 1 hora el contenido  
de la vasija de reacción, se agita con agua en un mezcla  
25       dor. Una vez recogido el producto sólido, lavado y seco,



1947

1 se obtienen 10,5 g de poli(2-cloro-p-fenilentereftalami-  
da) (rendimiento, 98 %),  $\eta_{inh} = 1,71$ .

5 Se prepara un dope para hilatura viscoso conte-  
niendo 8 % en peso de polímero, combinando 4 g de la po-  
liamida antes descrita con 25 ml de ácido sulfúrico con-  
centrado (95-98 %). Este dope se extruye a la temperatu-  
ra ambiente a través de una hilera de 3 orificios, cada  
uno de ellos de 0,003 pulgadas (0,08 mm) de diámetro, en  
un baño de agua mantenido a 26°C. Las fibras emergentes  
10 se arrollan a razón de 42 pies/minuto (12,7 m/minuto).  
Después de lavar las fibras en agua corriente fría duran-  
te 4 horas y secarlas al aire a la temperatura ambiente,  
presentan las siguientes propiedades: T/E/Mi/Den: 2,26/  
21/101/5,2. Después de estirar estas fibras 1,38X sobre  
15 una barra de 0,75 pulgadas (19 mm) mantenida a 300°C (el  
tiempo de permanencia es alrededor de 1-4 segundos), pre-  
sentan las siguientes propiedades: T/E/Mi/Den: 4,5/1,2/  
438/4,6; el ángulo de orientación es de 17°.

#### EJEMPLO 8

20 Este ejemplo ilustra la preparación de fibras  
de elevado módulo de poli(2,6-dicloro-p-fenilentereftala-  
mida).

25 En un calderín de resina de 500 ml provisto de  
un agitador mecánico y un tubo desecador de cloruro cálcico  
y enfriado con un baño de hielo, se introducen 17,7 g



1 (0,1 moles) de 2,6-dicloro-p-fenilendiamina y 275 ml de  
N,N-dimetilacetamida. A la solución enfriada y agitada  
resultante se añaden 20,3 g (0,1 moles) de cloruro de te-  
reftaloílo. Después de agitar los ingredientes durante  
5 15 minutos, se retira el baño refrigerante. Transcurri-  
dos 15 minutos más, aparece en el calderín una suspen-  
sión rígida, opaca y viscosa. Al cabo de otros 5 minutos  
el agitador ya no puede mezclar eficientemente el políme-  
ro precipitado. Se añaden 3 g de óxido de litio y se mez-  
10 cla a mano con el contenido del calderín, empleando una  
espátula, hasta que de nuevo se puede agitar mecánicamen-  
te. El contenido del calderín se agita durante 30 minu-  
tos y después se calienta a 135°C en un baño de aceite du-  
rante 3 horas, para producir un dope espeso y opaco. Es-  
15 te último se enfría a la temperatura ambiente y se aña-  
den 75 ml de N,N-dimetilacetamida. Los productos combi-  
nados se calientan en un baño de aceite a 135°C y des-  
pués se deja que adquieran la temperatura ambiente deján-  
dolos en reposo durante la noche. Se añaden 50 ml de N,N-  
20 dimetilacetamida y 3 g de cloruro de litio al calderín y  
el contenido del mismo se calienta en un baño de acei-  
te a 145°C durante 90 minutos, con agitación, para pro-  
ducir un dope transparente y estable. Una muestra de po-  
límero, obtenida agitando una parte del dope con agua en  
25 un mezclador, presenta una viscosidad inherente de 1,77



1 después de haber sido secada durante la noche en una estufa de vacío a 65°C.

5 El dope se extruye a unas 100 psi (6,9 kg/cm<sup>2</sup>) a través de una hilera del tipo de protuberancia calentada a 135°C y provista de 5 orificios, cada uno de ellos de 0,005 pulgadas (0,0127 cm) de diámetro, en una columna desecadora mantenida a unos 210°C y que es barrida por una corriente concurrente de nitrógeno seco (4,75 pies<sup>3</sup>/minuto, 0,135 m<sup>3</sup>/minuto) que entra en la columna a unos 230°C.

10 Las fibras emergentes se lavan con agua y detergente y se arrollan a una velocidad de 150 yardas/minuto (137 m/minuto). Después de extraer las fibras con agua fría, hervir y secar, presentan las siguientes propiedades: T/E/Mi/Den: 3,28/7,3/103/4,2. Después de pasar las fibras a través de una ranura caliente de 14 pulgadas (0,36 m) de longitud (la temperatura en el centro de la ranura es de 450°C; el tiempo de permanencia en la ranura es de 2,4 segundos), presentan las siguientes propiedades: T/E/Mi/Den: 2,99/2,8/172/2,9; el ángulo de orientación es de 40°.

15

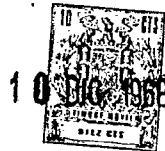
20

#### EJEMPLO 9

Este ejemplo ilustra la preparación de fibras de elevado módulo de poli(p-fenilen-2,5-diclorotereftalamida).

25

En un calderín de resina de 500 ml se prepara, empleando agitación mecánica, una solución de 4,32 g



1 (0,04 moles) de p-fenilendiamina en 30 ml de hexametil-  
fosforamida y 60 ml de N-metilpirrolidona-2. Sobre ésta  
se añaden 10,88 g (0,04 moles) de cloruro de 2,5-dicloro-  
tereftaloilo, empleando un baño de agua para refrigerar.  
5 El contenido del calderín se vuelve rápidamente muy vis-  
coso y el polímero precipita, en forma de pasta seca, en  
1 minuto aproximadamente. El polímero se mezcla con una  
espátula para dar un polvo húmedo que se deja en reposo  
durante unos 30 minutos. Después de agitar el polvo con  
10 agua en un mezclador y aislar el producto resultante, la-  
var y secar en estufa de vacío a 65°C, se obtiene poli-  
(p-fenilen-2,5-diclorotereftalamida), 13 g,  $\eta_{inh} = 1,86$ .

Se prepara un dope para hilatura combinando 4 g  
de la poliamida antes preparada con 38 ml de ácido sul-  
fúrico concentrado (95-98 %), empleando un agitador de  
15 paletas para mezclar. Este dope, conteniendo 5,4 % de po-  
límero, se extruye a través de una hilera de 20 orificios,  
cada uno de ellos de 0,003 pulgadas (0,08 mm) de diámetro,  
en un baño de agua mantenido a la temperatura ambiente.  
20 Las fibras resultantes se arrollan a una velocidad de  
42 pies/minuto (12,8 m/minuto) y se lavan en agua corrien-  
te fría en la bobina durante unas 3 horas. Después de se-  
car la fibra al aire a la temperatura ambiente, una mues-  
tra tomada de la bobina presenta las siguientes propieda-  
des: T/E/Mi/Den: 1,35/8/67/5,1. Después de estirar a mano  
25



1 1,35X una muestra de esta fibra sobre una barra de 0,75  
pulgadas (19 mm) mantenida a 375°C (el tiempo de perma-  
nencia es de 1-4 segundos aproximadamente), la fibra tra-  
tada presenta las siguientes propiedades: T/E/Mi/Den:  
5 2,7/1,3/206/3,5; el ángulo de orientación es de 31°.

#### EJEMPLO 10

Este ejemplo ilustra la preparación de fibras de  
elevado módulo de copoli(p-fenilentereftalamida/2,6-  
dicloro-p-fenilentereftalamida).

10 A una solución de 6,48 g (0,06 moles) de p-feni-  
lendiamina y 7,08 g (0,04 moles) de 2,6-dicloro-p-feni-  
lendiamina en 170 ml de hexametilfosforamida, enfriada  
en un baño de hielo y agua, se añaden 20,3 g (0,1 moles)  
de cloruro de tereftaloilo. Se forma un precipitado en  
15 unos 10 minutos. Después de dejar en reposo la mezcla de  
reacción durante el fin de semana, se agita con agua en  
un mezclador. El polímero se aísla por filtración, se la-  
va y se seca a 90°C en una estufa de vacío, durante 3 días.  
Se obtiene con rendimiento cuantitativo poli(p-fenilen-  
tereftalamida/2,6-dicloro-p-fenilentereftalamida) (50/40),  
20  $\eta_{inh} = 1,62$ .

Se prepara un dope para hilatura conteniendo  
10,5 % en peso de copolímero y 3,9 % en peso de sal, com-  
binando 16 g de la copoliamida antes descrita, 7,4 g de  
25 cloruro de litio, 110 ml de N,N-dimetilacetamida y 40 ml



1 de tetrametilensulfóxido y sometiendo los ingredientes a  
agitación con un disco de cizalla. El dope se extruye a  
través de una hilera caliente (95-102°C) de 5 orificios,  
5 cada uno de ellos de 0,005 pulgadas (0,0127 cm) de diá-  
metro, en una columna desecadora mantenida entre 198° y  
210°C, que es barrida con una corriente concurrente de ni-  
trógeno seco (5 pies<sup>3</sup>/minuto, 0,142 m<sup>3</sup>/minuto) que entra  
en la columna a unos 225°C. Las fibras emergentes se la-  
van con agua y se arrollan a una velocidad de, 120 yardas/  
10 minuto (110 m/minuto) aproximadamente. La bobina completa  
de fibra se sumerge en agua durante la noche. Después de  
mantenerlas en una bolsa de polietileno durante algunos  
días, una porción de la fibra se extrae durante la noche  
con una solución acuosa de Duponol ME<sup>®</sup> (marca registra-  
15 da de Du Pont para un agente superficialmente activo que  
contiene laurilsulfato sódico técnico). Después de hervir  
y secar la fibra extraída, presenta las siguientes propie-  
dades: T/E/Mi/Den: 2,42/26/71/6,9. La fibra se estira  
1,3-1,5X sobre una barra de 0,75 pulgadas (19 mm) manteni-  
20 da a 200-210°C (el tiempo de permanencia es de 1-4 segun-  
dos aproximadamente); se observan las siguientes propieda-  
des: T/E/Mi/Den: 3,71/5,5/157/4,6. Después de pasar la  
fibra estirada sobre una placa caliente a 400°C (el tiem-  
po de permanencia es de 1-4 segundos aproximadamente), se  
25 observan las siguientes propiedades: T/E/Mi/Den: 4,25/2,2/



1 215/4,2; el ángulo de orientación es de 26°.

#### EJEMPLO 11

5 Este ejemplo ilustra la preparación de fibras de elevado módulo de poli(2-cloro-p-fenilentereftalamida) a partir de un dope para hilatura ópticamente anisótropo, que comprende alrededor del 20 % en peso de la poliamida.

Se prepara un dope conteniendo 17,2 % en peso de polímero y 2,7 % en peso de sal, combinando 5 g de poli(2-cloro-p-fenilentereftalamida) ( $\eta_{inh} = 1,13$ , polímero del Ejemplo 7-B) con 25 ml de una solución obtenida mezclando 100 ml de N,N-dimetilacetamida y 3,1 g de cloruro de litio. El dope se deja en reposo a la temperatura ambiente durante una semana o más, durante cuyo tiempo se separa en una capa superior isótropa y una capa inferior anisótropa (es decir, para la capa inferior,  $T > 70$ , determinado por el método aquí descrito); la relación en volumen es aproximadamente de 2,6/1 (capa superior/inferior). Se aíslan las capas y la capa inferior anisótropa se extruye a la temperatura ambiente a través de una hilera de 20 5 orificios, cada uno de ellos de 0,003 pulgadas (0,08 mm) de diámetro, en un baño de agua mantenido a 21°C. Las fibras producidas se arrollan a una velocidad de 57 pies/minuto (17,4 m/minuto). Después de sumergir las fibras en agua y secar, presentan las siguientes propiedades: T/E/Mi: 25 3,5/1,8/234; el ángulo de orientación es de 39,2°.



1968

1 Las propiedades físicas y la composición de cada una de las capas antes descritas están tabuladas a continuación en la Tabla I. A menos que se indique lo contrario, las determinaciones se realizan a 25-26°C.

5 TABLA I

	<u>Capa superior</u>	<u>Capa inferior</u>
Densidad, g/ml	0,97	1,01
Índice de refracción, $n_D^{25}$	1,4725	1,4676
Contenido en polímero, g/ml	0,112	0,179
10 Polímero $\eta_{inh}$	0,43	1,44
Contenido en LiCl, g/ml	0,0250	0,0238

EJEMPLO 12

15 Este ejemplo ilustra la preparación de un dope para hilatura ópticamente anisótropo que comprende alrededor de 10 % en peso de poli(2-cloro-p-fenilentereftalamida) y la preparación de fibras de elevado módulo a partir del mismo.

20 Se prepara un dope conteniendo 9,5 % en peso de polímero y 1,5 % en peso de sal, combinando 5 g de poli(2-cloro-p-fenilentereftalamida) ( $\eta_{inh} = 1,13$ , polímero del Ejemplo 7-B) con 50 ml de una solución obtenida mezclando 100 ml de N,N-dimetilacetamida y 1,6 g de cloruro de litio. El dope se deja en reposo a la temperatura ambiente durante una semana o más, durante cuyo tiempo se

25



1 separa en dos capas o fases líquidas de volumen aproxima  
damente igual, cuya parte superior es isotrópica y la infe-  
rior anisótropa (es decir, para la capa inferior,  $T > 70$ ,  
determinada por el método aquí descrito). Se separan am-  
5 bas capas y la capa inferior anisótropa se extruye a la  
temperatura ambiente a través de una hilera de un orificio,  
de 0,005 pulgadas (0,0127 cm) de diámetro, en un baño de  
agua mantenido a  $21^{\circ}\text{C}$ . La fibra resultante se arrolla a  
una velocidad de 72 pies/minuto (22 m/minuto). Después de  
10 sumergir la fibra en agua y secar, presenta las siguientes  
propiedades: T/E/Mi: 4,6/4,8/198; el ángulo de orienta-  
ción es de  $43,9^{\circ}$ .

Las propiedades físicas y la composición de cada  
una de las capas antes descritas se encuentran en la Ta-  
15 bla II. A menos que se indique lo contrario, las determi-  
naciones se realizan a  $25-26^{\circ}\text{C}$ .

TABLA II

	<u>Capa superior</u>	<u>Capa inferior</u>
Densidad, g/ml	No determinada	0,99
20 Índice de refracción, $n_D^{25}$	1,4584	1,4544
Contenido en polímero, g/ml	0,080	0,098
Polímero, $\eta_{inh}$	0,74	1,61
Contenido en LiCl, g/ml	0,0120	0,0146

25 De forma similar a la descrita, se prepara otro  
dope para hilatura, es decir, 5 g del polímero en 50 ml



1 de la mezcla de amida y sal. El dope se deja en reposo du  
rante una semana aproximadamente, después de lo cual se  
sacude para combinar las capas formando un dope turbio  
que no es ópticamente transparente;  $T > 50$  determinado por  
5 el método aquí descrito. Este dope turbio se extruye in-  
mediatamente a la temperatura ambiente a través de una hi-  
lera de 2 orificios, cada uno de los cuales tiene 0,005  
pulgadas (0,0127 cm) de diámetro, en un baño de agua man-  
tenido a 23°C. Las fibras se arrollan a una velocidad com-  
10 prendida entre 32 y 44 pies/minuto (9,8 y 13,5 m/minuto).  
Después de sumergir las fibras en agua y secar, presentan  
las siguientes propiedades:  $T/E/Mi$ : 4,1/2,7/223; el ángu-  
lo de orientación es de 38,9°.

EJEMPLO 13

15 Este ejemplo ilustra la preparación de un dope pa-  
ra hilatura birrefringente de poli(p-fenilentereftalamida)  
formado por una mezcla de fases anisótropa e isotropa.

Se prepara un dope conteniendo 7,96 % en peso de  
polímero y 1,24 % en peso de sal, combinando primero 18 g  
20 de poli(p-fenilentereftalamida) ( $\eta_{inh} = 1,32$ , preparada  
por un procedimiento similar al del Ejemplo 4, empleando  
como terminador de cadenas ácido p-aminobenzoico), 160 ml  
de hexametilfosforamida, 40 ml de N-metilpirrolidona-2 y  
2,8 g de cloruro de litio. Los ingredientes se mezclan con  
25 un agitador de disco de cizalla y se enfrían en un baño



1 de hielo y agua. Después de dejar en reposo durante la no  
che los ingredientes, con refrigeración, se produce una  
pasta lisa, homogénea y que fluye libremente. Esta pasta  
se calienta a 60°C para dar un dope fluido (ligeramente  
5 turbio cuando se deja en reposo sin calentar) que presenta  
opalescencia cuando es agitado.

Este dope, cuando se calienta a unos 35°C para ha-  
cerlo fluido y exento de la fase de gel, presenta birre-  
fringencia cuando se observa con un microscopio polarizan-  
te, es decir con el microscopio se observa un campo bri-  
llante.  
10

El aparato para la preparación de los filamentos  
a partir de este dope comprende una célula de solución a  
la que está conectado un tubo en forma de S conteniendo  
15 una hilera de 20 orificios en su extremo inferior (cada  
orificio tiene 0,004 pulgadas, 0,01 cm, de diámetro). Des-  
pués de verter el dope caliente (60°C) en la célula de so-  
lución, esta última y el tubo en forma de S se calientan  
con una pistola térmica hasta que el dope comienza a  
20 fluir por los orificios de la hilera. A continuación el  
aparato se coloca de forma que la hilera descargue en di-  
rección horizontal en un baño de agua mantenido a 60°C.  
El tubo en forma de S está sumergido parcialmente en el  
baño para facilitar el mantenimiento del dope caliente an-  
tes de la extrusión. El dope se extruye a una presión de  
25



1 20 psi ( $0,14 \text{ kg/cm}^2$ ) y las fibras resultantes se arrollan  
en bobinas a 72 pies/minuto (22 m/minuto), teniendo cui-  
5 dado de mantener las fibras tensas en la cara de la hilera.  
Las bobinas se lavan en agua fría durante varias horas  
antes de secarlas al aire a la temperatura ambiente. Las  
fibras de una de las bobinas presentan las siguientes pro-  
piedades: T/E/Mi/Den: 3,7/4,0/194/3,7; el ángulo de orienta-  
ción es de  $37^\circ$ .

10 Cuando se repite el procedimiento anterior, con  
la variación de que los orificios de la hilera tienen un  
diámetro de 0,003 pulgadas (0,08 mm), se obtienen fibras  
de poli(p-fenilentereftalamida) con las siguientes propie-  
dades: T/E/Mi/Den: 3,2/3,2/219/2,54; el ángulo de orienta-  
ción es de  $37,3^\circ$ .

15

#### EJEMPLO 14

Este ejemplo ilustra la hilatura en húmedo de un  
dope ópticamente anisótropo para formar fibras de poli(p-  
fenilentereftalamida) cuyas propiedades son notablemente  
mejoradas mediante un tratamiento térmico posterior.

20

Se combinan y agitan a  $-10^\circ\text{C}$ , durante 2-3 horas,  
18 g de poli(p-fenilentereftalamida) ( $\eta_{inh} = 1,32$ , prepa-  
rada por un procedimiento similar al del Ejemplo 4 emplean-  
do como terminador de cadenas ácido p-aminobenzoico),  
134 ml de hexametilfosforamida, 66 ml de N-metilpirrolido-  
na-2 y 2,8 g de cloruro de litio, para producir una pasta

25



1 móvil espesa que se deja calentar lentamente hasta la tem-  
 peratura ambiente. Agitando continuamente este material  
 durante 3 días se produce un dope fluído que presenta opa-  
 lescencia cuando es agitado. El dope es birrefringente,  
 5 puesto que T vale 46, medido por el método aquí descrito.

El dope, que contiene 7,95 % en peso de polímero  
 y 1,24 % en peso de sal, se extruye a una presión de 20 psi  
 (0,14 kg/cm<sup>2</sup>) a través de una hilera de 20 orificios, ca-  
 da uno de los cuales mide 0,003 pulgadas (0,08 mm) de diá-  
 10 metro, en un baño de agua mantenido a 26°C. Las fibras re-  
 sultantes se arrollan a una velocidad de 36 pies/minuto  
 (11 m/minuto) sobre bobinas que se lavan en agua fría du-  
 rante 3 horas antes de ser secadas al aire a la temperatu-  
 ra ambiente. El hilo de una bobina presenta las siguientes  
 15 propiedades: T/E/Mi/Den: 1,93/2,3/140/45,7; el ángulo de  
 orientación es de 42,5°. Una muestra de este hilo que ha  
 sido pasada a una velocidad de 20 pies/minuto (6,1 m/minu-  
 to) a través de un tubo lleno de nitrógeno de 1 pie (0,3 m)  
 de longitud y calentado en el centro a 560°C, presenta  
 20 las siguientes propiedades: T/E/Mi/Den: 3,94/1/414/38,4;  
 el ángulo de orientación es de 24°.

EJEMPLO 15

En la siguiente Tabla III se resumen diversas con-  
 diciones empleadas para transformar las fibras obtenidas  
 25 en la extrusión del tipo aquí indicado en fibras de este



1 invento, es decir, fibras con un módulo inicial (Mi) de  
170 gpd como mínimo y un ángulo de orientación de hasta  
40°. La preparación de todos los polímeros y fibras se  
realiza por procedimientos similares a los métodos previa-  
5 mente indicados aquí, o equivalentes.

10

15

20

25



TABLA III

Fibras

Artículo	Polímero Tipo	η inh	Propiedades después de la extrusión				
			T	E	A.O.		
5	A	2,25	3,7	20	122	4,1	50 <sup>o</sup>
	A	2,25	3,9	9	181	3,4	40 <sup>o</sup>
	A	2,25	3,6	20	112	6,2	45 <sup>o</sup>
	A	2,56	3,8	18	123	2,9	50 <sup>o</sup>
	B	1,13	1,8	3,1	187	-	55 <sup>o</sup>
10	B*	1,44	3,5	1,8	234	-	39,2 <sup>o</sup>
	B**	1,61	4,6	4,8	198	-	43,9 <sup>o</sup>

Fibras

Artículo	Tratamiento	Tiempo de permanencia segundos.-	Propiedades después del tratamiento				
			T	E	A.O.		
15	Estiraje de 1,06X sobre una barra mantenida a 300 <sup>o</sup> C; Paso a través de una ranura caliente, la temperatura en el centro de la ranura es de 475 <sup>o</sup> C (atmósfera de N <sub>2</sub> )	~1-4	1,6	0,7	239	4,7	21 <sup>o</sup>
20	Estiraje 1,1X a 400 <sup>o</sup> C	2,4	4,6	5	231	4,5	27 <sup>o</sup>
	Paso a través de una ranura caliente, la temperatura en el centro de la ranura es de 525 <sup>o</sup> C (atmósfera de N <sub>2</sub> )	2,4	5	1,5	309	5	20 <sup>o</sup>
	Estiraje 1,06X en una ranura caliente, la temperatura en el centro de la ranura es de 400 <sup>o</sup> C (atmósfera de N <sub>2</sub> )	2,4	5,3	5,4	200	2,6	31 <sup>o</sup>
25	Paso sobre un perno a 425 <sup>o</sup> C	~1-2	5,3	2,3	281	-	26 <sup>o</sup>
	Paso sobre un perno a 425 <sup>o</sup> C	~1-2	2,4	0,7	318	-	28 <sup>o</sup>
	Paso sobre un perno a 425 <sup>o</sup> C	~1-2	3,1	1,3	274	-	28 <sup>o</sup>

Legenda

- A.O. - Angulo de orientación
- A - Poli(p-fenilentereftalamida)
- B - Poli(2-cloro-p-fenilentereftalamida)
- \* - Datos obtenidos en la fibra extruida del Ejemplo 11
- \*\* - Datos obtenidos en la fibra extruida del Ejemplo 12

TABLA III

Artículo	Polímero		Fibras				
	Tipo	$\eta_{inh}$	Propiedades después de la ext				
			T	E	Mi	Den	
5	1	A	2,25	3,7	20	122	4,1
	2	A	2,25	3,9	9	181	3,4
	3	A	2,25	3,6	20	112	6,2
	4	A	2,56	3,8	18	123	2,9
	5	B	1,13	1,8	3,1	187	-
10	6	B <sup>*</sup>	1,44	3,5	1,8	234	-
	7	B <sup>††</sup>	1,61	4,6	4,8	198	-

Artículo	Tratamiento	Fibras	
		Tiempo de permanencia segundos.-	Propiedad T
15	1 Estiraje de 1,06X sobre una barra mantenida a 300°C; Paso a través de una ranura caliente, la temperatura en el centro de la ranura es de 475°C (atmósfera de N <sub>2</sub> )	~1-4 2,4	1,6
20	2 Estiraje 1,1X a 400°C	2,4	4,6
	3 Paso a través de una ranura caliente, la temperatura en el centro de la ranura es de 525°C (atmósfera - de N <sub>2</sub> )	2,4	5
	4 Estiraje 1,06X en una ranura caliente, la temperatura en el centro de la ranura es de 400°C (atmósfera de N <sub>2</sub> )	2,4	5,3
25	5 Paso sobre un perno a 425°C	~1-2	5,3
	6 Paso sobre un perno a 425°C	~1-2	2,4
	7 Paso sobre un perno a 425°C	~1-2	3,1

Leyenda

- A.O. - Angulo de orientación
- A - Poli(p-fenilentereftalamida)
- B - Poli(2-cloro-p-fenilentereftalamida)
- \* - Datos obtenidos en la fibra extruída del Ejemplo 11
- †† - Datos obtenidos en la fibra extruída del Ejemplo 12

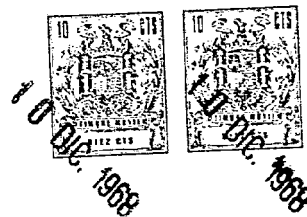


TABLA III

Fibras

<u>Propiedades después de la extrusión</u>				
<u>T</u>	<u>E</u>	<u>Mi</u>	<u>Den</u>	<u>A.O.</u>
3,7	20	122	4,1	50º
3,9	9	181	3,4	40º
3,6	20	112	6,2	45º
3,8	18	123	2,9	50º
1,8	3,1	187	-	55º
3,5	1,8	234	-	39,2º
4,6	4,8	198	-	43,9º

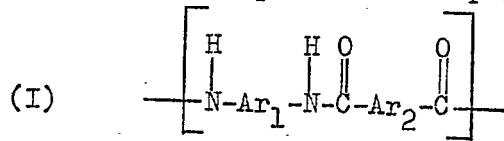
Fibras

<u>o</u>	<u>Tiempo de permanencia segundos.-</u>	<u>Propiedades después del tratamiento</u>				
		<u>T</u>	<u>E</u>	<u>Mi</u>	<u>Den</u>	<u>O.A.</u>
sobre una barra	~1-4					
una ranura caliente en el centro de 75ºC (atmósfera de 00ºC)	2,4	1,6	0,7	239	4,7	21º
una ranura caliente en el centro de 25ºC (atmósfera de 00ºC)	2,4	4,6	5	231	4,5	27º
una ranura caliente en el centro de 30ºC (atmósfera de 00ºC)	2,4	5	1,5	309	5	20º
una ranura caliente en el centro de 40º a 425ºC	~1-2	5,3	2,3	281	-	26º
una ranura caliente en el centro de 40º a 425ºC	~1-2	2,4	0,7	318	-	28º
una ranura caliente en el centro de 40º a 425ºC	~1-2	3,1	1,3	274	-	28º

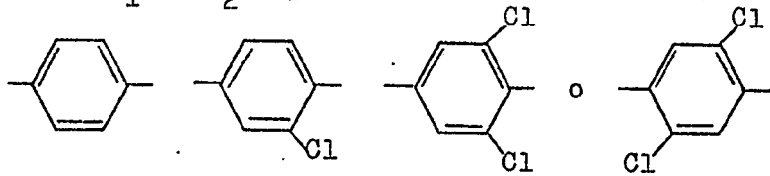
tación  
 (tereftalamida)  
 (fenilentereftalamida)  
 en la fibra extruída del Ejemplo 11  
 en la fibra extruída del Ejemplo 12

- REIVINDICACIONES -

1. Un procedimiento para fabricar una fibra de una polycarboamida de elevado peso molecular que contiene por lo menos un tipo de unidad periódica de fórmula:

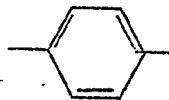


donde Ar<sub>1</sub> y Ar<sub>2</sub> representan

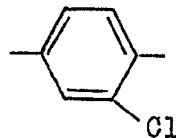


teniendo dicha fibra un módulo inicial superior a 170 gpd y un ángulo de orientación de hasta 40°, caracterizado porque dicha fibra de las características antes mencionadas, se hila a partir de un dope de las referidas polycarboamidas.

2. Un procedimiento para fabricar una fibra según la Reivindicación 1, en el que Ar<sub>1</sub> y Ar<sub>2</sub> son



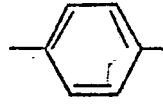
3. Un procedimiento para fabricar una fibra según la Reivindicación 1, en el que Ar<sub>1</sub> es



y Ar<sub>2</sub> es

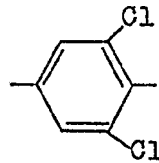


1



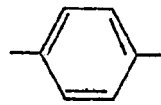
4. Un procedimiento para fabricar una fibra según la Reivindicación 1, en la que  $Ar_1$  es

5



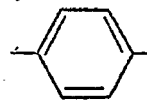
y  $Ar_2$  es

10

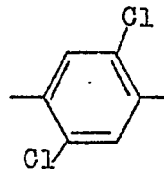


5. Un procedimiento para fabricar una fibra según la Reivindicación 1, en la que  $Ar_1$  es

15



y  $Ar_2$  es



20

6. Un procedimiento para fabricar una fibra según la Reivindicación 1 en el que fundamentalmente todas las polycarboamidas tienen unidades periódicas de fórmula (I).

25

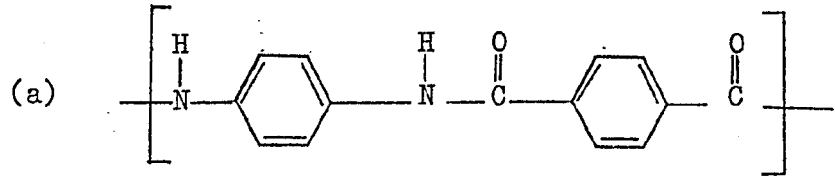
7. Un procedimiento para fabricar una fibra según las Reivindicaciones 1-6, utilizando un dope para hilatura anisótropo constituido fundamentalmente por (1) una polycarboamida que contiene las siguientes unidades periód-



22 ABR. 1970

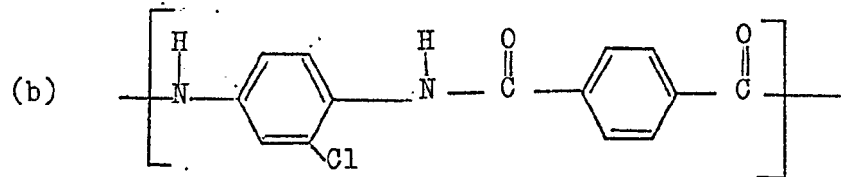
1

dicas:



5

6



10

(2) cloruro de litio o calcio y (3) N,N-dimetilacetamida y/o hexametilfosforamida y/o N-metilpirrolidona-2 y/o N,N,N',N'-tetrametilurea.

8. Un procedimiento para fabricar una fibra según las reivindicaciones 1-6, utilizando un dope para hilatura anisótropo según la Reivindicación 7, constituido esencialmente por:

15

alrededor de 6 a 15 % en peso de (1-a) con una viscosidad inherente comprendida entre 0,7 y 2,1 aproximadamente, alrededor de 0,5 a 5 % en peso de cloruro de litio y el resto de una mezcla de hexametilfosforamida y N-metilpirrolidona-2, en la que la hexametilfosforamida constituye por lo menos el 45 % en volumen de dicha mezcla.

20

9. Un procedimiento para fabricar una fibra según las Reivindicaciones 1-6, utilizando un dope para hilatura anisótropo según la Reivindicación 7, constituido fundamentalmente por:

25

2.2 ABR.



1

alrededor de 5 a 25 % en peso de (1-b) con una viscosidad inherente comprendida entre 0,7 y 3 aproximadamente, alrededor de 0,5 a 8 % en peso de cloruro de litio y el resto de N,N'-dimetilacetamida.

5

10. Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR UNA FIBRA DE UNA POLICARBOAMIDA".

10

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

15

Madrid, 10 Diciembre 1968

BERNARDO UNGRIA

p.p.

20

25