



1971

Núm. 367.266

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLAS. <u>C-08</u>
SUBCLAS. <u>G</u>

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una  
PATENTE DE INVENCION

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

RESIDENCIA: WILMINGTON, Delaware, U.S.A.

ENUNCIADO: "UN METODO PARA LA PREPARACION DE UN  
DOPE DE POLI(P-BENZAMIDA)".

PRIORIDAD: De la solicitud de patente estadouni-  
dense N° 729.158 del 15 mayo de 1968.

AS.



1                    Este invento se refiere a nuevas y útiles composi-  
ciones o dopes de poli(p-benzamida) que pueden ser confi-  
guradas en artículos útiles. El invento se refiere además  
a la preparación de estas composiciones o dopes y a los  
5 artículos configurados obtenidos a partir de las mismas.

#### RESUMEN DEL INVENTO

Este invento proporciona nuevas composiciones o do-  
pes que contienen poli(p-benzamida), también identificada  
como poli(1,4-benzamida), con una viscosidad inherente  
10 comprendida aproximadamente entre 0,7 y 3,0 o más (medida  
en la forma descrita más adelante), por lo menos un medio  
líquido a base de amida o de urea seleccionadas entre el  
grupo identificado más adelante y por lo menos una sal  
elegida entre el grupo citado más tarde. Las composicio-  
15 nes o dopes de este invento pueden ser preparados combi-  
nando los ingredientes antes citados, a saber, polímero,  
amida o urea líquidas y sales. Las composiciones o dopes  
de este invento también pueden ser preparados por polime-  
rización de un monómero o mezcla de monómeros adecuados  
20 para formar poli(p-benzamida) en un medio líquido apropia-  
do que puede contener adicionalmente la sal. Las regio-  
nes microscópicas de las composiciones o dopes de este in-  
vento, dentro de límites particulares de concentración,  
son birrefringentes y las muestras en masa despolarizan  
25 a la luz polarizada en un plano. Todas las composiciones



1 o dopes de este invento pueden ser configuradas en ar-  
tículos útiles (por ejemplo fibras, películas y fibri-  
dos).

5 La poli(p-benzamida) prácticamente homopoliméri-  
ca útil en este invento posee una relación de alturas de  
picos de menos de 0,86 y además no se observa sedimento  
de polímero cuando éste se somete al ensayo de solubili-  
dad, todo lo cual se describe más adelante. Se ha encon-  
trado que el polímero de una viscosidad inherente de  
10 0,7 aproximadamente que cumple estos dos requisitos pue-  
de ser hilado a partir de las composiciones o dopes de  
este invento en forma de hilos que tienen un módulo ex-  
traordinariamente elevado y un ángulo de orientación pe-  
queño. No obstante, debe entenderse que la relación de  
15 alturas de picos medida sobre el polímero que ha sido hila-  
do o sobre el polímero que ha sido calentado a temperatu-  
ras elevadas puede ser superior a 0,86. Las propiedades  
de solubilidad también pueden cambiar al calentar o hi-  
lar.

20

#### FIGURAS

El invento es ilustrado en las figuras que acom-  
pañan a esta memoria, en las que:

25 La Figura I ilustra un trazo típico de un diagra-  
ma de difracción de rayos X del homopolímero de poli(p-  
benzamida) aislado de las preparaciones en amidas o ureas



1 de este invento.

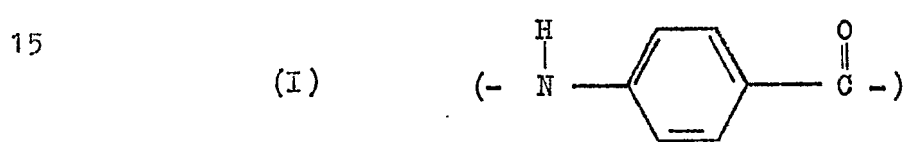
La Figura 2 ilustra el efecto de la viscosidad inherente de la poli(p-benzamida) sobre el contenido máx-  
imo en poliamida en los diversos dopes de este inven-  
to.

La Figura 3 ilustra un diagrama de fases de un dope de este invento.

Descripción de las realizaciones preferidas

Preparación del polímero

10 La poli(p-benzamida) prácticamente homopolimérica que forma parte de las composiciones o dopes de este invento está constituida esencialmente por unidades periódicas de fórmula:



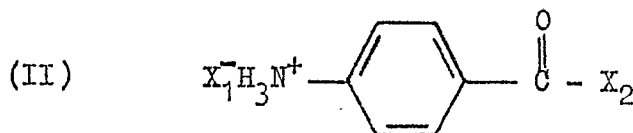
que pueden ser fácilmente obtenidas mediante ciertas técnicas de polimerización a partir de monómeros adecuados disueltos en disolventes particulares que pueden contener, si se desea, cloruro de litio y agentes terminadores de cadena.

Los monómeros adecuados son las sales de haluro de p-aminobenzoilo de fórmula:



1969

1



5

10

15

20

25

donde  $\text{X}_1^-$  representa un miembro seleccionado entre el grupo formado por arilsulfonato, alquilsulfonato, sulfato ácido y radicales halógeno, preferiblemente radicales bromuro o cloruro y  $\text{X}_2$  representa un radical halógeno, preferiblemente bromuro o cloruro. El monómero preferido es el hidrocioruro de cloruro de p-aminobenzoilo. Otros monómeros adecuados son hidrobromuro de bromuro de p-aminobenzoilo, hidrobromuro de cloruro de p-aminobenzoilo, metanosulfonato de cloruro de p-aminobenzoilo, bencenosulfonato de cloruro de p-aminobenzoilo, toluensulfonato de cloruro de p-aminobenzoilo, etanosulfonato de bromuro de p-aminobenzoilo y sulfato ácido de cloruro de p-aminobenzoilo. También son adecuados otros monómeros que no responden a la fórmula (II), por ejemplo sulfato de cloruro de p-aminobenzoilo. El hidrocioruro de cloruro de p-aminobenzoilo, que es el compuesto preferido, puede ser preparado con gran rendimiento a partir de una solución etérea de cloruro de p-tionilaminobenzoilo por el procedimiento general de Graf y Langer,



1 J. prakt. Chem. 148, 161 (1937), en condiciones anhi-  
dras. El secado y almacenamiento en condiciones anhi-  
dras de este monómero se realizan preferiblemente a la  
temperatura ambiente debido a la tendencia del compues-  
5 to a polimerizarse a temperaturas más elevadas.

Los disolventes que son adecuados para la reac-  
ción de polimerización son los seleccionados entre el  
grupo formado por:

10 N,N,N',N'-tetrametilurea,  
hexametilfosforamida,  
N,N-dimetilacetamida,  
N-metilpirrolidona-2,  
N-metilpiperidona-2,  
N,N'-dimetiletilenurea,  
15 N,N,N',N'-tetrametilmalonamida,  
N-metilcaprolactama,  
N-acetilpirrolidina,  
N,N-dietilacetamida,  
N-etilpirrolidona-2,  
20 N,N-dimetilpropionamida,  
N,N-dimetilisobutiramida,  
N,N-dimetilbutiramida y  
N,N'-dimetilpropilenurea.

25 Pueden añadirse sales, como cloruro de litio, a



1 la mezcla de reacción de polimerización; esta adición  
puede favorecer el mantenimiento de una mezcla fluida.

En estas polimerizaciones pueden emplearse ter-  
minadores de cadena, como se ha indicado anteriormente.  
5 Al favorecer el control del peso molecular de la poli-  
amida, el uso de terminadores de cadena contribuye a la  
facilidad con que transcurre el posterior procesado del  
polímero y aumenta la estabilidad del dope polimérico  
en su aplicación a un proceso de hilatura de polimeri-  
10 zación "copulada" descrito más adelante. Entre los ter-  
minadores de cadena adecuados se encuentran los siguien-  
tes compuestos que pueden reaccionar monofuncionalmente  
con los grupos terminales cloruro de ácido de estas po-  
15 liamidas, como ácido p-aminobenzoico, amoniaco, monoami-  
nas (por ejemplo metilamina, dimetilamina, etilamina,  
butilamina, dibutilamina, ciclohexilamina, anilina, etc.),  
compuestos que contienen un solo grupo formador de ami-  
da, como N,N-dietiletilendiamina, compuestos hidroxílicos  
20 como alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol isopro-  
pílico, fenol, agua, etc. y compuestos monofuncionales  
que pueden reaccionar con los grupos terminales amina  
de las poliamidas como otros cloruros de ácido (por ejem-  
plo cloruro de acetilo), anhídridos de ácido (por ejem-  
25 plo anhídrido acético, anhídrido ftálico, etc.) e isocia-



1969

1           natos (por ejemplo isocianato de fenilo, isocianato de  
m-tolilo, isocianato de etilo, etc.). Entre los termi-  
nadores difuncionales útiles se encuentran el cloruro  
de tereftaloilo, cloruro de isoftaloilo, cloruro de  
5           sebacilo, cloruro de 4,4'-bifenildisulfonilo, dianhí-  
drido piromelítico, di-isocianato de p-fenileno, di-iso-  
cianato de bencidina, bis(4-isocianatofenil)metano, p-  
fenilendiamina, m-fenilendiamina, bencidina, éter bis(4-  
aminofenílico), N,N'-diaminopiperazina, dihidrazida adí-  
10           pica, dihidrazida tereftálica y dihidrazida isoftálica.

          La realización de polimerización puede llevarse  
a cabo disolviendo el monómero o monómeros deseados  
(así como el agente terminador de cadena y el cloruro de  
litio, en caso de ser utilizados) en el disolvente a ba-  
15           se de amida o urea deseado y agitando fuertemente la so-  
lución resultante, enfriada exteriormente, hasta que se  
transforma en una solución viscosa o en una masa espesa  
semejante a un gel. Alternativamente, el monómero desea-  
do puede ser suspendido en primer lugar en una pequeña  
20           cantidad de un líquido orgánico inerte y anhidro, como  
tetrahidrofurano, dioxano, benceno o acetonitrilo, antes  
de la adición del disolvente amídico. Preferiblemente,  
la mezcla resultante de monómero/líquido orgánico se agi-  
25           ta a mayor velocidad y se añade rápidamente un volumen



1           relativamente grande del disolvente amídico. En otra va  
riación, la amida puede ser congelada y mezclada, estan  
do congelada, con el monómero deseado. Se deja que fun-  
da el disolvente y la mezcla resultante se agita hasta  
5           que se forma una solución viscosa o una masa gelificada.

          En todas las técnicas anteriores, la reacción de  
polimerización se mantiene a baja temperatura, es decir  
por debajo de 60°C y preferiblemente entre -15°C y +30°C,  
si es necesario mediante refrigeración externa. La mez-  
10          cla de reacción se agita continuamente hasta que se trans-  
forma gradualmente en una solución viscosa o en una masa  
espesa gelificada. En general se deja que la reacción  
transcurra durante un periodo comprendido entre 1 y 48 ho-  
ras aproximadamente, de preferencia entre 2 y 24 horas  
15          aproximadamente.

          Para conseguir los pesos moleculares mayores, es-  
tas polimerizaciones se realizan en condiciones rigurosa-  
mente anhidras. La vasija de reacción y el equipo auxi-  
liar, los disolventes y los reactivos se secan cuidadosa-  
20          mente antes de su empleo y la vasija de reacción se ba-  
rre continuamente con una corriente de gas inerte seco,  
por ejemplo nitrógeno, durante la polimerización.

          La reacción de polimerización produce un subpro-  
ducto ácido (por ejemplo HCl o HBr) que preferiblemente  
25          es neutralizado. La neutralización es especialmente pre-



1969

1 ferida en las realizaciones descritas a continuación en  
las que la mezcla de reacción se prepara para uso di-  
recto en la formación de artículos configurados del po-  
límico. En esta situación, se prefiere agregar una base  
5 seleccionada entre el grupo formado por:

carbonato de litio,  
óxido de litio,  
hidróxido de litio,  
monohidrato de hidróxido de litio,  
10 hidruro de litio,  
óxido cálcico,  
hidróxido cálcico e  
hidruro cálcico

o sus mezclas, para neutralizar la mezcla de reacción.

15 El uso de un agente de neutralización es muy conveniente,  
ya que el ácido puede producir notables problemas de co-  
rrosión en el equipo de procesado (por ejemplo en la hi-  
lera). La neutralización también puede ser necesaria pa-  
ra conseguir composiciones más fluídas que faciliten la  
20 formación de artículos configurados. Si se emplea una can-  
tidad de agente neutralizante superior a la estequiomé-  
trica, puede quedar un exceso insoluble. Su eliminación  
puede ser necesaria antes de formar el artículo configu-  
rado (por ejemplo, por hilatura). El agente de neutrali-  
25 zación puede ser añadido antes, poco después o mucho des-



1       pués de haber agregado el monómero al medio de reacción,  
dependiendo de la viscosidad inherente deseada. La adi-  
ción de agente neutralizante puede producir un brusco au-  
mento en el peso molecular del polímero, determinado mi-  
5       diendo la viscosidad inherente del polímero aislado de  
una parte alícuota de la mezcla de reacción antes y des-  
pués de la neutralización.

Además de un exceso de agentes neutralizantes, los  
dopes pueden contener otros materiales insolubles que pre-  
10       feriblemente deben ser eliminados, por medios convenciona-  
les, antes de formar un artículo configurado. Por ejem-  
plo, cuando el sistema de polimerización ácido produce  
ión bromuro y se utiliza hidróxido de litio como agente  
neutralizante, el bromuro de litio producido puede ser  
15       insoluble en ciertos dopes particulares y debe ser elimi-  
nado antes de hilar o colar el dope.

La composición puede ser concentrada a vacío para  
producir un fluído con el contenido deseado en sólidos y/o  
la viscosidad adecuada para la hilatura o colada, en las  
20       condiciones discutidas más adelante.

Para aislar el polímero, la mezcla de polimeriza-  
ción se combina con un no disolvente del polímero,  
por ejemplo agua, en una mezcladora adecuada y con ello  
se convierte en un polvo. El polímero pulverizado, des-  
25       pués de lavado con agua y alcohol, se seca durante toda



1 la noche en una estufa de vacío a unos 60-90°C antes de  
ser almacenado o tratado en el procesado posterior.

#### PREPARACIONES PARA DOPES

5 La poli(1,4-benzamida), preparada por los métodos  
previamente descritos, es útil en la fabricación de  
artículos configurados. La poliamida puede ser aislada  
después de su formación y disuelta en un medio adecuado  
para formar composiciones o dopes (estas realizaciones  
se denominarán en adelante dopes de polímero aislado).  
10 En las realizaciones preferidas, el medio de polimeriza-  
ción se utiliza para formar estas composiciones o dopes  
(estas realizaciones serán denominadas en adelante do-  
pes de polímero in situ) en un proceso de hilatura por  
polimerización "copulada". Estos dopes comprenden la po-  
15 liamida, por lo menos un medio a base de amida o urea se-  
leccionadas y cloruro de litio y/o cloruro cálcico. Pueden  
encontrarse presentes en el dope otras sustancias, como  
pequeñas cantidades de líquidos orgánicos inertes (v.g.  
tetrahidrofurano, dioxano, benceno o acetonitrilo) uti-  
20 lizadas para dispersar el monómero, otras amidas o ureas  
(v.g. hexametilfosforamida o N,N,N',N'-tetrametilurea),  
agua (agregada a propósito o presente accidentalmente) y  
el subproducto ácido de la reacción de polimerización  
(por ejemplo, si se emplea una cantidad inferior a la es-  
25 tequiométrica de agente de neutralización).



1            Los aditivos habituales como tintes, cargas, agen  
tes deslustradores, estabilizantes a la luz ultravioleta,  
antioxidantes, etc. pueden ser incorporados con el políme-  
ro o dispersados en el dope para los fines pretendidos,  
5            antes de la preparación de los artículos configurados.

            Los dopes del invento pueden estar constituídos  
por una sola fase isotrópica, una sola fase anisotrópica  
o una emulsión de estas fases en cualquier proporción o  
grado de dispersión. En estas fases o en la emulsión pue-  
den encontrarse presentes pequeñísimas cantidades de po-  
10           límero sin disolver, especialmente cuando el dope se pre-  
para disolviendo el polímero aislado. El "dope" es un  
sistema de polímero-disolvente formador de estructuras  
configuradas (es decir, formador de fibras, formador de  
películas o formador de fibridos) que puede estar cons-  
15           tituido por más de una de las fases citadas.

            La naturaleza precisa del dope dependerá de varia-  
bles importantes como concentración del polímero, visco-  
sidad inherente del polímero, amida o urea del medio, na-  
20           turaleza de la sal utilizada, concentración de la sal y  
técnica y temperatura de calefacción del dope. Las varia-  
bles citadas, así como otras tales como cristalinidad del  
polímero, tamaño de partícula del polímero aislado y pre-  
paración del polímero (aislado o in situ) deben ser con-  
25           sideradas en la preparación de los dopes de este inven-



1 to.

El efecto más significativo de estas variables se  
ejerce sobre la concentración máxima de polímero conse-  
guible en el dope; no obstante, estas variables también  
5 afectan a propiedades importantes de los dopes (por ejem-  
plo a la anisotropía). Como estas variables son numerosas  
y en general interdependientes, resultaría indebidamen-  
te repetitivo ilustrar la variación de cada realización  
de este invento. La siguiente discusión ilustra el efec-  
10 to de estas importantes variables.

#### A. LA POLIAMIDA

La viscosidad inherente de la poliamida tiene una  
influencia significativa sobre el contenido máximo en po-  
liamida; en general, el contenido máximo conseguible dis-  
minuye a medida que aumenta la viscosidad inherente. Los  
15 datos indicados en el Ejemplo 18 y en la Figura 2 mues-  
tran una variación ilustrativa para muestras de poliamida  
aisladas de diversas viscosidades inherentes disueltas en  
diversos medios amídicos, con un 5 % en peso aproximadamen-  
te de cloruro de litio.  
20

La cristalinidad del polímero también afecta al  
dope. En general, el polímero debe tener un índice de  
cristalinidad, definido más adelante, inferior a 50 y pre-  
feriblemente inferior a 35.

25 El tamaño de partícula de la poli(p-benzamida)



1 aislada utilizada para formar el dope también es una va  
 riabile significativa. Es preferible que el polímero se  
 encuentre finamente dividido (por ejemplo, desmenuzado  
 en un molino de bolas) antes de su adición a la mezcla  
 5 de disolvente y sal. Un tamaño de partícula de unas 20  
 micras o menos es generalmente adecuado, siendo prefe-  
 rido un intervalo de 5 a 1 micra aproximadamente.

B. EL MEDIO DE AMIDA O UREA

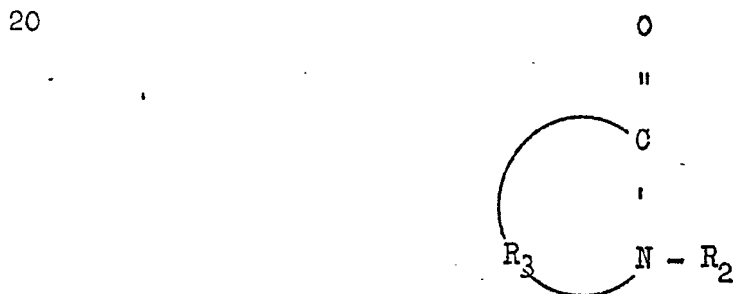
10 El medio de amida o urea adecuado para uso en es-  
 te invento, para dopes aislados e in situ, está selec-  
 cionado entre el grupo formado por:

(A) amidas acíclicas de fórmula:



donde R<sub>1</sub> es metilo y R es metilo, etilo, n-propilo, iso-  
 propilo o metoximetilo, o bien R<sub>1</sub> es etilo y R es metilo,

(B) amidas cíclicas de fórmula:

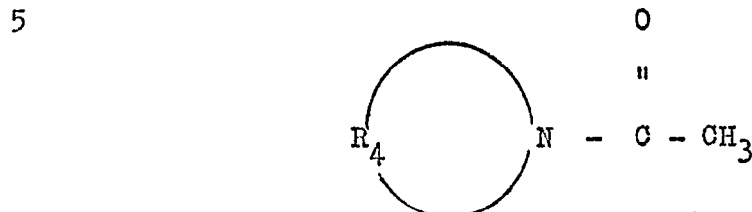




14 MAY 1969

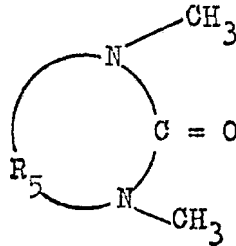
1 donde  $R_2$  es metilo y  $R_3$  es trimetileno, tetrametileno  
o pentametileno o bien  $R_2$  es etilo y  $R_3$  es trimetile-  
no,

(C) aminas cíclicas acetiladas de fórmula:



donde  $R_4$  es tetrametileno o pentametileno y

10 (D) ureas cíclicas de fórmula:



15 donde  $R_5$  es dimetileno o trimetileno.

Las amidas de fórmula (A) son:

N,N-dimetilacetamida ( $R_1=R$ =metilo),

N,N-dimetilpropionamida ( $R_1$ =metilo,  $R$ =etilo)

N,N-dimetilbutiramida ( $R_1$ =metilo,  $R$ =n-propilo),

20 N,N-dimetilisobutiramida ( $R_1$ =metilo,  $R$ =isopropilo),

N,N-dimetilmetoxiacetamida ( $R_1$ =metilo,  $R$ =metoxi-  
metilo) y

N,N-dietilacetamida ( $R_1$ =etilo,  $R$ =metilo).

Las amidas de fórmula (B) son:

25

10 613  
14 MAY 1969

1 N-metilpirrolidona-2 ( $R_2$ =metilo,  $R_3$ =trimetileno),  
N-metilpiperidona-2 ( $R_2$ =metilo,  $R_3$ =tetrametileno),  
N-metilcaprolactama ( $R_2$ =metilo,  $R_3$ =pentametileno), y  
N-etilpirrolidona-2 ( $R_2$ =etilo,  $R_3$ =trimetileno).

5 Las aminas de fórmula (C) son:

N-acetilpirrolidina ( $R_4$ =tetrametileno) y

N-acetilpiperidina ( $R_4$ =pentametileno).

Las ureas de fórmula (D) son:

10 N,N'-dimetiletilenurea ( $R_5$ =dimetileno) y

N,N'-dimetilpropilenurea ( $R_5$ =trimetileno).

15 Aunque la poliamida aislada propiamente dicha es prácticamente insoluble en los medios citados a base de amida o urea (es decir, la solubilidad es inferior al 0,5 % en peso de la poliamida en la amida o urea) los dopes de poliamida se forman fácilmente en estos medios de amida o urea cuando también se encuentra presente cloruro de litio o cloruro cálcico.

20 Estas amidas o ureas pueden ser utilizadas individualmente o en ciertas combinaciones (por ejemplo, son adecuadas las mezclas de N-metilpirrolidona-2 y N,N-dimetilacetamida. También estas amidas o ureas son adecuadas cuando se utilizan con menos del 50 % en volumen (calculado sobre el total de amidas o ureas presentes) de otras amidas o ureas particulares, por ejem-

25



1 plo N,N,N',N'-tetrametilurea o hexametilfosforamida.

La amida o urea particular elegida entre la  
lista antes establecida ejerce un importante efecto  
sobre el contenido máximo en polímero del dope, cuan-  
do las restantes variables se mantienen relativamente  
5 constantes. Los datos presentados en el Ejemplo 19,  
Tabla III, ilustran unos dopes preparados a partir de  
poli(p-benzamida) aislada con una viscosidad inheren-  
te de 0,7 aproximadamente, disuelta en el disolvente  
10 específico conteniendo alrededor de 4 a 9 % de cloruro  
de litio. Como ilustran estos datos, en estas condi-  
ciones los dopes del invento presentan una concentra-  
ción máxima de polímero de 10 a 30 % en peso aproxi-  
madamente.

15 Estas amidas o ureas son bastante hidrofílicas  
y pueden contener pequeños porcentajes de agua (por  
ejemplo hasta el 2 % aproximadamente). La presencia  
de esta pequeña cantidad de agua no es necesariamente  
indeseable; en general todavía pueden obtenerse dopes  
20 adecuados. De hecho, en algunos casos, este agua pue-  
de contribuir a la formación de un dope adecuado.

#### G. IAS SALES

25 Debe agregarse por lo menos una sal selecciona-  
da entre el grupo formado por cloruro de litio y clo-



1 ruro cálcico para conseguir un dope razonablemente  
concentrado a partir del polímero aislado. Como se  
ha indicado previamente, la poliamida propiamente di-  
cha es relativamente insoluble (es decir, su solubi-  
5 lidad es inferior al 0,5 % en peso) en los medios ci-  
tados, a menos que se encuentren presentes estas sa-  
les. Aunque el invento no está limitado por las con-  
sideraciones teóricas, se cree que la sal favorece la  
solvatación de la poliamida en el disolvente. Para  
10 ejercer esta función, la sal debe ser soluble en el  
sistema disolvente/polímero y además funcionar para  
"retener" el polímero en la solución. No obstante,  
no es necesario que la sal sea soluble en el disolven-  
te solo hasta el mismo punto que lo es cuando se uti-  
15 liza en la preparación del dope, es decir, el cloruro  
cálcico que es soluble en menos de un 3 % en peso en  
N,N-dimetilacetamida sola, es considerablemente más  
soluble cuando se encuentra presente el polímero. La  
20 interacción de la sal y del polímero aumenta la solu-  
bilidad de ambos.

El cloruro de litio es la sal preferida. En gene-  
ral, el cloruro cálcico proporciona un contenido máxi-  
mo en polímero menor que el cloruro de litio y no es  
25 adecuado para uso con ciertas amidas. En el Ejemplo 20



1 y en la Tabla IV se contrastan los efectos del cloru-  
ro de litio y del cloruro cálcico. Estos (así como los  
correspondientes reactivos formadores de sales) pueden  
ser utilizados simultáneamente como se indica en el  
5 Ejemplo 21. El contenido en polímero de un dope que con-  
tiene una mezcla de sales depende de las cantidades  
respectivas de ambas sales, además de las restantes va-  
riables del dope previamente establecidas.

10 En la preparación de dopes in situ, la sal pue-  
de ser agregada durante la polimerización y debe ser  
añadida a la mezcla polimérica resultante para propor-  
cionar un dope razonablemente estable. Un método prefe-  
rido de proporcionar esta sal es formándola en el dope  
como subproducto de la reacción de neutralización. Por  
15 ejemplo, cuando el monómero es hidrocioruro de cloruro  
de p-aminobenzoilo y el agente de neutralización es  
carbonato de litio o hidróxido de litio, un subproducto  
de la reacción de neutralización es el cloruro de li-  
tio. Los agentes que reaccionan para formar cloruro de  
20 litio o cloruro cálcico se denominan aquí agentes for-  
madores de cloruro de litio o cloruro cálcico. Entre  
estos agentes se encuentran los siguientes: carbonato  
de litio, hidróxido de litio, óxido de litio, hidruro  
de litio, óxido cálcico, hidruro cálcico e hidróxido  
25 cálcico, que pueden ser utilizados para neutralizar el



1           cloruro de hidrógeno producido en la reacción de po-  
limerización de, por ejemplo, hidrocioruro de cloru-  
ro de p-aminobenzoilo.

5           El contenido máximo en sólidos poliméricos es-  
tá influido por la concentración de sal. En general,  
se requiere por lo menos alrededor de 2,0 % en peso  
(calculado sobre el peso combinado de todos los ingre-  
dientes) de sal para preparar los dopes de este inven-  
to. La concentración final de sal de un dope in situ  
10           estará determinada por la concentración de monómero,  
el tipo de monómero, la naturaleza del agente neutra-  
lizante, el grado de neutralización y la cantidad de  
sal adicional añadida antes, durante o después de com-  
pletarse la polimerización. La concentración de sal en  
15           un dope de polímero aislado está determinada esencial-  
mente por la cantidad de sal agregada al mismo. Para  
la preparación de dopes por disolución de un polímero  
aislado, la concentración preferida de cloruro de li-  
tio oscila aproximadamente entre 4 y 7 % en peso (para  
20           el cloruro cálcico la proporción preferida está com-  
prendida entre 5 y 8 % en peso aproximadamente). En  
general, no es ni necesario ni conveniente emplear un  
exceso de sal del orden del 20 % en peso en cualquier  
tipo de dope; se prefiere menos del 15 % en peso de  
25           sal. Las concentraciones más elevadas de sal son in-



1 deseables porque la adición de más sal por encima del  
intervalo preferido reduce la estabilidad del dope o  
realmente reduce la solubilidad del polímero. También  
la extracción de grandes cantidades de sal de los ob-  
5 jetos configurados reduce las propiedades deseables y  
además es económicamente desventajosa. Las concentra-  
ciones más bajas de sal son indeseables porque dismi-  
nuye la solubilidad máxima del polímero si se encuen-  
tra presente una cantidad de sal insuficiente para in-  
10 teraccionar con el polímero.

#### D. TECNICAS DE CALEFACCION DEL DOPE

La técnica de calefacción que se emplea para  
producir dopes hilables es también una variable impor-  
tante. Algunos dopes son hilables a la temperatura am-  
15 biente; otros requieren técnicas específicas de calefac-  
ción. Pueden obtenerse composiciones fluyentes a la  
temperatura ambiente en muchos casos, mientras que en  
algunos casos se requiere una calefacción, preferible-  
mente con agitación y algunas veces ciclos de calefac-  
20 ción y enfriamiento. El grado de calefacción y/o en-  
friamiento requeridos para formar por este método una  
composición con las características de fluidez neces-  
arias para una hilatura suave varía con la viscosidad  
inherente, la cristalinidad y el tamaño de partícula  
25 de la muestra de poliamida empleada, así como con la



1            calidad de la acción agitadora. En la preparación de  
estas composiciones, debe tenerse cuidado de evitar  
sobrecalentamientos locales y la formación de puntos  
"secos" o gelificados en el menisco de esta composi-  
5            ción o en las paredes de la vasija que se está emplean-  
do. Con frecuencia estas porciones de polímero no se  
vuelven a disolver fácilmente.

Una de estas técnicas consiste en calentar la  
mezcla de polímero, disolvente y sal, preferiblemente  
10            con agitación, a unos 100-110°C y mantener la mezcla  
a esa temperatura entre 10 minutos y 24 horas, prefe-  
riblemente de 30 a 60 minutos, para formar una composi-  
ción transparente y fluyente.

Otra técnica consiste en calentar la mezcla a  
15            la temperatura autógena hasta que se produce la geli-  
ficación. La masa gelificada puede ser calentada des-  
pués entre 80° y 110°C aproximadamente durante 1 a 24  
horas para producir una composición hilable o colable.  
Después de haber calentado los ingredientes, puede  
20            ser necesario congelarlos (por ejemplo, congelándolos  
en una mezcla de dióxido de carbono sólido y acetona)  
durante hasta unas 2 horas, después de lo cual se per-  
mite que la masa congelada funda total o parcialmente.  
A continuación los ingredientes se calientan en la  
25            forma antes descrita. Un tratamiento de refrigeración



1  
  
5  
  
10  
  
15  
  
20  
  
25

y un tratamiento de calefacción, antes descritos, constituye un "ciclo"; pueden ser necesarios hasta 6 ciclos para producir un dope hilable que fluya libremente en las condiciones previamente descritas. Los ingredientes combinados también pueden ser calentados, como antes, inmediatamente después de mezclar, después enfriados y de nuevo calentados, etc., como requiera la formación del dope. Inversamente, los ingredientes pueden ser enfriados primero, después calentados, seguido de nueva refrigeración y calefacción, si es necesario, para preparar la composición deseada.

E. DOPES IN SITU Y AISLADOS

Puede existir una diferencia en los dopes preparados a partir de un polímero "aislado" y de un polímero "in situ". Incluso aunque todas las variables controlables (es decir, viscosidad inherente del polímero, tipo de disolvente, concentración de sal, contenido en agua, etc.) se mantengan constantes, los dos sistemas pueden diferir en el contenido máximo en sólidos. Basándose en consideraciones teóricas, el dope in situ podrá tener un contenido máximo en polímero algo mayor que un dope formado a partir del polímero aislado.



1 F. DOPES ANISOTROPOS PARA HILATURA

5 Cuando los ingredientes formadores de dope se combinan dentro de límites particulares de concentración, los dopes resultantes son ópticamente anisótropos, es decir, unas regiones microscópicas de un dope dado son birrefringentes; una muestra de dope en masa despolariza a la luz polarizada en un plano (como se describe más adelante) debido a que las propiedades de transmisión de la luz de las zonas microscópicas del dope varían con la dirección. Esta característica está asociada con la existencia de por lo menos parte del dope en estado cristalino líquido o mesomórfico. Como se describe en Industrial Research, G.H. Brown, Mayo 1966, pág. 53-57, los cristales líquidos son intermedios entre los estados líquido y sólido en muchas de sus propiedades. Así, poseen disposiciones estructurales únicas que comunican parcialmente el orden de los cristales y la fluidez de los líquidos.

20 Como se ha indicado previamente, un dope dado de este invento es anisótropo cuando los ingredientes del mismo se encuentran presentes dentro de límites particulares de concentración. Existe una relación compleja entre la concentración de la poliamida, la viscosidad inherente de la misma y la concentración de

25



1            la sal, que generalmente determina los límites dentro  
de los que un dope preparado a partir de una amida o  
urea disolventes dadas es anisótropo. Una relación ilus-  
trativa de este hecho es la indicada en el Ejemplo 24  
5            y en la Figura 3. Para otros dopes de este invento pue-  
de determinarse fácilmente esta relación mediante expe-  
rimentación rutinaria.

            En general, puede utilizarse un dope anisótro-  
po para producir una fibra extruída de propiedades su-  
10            periores a las de las fibras producidas a partir de  
otro dope similar que es isotropo o menos anisótropo  
(es decir, una emulsión de fases isotrópicas y aniso-  
trópicas en las que la fase isotrópica es predominante).  
La comparación de las propiedades de una fibra obtenida  
15            a partir de un dope fuertemente anisótropo con las de  
otra fibra preparada a partir de un dope que es ligera-  
mente anisótropo se encuentra en el Ejemplo 25.

#### UTILIDAD DE LOS DOPES

            Las composiciones o dopes previamente descritos  
20            de este invento, que contienen poli(p-benzamida) aisla-  
da de una solución o generada in situ, pueden ser utili-  
zados fácilmente para la producción de fibras, pelícu-  
las, fíbridos y revestimientos.

            Las composiciones o dopes de este invento se ex-  
25            truyen en forma de fibras mediante técnicas y equipos



1 convencionales para hilatura en seco y en mojado. En la  
hilatura en mojado, una composición adecuadamente pre-  
parada que contiene la poliamida, cuya temperatura puede  
5 variar aproximadamente entre 20° y 100°C, se extruye en  
un baño coagulante adecuado, por ejemplo un baño de agua  
mantenido a 65-90°C. Otros coagulantes útiles son etil-  
englicol, glicerol, mezclas de agua y un disolvente a  
base de amida o urea, mezclas de agua y alcohol y baños  
10 salinos acuosos, por ejemplo, mantenidos a una tempera-  
tura de 40-90°C. La hilatura en seco puede realizarse  
extruyendo las composiciones o dopes de este invento,  
preferiblemente mantenidas a 85-125°C, en una corriente  
caliente de gas, con lo que se produce la evaporación y  
se forman los filamentos de poliamida.

15 Después de formadas, las fibras pueden ser pasa-  
das por un rodillo de aplicación de acabado y arrolla-  
das en bobinas. El desarrollo de los niveles máximos de  
propiedades de la fibra y del hilo es favorecido sumer-  
giendo las bobinas en agua o en mezclas de agua y líqui-  
dos orgánicos inertes miscibles con aquélla (por ejemplo  
20 acetona, alcohol etílico, glicerol, N,N,N'N'-tetrametil-  
urea, N,N-dimetilacetamida, etc.) para separar la amida  
líquida y la sal residuales, seguido de secado. La elimi-  
nación de estos últimos también puede ser realizada pa-  
25 sando la fibra o hilo a través de baños acuosos durante



1 su recorrido, inundando las bobinas con agua a medida  
que se forma el hilo y lavando o sumergiendo las made-  
jas de hilo en lugar de las bobinas. El hilo es refor-  
zado por lavado incluso con una pequeña cantidad de  
5 agua.

Las fibras de poli(p-benzamida) que pueden pre-  
pararse a partir de las composiciones o dopes de este in-  
vento poseen excelentes propiedades de tracción, espe-  
cialmente unos valores del módulo inicial elevados, es  
10 decir superiores a 100 gpđ y con frecuencia superiores  
a 200 gpđ para la fibra extruída. Las fibras así prepa-  
radas son cristalinas y muchas poseen un ángulo de  
orientación de menos de unos 35°. En general, como se  
demuestra en los ejemplos que siguen, las fibras de po-  
15 li(p-benzamida) preparadas a partir de las composicio-  
nes o dopes de este invento poseen estas propiedades de  
tracción sin haber sido estiradas. Las propiedades de  
tracción de las fibras hiladas en seco y en mojado tal  
como salen de la extrusión pueden ser aumentadas some-  
20 tiendo las fibras sin estirar a un tratamiento térmico.  
Las estufas de aire caliente, los pernos calientes, las  
ranuras calientes, las placas calientes y los baños lí-  
quidos de calefacción son útiles para estos tratamien-  
25 tos. Las propiedades de tracción de las fibras recién



1 extruídas se mejoran preferiblemente calentando la fi-  
bra, mantenida en estado flojo, o estirada hasta el 5 %  
aproximadamente, en una atmósfera de nitrógeno manteni-  
da a una temperatura comprendida entre unos 300° y 1000°C,  
5 preferiblemente entre 500° y 600°C, durante un periodo  
comprendido entre 0,1 segundos y 5 minutos, preferi-  
blemente entre 0,1 y 10 segundos, como se indica poste-  
riormente en los ejemplos.

10 Las fibras e hilos preparados a partir de las  
composiciones o dopes de este invento poseen excelentes  
propiedades químicas y térmicas. Conservan sus excelen-  
tes propiedades de tracción después de haber sido calen-  
tadas y sometidas a ebullición durante 0,5 horas en áci-  
do clorhídrico acuoso (1 %) y soluciones cáusticas (1 %).  
15 Las fibras no son prácticamente afectadas después de ha-  
ber sido sumergidas durante 1 hora a 60°C en los disol-  
ventes de limpieza en seco empleados comercialmente, co-  
mo percloroetileno y tricloroetileno. Las fibras son au-  
toextinguibles cuando se retiran de una llama directa.  
20 Sus excelentes propiedades de tracción las hacen espe-  
cialmente útiles como agentes reforzantes para plásti-  
cos.

25 Las composiciones o dopes de este invento pueden  
ser formados en películas mediante un método convencio-



1           nal de extrusión en mojado; normalmente estas pelícu-  
las se mantienen bajo tensión cuando son secadas y la-  
vadas posteriormente. Las composiciones preparadas en  
la forma antes descrita también pueden ser configuradas  
5           en fíbridos por técnicas de precipitación con cizalla  
(por ejemplo, como se describe en la patente estadouni-  
dense 2.999.788 de Morgan) o aplicadas como revesti-  
miento líquido a una variedad de substratos que pueden  
adoptar la forma de láminas, papeles, cables, rejillas,  
10           fibras, tejidos, espumas, objetos macizos o microporo-  
sos, etc. Los substratos pueden ser vidrio, cerámica,  
ladrillos, hormigón, metales (por ejemplo, cobre, acero,  
aluminio y latón), madera y otros materiales celulósicos,  
15           lana, poliamidas, poliésteres, poliacrilonitrilo,  
poliolefinas, haluros de polivinilo, resinas epóxicas  
curadas, resinas de aldehído/urea curadas, etc.

#### MEDIDAS Y ENSAYOS

Angulo de orientación: El ángulo de orientación  
20           de la fibra es determinado por el método general descri-  
to en Krimm y Tobolsky, Textile Research Journal, Vol,  
21, pág. 805-22 (1951). Se realiza un diagrama de difrac-  
ción de rayos X de ángulo ancho (diagrama de transmisión)  
de la fibra, utilizando radiación  $\text{CuK}\alpha$ , un espesor de la  
25           muestra de fibra de 20 mils (0,05 cm), una distancia de



1 la muestra a la película de 5 cm y un tiempo de exposi-  
ción de 45 minutos. Se mide la longitud del arco en  
grados a la intensidad semi-máxima de la primera mancha  
de difracción ecuatorial, que está situada a  $20,3^\circ$ ,  $2\theta$ ,  
5 y se toma como ángulo de orientación de la muestra. Co-  
mo el trazo de la intensidad es una curva de Gauss esen-  
cialmente 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 %  
10 de los cristalitos están alineados dentro de este ángu-  
lo alrededor del eje de la fibra.

Relación de alturas de los picos: Una medida de la  
intensidad relativa de los dos picos principales de di-  
fracción ecuatorial es dada por la relación de alturas  
de picos (RHP). Un método adecuado para determinar la  
15 RHP implica el uso de unatécnica de reflexión para regis-  
trar el trazo de la intensidad del diagrama de difracción  
de rayos X con un difractorómetro de rayos X.

La medida se realiza utilizando poli(p-benzamida)  
20 aislada, de la siguiente forma. La mezcla de polimeri-  
zación se combina lentamente con un gran exceso de un  
no disolvente del polímero, por ejemplo agua fuertemen-  
te agitada en una mezcladora adecuada y de esta forma se  
convierte en un polvo o granulado fino. El polímero pul-  
25 verizado se lava a fondo con agua y optativamente con



1 etanol, agitando repetidamente en la mezcladora y fil-  
trando después y se seca en una estufa de vacío a 60-  
90°C antes de ser almacenado o tratado en el procesado  
posterior.

5 Aproximadamente 0,5 g de polímero exento de  
agua y de amida o urea se comprime en un portamuestras  
bajo una presión aplicada de 3125 psi ( $219,8 \times 10^3$  g/cm<sup>2</sup>).  
Empleando radiación CuK $\alpha$ , se registra un trazo de la in-  
tensidad de 6° a 40°, 2  $\theta$  y con ranuras de 0,5°, a una  
10 velocidad de barrido de 1°, 2  $\theta$  por minuto, una veloci-  
dad del gráfico de 1 pulgada (2,54 cm) por minuto y una  
constante de tiempo de 2; 2  $\theta$ , es el ángulo entre el  
rayo no difractado y el rayo difractado. La desviación  
de la escala total del registro se coloca de forma que  
15 el pico con la intensidad máxima sea por lo menos el  
50 % de la escala que es una escala lineal. Para calcu-  
lar la RHP, se establece primero una línea de base so-  
bre el alcance del difractómetro trazando una línea rec-  
ta entre los puntos de la curva a 8° y 38°, 2  $\theta$ . Se tra-  
zan unas líneas verticales (a valores constantes de 2  $\theta$ )  
20 desde los picos en las proximidades de 20,3° y 23,4°,  
2  $\theta$ , hasta la línea de base y se determina la altura de  
los picos, en divisiones del gráfico, por encima de di-  
cha línea de base. Entonces se calcula la RHP a partir  
25 de la ecuación:



1

$$RHP = A/B$$

5

donde A = es la altura del pico, situado aproximadamente a  $20,3^{\circ}$ ,  $2 \theta$ , por encima de la línea de base en divisiones del gráfico, B = altura del pico, situado aproximadamente a  $23,4^{\circ}$ ,  $2 \theta$ , por encima de la línea de base en divisiones del gráfico.

10

Un trazo típico de un diagrama de difracción de rayos X de un homopolímero de poli(1,4-benzamida) pulverizado aislado de preparaciones en anidas o ureas de este invento aparece en la Figura 1. Se ha trazado una línea continua en la forma indicada para compensar el ruido del instrumento y las medidas se realizan a partir de la misma.

15

20

Índice de cristalinidad: El índice de cristalinidad (IC) da una medida de la cristalinidad relativa y/o de la perfección del cristal. El IC se calcula a partir de los valores de la intensidad en la escala del difractómetro utilizado para determinar el RHP. Para calcular el IC, se determina la altura del pico ( $23,4^{\circ}$ ) por encima de la línea de base y la distancia desde el punto más alto de este pico y el mínimo que separa los dos picos, en divisiones del gráfico. Entonces se calcula el IC a partir de la ecuación:

25

$$IC = \frac{C \times 100}{B}$$



1            donde B es la altura del pico, situado aproximadamente  
a 23,4°, 2 0, por encima de la línea de base en divisio  
nes del gráfico, C = distancia desde la parte superior  
del pico a 23,4° hasta el mínimo que separa a los dos pi-  
5            cos en divisiones del gráfico (ver Figura 1).

Ensayo de solubilidad: A una solución de 1,0 g de  
cloruro de litio seco en 30 ml de N,N-dimetilacetamida  
seca se añaden 0,5 g de polvo de polímero seco aislado  
en la forma indicada en los ejemplos y desmenuzado hasta  
10            cumplir los requisitos de tamaño de partícula previamen-  
te descritos. Se tapa el tubo con un tapón y su contenido,  
calentado a 60-80°C, es sometido a agitación mediante un  
agitador mecánico durante un periodo comprendido entre  
10 minutos y 4-5 horas. Si las partículas de polímero per-  
15            manecen visibles, se enfría el contenido del tubo a -70°C  
(por ejemplo, por inmersión en un baño de dióxido de car-  
bono sólido y acetona), después se deja que se caliente  
hasta que se puede agitar de nuevo y se calienta otra vez  
en la forma antes indicada. A continuación se deja el  
20            tubo en reposo verticalmente durante 24 horas más, sin  
agitación. Una vez transcurrido este tiempo, no queda  
ningún resto de polímero sedimentado en el fondo del tu-  
bo.

25



14

1 Factor de estirado durante la hilatura:

$$\text{C.E.H.} = \frac{\text{Velocidad del hilo en el arrollamiento (pies/min)}}{\text{Velocidad del dope a través de la hilera (pies/min)}}$$

5 donde la velocidad del dope a través de la hilera es igual a la velocidad de bombeo (en pies<sup>3</sup>/minuto o cm<sup>3</sup>/minuto) dividido por el producto del número de orificios en la hilera y la superficie transversal de un orificio (pies<sup>2</sup> o cm<sup>2</sup>).

Viscosidad inherente: La viscosidad inherente

( $\eta_{inh}$ ) está definida por la siguiente ecuación:

10

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

15 donde ( $\eta_{rel}$ ) representa la viscosidad relativa y (C) representa una concentración de 0,5 g del polímero en 100 ml de disolvente. La viscosidad relativa ( $\eta_{rel}$ ) se determina dividiendo el tiempo de paso en un viscosímetro capilar de una solución diluida del polímero por el tiempo de paso del disolvente puro. Las soluciones diluidas utilizadas aquí para determinar  $\eta_{rel}$  tiene la concentración expresada por (C) arriba; los tiempos de paso se determinan a 20 30°C utilizando ácido sulfúrico concentrado (95-98 %) como disolvente.

25 Las propiedades de tenacidad, alargamiento y módulo inicial de la fibra se expresan por T/E/Mi y están registradas en sus unidades convencionales, es decir, gra-



1 mos por denier, porcentaje y gramos por denier. El de-  
nier es expresado por Den. Las muestras de fibra no son  
hervidas (descrudadas) pero generalmente son acondicio-  
nadas a 21°C y 65 % de humedad relativa durante 16 horas  
5 como mínimo.

A menos que se indique lo contrario, en los  
ejemplos el proceso de tratamiento térmico después de la  
extrusión aplicado a las fibras e hilos obtenidos de las  
composiciones y dopes fluidos de este invento consiste  
10 en lavar o sumergir la fibra o hilo, tal como sale de la  
extruidora, en agua hasta que prácticamente queda exento  
de amida o urea y sal, secarlos y después calentarlos de  
la siguiente forma:

15 La fibra o hilo, flojo o atenuado hasta el 2 % ,  
se pasa a través de un tubo de tratamiento térmico calien-  
te, de acero inoxidable, de 0,286" (7,26 mm) de diámetro  
interno y 32" (81,3 cm) de longitud, a una velocidad de  
12 pies/minuto (3,66 m/minuto), en atmósfera de nitrógeno.  
Una corriente de nitrógeno caliente es introducida en el  
20 centro del tubo y sale por sus extremos a una velocidad  
que renueva la atmósfera dentro del tubo una vez por mi-  
nuto. El tubo está montado en una tubería de acero concén-  
trica a través de la cual pasa el nitrógeno antes de en-  
trar en la zona de tratamiento del hilo. Todo el sistema  
25 está montado dentro de un pequeño horno de combustión de



14

1           12 pulgadas (0,3 m) de longitud. En la superficie ex-  
          terna de la tubería de acero se encuentra soldado un  
          par termoeléctrico que está situado próximo a los ele-  
          mentos del horno. La salida del par termoeléctrico es-  
5           tá conectada a un control "Pyrovane" de Minneapolis-  
          Honeywell, que controla la temperatura del horno y de  
          la tubería en un valor tal que el par termoeléctrico  
          soldado a la superficie externa del tubo de tratamiento  
          térmico interno en su centro indica una temperatura de  
10          536°C. Alrededor de la porción del tubo de tratamiento  
          térmico que sale del horno de combustión se arrollan  
          unos calentadores adicionales. En la Tabla I se da un  
          perfil de la temperatura en el tubo, obtenido variando  
          la posición de un par termoeléctrico de prueba.

15

20

25



1

TABLA I

Perfil de temperatura del tubo de tratamiento térmico

	<u>Distancia desde la entrada, pulgadas (cm)</u>	<u>Temperatura, °C</u>
5	0 (0)	135
	6 (15,24)	179
	10 (25,40)	336
	12 (30,48)	452
	14 (35,56)	515
10	15 (38,10)	532
	16 (40,68)	537
	17 (43,18)	536
	18 (45,72)	527
	20 (50,80)	474
15	22 (55,88)	368
	24 (60,96)	270
	28 (71,12)	213
	32 (81,28)	184

20

A menos que se indique lo contrario, las propiedades de tracción son determinadas sobre fibras únicas (filamentos) entre las mordazas de un aparato Instron (producto de la Instron Engineering Corp., Canton, Mass.) que están sometidas allí a una carga suficiente para producir el alargamiento a una velocidad del 10 % por minu-

25



1 to, medido a 21°C y 65 % de humedad relativa. Los en-  
sayos en fibras únicas (filamentos) se realizan con  
una distancia de 1 pulgada (2,54 cm) entre las morda-  
zas; los ensayos de los hilos se realizan con una dis-  
5 tancia de 10 pulgadas (25,4 cm) entre las mordazas.

PROPIEDADES ANISOTROPICAS

Las propiedades birrefringentes microscópicas  
de los dopes anisótropos para hilatura se observan me-  
diante el siguiente método. Se coloca en una placa de  
10 vidrio limpia y seca y exenta de tensiones una gota to-  
mada del interior de una muestra de dope de este inven-  
to; se comprime sobre la gota una cubierta cuadrada de  
vidrio, soportada en uno de sus bordes por un tubo de  
vidrio o alambre de espesor conocido (es conveniente un  
15 diámetro de 1,3 mm), para formar el techo de una cuña  
de líquido. Los bordes se sellan con un aglutinante de  
secado rápido, evitando el contacto con el dope. El  
borde agudo de la cuña se cierra con el exceso de dope  
que es exprimido hacia afuera. En la operación, deben  
20 adoptarse las precauciones habituales para evitar la  
evaporación, la absorción de humedad, unas acciones de  
cizalla excesivas, la suciedad y cualquier partícula  
sólida en suspensión.

25 La cuña se coloca dentro de un haz luminoso,



1 en la plataforma de un microscopio entre un polariza-  
dor y un analizador cruzados, de forma que el espe-  
sor del centro de la capa de dope a través del cual  
pasa la luz es de 80 micras. La intensidad se mide con  
5 el polarizador y el analizador cruzados ( $I_+^S$ ) (el su-  
praíndice s indica que la muestra se encuentra presen-  
te en la cuña) y sin el analizador ( $I_-^S$ ) y se obtiene  
la diferencia  $I_-^S - I_+^S$ . La luz transmitida puede ser  
medida mediante detectores convencionales sensibles a  
10 la luz (por ejemplo, mediante fotomultiplicadores de  
selenio o cadmio para la medida de la luz, bolómetros,  
etc.). A continuación se realizan las mismas medidas  
en condiciones idénticas en una cuña de construcción simi-  
lar con aire y se registra la diferencia  $I_-^C - I_+^C$  (el su-  
15 praíndice c significa control). Cuando se introducen  
en la cuña los dopes anisótropos de este invento, la  
expresión  $(I_-^C - I_+^C) - (I_-^S - I_+^S)$  es mayor de cero y ma-  
yor de lo que puede ser atribuido al error experimen-  
tal. Representa el aumento en la transmitancia lumino-  
20 sa a través del analizador debido a la presencia de la  
muestra. La magnitud de  $(I_-^C - I_+^C) - (I_-^S - I_+^S)$  varía  
con el disolvente utilizado, con la concentración del  
polímero, con la concentración de sal disuelta y con  
las unidades de medida de la intensidad luminosa.

25



1

### EJEMPLOS

5

Los siguientes ejemplos no limitativos son ilustrativos de la práctica del invento. Las partes y porcentajes se dan en peso a menos que se indique lo contrario.

### PREPARACION DEL POLIMERO

#### EJEMPLO 1

10

Este ejemplo ilustra los métodos de preparación de poli(p-benzamida) útiles en la formación de las composiciones o dopes de este invento.

#### Parte A

15

Se agregan de una sola vez 450 g de hidrocloreuro de cloruro de p-aminobenzoilo sobre 2200 ml de N,N,N',N'-tetrametilurea seca, previamente enfriada con hielo, para formar instantáneamente una solución. Esta solución se agita a la temperatura de un baño de hielo durante 2 horas. Después se retira el baño refrigerante y la solución se agita durante 2 horas más, durante cuyo tiempo se calienta ligeramente y forma lentamente un gel sólido. Se deja en reposo el gel durante toda la noche y después se lava dos veces con agua corriente y una vez con alcohol 2B en una mezcladora (el gel se divide en tres porciones para estas operaciones de lavado). La poliamida aislada se seca a 25 80°C en una estufa de vacío en atmósfera de nitrógeno;



1  $\eta_{inh}$  es 1,83. La muestra se desmenuza en un molino de  
bolas durante 3 días.

5 Cuando se repite esta síntesis, con la excep-  
ción de que el gel se deja en reposo durante 2 horas  
solamente después de su formación, la poliamida aisla-  
da presenta una viscosidad inherente de 1,74. Una sín-  
tesis similar produce un polímero que presenta una vis-  
cosidad inherente de 1,53 y una relación entre las al-  
turas de los picos de 0,75.

10

#### Parte B

Se agregan de una sola vez 450 g de hidroclo-  
ruro de cloruro de p-aminobenzoilo sobre 2400 ml de  
N,N,N',N'-tetrametilurea enfriada con hielo para formar  
instantáneamente una solución. La solución se agita y  
15 se deja que alcance la temperatura ambiente en unos  
100 minutos. Se vierte la solución sobre agua para pre-  
cipitar el polímero y este último se recoge y se lava  
una vez con agua y dos veces con alcohol 2B en una mez-  
cladora. La poli(p-benzamida) se seca durante la noche  
20 a 100°C en una estufa de vacío;  $\eta_{inh} = 1,4$ .

En una síntesis similar, pero con un tiempo  
de reacción de 2 horas, el polímero seco obtenido tiene  
una viscosidad inherente de 0,99. En otra síntesis, con  
un tiempo de reacción de 1 hora aproximadamente, inclu-  
yendo una refrigeración en baño de hielo durante la pri-  
25



1 mera media hora, se obtiene un producto con una visco-  
sidad inherente de 1,25.

Las muestras con viscosidades inherentes de  
1,4 y 0,99 se combinan para obtener una cierta cantidad  
5 de poli(p-benzamida) cuya viscosidad inherente es 1,28.

#### Parte C

Sobre 12 g de hidrocloreto de cloruro de p-  
aminobenzoilo enfriado a la temperatura del hielo, se  
añaden 50 ml de N-metilcaprolactama. Los ingredientes  
10 combinados se mantienen a la temperatura del hielo du-  
rante 1 hora aproximadamente y después se permite que  
alcancen lentamente la temperatura ambiente. La mezcla  
de reacción se agita durante toda la noche y el políme-  
ro se precipita combinando con agua la mezcla reaccio-  
15 nante. El polímero aislado se lava dos veces con agua y  
dos veces con alcohol 2B en una mezcladora y después se  
seca durante toda la noche a 80°C en vacío. El rendimien-  
to de poli(p-benzamida) es de 6,1 g,  $\eta_{inh} = 1,03$ , re-  
lación de alturas de picos = 0,74.

#### 20 Parte D

Se añaden 20 g de hidrocloreto de cloruro de  
p-aminobenzoilo a 150 ml de N,N-dimetilacetamida con  
rápida agitación, todo ello a la temperatura del baño de  
hielo, para formar una solución. Después de un breve pe-  
25 riodo comienza la precipitación de polímero y la solu-



1 ción se vuelve lechosa y viscosa. La mezcla de reac-  
ción se agita durante 70 minutos a la temperatura del  
baño de hielo. Una vez que la reacción ha transcurri-  
do durante 2 horas, la mezcla reaccionante se combina  
5 con agua. Se aísla el polímero, se lava dos veces con  
agua y dos veces con alcohol 2B en una mezcladora y se  
seca durante la noche a 95°C en atmósfera de nitrógeno.  
Se obtienen 11,8 g de poli(p-benzamida),  $\eta_{inh} = 1,23$ ,  
relación de alturas de picos = 0,78.

10 DCPES DE POLIMERO AISLADO

Los siguientes ejemplos ilustran la prepara-  
ción de diversos dopes de este invento a partir de po-  
li(p-benzamida) aislada en diversos medios amídicos de  
este invento conteniendo cloruro de litio o cloruro cálc-  
15 cico y además ilustra la preparación de fibras a par-  
tir de los mismos.

EJEMPLO 2

Aquí se ilustra la preparación de fibras de  
poli(p-benzamida) por hilatura en mojado de un dope de  
20 N,N-dimetilisobutiramida.

Se añaden 20 g de poli(p-benzamida) preparada  
en el Ejemplo 1B ( $\eta_{inh} = 1,25$ ) a la temperatura ambien-  
te sobre 200 ml de N,N-dimetilisobutiramida conteniendo  
6 % de cloruro de litio (en peso). La mezcla, que con-  
25 tiene 9,4 % en peso de la poliamida y 5,6 % en peso de



1 la sal, se agita a la temperatura ambiente hasta que  
el polímero es hinchado por la amida. La composición  
se enfría sobre una mezcla de dióxido de carbono sólido  
y acetona durante 2 horas y después se calienta duran-  
5 te toda la noche a 110°C. A continuación se enfría co-  
mo antes durante 2 horas y se vuelve a calentar a 110°C  
durante 4 horas para formar un dope fácilmente hilable.  
El dope se extruye a 170 psi (11,9 kg/cm<sup>2</sup>) de presión a  
través de una hilera de 50 orificios, cada uno de ellos  
10 de 0,005 pulgadas (0,0127 cm) de diámetro, en un baño  
de agua mantenido a 70°C. Se aplica agua y detergente  
a las fibras a medida que son arrolladas a razón de  
40 pies/minuto (12,2 m/minuto). Las fibras, después de  
ser lavadas y secas, presentan las siguientes propieda-  
15 des de tracción: T/E/Mi/Den: 2,7/3,9/152/10,9. Después  
del tratamiento térmico presentan las siguientes propie-  
dades de tracción: T/E/Mi/Den: 4,65/1,3/378/7,6.

### EJEMPLO 3

20 En este ejemplo se ilustra la preparación de  
fibras de poli(p-benzamida) a partir de un dope para  
hilatura de N,N-dimetilacetamida.

A una mezcla de 250 ml de N,N-dimetilaceta-  
mida y 15 g de cloruro de litio se añaden 30 g de poli-  
(p-benzamida) ( $\eta_{inh} = 1,5$ ; preparada en el Ejem-  
25 plo 1A; aproximadamente la mitad del polímero se desme-  
nuza en un molino de bolas). La mezcla contiene 10,8 %



1 en peso de la poliamida y 5,4 % en peso de la sal. El  
hinchamiento se produce instantáneamente. La masa hin-  
chada se calienta a 110°C para producir un dope adecua-  
do para hilatura. El dope se extruye a través de una hi-  
5 lera de 50 orificios, cada uno de ellos de 0,004 pul-  
gadas (0,01 cm) de diámetro, en un baño coagulante de  
agua a 70°C. Se aplica agua y detergente a las fibras a  
medida que son arrolladas a razón de 100 pies/minuto  
(30,5 m/minuto). Estas fibras, después de lavadas y se-  
10 cas, presentan las siguientes propiedades de tracción:  
T/E/Mi/Den: 5,7/3,0/381/4,6; el ángulo de orientación  
es de 20°C. Después de tratamiento térmico presentan  
las siguientes propiedades: T/E/Mi/Den: 14,3/1,0/934/5,1;  
el ángulo de orientación es de 11°.

15 EJEMPLO 4

Este ejemplo ilustra la preparación de un do-  
pe para hilatura que contiene poli(p-benzamida), N,N-  
dimetilisobutiramida y cloruro de litio y la hilatura  
en seco de fibras de módulo elevado a partir del mismo.

20 A una mezcla de 200 ml de N,N-dimetilisobuti-  
ramida y 13 g de cloruro de litio se añaden, a la tempe-  
ratura ambiente, 20 g de poli(p-benzamida) ( $\eta_{inh} =$   
1,39; preparada por el método general del Ejemplo 1-A).  
Los ingredientes combinados, que contienen 9,4 % en pe-  
25 so de la poliamida y 6,1 % en peso de la sal, se agitan



1 a la temperatura autógena hasta que se observa un marcado  
aumento de la viscosidad, después de lo cual se congelan  
en un baño de dióxido de carbono sólido y acetona y des-  
pués se dejan calentar hasta la temperatura ambiente du-  
5 rante la noche, sin agitación. Los ingredientes se calien-  
tan a continuación a 110°C y se mantienen a esta temperatu-  
ra durante unas 2 horas para formar una composición muy  
viscosa. La composición se congela igual que antes y se de-  
ja calentar y en reposo durante el fin de semana. Los in-  
10 gredientes se calientan a continuación con agitación en un  
baño mantenido a 100°C para producir un dope viscoso espe-  
so. La temperatura del baño se eleva a 120°C. Esta composi-  
ción se extruye a 45 psi (3,1 kg/cm<sup>2</sup>) a través de una hile-  
ra de 5 orificios (mantenida a 140-143°C), cada uno de  
15 ellos de 0,005 pulgadas (0,0127 cm) de diámetro, en una co-  
lumna de secado mantenida a unos 205°C y barrida con una  
corriente concurrente de nitrógeno seco que entra en la  
columna a 260-270°C. El factor de estirado en la hilatura  
es de 2,6. Las fibras se lavan con agua y detergente y se  
20 arrollan a razón de unas 130 yardas/minuto (119 m/minuto).  
Después de lavadas y secas, las fibras presentan las si-  
guientes propiedades de tracción: T/E/Mi/Den: 4,9/2,07/  
374/3,2; el ángulo de orientación es de 23°. Después de  
25 tratamiento térmico presentan las siguientes propiedades:



1 T/E/Mi/Den: 10,1/1,6/641/3,2; el ángulo de orientación  
es de 15°.

#### EJEMPLO 5

5 Este ejemplo ilustra la preparación de un dope  
para hilatura formado por poli(p-benzamida), N-metil-  
caprolactama y cloruro de litio y la preparación de fi-  
bras a partir del mismo.

10 Se prepara un dope para hilatura agregando 15 g  
de poli(p-benzamida) ( $\eta_{inh} = 1,20$ , desmenuzada en mo-  
lino de bolas, preparada por el procedimiento general  
del Ejemplo 1-A) a una mezcla de 148 ml de N-metilca-  
prolactama y 7 g de cloruro de litio a la temperatura  
15 ambiente. Esta combinación, conteniendo 8,8 % en peso de  
la poliamida y 4,1 % en peso de la sal, se agita a la  
temperatura ambiente hasta que se produce un hinchamien-  
to. La masa hinchada se enfría primero en una mezcla de  
dióxido de carbono sólido y acetona y después se calien-  
ta a 110°C para producir un dope que se extruye a una  
20 presión de 70 psi (4,9 kg/cm<sup>2</sup>) a través de una hilera  
de 50 orificios, cada uno de ellos de 0,005 pulgadas  
(0,0127 cm) de diámetro, en un baño de agua mantenido a  
65°C. Las fibras resultantes se arrollan a razón de 25  
pies/minuto, (7,6 m/minuto).

25 Las fibras lavadas y secas después de extruídas





1 m/minuto). Una fibra arrollada a 152 pies/minuto (46,3  
m/minuto) presenta las siguientes propiedades después  
de haber sido lavada y secada: T/E/Mi/Den: 7,5/4,6/414/  
12,6; el ángulo de orientación es de 19°. La fibra pre-  
5 senta las siguientes propiedades después de tratamiento  
térmico: T/E/Mi/Den: 16,2/1,7/1024/11,3; el ángulo de  
orientación es de 13°. Las fibras tratadas térmicamente  
de otras bobinas presentan módulos iniciales tan eleva-  
dos como 1060 gpd y angulos de orientación tan bajos co-  
10 mo 10°.

#### EJEMPLO 7

Este ejemplo ilustra la preparación de fibras de  
poli(p-benzamida) por hilatura en seco de una composi-  
15 ción constituida por poli(p-benzamida), N,N-dimetilpropio-  
namida y cloruro de litio.

Se disuelven 15 g de cloruro de litio a 25°C en  
300 ml de N,N-dimetilpropionamida. A la solución se aña-  
den a 25°C, 30 g de poli(p-benzamida) ( $\eta_{inh} = 1,2$ ; pre-  
20 parada por el procedimiento general del Ejemplo 1-A), ha-  
ciendo que la mezcla se vuelva extraordinariamente espe-  
sa y difícil de agitar. Se calienta la mezcla a 110°C y  
se mantiene a esa temperatura durante 1 hora. A continua-  
ción se enfría en una mezcla de dióxido de carbono só-  
25 lido y acetona y se deja calentar hasta la temperatura



1 ambiente durante la noche. La mezcla se calienta a  
100°C durante unas 3 horas para formar una composi-  
ción viscosa. Se añaden 50 ml adicionales de N,N-dime-  
tilpropionamida y 5 g de cloruro de litio; los ingre-  
5 dientes combinados contienen 8,1 % en peso de la poli-  
amida y 5,4 % en peso de la sal. Esta composición vis-  
cosa, mantenida a 155°C, se extruye a 75 psi (5,3 kg/m<sup>2</sup>)  
a través de una hilera de 10 orificios (mantenida a  
10 159-163°C), cada uno de ellos de 0,004 pulgadas (0,01  
cm) de diámetro, en una columna de secado mantenida a  
unos 230°C y barrida con una corriente concurrente de  
nitrógeno seco que entra en la columna a 285°C; el fac-  
tor de estirado en la hilatura es alrededor de 2. Las  
15 fibras se lavan con agua y detergente y se arrollan a  
135 yardas/minuto (123 m/minuto). Después de lavadas y  
secas, las fibras presentan las siguientes propiedades:  
T/E/Mi/Den: 4,0/2,5/296/4,6; el ángulo de orientación  
es de 30°. Las fibras presentan las siguientes propie-  
20 dades después del tratamiento térmico: T/E/Mi/Den:  
6,1/1,3/491/4,7; el ángulo de orientación es de 17°.

#### EJEMPLO 8

Este ejemplo ilustra la preparación de fibras  
a partir de una composición para hilatura formada por  
25 poli(p-benzamida), N-metilpiperidona-2 y cloruro de



1 litio.

A una mezcla de 30 ml de N-metilpiperidona-2 y 0,9 g de cloruro de litio a 25°C se añaden 3 g de poli(p-benzamida) ( $\eta_{inh} = 0,8$ ; preparada por el procedimiento general del Ejemplo 1-A), para formar una composición viscosa que contiene 8,9 % en peso de la poliamida y 2,7 % en peso de la sal y que se extruye a través de una hilera de un solo orificio de 0,009 pulgadas (0,023 cm) de diámetro, en un baño de agua mantenido a unos 85°C. Después la fibra se sumerge en agua durante 2 horas a la temperatura ambiente y se seca entre toallas de papel. Presenta las siguientes propiedades de tracción: T/E/Mi/Den: 1,8/1,9/177/29,2.

#### EJEMPLO 9

15 Este ejemplo ilustra la preparación de fibras a partir de una composición para hilatura de este invento constituida por poli(p-benzamida), N-metilpirrolidona-2 y cloruro cálcico.

20 A una mezcla de 200 ml de N-metilpirrolidona-2 recién destilada y 20 g de cloruro cálcico, calentada a 100°C, se añaden 20 g de poli(p-benzamida) ( $\eta_{inh} = 1,6$ ; preparada por el procedimiento general del Ejemplo 1-A) en forma de polvo. Los ingredientes combinados, que contienen 8,3 % en peso de la poliamida y 8,3 % de la sal, se mantienen a 100°C durante 3 horas para produ-



1 cir un dope viscoso. Este dope, mantenido a unos 100°C,  
se agita suavemente durante 5 días. A continuación se  
extruye y el hilo resultante se recoge en una serie de  
bobinas. Una porción del dope se extruye a través de  
5 una hilera de un solo orificio de 0,008 pulgadas (0,020  
cm) de diámetro, en un baño de agua mantenido a 85°C y  
las fibras se arrollan a 150 pies/minuto (45,6 m/minuto).  
Las fibras se sumergen inmediatamente en agua destilada  
a la temperatura ambiente durante 24 horas. Después de  
10 secas, las fibras presentan las siguientes propiedades  
de tracción: T/E/Mi/Den: 2,4/7,7/151/15,5; el ángulo de  
orientación es de 39°. Después de tratamiento térmico  
presentan las siguientes propiedades: T/E/Mi/Den:  
15 3,49/1,2/211/8,7; el ángulo de orientación es de 29°.

#### EJEMPLO 10

Este ejemplo ilustra la preparación de un dope  
para hilatura de poli(p-benzamida) en N,N'-dimetiletile-  
nurea conteniendo cloruro de litio y la hilatura en  
mojado de fibras a partir del mismo.  
20

A una mezcla de 200 ml de N,N'-dimetiletilen-  
urea y 12 g de cloruro de litio se añaden, a la tempera-  
tura ambiente, 20 g de poli(p-benzamida) ( $\eta_{inh} = 1,28$ ;  
preparada en el Ejemplo 1-B). La combinación resultante  
25 se agita a la temperatura ambiente hasta que el polímero



1            está bien hinchado. La masa hinchada se congela sobre  
una mezcla de dióxido de carbono sólido y acetona, se  
deja que funda y se calienta durante toda la noche a  
110°C. Se produce una composición que se extruye en fi  
5            lamentos a través de una hilera de 50 orificios, cada  
uno de ellos de 0,004 pulgadas (0,01 cm) de diámetro,  
en un baño de agua mantenido a 80°C. Las fibras emergen  
tes se lavan con agua y detergente y se arrollan a 50  
10            pies/minuto (15,2 m/minuto). Las fibras de poli(p-benza-  
mida), después de lavadas y secas, presentan las si-  
guientes propiedades de tracción: T/E/Mi/Den: 1,6/4,6/  
116/5,9. Presentan las siguientes propiedades de trac-  
ción después de tratamiento térmico: T/E/Mi/Den:  
15            2,8/0,7/434/6,6.

#### DOPES DE POLIMERO IN SITU

Los siguientes ejemplos ilustran la prepara-  
ción de varios dopes in situ de este invento por polime-  
rización de un monómero adecuado en diversas amidas o  
20            ureas, útiles en este invento. La poli(p-benzamida) re-  
sultante en el medio de amida o urea que contiene clo-  
ruro de litio o cloruro cálcico es configurada directa-  
mente en artículos útiles, por ejemplo fibras.

Las amidas in situ preferidas son:

25



1 N,N-dimetilacetamida,  
N,N-dimetilisobutiramida,  
N,N-dimetilpropionamida,  
N-metilpirrolidona-2 y  
5 N,N-dimetiletilenurea.

Los monómeros de fórmula (II) preferidos son:  
hidrocloruro de cloruro de p-aminobenzoilo,  
hidrobromuro de bromuro de p-aminobenzoilo,  
hidrobromuro de cloruro de p-aminobenzoilo e  
10 hidrocloruro de bromuro de p-aminobenzoilo.

#### EJEMPLO 11

Este ejemplo ilustra la preparación in situ de  
poli(p-benzamida) en N,N'-dimetiletilenurea y la prepa-  
ración de fibras a partir del dope resultante. El clo-  
15 ruro de litio contenido en el dope es un subproducto de  
la reacción de neutralización del hidróxido de litio.

Se añaden 40 g de hidrocloruro de cloruro de  
p-aminobenzoilo a 200 ml de N,N'-dimetiletilenurea a la  
temperatura del hielo, para formar una solución trans-  
20 parente. Se retira el baño de refrigeración al cabo de  
20 minutos con lo que se forma una masa espesa. Después  
de transcurrida 1 hora, se añaden 10 g de hidróxido de  
litio y la mezcla se calienta a 110°C para producir de  
nuevo una composición transparente y fácilmente agitable.  
25 Una muestra del polímero, precipitado por adición de



1 agua, tiene una viscosidad inherente de 1,36. Esta com-  
posición, que contiene alrededor de 9,7 % en peso de la  
poliamida y alrededor de 6,9 % en peso de cloruro de li-  
tio, es hilada en mojado en filamentos a través de una  
5 hilera de 50 orificios, cada uno de ellos de 0,004 pul-  
gadas (0,01 cm) de diámetro, en un baño de agua mantenido  
a 70°C. Se aplica agua y detergente a los filamentos a  
medida que son arrollados a razón de 50 pies/minuto  
(15,2 m/minuto). Las fibras blancas de poli(p-benzamida),  
10 después de lavadas y secas, presentan las siguientes pro-  
piedades de tracción: T/E/Mi/Den: 4,6/3,6/294/5,1. Des-  
pués de tratamiento térmico presentan las siguientes pro-  
piedades: T/E/Mi/Den: 4,8/0,9/584/6,7.

#### EJEMPLO 12

15 Este ejemplo ilustra la preparación in situ de  
poli(p-benzamida) en N,N-dimetilisobutiramida y la pre-  
paración de fibras a partir del dope resultante. El clo-  
ruro de litio contenido en el dope es un subproducto de  
la reacción de neutralización con hidróxido de litio.

20 Se añaden 40 g de hidrocioruro de cloruro de  
p-aminobenzoilo a 200 ml de N,N-dimetilisobutiramida en-  
friada con hielo para formar, al cabo de algunos minu-  
tos, una composición transparente. Después de unos 45 mi-  
nutos de mezcla, comienza la precipitación de polímero.  
25 Después de mezclar durante unas 2,5 horas, se añaden 10 g



1 de hidróxido de litio a la mezcla de reacción y el sistema se calienta a 100°C, produciendo con ello una composición lisa y viscosa. La composición se calienta y se agita durante unas 22 horas a 110°C. Después de haber  
5 eliminado alrededor de 78 ml de disolvente por aplicación de vacío a la masa de reacción, el material restante se agita durante 15-16 horas aproximadamente a 100°C. La composición viscosa resultante, que contiene alrededor de 15,5 % en peso de la poliamida con una viscosidad inherente de 1,05 y alrededor de 11,5 % en peso  
10 de cloruro de litio, se extruye en fibras que, después de lavadas y secas, presentan las siguientes propiedades de tracción: T/E/Mi/Den: 3,4/1,3/315/8,9; el ángulo de orientación es de 20°. Después de tratamiento térmico presentan las siguientes propiedades: T/E/Mi/Den:  
15 4,9/0,6/931/7,7.

#### EJEMPLO 13

Este ejemplo ilustra la preparación de poli(p-benzamida) in situ en N-metilpirrolidona-2 y la preparación de fibras a partir del dope resultante. El cloruro de litio contenido en el dope es un subproducto de  
20 la reacción de neutralización del carbonato de litio.

Sobre 370 ml de N-metilpirrolidona-2, rápidamente agitada y enfriada a 5°C, se añaden 39,6 g de hidrocloreuro de cloruro de p-aminobenzoilo. La mezcla dé  
25



1 reacción agitada se enfría en agua de hielo durante 10  
minutos antes de dejar que alcance la temperatura am-  
biente. La mezcla de reacción se vuelve viscosa y tur-  
bia. Al cabo de 2 horas se añaden 12,9 g de carbonato  
5 de litio. La mezcla de reacción viscosa se deja en repo-  
so a la temperatura ambiente durante 2 días antes de ser  
hilada. El dope contiene alrededor del 6 % en peso de la  
poliamida y alrededor de 3,6 % en peso de cloruro de li-  
tio. La viscosidad inherente de una muestra de polímero  
10 aislada del dope es 1,25.

El dope viscoso antes descrito se hila en moja-  
do en fibras fuertes con las siguientes propiedades:  
T/E/Mi/Den: 2,7/12,2/149/2,95.

#### EJEMPLO 14

15 Este ejemplo ilustra la preparación in situ de  
poli(p-benzamida) en N,N-dimetilacetamida y la prepara-  
ción de fibras a partir del dope resultante. El cloruro  
de litio contenido en el dope es un subproducto de la  
reacción de neutralización del carbonato de litio.

20 A 370 ml de N,N-dimetilacetamida, rápidamente  
agitada y enfriada a 5°C, se añaden 39,6 g de hidroclo-  
ruro de cloruro de p-aminobenzoilo. La mezcla de reac-  
ción se agita durante 0,5 horas. Después de 10 minutos  
más, se añaden 12,9 g de carbonato de litio. La mezcla  
25 de reacción se agita de nuevo y se enfría en agua de



1           hielo. A continuación se deja en reposo a la temperatu-  
ra ambiente durante toda la noche antes de extruirla en  
fibras. El dope contiene alrededor de 6 % en peso de la  
5           poliamida y alrededor de 3,6 % en peso de cloruro de  
litio. La viscosidad inherente de una muestra de polí-  
mero aislada del dope es 2,13.

          El dope viscoso se extruye en un baño coagulan-  
te de agua mantenido a 28°C para producir fibras que,  
después de ser arrolladas a 135 pies/minuto (41 m/minu-  
10          to), lavadas y secas, presentan las siguientes propie-  
dades de tracción del hilo: T/E/Mi/Den: 7,5/5,9/389/201.

#### EJEMPLO 15

          Este ejemplo ilustra la preparación in situ de  
poli(p-benzamida) en N,N-dimetilacetamida, empleando car-  
bonato de litio para neutralizar el subproducto ácido y  
15          producir con ello cloruro de litio y la hilatura de fi-  
bras a partir del dope resultante.

          Se introducen 3 litros de N,N-dimetilacetamida  
en un calderín de resina provisto de un dispositivo mez-  
clador propulsor de gran acción de cizalla y barrido con  
20          una corriente de nitrógeno seco. Mientras el agitador gi-  
ra a baja velocidad, la amida se enfría a -10°C sumergien-  
do el calderín en un baño de dióxido de carbono sólido y  
metanol. A continuación se aumenta la velocidad del pro-  
pulsor hasta unas 4000 rpm y se añaden 308 g de hidro-  
25



1           cloruro de cloruro de p-aminobenczoilo con la mayor ra-  
pidez posible. Al cabo de 5 minutos se reduce la veloci-  
dad del agitador a unas 2000 rpm. Ocho minutos después  
de añadir el monómero, se transfiere la solución a otro  
5           calderín de resina cerrado que es barrido con una co-  
rriente de nitrógeno seco y sumergido en un baño de hie-  
lo en fusión y agua y que contiene un agitador del tipo  
de jaula impulsado por un motor de aire. El contenido  
del calderín se agita suavemente y, al cabo de 30 minu-  
10          tos, el hielo en fusión se sustituye por un baño de agua  
a 27°C. Una hora más tarde, este baño es sustituido por  
otro baño de agua caliente (57°C). Durante este tiempo,  
la viscosidad de la solución aumenta y la presión de ai-  
re es aumentada para mantener una velocidad del agitador  
15          de 200-300 rpm. Cuando el baño de agua caliente lleva  
colocado alrededor de 50 minutos, la viscosidad inherente  
del polímero es de 1,66 aproximadamente. Entonces se aco-  
pla un motor eléctrico al motor de aire para proporcio-  
nar una mayor agitación. El baño de agua caliente se  
20          sustituye por un baño de hielo en fusión y agua, después  
de lo cual se añaden 113 g de carbonato de litio al conte-  
nido del calderín fuertemente agitado. Se desconecta el  
motor eléctrico al cabo de media hora aproximadamente y  
después de 1,5 horas más, el baño de hielo se sustituye  
25          por agua fría; la agitación se prosigue durante 16 horas.



1 La viscosidad del dope para hilatura es ahora de 775  
poises y la viscosidad inherente del polímero es 2,96.

El dope anterior, que contiene alrededor de  
6 % en peso de poliamida y alrededor de 4 % en peso de  
5 cloruro de litio, se introduce en una vasija de 10 li-  
tros y se desgasifica con una bomba de vacío. El dope  
se bombea mediante una bomba Zenith de capacidad 5  
(24 rpm, la presión desarrollada es de 85-95 psig, es  
decir 59800-66700 kg/m<sup>2</sup> manométricos) a través de una  
10 hilera de 580 orificios con un diámetro de 0,003 pul-  
gadas (0,008 cm) cada uno de ellos, en un baño de  
agua mantenido a 70°C. Los filamentos emergentes se pa-  
san sobre un rodillo sumergido en agua, a través de una  
guía transversal y se arrollan en una bobina a una velo-  
15 cidad máxima de 180 pies/minuto (54,9 m/minuto). La bo-  
bina rotatoria se lava con una pulverización de agua  
(95°C). Las fibras presentan las siguientes propiedades  
de tracción después de lavadas y secas: T/E/Mi/Den:  
11,4/8,3/436/1,36. Las propiedades del hilo son:  
20 T/E/Mi/Den: 10,5/6,8/435/735. El ángulo de orientación  
de la fibra es 19° y la viscosidad inherente de la mis-  
ma es 2,88.

#### EJEMPLO 16

Este ejemplo ilustra la preparación in situ de  
25 poli(p-benzamida) en N,N-dimetilacetamida y la prepara-



1 ción de fibras a partir del dope resultante. El cloruro  
cálcico contenido en el dope es un subproducto de la  
reacción de neutralización del óxido cálcico.

5 A 370 ml de N,N-dimetilacetamida, agitada rápi-  
damente y enfriada a 5°C, se añaden 39,6 g de hidroclo-  
ruro de cloruro de p-aminobenzoilo. La solución resul-  
tante se deja calentar hasta la temperatura ambiente y  
se convierte en una masa viscosa y turbia. Al cabo de  
30 minutos se añaden 7,0 g de óxido cálcico anhidro. La  
10 temperatura aumenta rápidamente hasta unos 60°C a medi-  
da que la mezcla de reacción se vuelve transparente. Es-  
te dope transparente se agita durante 5 horas sin cale-  
facción externa y después se deja en reposo a la tempe-  
ratura ambiente durante 3 días antes de hilarlo en fila-  
mentos. Una muestra del polímero aislado del dope tiene  
15 una viscosidad inherente de 1,65.

El dope es extruído en un baño de agua a 96°C  
para formar filamentos que presentan las siguientes pro-  
piedades de tracción después de ser arrollados a 140 pies/  
20 minuto (42,7 m/minuto) y secados: T/E/Mi/Den: 3,2/10,8/  
128/4,1.

#### EJEMPLO 17

Este ejemplo ilustra la preparación in situ de  
poli(p-benzamida) en N-metilpirrolidona-2 y la prepara-  
ción de fibras a partir del dope resultante. No se pro-  
25



1           duce agua en la etapa de neutralización, ya que el reactivo neutralizante es hidruro de litio.

          A 760 ml de N-metilpirrolidona-2, agitada y previamente enfriada a  $-20^{\circ}\text{C}$  con un baño de hielo y sal,  
5       se añaden 80 g de hidrocloruro de cloruro de p-aminobenzoilo. Después de haber mantenido la mezcla de reacción agitada a  $-20^{\circ}\text{C}$  durante 0,5 horas, se añaden 6,6 g de hidruro de litio a lo largo de 0,5 horas, mientras se continúa enfriando externamente. La polimerización se pro-  
10       sigue durante 1 hora más a  $-20^{\circ}\text{C}$ . Entonces se retira el baño de sal y hielo y se continúa agitando durante la noche mientras la vasija de reacción se enfría en un baño de hielo que se deja fundir y alcanzar la temperatura ambiente (una muestra del polímero aislado del dope viscoso  
15       1 hora después de retirar el baño presenta una viscosidad inherente de 2,86). Después de haber dejado la mezcla de reacción en reposo a la temperatura ambiente, sin agitación, durante unas 6 horas, se enfría de nuevo a  $-20^{\circ}\text{C}$  y se agita durante 2 horas.

20           El dope anterior, que contiene alrededor de 5,9 % en peso de la poliamida y alrededor de 4 % en peso de cloruro de litio, se introduce en una vasija de 10 litros y se desgasifica con una bomba de vacío. El dope se bombea mediante una bomba Zenith de capacidad 5 (24 rpm, el desarrollo de presión es de 80 psig, es decir  $56.200 \text{ kg/m}^2$   
25



1 manométricos) a través de una hilera de 580 orificios  
de 0,003 pulgadas (0,008 cm) de diámetro cada uno, en  
un baño de agua mantenido a 70°C. Los filamentos emergen  
tes se pasan por un rodillo sumergido en agua, a través  
5 de una guía transversal y se arrollan en una bobina a una  
velocidad máxima de 152 pies/minuto (46,7 m/minuto). La  
bobina rotatoria se lava con una pulverización de agua  
(95°C). La bobina (ahora estacionaria) se pulveriza des-  
pués con agua a 95°C durante 1 hora. Después de seco,  
10 el hilo presenta las siguientes propiedades: T/E/Mi/Den:  
7,8/4,4/450/846. Una muestra del hilo, mantenida a  
250 g de tensión, se pasa a razón de 50 pies/minuto  
(15,4 m/minuto) a través de un dispositivo de tratamien-  
to térmico que difiere en construcción del descrito pre-  
viamente. La muestra de hilo se pasa por un tubo de ace-  
15 ro inoxidable caliente de 40 pulgadas (1,02 m) de lon-  
gitud y 0,29 pulgadas (0,74 cm) de diámetro interno, en  
atmósfera de nitrógeno, en el centro de cuyo tubo entra  
una corriente de nitrógeno caliente que sale por sus ex-  
tremos. El perfil de temperatura en este tubo, obtenido  
20 moviendo un par termoelectrónico a lo largo del tubo en  
recorridos de 2 pulgadas (5,08 cm), se encuentra en la  
Tabla II.

25



1

TABLA II

PERFIL DE TEMPERATURA DEL TUBO DE TRATAMIENTO TERMICO

	<u>Distancia desde la entrada,</u> <u>pulgadas (cm)</u>	<u>Temperatura, °C</u>
	0 (0)	-
5	2 (5,08)	339
	4 (10,16)	464
	6 (15,24)	518
	8 (20,32)	532
10	10 (25,40)	544
	12 (30,48)	550
	14 (35,56)	554
	16 (40,64)	560
	18 (45,72)	559
15	20 (50,80)	554
	22 (55,88)	572
	24 (60,96)	575
	26 (66,04)	578
	28 (71,12)	582
20	30 (76,20)	571
	32 (81,28)	554
	34 (86,36)	520
	36 (91,44)	445
	38 (96,52)	226
25	40 (101,60)	-



969

1

Las propiedades del hilo después de tratamien-  
to térmico son: T/E/Mi/Den: 12,3/1,3/1007/758.

VARIABLES SIGNIFICATIVAS DEL DOPE

5

Los siguientes ejemplos ilustran el efecto de  
diversas variables significativas en los dopes de este in  
vento.

EJEMPLO 18

10

Este ejemplo ilustra el efecto de la viscosidad  
inherente de la poliamida sobre el contenido máximo en  
poliamida del dope.

15

Se preparan unas muestras de poli(p-benzamida)  
aislada de diversas viscosidades inherentes, por el pro-  
cedimiento general indicado en el Ejemplo 1. Estas mues-  
tras de poliamida se agregan a sistemas de amida/cloruro  
de litio para formar dopes aislados de este invento de  
acuerdo con el procedimiento general de los Ejemplos 2 a  
9. Las amidas que constituyen los medicosson N,N-dimetilace-  
tamida, N,N-dimetilbutiramida, N-etilpirrolidona-2 y  
N-metilpirrolidona-2, con un 5 % en peso aproximadamente  
de cloruro de litio. El contenido máximo en poliamida en  
cada uno de los dopes de amida/cloruro de litio se en-  
cuentra en la Figura 2 en función de la viscosidad in-  
herente. Como ilustra la figura, el contenido máximo en  
poliamida disminuye a medida que aumenta la viscosidad

20

25



1 inherent.

### EJEMPLO 19

Este ejemplo ilustra el efecto del medio particu-  
lar de amida o urea sobre el contenido máximo en poliami-  
5 da del sistema.

Se prepara una poli(p-benzamida) aislada con una  
viscosidad inherente de 0,7 aproximadamente por el proce-  
dimiento general del Ejemplo 1. Se preparan unos dopes con  
cada uno de los medios de amida o urea, conteniendo alrede-  
10 dor de 4-9 % en peso de cloruro de litio, añadiéndose po-  
liamida hasta que se obtiene el contenido máximo en poli-  
amida. El cloruro de litio se agrega en una cantidad tal  
que optimiza el contenido en poliamida para ese medio parti-  
cular de amida o urea. Estos datos se encuentran en la Ta-  
15 bla III.

20

25



1

TABLA III

<u>Medio de amida o urea</u>	<u>Concentración máxima de po- límero (% en peso)</u>	<u>Concentración de cloruro de litio (% en peso)</u>	
<u>Amidas acíclicas de fórmula (A)</u>			
5	N,N-dimetilacetamida	20	5,3
	N,N-dimetilpropionamida	28	5,1
	N,N-dimetilbutiramida	30	6,5
	N,N-dimetilisobutiramida	21	9,2
10	N,N-dimetilmetoxiacetamida	11	5,1
	N,N-diethylacetamida	22	5,0
<u>Amidas cíclicas de fórmula (B)</u>			
	N-metilpirrolidona-2	14	5,2
	N-metilpiperidona-2	11	5,4
15	N-metilcaprolactama	13	5,2
	N-etilpirrolidona-2	25	5,3
<u>Aminas cíclicas acetiladas de fórmula (C)</u>			
	N-acetilpirrolidina	17	5,4
	N-acetilpiperidina	14	3,8
20	<u>Ureas cíclicas de fórmula (D)</u>		
	N,N'-dimetiletilenurea	19	5,0
	N,N'-dimetilpropilenurea	18	5,1

25



1

EJEMPLO 20

Este ejemplo ilustra el contraste entre los efectos del cloruro de litio y cloruro de calcio en los dopes de este invento.

5

Se repite el procedimiento general del Ejemplo 19 empleando cloruro cálcico en lugar de cloruro de litio. El contenido máximo en poliamida ( $\eta_{inh}$  alrededor de 0,7) en los diversos medios de amida o urea se encuentra en la Tabla IV. La tabla indica también el poder disolvente relativo de estos sistemas de cloruro cálcico en comparación con los sistemas de cloruro de litio. Como indica la tabla, el cloruro de litio es mejor en general; los dopes preparados a partir de algunas de las amidas acíclicas de fórmula (A) no llegan a una concentración en polímero del 4 % en peso aproximadamente cuando se emplea cloruro cálcico.

10

15

20

25



1

TABLA IV

	Concentra ción máxi ma de po- límero (% en peso)	Concentra ción de clo ruro cálc- ico (% en peso)	Sistema de cloruro cálc ico frente a sistema de cloruro de litio*	
5	<u>Medio de amida o urea</u>			
	<u>Amidas acíclicas de fórmula (A)</u>			
	N,N-dimetilacetamida	11,4	8,0	B
	N,N-dimetilpropionamida	<4,0	6,4**	A
	N,N-dimetilbutiramida	<4,0	6,2**	A
10	N,N-dimetilisobutiramida	<4,0	6,3**	A
	N,N-dimetilmetoxiaceta- mida	<4,0	6,1**	A
	N,N-diethylacetamida	13	7,3	B
	<u>Amidas cíclicas de fór- mula (B)</u>			
15	N-metilpirrolidona-2	19	7,6	F
	N-metilpiperidona-2	14	8,7	E
	N-metilcaprolactama	9,5	6,9	C
	N-etilpirrolidona-2	17	6,4	B
20	<u>Aminas cíclicas acetila- das de fórmula (C)</u>			
	N-acetilpirrolidina	17	5,1	D
	N-acetilpiperidina	15	7,7	D
	<u>Ureas cíclicas de fórmula (D)</u>			
	N,N'-dimetiletilenurea	9,2	5,6	B
25	N,N'-dimetilpropilenurea	5	5,6	A



14

1      \* Leyenda

- A - Mucho menos efectivo      - Diferencia >10 %
- B - Menos efectivo              - Diferencia <10 %, >5 %
- C - Ligeramente menos efec-  
    tivo                              - Diferencia < 5 %, >3 %
- 5      D - Igualmente efectivo      - Dentro del 3 % uno de otro
- E - Ligeramente más efectivo - Diferencia < 5 %, >3 %
- F - Más efectivo                 - Diferencia <10 %, >5 %

10      \*\* La sal no disuelve completamente.

EJEMPLO 21

15      Este ejemplo ilustra el uso de una mezcla de agen-  
tes neutralizantes en la preparación in situ de poli(p-  
benzamida) en N,N-dimetilacetamida. Se encuentran presen-  
tes en el dope cloruro cálcico y cloruro de litio como sub  
productos en las reacciones de neutralización. A partir de  
la poliamida se preparan fibras.

20      A 500 ml de N,N-dimetilacetamida enfriada con hie-  
lo se añaden 51 g de hidrocioruro de cloruro de p-amino-  
benzoilo para formar, en algunos minutos, un dope transpa-  
rente. La precipitación del polímero comienza al cabo de  
unos 15 minutos. El dope se vuelve muy viscoso y comienza  
a gelificar alrededor de 2,5 horas después de iniciarse  
25      la polimerización. Se añaden 16,2 g de carbonato de litio



1 y 1,3 g de óxido cálcico a la mezcla de reacción mien  
tras esta última se enfría con hielo. La composición  
viscosa resultante, que contiene alrededor de 6 % en  
peso de la poliamida, 3,4 % en peso de cloruro de li-  
5 tio y 0,5 % en peso de cloruro cálcico, se extruye en  
un baño de agua a través de una hilera de 100 orificios  
con un diámetro de 0,003 pulgadas (0,008 cm) cada uno,  
para formar fibras que, después de lavadas y secas,  
presentan las siguientes propiedades de tracción:  
10 T/E/Mi/Den: 9,6/77/377/4,1.

#### EJEMPLO 22

Este ejemplo ilustra algunas de las técnicas de  
calefacción utilizadas para preparar los dopes de es-  
te invento para varios medios de amida y/o urea. Tam-  
15 bién se ilustran los medios mezclados de amida y urea.

En este ejemplo se emplean para formar los dopes  
del invento N-acetilpirrolidina, N-acetilpiperidina,  
N,N-dimetilmetoxiacetamida, N,N'-dimetilpropilenurea,  
N,N-dimetilacetamida, N-metilpirrolidona-2, N,N,N',N'-  
20 tetrametilurea y hexametilfosforamida. Obsérvese que  
la hexametilfosforamida, que disuelve cantidades rela-  
tivamente pequeñas de poli(p-benzamida) cuando se uti-  
liza sola, es más eficaz como co-disolvente. Estos do-  
25 pes, que se preparan combinando primero poli(p-benzami-



14

1 da), obtenida como se indica aquí, con una o más amidas  
o ureas conteniendo cloruro de litio, se producen por  
combinación de los ingredientes a la temperatura ambien-  
te o bien puede ser necesario calentarlos o congelarlos  
5 y calentarlos o calentarlos, congelarlos y volver a ca-  
lentarlos, todo ello como se ha descrito previamente.  
Las condiciones indicadas en la Tabla V son las utiliza-  
das preferiblemente con las combinaciones particulares  
de polímero, medio de amida y/o urea y sal indicadas.  
10 Otras combinaciones pueden requerir condiciones diferen-  
tes. Estos dopes pueden ser colados en películas, hila-  
dos en fibras, aplicados como revestimientos, etc., to-  
do ello como se ha descrito previamente.

15 En la Tabla V, el peso y la viscosidad inheren-  
te de la poliamida, el peso de la sal, el volumen del me-  
dio apropiado de amida y/o urea y las características  
pertinentes del procedimiento para formar la composición  
se encuentran bajo las columnas apropiadas y la leyenda.  
A menos que se indique lo contrario, la sal empleada es  
20 cloruro de litio. La poli(p-benzamida) se prepara por  
el procedimiento general del Ejemplo 1-A o 1-B. La con-  
gelación se realiza enfriando los ingredientes en un ba-  
ño de dióxido de carbono sólido y acetona.

25



TABLA V

TECNICAS DE PREPARACION DE DOPES

Art. no.	Polímero peso, g	Líquido ml.	Sal g	Condiciones para la preparación del dope a partir de los ingredientes combinados.
1	0,85	A/9,0	0,55	Calentar a 90º; se produce un líquido transparente
2	1,30	B/7,5	0,35	Calentar a 100º; se produce un dope anisótropo
3	0,67	C/5,0	0,29	Calentar a 130º, se produce un dope anisótropo
4	0,35	D/3,0	0,20	Calentar a 90º enfriar a la temperatura ambiente, calentar a 90º. Se produce un fluido transparente.
5	1,90	E/7,5	0,50	0,80 g de polímero disueltos a 80º. Después se agregan 1,10 g adicionales. Calentar a 80º; se produce un dope anisótropo.
6	1,00	E-F/15-15	0,50	Se forma un fluido transparente a la temperatura ambiente
7	1,00	E-F/19,5-10,5	0,50	Se forma un fluido transparente a la temperatura ambiente
8	0,50	F-G/15-15	0,30	Calentar a 80ºC; se produce un fluido transparente
9	0,50	F-G/22,5-7,5	0,30	Calentar a 80º; Se produce un fluido transparente
10	0,50	F-G/15,-15	0,30	Congelar, calentar a 100ºC; se produce un fluido no homogéneo
11	0,50	F-G/22,5-7,5	0,30	Congelar, calentar a 100ºC; se produce un fluido no homogéneo
12	0,81	F/7,5	0,40 <sup>±</sup>	Calentar a 120º, se produce un dope anisótropo
13	0,40	E/3,0	0,28 <sup>±</sup>	Agitar a la temperatura ambiente durante varios días. Se produce un dope anisótropo.
14	20	G-F/190-10	10	Dope fluido a 100-130º
15	20	E-F/132-66	10	Dope fluido a 100º
16	10	F-H/66-33	5,0	Dope fluido a 60º
17	10	F-H/66-33	1,8	Calentar a 90º, enfriar a la temperatura ambiente; dope fluido a la temperatura ambiente.



1

TABLA V

TECNICAS DE PREPARACION DE DOPES

	<u>Art. nº</u>	<u>Polímero</u>		<u>Líquido</u>	<u>Sal</u>	<u>Condiciones para</u>
		<u>peso, g</u>	<u>η<sub>inh</sub></u>	<u>ml.</u>	<u>g</u>	<u>ingredientes com</u>
5	1	0,85	0,7	A/9,0	0,55	Calentar a 90º;
	2	1,30	0,7	B/7,5	0,35	Calentar a 100º;
	3	0,67	0,7	C/5,0	0,29	Calentar a 130º,
	4	0,35	0,7	D/3,0	0,20	Calentar a 90º e a 90º. Se produc
10	5	1,90	0,7	E/7,5	0,50	0,80 g. de políme g. adicionales. C po.
	6	1,00	1,6	E-F/15-15	0,50	Se forma un fluí.
	7	1,00	1,6	E-F/19,5-10,5	0,50	Se forma un fluí.
	8	0,50	0,8	F-G/15-15	0,30	Calentar a 80ºC;
	9	0,50	0,8	F-G/22,5-7,5	0,30	Calentar a 80º;
15	10	0,50	1,6	F-G/15,-15	0,30	Congelar, calent
	11	0,50	1,6	F-G/22,5-7,5	0,30	Congelar, calent
	12	0,81	0,7	F/7,5	0,40 <sup>±</sup>	Calentar a 120º,
	13	0,40	0,7	E/3,0	0,28 <sup>±</sup>	Agitar a la temp produce un dope
20	14	20	1,28	G-F/190-10	10	Dope fluido a 10
	15	20	1,60	E-F/132-66	10	Dope fluido a 10
	16	10	1,2	F-H/66-33	5,0	Dope fluido a 60
	17	10	1,2	F-H/66-33	1,8	Calentar a 90º, fluido a la temp

25

30



TABLA V

DE PREPARACION DE DOPES

1	Condiciones para la preparación del dope a partir de los ingredientes combinados.
35	Calentar a 90º; se produce un líquido transparente
35	Calentar a 100º; se produce un dope anisótropo
29	Calentar a 130º, se produce un dope anisótropo
20	Calentar a 90º enfriar a la temperatura ambiente, calentar a 90º. Se produce un fluido transparente.
50	0,80 g de polímero disueltos a 80º. Después se agregan 1,10 g adicionales. Calentar a 80º; se produce un dope anisótropo.
50	Se forma un fluido transparente a la temperatura ambiente
50	Se forma un fluido transparente a la temperatura ambiente
30	Calentar a 80ºC; se produce un fluido transparente
30	Calentar a 80º; Se produce un fluido transparente
30	Congelar, calentar a 100ºC; se produce un fluido no homogéneo
30	Congelar, calentar a 100ºC; se produce un fluido no homogéneo
40*	Calentar a 120º, se produce un dope anisótropo
28*	Agitar a la temperatura ambiente durante varios días. Se produce un dope anisótropo.
	Dope fluido a 100-130º
	Dope fluido a 100º
	Dope fluido a 60º
	Calentar a 90º, enfriar a la temperatura ambiente; dope fluido a la temperatura ambiente.



- 1           A = N-acetilpirrolidina  
            B = N-acetilpiperidina  
            C = N,N-dimetilmetoxiacetamida  
            D = N,N'-dimetilpropilenurea  
5           E = N,N-dimetilacetamida  
            F = N-metilpirrolidona-2  
            G = N,N,N',N'-tetrametilurea  
            H = hexametilfosforamida  
10          \* Cloruro cálcico

---

15

---

---

20

25



1

### DOPES ANISOTROPOS

Los siguientes ejemplos ilustran las propiedades anisótropas de los dopes de este invento.

#### EJEMPLO 23

5

Este ejemplo demuestra que los dopes de este invento dentro de límites particulares de concentración son anisótropos en regiones microscópicas de los mismos y producen un aumento en la transmitancia de la luz a través de polarizadores cruzados.

10

15

20

25

En este ejemplo, el aparato en el que se determina el carácter anisótropo de estos dopes está constituido fundamentalmente por un iluminador ortoscópico de A.O. Spencer, que contiene una lámpara de microscopio de wolframio con sobrevoltaje (temperatura del color, 3800 °K), una cuña óptica conteniendo la muestra, una cuña óptica conteniendo aire, un microscopio polarizador de Bausch y Lomb, con un objetivo Leitz 10X y un ocular Periplan 10X, una cámara polaroide MP3 Industrial Land y un medidor de exposición Gossen "Sinarsix". La cuña que contiene la muestra se prepara en la forma antes descrita y se coloca en la platina del microscopio (es decir, entre el polarizador y el analizador) para proporcionar una capa de muestra de 80 micras de espesor en la trayectoria de cualquier luz que alcance el analizador y



1 el luxímetro. El polarizador y el analizador se ajustan para dar unos planos de polarización cruzada de 90°. La luz procedente de la lámpara que atraviesa el analizador por el camino previamente descrito es proyectada a la cámara y es medida en el plano de la imagen (al nivel del vidrio de base) por el medidor de exposición ( $I_+^S$ ). La misma medida se realiza con el analizador retirado ( $I_-^S$ ). Esta operación se repite con la cuña de control de aire de 80 micras de espesor para obtener los valores  $I_+^C$  e  $I_-^C$ . Los valores de la luz del exposímetro "Sinarsix", que son expresados en unidades logarítmicas en base 2, pueden ser convertidos en unidades logarítmicas en base 10 multiplicándolos por 0,301 (es decir, por  $\log 2$ ); los antilog<sub>10</sub> de estos productos se determinan a continuación. Estos valores de los antilogaritmos son designados  $I_+^{S'}$ ,  $I_-^{S'}$ ,  $I_+^{C'}$  e  $I_-^{C'}$ . La expresión  $I_+^{S'}/I_-^{S'}$  es la relación de intensidades de luz transmitidas por el dope que se está examinando. La relación  $I_+^{C'}/I_-^{C'}$  es la relación de la luz transmitida por la cuña de control. La diferencia  $(I_+^{S'}/I_-^{S'}) - (I_+^{C'}/I_-^{C'})$  representa el aumento de intensidad de la luz transmitida debido a la presencia en la cuña del dope que se está examinando.

25 Como para una muestra despolarizadora, el valor teórico máximo de  $I_+^{S'}/I_-^{S'} - I_+^{C'}/I_-^{C'}$  es igual a 0,5, el



1 índice del aumento de transmitancia de la luz puede ser  
tomado convenientemente como  $2(I_{+}^{s'}/I_{-}^{s'} - I_{+}^{c'}/I_{-}^{c'}) \times 100$   
puesto que de esta forma el valor máximo es 100. Cuando  
se mide siguiendo los procedimientos anteriores, los do-  
5 pes con valores superiores a 4 se consideran aquí de na-  
turaleza anisótropa.

En la siguiente Tabla VI se dan los valores de-  
terminados por el procedimiento antes descrito sobre va-  
rios dopes de este invento que contienen poli(p-benzami-  
10 da). La columna titulada "Fuente" indica el ejemplo espe-  
cífico en el que se ha preparado el dope o el ejemplo cu-  
yo procedimiento general se emplea para preparar dicho  
dope. El símbolo "T" se utiliza para el valor obtenido a  
partir de la expresión  $2(I_{+}^{s'}/I_{-}^{s'} - I_{+}^{c'}/I_{-}^{c'}) \times 100$ .

15

20

25



1

TABLA VI  
Anisotropía de los dopes

		<u>Poli(p-benzamida)</u>					
	<u>Artículo</u>	<u>Fuente</u>	<u><math>\eta_{inh}</math></u>	<u>% en peso en la composición</u>	<u>Amida o urea</u>	<u>% en peso de LiCl en la composición</u>	<u><math>T_{1/2}</math></u>
5	1	Ej. 11	1,28	8,2	A	4,9	42
	2	Ej. 5	1,26	8,7	B	2,5	68
	3	Ej. 4	1,39	9,4	C	6,1	64
	4	Ej. 3*	1,18	7,4	D	4,6	4,2
10	5	Ej. 3*	1,18	8,2	D	4,6	29
	6	Ej. 6	1,10	8,0	E	6,0	21
	7	Ej. 6	1,10	8,0	E	4,0	47
	8	Ej. 6	1,18	12,7	D	5,1	68
	9	Ej. 3*	1,18	16,7	D	5,0	68
15	10	Ej. 3*	1,18	13,8	D	4,3	78

Leyenda

Notas

- A = N,N'-dimetiletilenurea
- B = N-metilcaprolactama
- 20 C = N,N-dimetilisobutiramida
- D = N,N-dimetilacetamida
- E = N-metilpirrolidona-2

- \* Polímero disuelto a la temperatura ambiente
- \*\* Todas las medidas realizadas a la temperatura ambiente.

25



1 De forma similar, los dopes con un contenido má-  
ximo en poliamida (cloruro de litio) del Ejemplo 19 son  
también anisótropos a esa concentración (es decir, la má-  
xima).

5 Además, de forma semejante, los dopes con un  
contenido máximo en poliamida (cloruro cálcico) del Ejem-  
plo 20 en los que el medio de amida o urea está formado  
por N,N-dimetilacetamida, N-metilpirrolidona-2, N-metil-  
piperidona-2, N-etilpirrolidona-2, N-acetilpirrolidina o  
10 N-acetilpiperidina son también anisótropos a esa concen-  
tración (es decir, la máxima).

#### EJEMPLO 24

Este ejemplo ilustra un diagrama de fases para  
un dope de N,N-dimetilacetamida y cloruro de litio.

15 Se prepara poli(p-benzamida) aislada con una  
viscosidad inherente de 1,18 por el procedimiento gene-  
ral indicado en el Ejemplo 1. Se preparan unos dopes de  
acuerdo con el procedimiento general indicado en los Ejem-  
plos 2 a 9 combinando la poliamida, la N,N-dimetilaceta-  
20 mida (conteniendo alrededor de 0,2 a 2 % de agua) y el  
cloruro de litio en diversas concentraciones, a la tem-  
peratura ambiente, mediante agitación a gran velocidad  
(3000 a 4000 rpm) con una hoja espiral dentada de 0,25 pul-  
gadas (6,3 mm) de diámetro en un tubo de 2 ml, de 0,375 in-  
25 (0,95 mm) de diámetro, sin calefacción externa. Si es ne



1 cesario, las pequeñas cantidades de partículas que resis-  
tan a la disolución se machacan a mano. Se examinan unas  
muestras de dope a varias concentraciones prensando cada  
5 muestra en una capa delgada entre un portaobjetos y un  
cubreobjetos de un microscopio. Estas láminas se obser-  
van entre polarizadores cruzados con o sin aumento para  
determinar si los dopes contienen una sola fase isótropa,  
una sola fase anisótropa o una emulsión de estas dos fa-  
ses.

10 La presencia de cualquier poliamida sólida en  
partículas en la muestra de dope se determina también de  
esta forma.

Los resultados de esta evaluación están indica-  
dos en el diagrama de fases de la Figura 3. Aparecen cin-  
15 co regiones. La región (1) es completamente isotrópica,  
estando el polímero totalmente disuelto en ella. La re-  
gión (2) es parcialmente anisotrópica; las regiones mi-  
croscópicas despolarizan a la luz polarizada en un plano.  
La región (3) es completamente anisotrópica. La región (4)  
20 es también completamente anisotrópica pero contiene par-  
tículas sólidas de poliamida. La línea entre las regiones  
(3) y (4) representa el contenido máximo en poliamida, es  
decir, cuando el contenido en poliamida aumenta por en-  
cima de este punto, el dope se hace supersaturado, conte-  
niendo poliamida sólida. La región (5) es completamente  
25



1 isotrópica pero contiene partículas sólidas de poli-  
amida.

El diagrama de fase se determina basándose en  
el aspecto de las muestras de dope, de la siguiente for-  
5 ma:

Los dopes considerados isótropos (región 1)  
son transparentes y claros y aparecen como un campo oscu-  
ro, sin estructura, cuando se observan entre los polari-  
zadores cruzados (como se describe anteriormente), con  
10 o sin aumento.

Los dopes considerados parcialmente anisótro-  
pos (región 2) son emulsiones de fases isotrópicas y ani-  
sotrópicas. A concentraciones de poliamida más bajas, la  
fase continua es isotrópica; a concentraciones de poli-  
15 amida más altas, la fase continua es anisotrópica. Estos  
dopes son turbios, con frecuencia presentan opalescencia  
cuando son agitados y pueden ser separados por centrifu-  
gación (o en algunos casos por gravedad). Cuando la fase  
continua es isotrópica, las porciones birrefringentes mi-  
20 croscópicas de estos dopes aparecen como una multiplici-  
dad de zonas brillantes de tamaño y forma variable con-  
tra un campo oscuro cuando se observan bajo aumento (por  
ejemplo 400X) entre polarizadores cruzados (como se des-  
cribe anteriormente). Cuando la fase continua es aniso-  
25 trópica, las porciones isotrópicas de estos dopes apare-



1969

1 cen como una multiplicidad de pequeñas zonas oscuras con-  
tra un fondo brillante cuando se observa bajo aumento  
(por ejemplo 400X) entre polarizadores cruzados (como se  
describe anteriormente).

5 Los dopes considerados completamente anisótropos  
(región 3), cuando se observan entre polarizadores cruza-  
dos (como se describe antes) bajo aumento (por ejemplo  
400X), aparecen como un campo brillante con dirección va-  
riable de la birrefringencia. Frecuentemente se observan  
10 unas líneas en forma de hilo, características de las meso-  
fases nemáticas. El campo está despolarizado cuando el  
aumento es pequeño o nulo. Cuando se deja en reposo, el  
dope en masa se vuelve frecuentemente transparente y si  
está moviéndose se hace solamente translúcido.

15 Los dopes dentro de las regiones (4) y (5) son  
similares a los dopes de las regiones (3) y (1) respecti-  
vamente, pero además contienen partículas sólidas de po-  
liamida. Sin aumento, estos dopes no se pueden distinguir  
de las emulsiones en la región (2). Sin embargo, a gran-  
des aumentos, (por ejemplo 790X), el material en partí-  
20 culas de estos dopes aparece con forma angular y no es  
fluido. La naturaleza no fluída del mismo puede observar-  
se por el hecho de que este material no fluye cuando se  
ejerce presión sobre el cubreobjetos.

25 Las regiones (2) y (3) son dopes muy preferidos.



1969

1 Las propiedades de las fibras producidas a partir de  
estos dopes anisótrpos, tal como resultan de la ex-  
trusión, son generalmente superiores a las de las pro-  
ducidas a partir de otros dopes similares que son isó-  
5 tropos o menos anisótrpos, como ilustra el siguiente  
ejemplo.

#### EJEMPLO 25

En este ejemplo se comparan las propiedades de  
una fibra recién extruída preparada a partir de un  
10 dope fuertemente anisótrpo con las de una fibra prepa-  
rada a partir de un dope que es ligeramente anisótrpo.

Se prepara poli(p-benzamida) en N,N-dimetilace-  
tamida en forma similar a la del Ejemplo 14. El dope  
resultante ( $\eta_{inh} = 2,36$ ) se centrifuga en una ultra-  
centrífuga Beckman "L" a 50.000 rpm, utilizando un rotor  
15 Ti 50 durante 21,5 horas. Se separan las dos capas lí-  
quidas y se extruyen independientemente a través de una  
hilera de un orificio de 0,004 pulgadas (0,01 cm) en  
un baño coagulante de agua mantenida a 60-75°C, para pro-  
ducir unas fibras que, después de secas, presentan las  
20 siguientes propiedades de tracción:

A partir de la capa superior, ligeramente ani-  
sótropa: T/E/Mi/Den = 1,2/90/64/22,5.

A partir de la capa inferior fuertemente ani-  
sótropa: T/E/Mi/Den = 7,2/8,1/283/4,8.

25



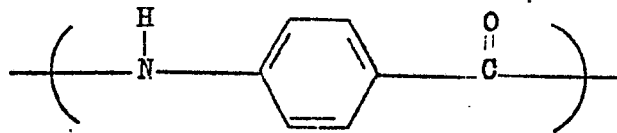
1971

1

REIVINDICACIONES

1. Un método para la preparación de un dope de poli(p-benzamida), caracterizado porque comprende:  
(I) añadir por lo menos alrededor de 4% en peso de una poli(p-benzamida) esencialmente homopolimérica, de elevado peso molecular, formada por unidades periódicas de fórmula:

5

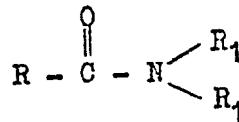


10

con una viscosidad inherente de aproximadamente 0,7, como mínimo y una relación de alturas de picos de hasta 0,86 a un medio amida o urea de por lo menos un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en:

15

(A) amidas acíclicas de fórmula:



20

donde R<sub>1</sub> es metilo y R es metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, isobutilo o metoximetilo o bien R<sub>1</sub> es etilo y R es metilo;

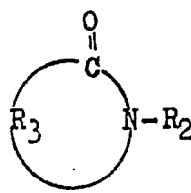
(B) amidas cíclicas de fórmula:

25



SE 1971

1

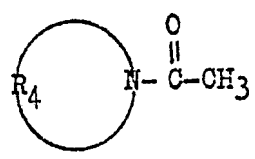


5

donde  $R_2$  es metilo y  $R_3$  es trimetileno, tetrametileno o pentametileno o bien  $R_2$  es etilo y  $R_3$  es trimetileno;

(C) aminas cíclicas acetiladas de fórmula:

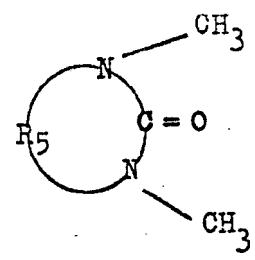
10



donde  $R_4$  es tetrametileno o pentametileno; y

(D) ureas cíclicas de fórmula:

15



donde  $R_5$  es dimetileno o trimetileno y

(II)

20

añadir por lo menos alrededor de 2,0% en peso de al menos una sal seleccionada entre el grupo formado por cloruro de litio y cloruro cálcico para formar un dope.

2. Un método según la Reivindicación 1, en el que dicha sal es cloruro de litio.

25

3. Un método según la reivindicación 2, en el que



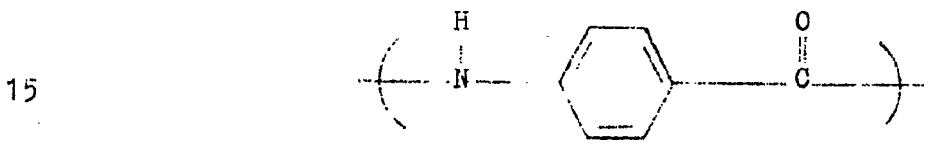
1 se añade aproximadamente del 4 al 7 por ciento en peso de cloruro de litio.

4. Un método según la reivindicación 1, en el que dicho medio amida o urea es N,N-dimetilacetamida.

5 5. Un método según la reivindicación 1, en el que se añaden cantidades suficientes de dicha poli(p-benzamida) y dicha sal para proporcionar un dope anisotrópico.

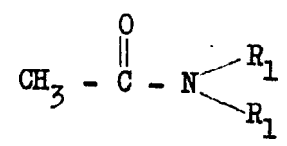
6. Un método para la preparación de un dope de poli(p-benzamida), caracterizado porque comprende:

10 (I) añadir por lo menos alrededor del 4% en peso de una poli(p-benzamida) esencialmente homopolimérica, de elevado peso molecular, constituida por unidades periódicas de fórmula:



con una viscosidad inherente de alrededor de 0,7 como mínimo y una relación de alturas de los picos de hasta 0,86 a un medio amida o urea de por lo menos un miembro seleccionado del grupo constituido por:

20 (A) amidas acíclicas de fórmula:



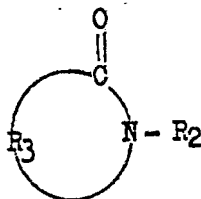
25 donde R<sub>1</sub> es metilo o etilo;



JUNE 1971

1

(B) amidas cíclicas de fórmula:

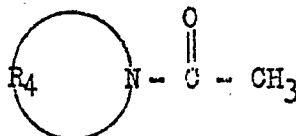


5

donde  $R_2$  es metilo y  $R_3$  es trimetileno, tetrametileno o pentametileno o bien  $R_2$  es etilo y  $R_3$  es trimetileno;

10

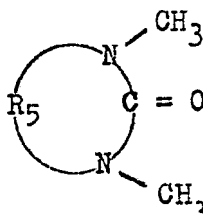
(C) aminos cíclicas acetiladas de fórmula:



donde  $R_4$  es tetrametileno o pentametileno; y

15

(D) ureas cíclicas de fórmula:



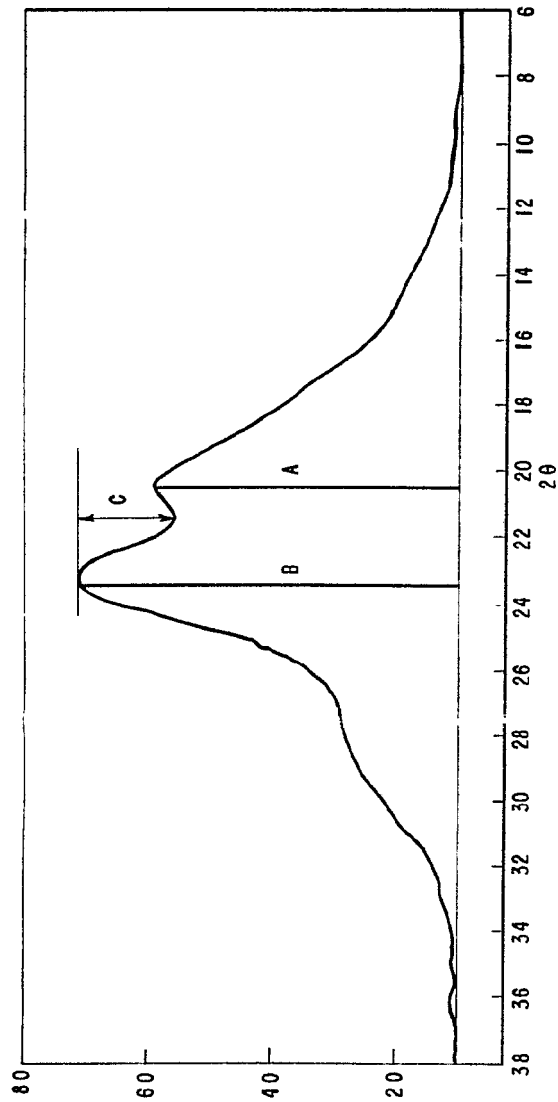
20

donde  $R_5$  es dimetileno o trimetileno; y

(II) agregar cloruro cálcico o un reactivo formador de cloruro cálcico a la mezcla de polimerización para proporcionar por lo menos alrededor de 2,0% en peso de cloruro cálcico y formar un dope.

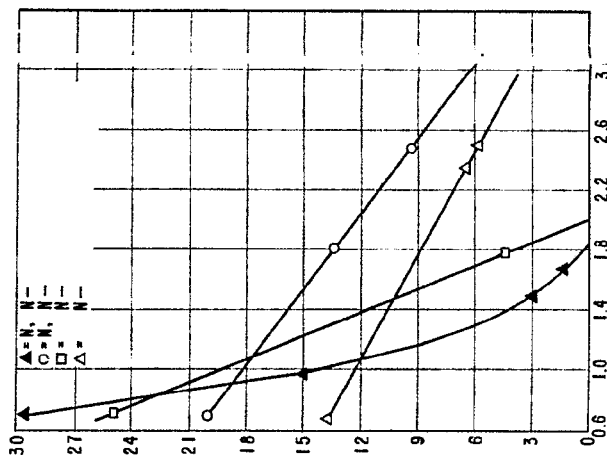
25



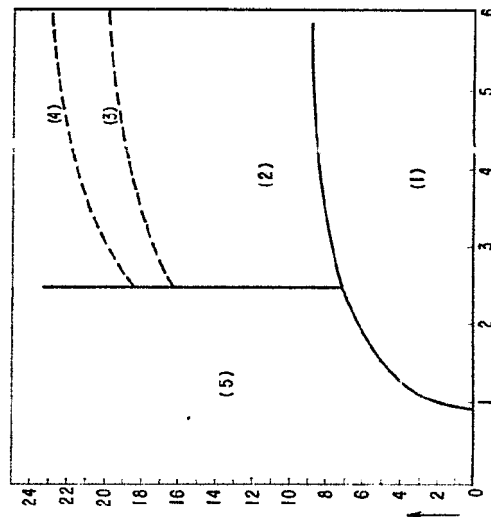


**FIG. I**

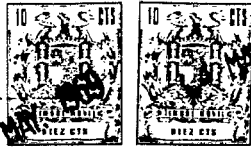
**FIG. II**



**FIG. III**

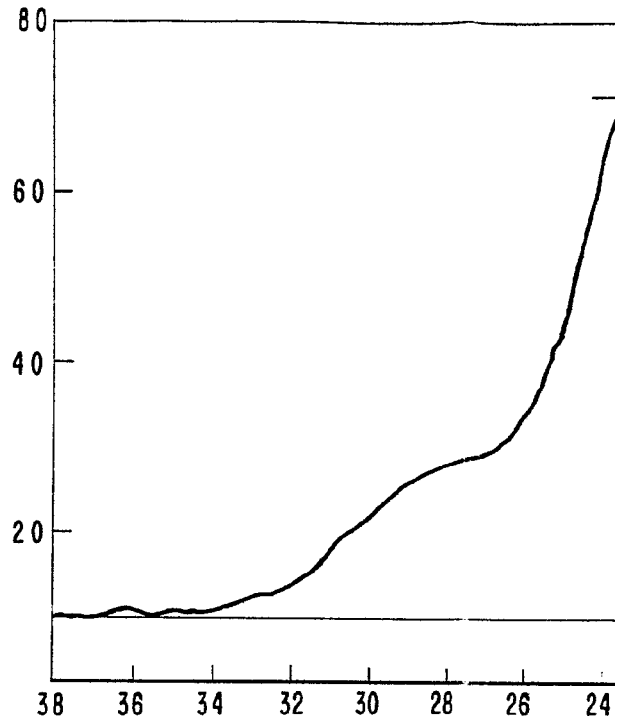


ESCALA VARIABLE DE 10  
MADRID, DE BERNARDO UNGER  
P. P. 1961

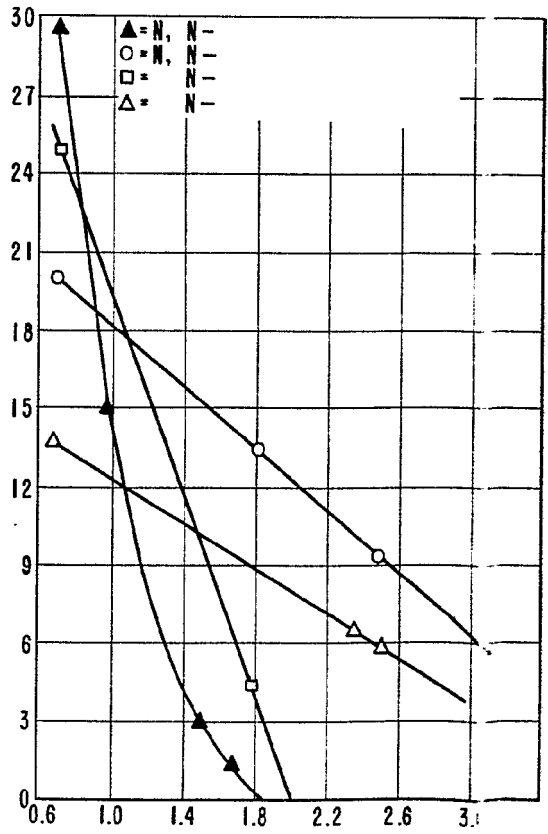


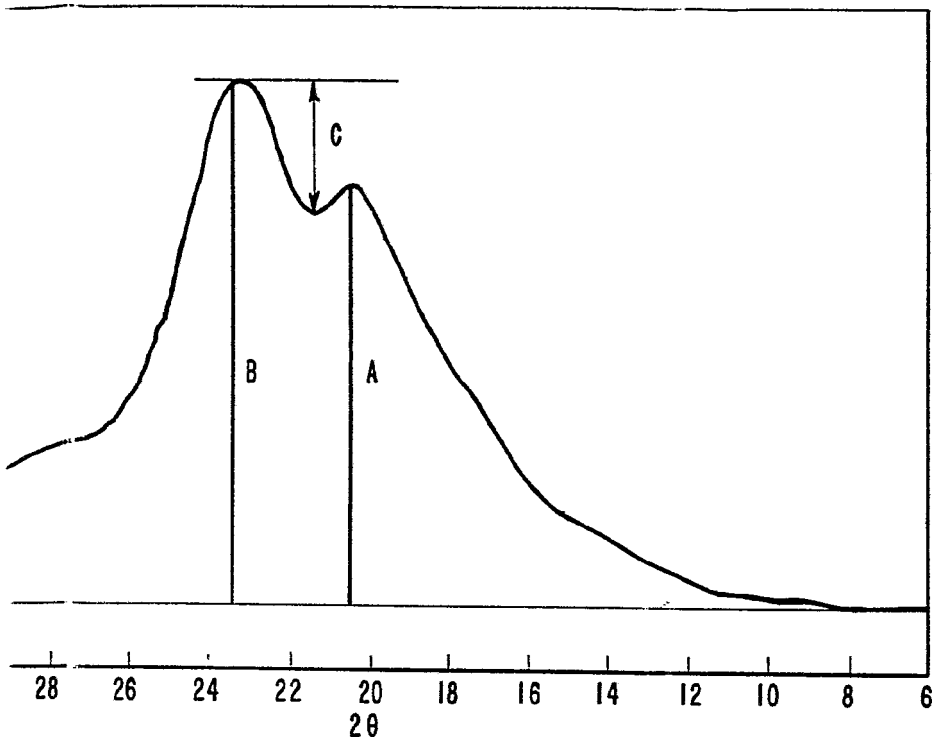
14

**FIG. I**

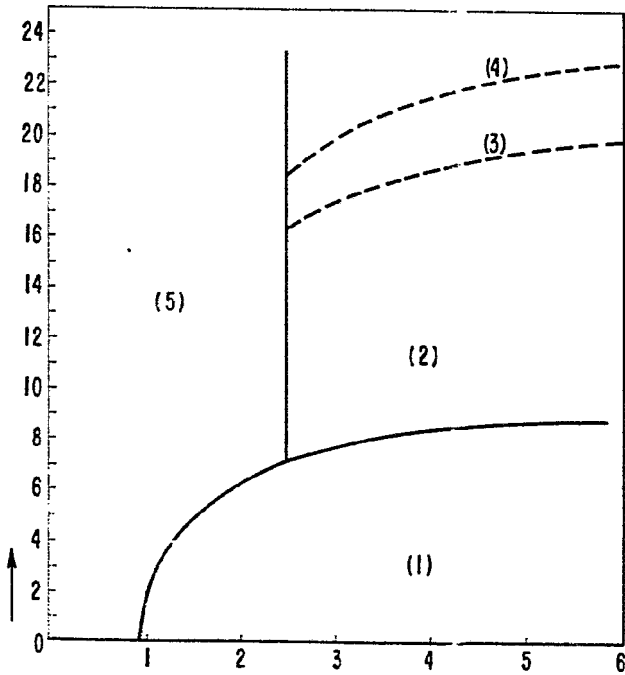


**FIG. II**





**FIG. III**



ESCALA VARIABLE  
 MADRID, DE DE 19  
 BERNARDO UNGRÍA  
 P. P.

*[Handwritten signature]*