



31 A

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION	
CLASE	B 29
SUBCLASE	d

368 172

No. 368.172

MEMORIA DESCRIPTIVA

Correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

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

Residencia: WILMINGTON, Delaware 19898, EE.UU.

Enunciado: "UN METODO DE FABRICACION DE FIBRAS".

Prioridad: de la solicitud de patente estadounidense nº 736.410 del 12 junio 1.968.



1

RESUMEN DE LA MEMORIA

5

10

Se preparan composiciones o dopes constituídos por poliamidas aromáticas carbocíclicas en medios líquidos adecuados que son ópticamente anisótropos (presentan diferentes propiedades de transmisión de la luz en las distintas direcciones del dope). Estos dopes y los dopes isótropos afines son utilizados en la preparación de fibras de estructura interna única (evidenciada por un bajo ángulo de orientación y/o una elevada velocidad sónica) y propiedades de tracción excepcionalmente elevadas (por ejemplo, el módulo inicial).

PREAMBULO

15

20

Este invento se refiere a nuevos dopes ópticamente anisótropos, constituídos esencialmente por poliamidas aromáticas carbocíclicas en medios líquidos adecuados. Estos dopes y los dopes isótropos afines son utilizados en la preparación de fibras, películas, fibrados y revestimientos útiles. En especial, se obtienen fibras de estructura interna única y propiedades de tracción excepcionalmente elevadas.

RESUMEN DEL INVENTO

25

Los dopes de este invento que son ópticamente anisótropos (medido por los procedimientos descritos más adelante) contienen ingredientes seleccionados entre el

1 grupo formado por las poliamidas aromáticas carbocíclicas, cuyos enlaces prolongadores de cadena de cada núcleo
aromático son esencialmente coaxiales o paralelos y di-
rigidos en sentidos contrarios, en medios líquidos ade-
5 cuados, ilustrados más adelante, que pueden contener aditi-
vos. La cantidad de polímero en el dope es superior al
punto de concentración crítica y preferiblemente consti-
tuye alrededor del 5 % como mínimo del peso del dope. Es-
tos dopes anisótropos son estructural y funcionalmente
10 distintos de las "soluciones" de poliamidas conocidas y
están adecuados de forma única a la preparación de artí-
culos configurados de gran resistencia (v.g. fibras),
con frecuencia sin tratamiento posterior a la configura-
ción (v.g. estirado).

15 Las fibras de este invento se preparan a partir
de los dopes ópticamente anisótropos citados o de dopes
isótropos afines, conteniendo poliamidas aromáticas es-
pecíficas. Estas fibras se caracterizan por una estruc-
tura interna única y unas propiedades de tracción excep-
20 cionalmente altas, ya sea de la fibra tal como es extruí-
da (como se describe más adelante) o después de haber si-
do tratada térmicamente (como se describe más adelante).

25 Esta estructura interna única de la fibra es evi-
denciada por el bajo ángulo de orientación y/o la gran



- 9

1 velocidad sónica que presenta la fibra. Las fibras de
este invento exhiben unos ángulos de orientación infe-
riores a unos 45° y preferiblemente inferiores a unos
35 $^{\circ}$, todavía mejor inferiores a unos 25° , medidos como
5 se describe más adelante y/o unos valores de la veloci-
dad sónica de 4 km/segundo aproximadamente como mínimo,
preferiblemente alrededor de 6 km/segundo como mínimo y
todavía mejor alrededor de 7 km/segundo como mínimo, me-
dida en la forma descrita más adelante.

10 La fibra posee notables propiedades de tracción,
en especial un módulo inicial de unos 200 gpđ como míni-
mo y preferiblemente de unos 300 gpđ como mínimo y toda-
vía mejor superior a unos 400 gpđ y/o una tenacidad de
15 unos 5 gpđ como mínimo. La fibra extruída preferida de
este invento presenta un alargamiento inferior al 5 %
aproximadamente, además de un elevado módulo inicial y
una gran tenacidad.

FIGURAS

20 El invento será explicado mejor haciendo refe-
rencia a las figuras en las que:

La Figura I ilustra un diagrama de fases de un
dope de poli(p-benzamida)/N,N-dimetilacetamida (conte-
niendo agua y cloruro de litio) de este invento;

25 La Figura II ilustra una relación típica entre



1 la viscosidad y la concentración de polímero para los
dopes de este invento, mostrando el punto de concentra
ción crítica;

5 La Figura III ilustra un trazo típico de un dia-
grama de difracción de rayos X de homopolímero de poli-
(p-benzamida);

Las Figuras IV y V ilustran otros diagramas de
fases de los dopes de este invento;

10 Las Figuras VI y VII ilustran los puntos de con-
centración crítica de dopes particulares de este inven-
to en función de la viscosidad inherente y

15 Las Figuras VIII y IX ilustran la relación entre
los parámetros estructurales de la fibra, el ángulo de
orientación y la velocidad sónica, respectivamente, y
una propiedad física importante de la fibra (el módulo
inicial).

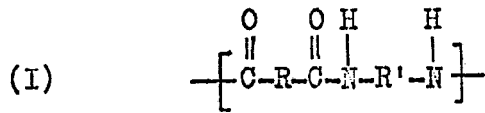
DESCRIPCION DETALLADA DEL INVENTO

Poliamidas

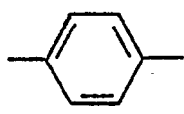
20 Entre las poliamidas aromáticas adecuadas (de las
que están formados los dopes anisótropos preferidos de
este invento y/o a partir de las cuales pueden prepararse
las fibras de este invento) son aquéllas en las que los
enlaces prolongadores de cadena de cada núcleo aromático
25 son esencialmente coaxiales o paralelos y están dirigidos

1 en sentidos opuestos. El término "nucleo aromático" es
 utilizado aquí para referirse a los anillos aromáticos
 individuales encadenados y a los radicales divalentes
 aromáticos de anillo fusionado. Los polímeros preferidos
 5 son las poliamidas aromáticas carbocíclicas que contie-
 nen hasta dos anillos aromáticos, incluidos los anillos
 encadenados no fusionados (v.g. 4,4'-bifenileno) o los
 anillos fusionados (v.g. 1,5-naftaleno) por cada unión
 amida. Los enlaces prolongadores de cadena de estos ani-
 10 llos aromáticos están para-orientados y/o son esencial-
 mente coaxiales o paralelos y dirigidos en sentidos
 opuestos.

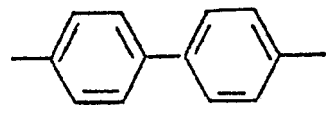
Las poliamidas más preferidas se caracterizan por
 15 unidades periódicas de fórmula:



donde R y R' (cuando los enlaces prolongadores de cade-
 na son esencialmente coaxiales) están seleccionados en-
 20 tre el grupo formado por:



1,4-fenileno y



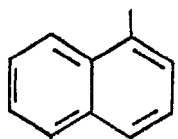
4,4'-bifenileno,

25

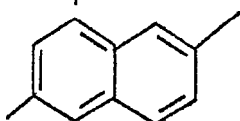


1 y R y R' (cuando los enlaces prolongadores de cadena
son esencialmente paralelos) están seleccionados entre
el grupo formado por:

5



1,5-naftileno y

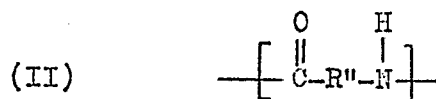


2,6-naftileno,

10

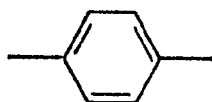
R y R' pueden ser iguales o diferentes y pueden conte-
ner sustituyentes en el núcleo aromático.

Otras poliamidas muy preferidas de este invento se
caracterizan por unidades periódicas de fórmula:

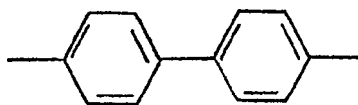


15

donde R'' está seleccionada entre el grupo formado por:



1,4-fenileno y



4,4'-bifenileno.

20

Análogamente, R'' puede contener sustituyentes en
los núcleos aromáticos.

25

Como se ha afirmado anteriormente, los núcleos aro-
máticos de los polímeros de este invento pueden contener
sustituyentes. Estos sustituyentes no deben ser reacti-



1 vos durante la polimerización y preferiblemente tam-
poco deben ser reactivos (v.g. térmicamente) durante
el procesado posterior del polímero, v.g. tratamien-
to térmico de un artículo configurado obtenido a par-
5 tir del mismo. Esta reactividad es indeseable ya que
puede producir reticulaciones del polímero e influir
adversamente sobre las propiedades del dope y/o de la
fibra. Entre los sustituyentes no reactivos preferidos
10 pueden citarse los halógenos (v.g. cloro, bromo y
flúor), alquilo inferior (v.g. metilo, etilo, isopro-
pilo y n-propilo), alcoxilo inferior (v.g. metoxi y
etoxi), ciano, acetilo y nitro. Otros sustituyentes
adecuados no reactivos durante la polimerización re-
sultarán evidentes para los expertos en la técnica y
15 se consideran incluidos aquí siempre que no influyan
adversamente sobre las propiedades deseadas de los do-
pes y/o de las fibras de este invento, v.g. debido a
factores tales como impedimento estérico. En general,
es preferible que no se encuentren más de dos sustituyentes
20 adecuados por núcleo aromático (y todavía mejor
no más de uno). No obstante, si el sustituyente es un
grupo relativamente pequeño, por ejemplo metilo, puede
haber adecuadamente más de dos de estos sustituyentes.
Son adecuadas para los dopes y fibras de este invento
25 las homo-poliámidas y las co-poliámidas con o sin sus-



- 9 JUN 1969

1 tituyentes en los núcleos aromáticos, como se ha des-
crito anteriormente. Los copolímeros preferidos son
los copolímeros al azar. Por el término "al azar" se
5 entiende que el copolímero está constituido por molé-
culas que tienen grandes números de unidades formadas
por dos o más tipos diferentes en secuencia irregular.
Las unidades pueden ser del tipo AB (v.g. de hidroclo-
ruro de cloruro de p-aminobenzoilo), AA (v.g. de p-fe-
nilendiamina o 2,6-dicloro-p-fenilendiamina) o BB (v.g.
10 de cloruro de tereftaloilo o 4,4'-bibenzoilo) o mez-
clas de éstos, con tal de que se cumplan siempre los
requisitos de estequiometría para la formación de altos
polímeros. No es necesario que los números relativos de
los diferentes tipos de la unidad sean igual en las dis-
15 tintas moléculas ni siquiera en diferentes porciones de
una sola molécula.

En los dopes y/o fibras de este invento pueden em-
plearse adecuadamente uno o más de estos polímeros; es
decir, aquí resulta adecuado un homopolímero simple, un
20 copolímero simple, un homopolímero y/o mezclas de copo-
límeros.

Aunque las cadenas poliméricas antes descritas es-
tán constituidas esencialmente por uniones amida (-CONH-)
y núcleos aromáticos como los descritos anteriormente,
25 los polímeros útiles para la preparación de los produc-



- 9

1 tos de este invento también pueden contener hasta el
10 % aproximadamente (en moles) de unidades que no res-
ponden a la descripción anterior, v.g. unidades forma-
5 doras de poliamida aromática cuyos enlaces prolongado-
res de cadena no son coaxiales o paralelos y no están
dirigidos en sentidos opuestos, v.g. pueden estar meta-
orientados o ser uniones distintas de amida, v.g. gru-
pos urea o éster.

Entre las poliamidas aromáticas adecuadas pueden
10 citarse las siguientes: poli(p-benzamida), poli(p-feni-
lentereftalamida), poli(2-cloro-p-fenilentereftalamida),
poli(2,6-dicloro-p-fenilen-2,6-naftalamida), poli(p-
fenilen-p,p'-bifenildicarboxamida), poli(p,p'-fenilen-
benzamida), poli(1,5-naftilentereftalamida), copoliami-
15 das aromáticas ordenadas como por ejemplo copoli(p,p'-
diaminobenzanilida-tereftalamida) y copoliamidas al
azar como, por ejemplo, copoli(p-benzamida/m-benzamida)
(95/5) y otras muchas.

Debe entenderse que la designación de las posicio-
20 nes de los grupos sustituyentes sobre los núcleos aromá-
ticos de los polímeros útiles en este invento se refie-
re a la posición o posiciones del sustituyente o susti-
tuyentes sobre la diamina, diácido u otros reactivos a
partir de los cuales se prepara el polímero. Así, por
25 ejemplo, la distribución cola-cola al azar de unidades



- 9 JU

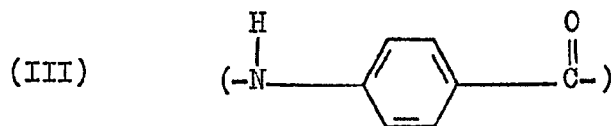
1 formadoras de polímero en la cadena, si es posible, es-
tá comprendida en el nombre por el cual es identificado
aquí cualquier polímero dado.

5 Como ya se ha descrito, las poliamidas con una
viscosidad inherente (descrita más adelante) de por lo
menos 0,7 aproximadamente y de preferencia mayor de 1,0
aproximadamente, son formadoras de fibra y resultan es-
pecialmente útiles en este invento. Las viscosidades in-
herentes más bajas pueden utilizarse en películas, fí-
bridos y/o revestimientos.

10 PREPARACIONES DEL POLIMERO

Una poliamida preferida de este invento, esen-
cialmente poli(p-benzamida) homopolimérica, constituida
esencialmente por unidades periódicas de fórmula:

15



20

puede ser obtenida fácilmente mediante ciertas técnicas
de polimerización a partir de monómeros adecuados disuel-
tos en disolventes especiales, que pueden contener clo-
ruro de litio y agentes terminadores de cadena, si se
desea.

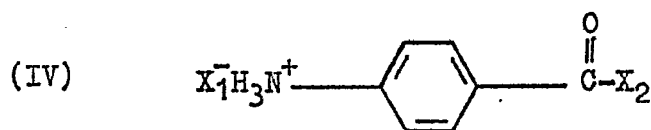
Los monómeros adecuados son las sales de haluro
de p-aminobenzoilo de fórmula:

25

- 11 500172



1



5 donde X_1^- representa un miembro seleccionado entre el grupo formado por radicales arilsulfonato, alquilsulfonato, sulfonato ácido y halógeno, preferiblemente radicales bromuro o cloruro y 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, benzenosulfonato 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 no comprendidos en la Fórmula IV, v.g. sulfato de cloruro de p-aminobenzoilo. El hidrocioruro de cloruro de p-aminobenzoilo preferido puede ser preparado con un gran rendimiento a partir de una solución etérea de cloruro de p-tionilaminobenzoilo, por el procedimiento general de Graf y Langer, J. prakt. Chem. 148, 151 (1937), en condiciones anhidras. El secado y el almacenamiento en condiciones anhidras de este monómero se realizan preferiblemente a la

10
15
20
25



1 temperatura ambiente debido a la tendencia del compuesto a polimerizarse a temperaturas más elevadas.

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

- 5 N,N,N',N'-tetrametilurea,
- hexametilfosforamida,
- N,N-dimetilacetamida,
- N-metilpirrolidona-2,
- 10 N-metilpiperidona-2,
- 1,3-dimetilimidazolidinona-2 (es decir, N,N'-
dimetiletilenurea),
- N,N,N',N'-tetrametilmalonamida,
- N-metilcaprolactama,
- 15 N-acetilpirrolidina,
- N,N-dietilacetamida,
- N-etilpirrolidona-2,
- N,N-dimetilpropionamida,
- N,N-dimetilisobutiramida,
- 20 N,N-dimetilbutiramida y
- tetrahidro-1,3-dimetil-2-(1H)-pirimidinona (es
decir, N,N'-dimetilpropilenurea).

De preferencia se añaden sales, como cloruro de litio, a la mezcla de reacción de polimerización; esta adición puede favorecer el mantenimiento de una mezcla fluida.

366172



1 Como se ha indicado antes, en estas polimeriza-
ciones pueden emplearse terminadores de cadena. Contri-
buyendo al control del peso molecular de la poliamida,
el uso de terminadores de cadena contribuye a la facili-
5 dad del procesado posterior del polímero y aumenta la
estabilidad del dope polimérico para la aplicación en el
proceso denominado más adelante de hilatura de polimeri-
zación "copulada". Entre los terminadores de cadena ade-
cuados se encuentran los compuestos monofuncionales que
10 pueden reaccionar con los grupos terminales de cloruro de
ácido de estas poliamidas, como amoniaco, monoaminas (v.g.
metilnamina, dimetilnamina, etilnamina, butilnamina, dibu-
tilnamina, ciclohexilnamina, anilina, etc.), compuestos con-
teniendo un solo grupo formador de amida, como N,N-die-
15 tiletilendiamina, compuestos hidroxílicos como alcohol
metílico, alcohol etílico, alcohol isopropílico, fenol,
agua, etc. y compuestos monofuncionales que pueden reac-
cionar con los grupos amino terminales de las poliamidas,
tales como otros cloruros de ácido (v.g. cloruro de ace-
20 tilo), anhídridos de ácido (v.g. anhídrido acético, anhí-
drido ftálico, etc.) e isocianatos (v.g. isocianato de
fenilo, isocianato de m-tolilo, isocianato de etilo, etc.).
Entre los terminadores difuncionales útiles se encuentran
el cloruro de tereftaloilo, cloruro de isoftaloilo, cloru-
25 ro de sebacilo, cloruro de 4,4'-bifenildisulfonilo, dianhí-



1 drido piromelítico, di-isocianato de p-fenileno, di-iso
cianato de benzidina, bis(4-isocianatofenil)metano, p-
fenilendiamina, m-fenilendiamina, benzidina, éter bis(4-
5 ácido adípico, dihidrazida de ácido tereftálico y dihi-
drazida de ácido isoftálico.

La reacción de polimerización puede llevarse a
cabo disolviendo el monómero o monómeros deseados (así
como el agente terminador de cadena y el cloruro de litio,
10 caso de ser empleado) en el disolvente de amida o urea
deseado y agitando fuertemente la solución resultante,
enfriada externamente, hasta que se transforma en una so-
lución viscosa de una masa espesa gelificada. Alternati-
vamente, el monómero deseado puede ser suspendido en pri-
15 mer lugar en una pequeña cantidad de un líquido orgánico
inerte, anhidro, como tetrahidrofurano, dioxano, benceno
o acetonitrilo, antes de la adición de la amida disolven-
te. De preferencia, la mezcla resultante de monómero/lí-
quido orgánico se agita a una velocidad cada vez mayor y
se añade rápidamente un volumen de la amida disolvente
20 relativamente grande. En otra variación, la amida disol-
vente puede ser congelada y mezclada en este estado con
el monómero deseado. Después se deja que el disolvente se
descongele y la mezcla resultante se agita hasta que se
25 forma una solución viscosa o masa gelificada.



- 9 JUN 1969

1 En cada una de las técnicas anteriores, la reac-
ción de polimerización se mantiene a temperaturas bajas,
es decir inferiores a 60°C y preferiblemente entre -15°C
y +30°C, mediante refrigeración externa si es necesario.
5 La mezcla de reacción se agita continuamente hasta que
gradualmente se convierte 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 horas aproximadamente, de preferencia entre 2 y 24
10 horas aproximadamente.

 Para conseguir los pesos moleculares más altos,
estas polimerizaciones se realizan en condiciones rigu-
rosamente anhidras. La vasija de reacción y el equipo
auxiliar, los disolventes y las sustancias reaccionantes
15 se secan cuidadosamente antes de ser utilizadas y la va-
sija de reacción se barre de forma continua con una co-
rriente de gas inerte seco, por ejemplo nitrógeno, duran-
te la polimerización.

 La reacción de polimerización produce un subpro-
20 ducto ácido (v.g. HCl o HBr) que se neutraliza preferi-
blemente. La neutralización es especialmente preferida
en las realizaciones descritas más adelante en las que
la mezcla de reacción se prepara para uso directo en la
formación de artículos configurados del polímero. En es-
25 ta situación, es preferible añadir una base seleccionada



- 9 JUN - 1953

1 entre el grupo formado por:
 carbonato de litio,
 óxido de litio,
 hidróxido de litio,
5 monohidrato de hidróxido de litio,
 hidruro de litio,
 óxido cálcico,
 hidróxido cálcico,
 hidruro cálcico y
10 carbonato cálcico

o mezclas de los mismos, para neutralizar la mezcla de
reacción. El uso de un agente de neutralización es muy
conveniente ya que el ácido puede causar importantes pro-
blemas de corrosión en el equipo de procesado (por ejem-
15 plo en la hilera). La neutralización también puede ser
necesaria para conseguir composiciones más fluídas que
facilitan la formación de artículos configurados. Si se
emplea una cantidad de agente neutralizante superior a
la estequiométrica, puede permanecer un exceso insoluble.
20 Puede ser necesaria su eliminación antes de formar un
artículo configurado (por ejemplo, por hilatura). El agen-
te neutralizante puede ser agregado antes, poco después
o mucho después de haber añadido el monómero al medio de
reacción, dependiendo de la viscosidad inherente deseada.
25 La adición del agente neutralizante puede producir un



- 9 JUN 1963

1 brusco aumento del peso molecular del polímero, determi-
nado midiendo la viscosidad inherente del polímero ais-
lado de una parte alícuota de la mezcla de reacción an-
tes y después de la neutralización.

5 Además de un exceso de agentes de neutralización,
los dopes pueden contener otros materiales insolubles que
de preferencia deben ser separados, por medios convencio-
nales, antes de formar el artículo configurado. Por ejem-
plo, cuando el sistema de polimerización ácido produce
10 ión bromuro y se encuentra presente hidróxido de litio co-
mo agente neutralizante, el bromuro de litio producido
puede ser insoluble en ciertos dopes y debe ser separado
antes de hilar o colar el dope.

La composición o dope puede ser concentrada a va-
15 cío para producir un fluido del contenido en sólidos y/o
de la viscosidad deseados para hilatura o colada, en las
condiciones discutidas más adelante. Para aislar la po-
li(p-benzamida), la mezcla de polimerización se combina
con un no disolvente del polímero, por ejemplo agua, en
20 una mezcladora adecuada y con ello se convierte en un
polvo. El polímero pulverizado, después de lavado con
agua y alcohol, se seca durante la noche en una estufa
de vacío a unos 60-90°C antes de ser almacenado o trata-
do para el procesado posterior.

25 La poli(p-benzamida) esencialmente homopolimé-

- 18 368 172



- 9 -

1 rica, preparada en la forma descrita, posee una relación
de alturas de los picos (RHP) inferior a 0,86 y además
no se observa ningún sedimento en el tubo cuando el polí-
mero es sometido a un ensayo de sedimentación, todo ello
5 descrito más adelante. No obstante, debe entenderse que
la relación de alturas de los picos medidas en una mues-
tra de este polímero que ha sido hilada o calentada a tem-
peraturas elevadas puede ser superior a 0,86; también las
propiedades de sedimentación de esta muestra pueden ser
10 diferentes. La poli(p-benzamida) con una RHP mayor de
0,86 es también útil en este invento, por ejemplo los do-
pes anisótropos de este polímero en HF u oleum.

Otras poliamidas útiles en este invento pueden
ser preparadas a partir de co-reactivos apropiados por
15 procesos de polimerización en solución a baja temperatu-
ra (es decir, inferior a 60°C y preferiblemente entre
-10° y 30°C), similares a los descritos en la patente es-
tadounidense 3.063.966 de Kwolek et al. para la prepara-
ción de poli(p-fenilentereftalamida). Por ejemplo, estas
20 poliamidas pueden ser preparadas haciendo reaccionar
p-fenilendiamina o 2-cloro-p-fenilendiamina con derivados
del ácido tereftálico formadores de poliamidas. Este áci-
do dicarboxílico se emplea convenientemente en forma
de sus dihaluros que se preparan fácilmente por métodos
25 conocidos; el dicloruro de ácido es el preferido habitual-



1 mente. De preferencia, estas polimerizaciones en solu-
ción a baja temperatura se realizan preparando primero
una solución enfriada de la diamina en un disolvente o
5 en una mezcla de disolventes seleccionados entre el
grupo formado por hexametilfosforamida, N-metilpirro-
lidona-2, y N,N-dimetilacetamida. A esta solución se
añade el dicloruro de ácido, generalmente con agitación
y enfriamiento. Con frecuencia la precipitación del po-
10 límero se produce dentro de algunos minutos y en otras
ocasiones la mezcla de reacción puede gelificar. En al-
gunos casos puede ser conveniente agitar o permitir que
la mezcla de reacción permanezca en reposo durante 30
minutos a varias horas o más. El polímero puede ser ais-
lado por agitación de la mezcla de reacción con un no
15 disolvente del polímero, v.g. agua, en una mezcladora
adecuada. El polímero se recoge, se lava y se seca antes
de ser almacenado o procesado posteriormente en forma de
dope.

20 En los ejemplos que siguen se ilustran las pre-
paraciones de otros polímeros y copolímeros útiles. Es-
tas preparaciones también pueden incluir la síntesis in
situ de dopes anisótropos directamente extruibles (v.g.
véase Ejemplo 4).

PREPARACION DEL DOPE

25 Los polímeros y copolímeros que han sido prepa-



1 rados por los métodos previamente descritos y que han
sido aislados después de su formación pueden ser com-
binados con un medio líquido adecuado (con o sin inclu-
sión de aditivos, v.g. LiCl) para formar composiciones
5 o dopes (estas realizaciones serán denominadas en ade-
lante dopes poliméricos aislados). En algunas otras rea-
lizaciones, el medio de polimerización es utilizado pa-
ra formar estas composiciones o dopes (estas realizacio-
nes serán denominadas en adelante dopes poliméricos in
10 situ) en un proceso de hilatura por polimerización
"copulada".

Los medios líquidos útiles para formar los do-
pes anisótropos de este invento, así como los dopes isó-
tropos afines, son:

15 (1) Amidas y ureas seleccionadas: N,N-dimetil-
acetamida, N,N-dimetilpropionamida, N,N-dimetilbutira-
mida, N,N-dimetilisobutiramida, N,N-dimetilmetoxiaceta-
mida, N,N-dietilacetamida, N-metilpirrolidona-2, N-metil-
piperidona-2, N-metilcaprolactama, N-etilpirrolidona-2,
20 N-acetilpirrolidona, N-acetilpiperidina, N,N'-dimetil-
etilenurea, N,N'-dimetilpropilenurea, hexametilfosfo-
ramida y N,N,N',N'-tetrametilurea, que pueden contener
cloruro de litio y/o cloruro cálcico.

25 (2) Acido sulfúrico concentrado, con una concen-
tración superior al 90 % en peso aproximadamente, en ge-



1 neral mayor de 98-100 % en peso de H_2SO_4 u oleum (es
decir, ácido sulfúrico concentrado conteniendo hasta
20 % o más de SO_3 libre) que puede contener aditivos
5 (por ejemplo $NaHPO_4$, Na_2SO_4 , acetato potásico, etc.,
que pueden encontrarse presentes en la proporción de
2-3 % del peso total del dope). La selección de la
concentración de ácido sulfúrico más adecuada para un
dope particular se basa en parte en la viscosidad inhe-
rente del polímero empleado.

10 (3) Acido fluorhídrico, utilizado solo o en
combinación con aditivos como agua (1-2 % del peso to-
tal del dope), NaF o KF (1-2 % del peso total del do-
pe), un hidrocarburo clorado inerte (v.g. CH_2Cl_2) o
mezclas de éstos (en cantidades de hasta el 5 % del
15 peso total del dope).

(4) Acidos cloro-, flúor- o metano-sulfónicos
utilizados solos o en combinación con aditivos como
cloruro de litio (hasta el 2,5 % en peso aproximadamen-
te).

20 Pueden emplearse mezclas de dos o más de los
medios líquidos citados en combinaciones adecuadas,
por ejemplo cualquiera de las amidas y ureas, ácido
fluorhídrico y ácido fluorsulfónico, ácido metanosulfó-
nico y ácido sulfúrico, oleum y ácido cloro-, flúor- o
25 metano-sulfónico y similares.

368172



1 En muchos de los dopes de este invento se pre-
fiere el uso de aditivos antes descrito. Se cree que
los aditivos particulares favorecen la solvatación de
la poliamida en el medio líquido. Para los medios de
5 amida y urea, es muy conveniente añadir por lo menos al-
rededor de 2,0 % en peso de cloruro de litio y/o cloru-
ro cálcico para proporcionar un dope razonablemente con-
centrado a partir de los polímeros aislados particulares,
por ejemplo poli(1,4-benzamida). En la preparación de
10 dopes in situ con amida o urea, la sal debe ser agregada
antes, durante o después de la polimerización, preferi-
blemente formándola como un subproducto de la neutrali-
zación (por ejemplo, cuando el monómero es hidrocioruro
de cloruro de p-aminobenzoilo y el agente de neutraliza-
15 ción es carbonato de litio, un subproducto de la reacción
de neutralización es el cloruro de litio). En la prepara-
ción de un dope de amida o urea a partir del polímero
aislado, la sal puede ser agregada convenientemente al
polímero y/o al medio líquido. En cualquier tipo de dope
20 (aislado o in situ) generalmente no es necesario ni con-
veniente un exceso de sal del orden del 20 % en peso, pre-
firiéndose menos del 15 % en peso aproximadamente, y to-
davía mejor alrededor de 4 a 8 % en peso. En el caso de
medios líquidos distintos de amidas y ureas, también
25 puede ser conveniente el uso de otros aditivos de solva-



1 tación (por ejemplo, los indicados más arriba); en gene-
ral se emplean pequeñas cantidades de estos aditivos
(por ejemplo menos del 5 % en peso aproximadamente).

5 Aunque los dopes están constituidos esencial-
mente por el polímero y el medio líquido (incluido el
aditivo, en su caso), también pueden estar presentes en
el dope otras sustancias adicionales, como pequeñas can-
tidades de líquidos orgánicos inertes (v.g. tetrahidro-
10 furano, dioxano, benceno o acetonitrilo), utilizados pa-
ra dispersar el monómero en los dopes de amida o urea,
agua (ya sea agregada a propósito o presente accidental-
mente) y el subproducto ácido de la reacción de polime-
rización (por ejemplo cuando se emplea una cantidad in-
ferior a la estequiométrica de un agente de neutraliza-
15 ción).

Los aditivos habituales como colorantes, cargas,
deslustradores, estabilizantes de ultravioleta, antioxi-
dantes, etc., pueden ser incorporados con el polímero o
copolímero o dispersados en los dopes de este invento pa-
20 ra los fines pretendidos, antes de la preparación de los
artículos configurados a partir de los mismos.

Los dopes de este invento pueden ser preparados
convenientemente, por ejemplo combinando el polímero y el
medio líquido (y los aditivos, en su caso) de forma con-
25 vencional (por ejemplo con agitación). Algunos dopes se

- 9 JUN



1 forman en condiciones de temperatura ambiente y son úti-
les (es decir, hilables) en estas condiciones. Otros do-
pes requieren técnicas de calefacción específicas, es de-
cir, pueden obtenerse composiciones fluyentes a la tempera-
5 tura ambiente en muchos casos, mientras que en algunos ca-
sos es necesaria la calefacción, preferiblemente con agi-
tación y algunas veces ciclos de calefacción y refrigera-
ción. La cantidad de calefacción y/o refrigeración reque-
rida para formar un dope o composición útil varía con el
10 medio líquido, el polímero (la composición, la viscosi-
dad inherente, la cristalinidad y el tamaño de partícula
de la muestra de polímero empleada) y la calidad de la
acción de agitación. En la preparación de estos dopes, de-
be tenerse cuidado de evitar sobrecalentamientos locales
15 y la formación de un punto "seco" o gelificado en el me-
nisco de esta composición o sobre las paredes de la vasi-
ja empleada. Estas porciones de polímero con frecuencia
no se vuelven a disolver fácilmente. En los ejemplos se
ilustran numerosas técnicas adecuadas útiles en la prepa-
20 ración de dopes específicos de este invento.

Los dopes anisótropos del invento pueden estar cons-
tituidos por una sola fase anisótropa o una emulsión de
fases anisótropa e isotropa en cualquier proporción o gra-
do de dispersión. Los dopes isotropos también útiles en la
25 preparación de las fibras de este invento están constituí-

368172



1 dos por una sola fase isotropa. En estas fases o en la
emulsión pueden encontrarse presentes pequeñísimas canti-
dades de polímero sin disolver, especialmente cuando el
dope se prepara disolviendo el polímero aislado. Un "do-
5 pe" es un sistema de polímero-disolvente formador de es-
tructuras configuradas (es decir, formador de fibras, for-
mador de películas o formador de fibridos) que comprende
por lo menos una de las fases anteriores.

Dopes anisótropos

10 Cuando los ingredientes formadores de dope de es-
te invento se combinan dentro de intervalos de concentra-
ción particulares, los dopes resultantes son ópticamente
anisótropos, es decir existen regiones microscópicas de un
dope dado que son birrefringentes; una muestra de dope en
15 masa despolariza a la luz polarizada en un plano (como se
describe más adelante), denominada algunas veces aquí luz
o luz polarizada, debido a que las propiedades de transmi-
sión de la luz de las zonas microscópicas del dope varían
con la dirección. Esta característica está asociada a la
20 existencia de por lo menos parte del dope en estado cris-
talino líquido o mesomórfico. Como se describe en Industrial
Research, G. H. Brown, Mayo 1966, págs. 53-57, los crista-
les líquidos son intermedios entre los estados líquido y
sólido en muchas de sus propiedades. Así, tienen unas dis-
25 posiciones estructurales únicas que comunican parcial-

368 172



1 mente el orden de los cristales y la fluidez de los líquidos.

5 Los dopes de este invento presentan anisotropía cuando se encuentran en estado relajado. Aunque los dopes de poliamida convencionales pueden despolarizar a la luz polarizada en un plano cuando son sometidos a una fuerza de cizalla apreciable (es decir, birrefringencia fluída en la que las moléculas en solución se encuentran hidrodinámicamente orientadas), las muestras
10 estáticas (es decir, estacionarias) de los dopes de este invento exhiben este fenómeno de forma única.

15 Se cree que los polímeros aromáticos de cadena rígida prolongada que se encuentran presentes en los dopes anisótropos de este invento están esencialmente en forma de entidades cilíndricas, agregados o aglomerados en el medio líquido. Esta configuración de cadena rígida prolongada del polímero es indicada por los valores del exponente, α , en la relación de Mark-Houwink, $[\eta] = KM^\alpha$, para soluciones diluídas de polímeros de peso molecular inferior. En esta conocida relación, $[\eta]$ es
20 la viscosidad intrínseca, M es el peso molecular y K y α son constantes para un sistema de siete polímeros/ disolvente. La gran mayoría de los polímeros para los que ha sido determinada esta relación en la bibliografía
25 han presentado valores inferiores a 0,9. Entre los po-



1 límeros utilizados en los dopes de este invento, la poli-
li(p-benzamida) tiene un valor de α de 1,6, medido en
un polímero no fraccionado con una viscosidad inherente
comprendida entre 0,4 y 2 y un peso molecular medio pon-
5 deral determinado en ácido sulfúrico (95-98 % en peso).
Cuando un sistema dado pasa de un cierto punto de concen-
tración crítica, se forma una fase anisótropa que da lu-
gar a las características de los dopes anisótropos de
este invento.

10 Para un dope dado de poliamida/medio líquido de
este invento, por debajo de una concentración de poli-
amida particular, el dope es isótropo. A medida que au-
menta la concentración de la poliamida, aumenta la vis-
cosidad del dope. No obstante, en un punto denominado
15 aquí "punto de concentración crítica" se produce una
brusca discontinuidad en la pendiente de la curva de vis-
cosidad en función de la concentración, cuando el dope
cambia de isótropo a parcialmente anisótropo con la for-
mación de una fase sólida. Una nueva adición de poliami-
da produce una disminución de la viscosidad del dope,
20 a medida que los dopes se vuelven más anisótropos. En
el Ejemplo 73 se describe una curva característica de
la viscosidad en función de la concentración, ilustrada
también en la Figura II.

25 Como se ha indicado previamente, un dope dado de



1 este invento es anisótropo cuando los ingredientes del
 5 dope se encuentran presentes dentro de límites parti-
 culares de concentración. Existe una compleja relación
 entre la concentración del polímero o copolímero, la
 10 viscosidad inherente del mismo y la temperatura que ge-
 neralmente determina los límites dentro de los cuales
 un dope dado de polímero o copolímero/medio líquido es
 anisótropo. En el Ejemplo 64 y Figura I y en el Ejem-
 plo 74 y Figuras IV y V se ilustran estas relaciones de
 fase. En otros dopes de este invento pueden determinarse
 fácilmente estas relaciones mediante experimentación
 rutinaria.

El "punto de concentración crítica" varía con la
 poliamida particular, así como con el porcentaje en pe-
 15 so y la viscosidad inherente de la misma, el medio lí-
 quido particular y la temperatura. El efecto del porcen-
 taje en peso del polímero y de la temperatura sobre los
 dopes de dos poliamidas diferentes está indicado en el
 Ejemplo 75. El efecto de la viscosidad inherente sobre
 20 dos poliamidas diferentes está indicado en el Ejemplo 74
 y Figuras VI y VII.

De acuerdo con este invento pueden prepararse do-
 pes anisótropos constituidos por polímeros y copolímeros
 como los descritos previamente, incorporando hasta alre-
 25 dedor de 10 % (en moles) de unidades aromáticas cuyos

300172



1 enlaces prolongadores de cadena no son esencialmente
coaxiales o paralelos ni dirigidos en sentidos opues-
tos. Por ejemplo, se puede preparar copoli(p-benzamida/
5 m-benzamida) (95/5) de peso molecular elevado a partir
de hidrocioruro de cloruro de p-aminobenzoilo e hidro-
cloruro de cloruro de m-aminobenzoilo por las técnicas
de polimerización en solución a baja temperatura antes
descritas. Un dope preparado a partir de una copoliami-
da de este tipo en, por ejemplo, N,N-dimetilacetamida y
10 cloruro de litio, presenta anisotropía óptica.

Los dopes anisótropos de las copoliamidas aromá-
ticas en los que todos los enlaces prolongadores de ca-
dena de cada núcleo aromático son esencialmente coaxia-
les o paralelos y dirigidos en sentidos opuestos también
15 están comprendidos dentro del presente invento. Por ejem-
plo, una copoliamida ordenada preparada a partir de
4,4'-diaminobenzanilida y cloruro de tereftaloilo o clo-
ruro de 2,6-naftaloilo puede ser incorporada a un dope
anisótropo constituido por (1) un copolímero, una mezcla
20 de amidas y cloruro de litio o (2) el copolímero, un áci-
do sulfúrico adecuado u oleum.

Un grupo hilable de dopes anisótropos contiene al-
rededor de 6 a 15 % en peso de poli(p-fenilentereftala-
mida) cuya viscosidad inherente está comprendida aproxi-
25 madamente entre 0,7 y 3,5, 0,5 % a 5 % en peso de cloru-



1 ro de litio y el resto de una mezcla amídica de hexame-
tilfosforamida y N-metilpirrolidona-2 conteniendo más
del 45 % en volumen de hexametilfosforamida. Las canti-
dades relativas de estos ingredientes, especialmente las
5 de la hexametilfosforamida y de la N-metilpirrolidona-2,
contribuyen a la facilidad con que se obtienen estos do-
pes para hilatura. Por ejemplo, como se ilustra en los
Ejemplos que siguen, se obtiene un dope para hilatura
fluido a la temperatura ambiente a partir de estos ingre-
10 dientes cuando se emplea una mezcla particular de amidas.
No obstante, cuando se emplea una mezcla de amidas di-
ferente conteniendo más hexametilfosforamida con las mis-
mas cantidades de polímero y sal, los ingredientes com-
binados deben ser calentados a unos 35°C como mínimo para
15 conseguir un dope anisótropo líquido cuya birrefringencia
pueda ser observada. La preparación de los dopes se ini-
cia preferiblemente mediante una intensa agitación de
los ingredientes a bajas temperaturas, por ejemplo tan
20 bajas como entre 0°C y -10°C.

Otro grupo hilable de dopes anisótropos comprende
alrededor de 5 a 25 % en peso de poli(2-cloro-p-fenilen-
tereftalamida) cuya viscosidad inherente está comprendida
entre 0,7 y 3 aproximadamente, de 0,5 % a 8 % en peso de
25 cloruro de litio y el resto de N,N-dimetilacetamida. Ade-



1 más, pueden prepararse dopes anisótropos constituídos
por (1) poli(2-cloro-p-fenilentereftalamida), cloruro
de litio y N,N,N',N'-tetrametilurea (TMU) y (2) el mis-
mo polímero con N,N-dimetilacetamida y cloruro cálcico.

5 Por ejemplo, se prepara un dope anisótropo combi-
nando 2,5 g de poli(2-cloro-p-fenilentereftalamida)
($\eta_{inh} = 1,27$) con 25 ml de una mezcla preparada a partir
de 3,56 g de cloruro de litio y 100 ml de TMU. Este dope
produce un campo brillante en un microscopio de polariza-
10 ción y presenta un valor de la transmitancia (T) de 81,
tal como se mide aquí.

Existe una relación compleja entre la cantidad de
poli(2-cloro-p-fenilentereftalamida) y la viscosidad in-
herente de la misma, la cantidad de sal y la cantidad o
15 cantidades de amida o amidas, que determinan si una pre-
paración para dope dada es o no ópticamente anisótropa
en condiciones por lo demás constantes. A título de ilus-
tración, un dope isótropo puede ser convertido en un do-
pe anisótropo cambiando la concentración de polímero. Por
20 ejemplo, un dope transparente constituído por 10 g de
poli(2-cloro-p-fenilentereftalamida), $\eta_{inh} = 1,13$, en
100 ml de una mezcla de 100 ml de N,N-dimetilacetamida y
4,3 g de cloruro de litio es isótropo. Sin embargo, cuan-
do se añaden al mismo 10 g adicionales del polímero, el
25 dope resultante se vuelve turbio y anisótropo como indi-

368172

- 9 JUN



1 can los estudios de despolarización de la luz. El hecho
de que la cantidad de sal presente en el dope contribu-
ye a la naturaleza del mismo es demostrado observando
5 que un dope que contiene 20 g de poli(2-cloro-p-feni-
lentereftalamida), $\eta_{inh} = 1,13$, y 100 ml de una mezcla
de 100 ml de N,N-dimetilacetamida y 7 g de cloruro de
litio es isótropo.

Los dopes formados por poli(2-cloro-p-fenilenteref-
talamida) pueden ser separados en dos capas, una capa
10 isótropa superior y una capa inferior anisótropa más den-
sa. Esta separación puede ser conseguida, por ejemplo,
dejando en reposo un dope para hilatura durante un perio-
do de tiempo suficiente para conseguir la separación
(v.g. una semana) o por centrifugación, por ejemplo. Un
15 dope isótropo de poli(2-cloro-p-fenilentereftalamida) de
este tipo puede ser convertido en un dope anisótropo cam-
biando la concentración del polímero, a viscosidad inhe-
rente del polímero constante, pudiendo conseguirse un
cambio en el volumen de una fase anisótropa dada en un
20 sistema de dope en dos capas incorporando al dope un
polímero de viscosidad inherente mayor. Por ejemplo, un
dope constituido por 10 g de poli(2-cloro-p-fenilenteref-
talamida), $\eta_{inh} = 1,13$, en 100 ml de una mezcla obteni-
da por combinación de 100 ml de N,N-dimetilacetamida y
25 3,12 g de cloruro de litio, se separa en dos capas cuan-



1 do se deja en reposo largo tiempo. La capa inferior cons-
tituye el 20 % del volumen total. Cuando el dope se pre-
para con 10 g de este polímero con una viscosidad inhe-
rente de 1,85, la capa anisótropa inferior constituye el
5 33 % del volumen total. Se ha observado que la cantidad
máxima de sal que puede encontrarse presente en un dope
anisótropo de este polímero aumenta a medida que lo hace
la viscosidad inherente del polímero empleado para preparar
el dope.

10 Debe entenderse que las combinaciones de los ingre-
dientes antes mencionados se seleccionan para dar un dope
anisótropo; éste no puede obtenerse con ciertas combina-
ciones de ingredientes. Por ejemplo, la poli(p-fenilen-
p,p'-bifenildicarboxamida) y poli(p,p'-fenilenbenzamida)
15 que forman dopes anisótropos en oleum, no forman dopes
anisótropos en HF o en algunas de las amidas y ureas úti-
les con otros polímeros de este invento. La anisotropía
de un dope dado se determina fácilmente por los métodos
descritos más adelante.

20 DETERMINACION DE LA ANISOTROPIA OPTICA

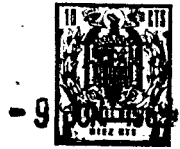
En los ejemplos que siguen, el carácter anisótropo
de los dopes de este invento es descrito, por ejemplo,
(1) representando la relación de la viscosidad del dope
y la concentración de polímero para determinar el "punto
25 de concentración crítica", (2) mediante los valores numé-



1 ricos de la transmitancia de la luz a través de polari-
zadores cruzados, identificados como "T" o "DDA", (3)
observación del campo brillante en un microscopio de po-
larización y (4) determinación visual de la "opalescen-
5 cia de agitación".

Punto de concentración crítica

Los dopes anisótropos de este invento se caracte-
rizan por un "punto de concentración crítica", es decir,
se produce una brusca discontinuidad en la pendiente de
10 la curva que representa la viscosidad del dope en fun-
ción de la concentración de polímero. Cuando la concen-
tración pasa de este punto, el dope es anisótropo y una
nueva adición de polímero produce una disminución de la
viscosidad a medida que el dope se vuelve más anisótropo.
15 Este "punto" (así como toda la curva de viscosidad en
función de la concentración) se determina rutinariamente
empleando técnicas convencionales de medida de la concen-
tración y de la viscosidad. Por ejemplo, puede introducir-
se un dope polimérico de este invento en un tubo de en-
20 sayo polialómero provisto de una tapa de polímero fluor-
carbonado Teflon[®] TFE, a través de la cual se extien-
de el huso de un viscosímetro que se introduce en el dope,
manteniéndose la temperatura constante. La viscosidad
del dope agitado puede ser medida convencionalmente con
25 un viscosímetro (por ejemplo, un viscosímetro Brookfield



1 Syncho-Electric, modelo RV, producto de los Brookfield
Engineering Laboratories, Inc., Staughton, Mass., o
equivalente). Las medidas de viscosidad se realizan a
5 la concentración inicial del polímero y a concentracio-
nes más altas (es decir, después de haber agregado una
cantidad adicional conocida de polímero). Mediante esta
técnica (o una equivalente) puede representarse una cur-
va de la viscosidad en función de la concentración para
este sistema (el polímero y el medio líquido dados a esa
10 temperatura) y se determina el punto de concentración
crítica (es decir, la discontinuidad en la pendiente de
la curva).

Ensayo "T"

15 La determinación del valor "T" puede realizarse
introduciendo un dope anisótropo de este invento, prepa-
rado en la forma aquí descrita y no conteniendo materia
sólida en suspensión, entre un polarizador y un analiza-
dor cruzados. La muestra de dope se emplea conveniente-
mente en forma de una capa de 80 micras de espesor. Así,
20 una gota tomada del interior de una muestra de dope de
este invento se coloca sobre un porta de vidrio limpio y
seco, exento de tensiones; sobre la gota se comprime un
cubreobjetos cuadrado de vidrio, soportado sobre un borde
mediante un tubo de vidrio o alambre de espesor conocido
25 (es conveniente un diámetro de 1,3 mm), con objeto de



1 formar el techo de una cuña líquida. Los bordes se se-
llan con un aglutinante de secado rápido (por ejemplo
cemento Duco[®], marca registrada de Du Pont para un
adhesivo impermeable, transparente y flexible), evitan-
5 do el contacto con el dope. El borde agudo de la cuña
es sellado por el exceso de dope que rebosa. En la ope-
ración, deben adoptarse precauciones habituales para
evitar la evaporación, la absorción de humedad, unas
acciones de cizalla excesivas, la suciedad y cualquier
10 partícula sólida en suspensión.

Las muestras se deján en reposo durante un tiempo
suficiente para permitir la relajación de las tensiones
de cizalla resultantes de la preparación de la muestra
para asegurar que esta muestra se encuentra en condi-
15 ciones estáticas. Por ejemplo, los dopes de amida o urea
se relajan durante unos 10 minutos; para relajar los do-
pes de ácido sulfúrico (especialmente las muestras más
viscosas) se requieren generalmente alrededor de 1½ ho-
ras; en general es suficiente alrededor de 1 hora para
20 relajar los otros dopes de este invento, por ejemplo los
dopes con ácido fluorsulfónico y clorosulfónico.

La cuña se coloca en un haz luminoso, sobre la
platina de un microscopio, entre un polarizador y un
analizador cruzados. El haz luminoso tiene la intensi-
25 dad normalmente empleada en el examen con microscopio.



1 La cuña se coloca de forma que el espesor del centro de
la capa de dope a través del cual pasa el haz luminoso
sea de 80 micras. La intensidad se mide con el polariza-
5 dor y el analizador cruzados (I_{+}^S) (el supraíndice s in-
dica que se encuentra presente la muestra en la cuña) y
con el analizador retirado (I_{-}^S) y se obtiene la diferen-
cia $I_{-}^S - I_{+}^S$. La luz transmitida puede ser medida con de-
10 tectores convencionales sensibles a la luz (por ejemplo,
fotomultiplicadores, luxímetros de selenio o cadmio, bo-
lómetros, etc). Después se realizan las mismas medidas en
una cuña de construcción similar que contiene aire y se
registra la diferencia $I_{-}^C - I_{+}^C$ (el supraíndice c signi-
fica control). Cuando los dopes de este invento se colo-
15 can en la cuña, la expresión $(I_{-}^C - I_{+}^C) - (I_{-}^S - I_{+}^S)$ será
mayor de cero y mayor de lo que puede atribuirse al error
experimental, utilizando unas precauciones razonables y
una instrumentación precisa. Representa el aumento en
la transmitancia luminosa a través del analizador, debi-
20 do a la presencia de la muestra. La magnitud de $(I_{-}^C - I_{+}^C) -$
 $(I_{-}^S - I_{+}^S)$ variará con el disolvente empleado, la concen-
tración de polímero, la concentración de sal disuelta y
las unidades de medida de la intensidad luminosa.

25 En los ejemplos, el aparato para determinar el ca-
rácter anisotrópico o valor "T" de los dopes consiste



1 esencialmente en un iluminador ortoscópico A. O. Spencer
que contiene una lámpara de microscopio de wolframio de
sobrevoltaje (temperatura de color 3800°K), una cuña
óptica conteniendo la muestra, una cuña óptica contenie
5 do aire, un microscopio polarizante Bausch y Lomb con
un objetivo Leitz 10X y un ocular Periplan Leitz 10X, un
exposímetro Gossen "Sinarsix" y un cuerpo de cámara
Polaroid MP3 Industrial Land. La cuña que contiene la
muestra se prepara en la forma antes descrita y se colo-
10 ca sobre 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 llegue al analizador y al luxímetro.
El polarizador y el analizador están ajustados para dar
15 unos planos de polimerización cruzados 90° . La luz pro-
cedente de la lámpara que atraviesa el analizador por el
camino previamente descrito es proyectada en el cuerpo
de cámara y es medida en el plano de la imagen (al nivel
del vidrio de fondo) por el exposímetro (I_{+}^{S}). Se realiza
20 la misma medida con el analizador retirado (I_{-}^{S}). Esta
operación se repite con la cuña de aire de control de
80 micras de espesor para obtener los valores I_{+}^{C} e I_{-}^{C} .
Los valores de la luz obtenidos en el exposímetro
25 "Sinarsix", que se expresan en unidades logarítmicas en



- 9 JUN 1969

1 base 2, pueden ser convertidos en unidades logarítmicas
en base 10 multiplicándolos por 0,301 (es decir, por
log 2); después se determinan los antilogaritmos en ba-
se 10 de estos productos. Estos valores de los antiloga-
5 ritmos se designan por $I_+^{S'}$, $I_-^{S'}$, $I_+^{C'}$ e $I_-^{C'}$. Las medi-
das comparativas de intensidad, liberadas de las unida-
des particulares de intensidad, se expresan conveniente-
mente como intensidades relativas (es decir, relaciones
de intensidad o fracciones de las intensidades de luz
10 transmitida). La expresión $I_+^{S'}/I_-^{S'}$ es la fracción de in-
tensidades luminosas transmitidas por el dope examinado.
La fracción $I_+^{C'}/I_-^{C'}$ es la fracción de luz transmitida por
la cuña de control. La diferencia $(I_+^{S'}/I_-^{S'}) - (I_+^{C'}/I_-^{C'})$
15 representa el aumento en intensidad de la luz transmiti-
da debido a la presencia del dope examinado en la cuña.

Como para una muestra despolarizante el valor máxi-
mo teórico de $I_+^{S'}/I_-^{S'} - I_+^{C'}/I_-^{C'}$ es igual a 0,5, un índi-
ce del aumento de transmitancia luminosa (T) puede ser
20 tomado convenientemente como $2(I_+^{S'}/I_-^{S'} - I_+^{C'}/I_-^{C'}) \times 100$,
ya que de esta forma el valor máximo es 100. Cuando se
miden de acuerdo con los procedimientos anteriores, los
dopes con valores superiores a 4 se consideran de natu-
raleza anisótropa.

25



1968

1 Ensayo "DDA"

En los ejemplos se indica otra medida a partir de la cual se puede emplear un valor numérico para diferenciar los dopes anisótropos de los dopes isótropos; esta medida es identificada como "grado de anisotropía de despolarización" (DDA) y es utilizada aquí.

Esta cantidad es una medida de la despolarización de la luz polarizada en un plano que atraviesa una muestra y es definida por la siguiente ecuación:

10
$$DDA = \frac{\epsilon'_\sigma / \epsilon'_\pi - \epsilon_\sigma / \epsilon_\pi}{\epsilon'_\sigma / \epsilon'_\pi - 1} \times 100,$$

donde el signo "prima" indica las medidas sobre un blanco (completamente isótropo), ϵ es un factor de opacidad en el sentido de que dos espesores de un absorbente dado tienen un valor de ϵ igual al doble del de un espesor único y π y σ son las medidas realizadas con el polarizador y el analizador paralelos y perpendiculares, respectivamente. Se trata esencialmente de una ecuación de porcentaje de diferencia. En la práctica, la intensidad de luz incidente se ajusta siempre de forma que se obtenga una medida de ϵ_π (y ϵ'_π) correspondiente a la unidad (es decir, una lectura al 100 % de transmisión) con polarizadores paralelos para (1) el blanco y (2) la muestra, indicando para (1) una ausencia total de despolarización y para (2) una

15
20
25

368172



JUN 1959

1 despolarización completa en el campo observado. En este caso, la ecuación DDA es simplificada a

$$DDA = \frac{\epsilon'_s - \epsilon_\sigma}{\epsilon'_s - 1} \times 100$$

5 La escala varía de 0 a 100, indicando el primero una isotropía perfecta y el último una anisotropía perfecta del campo observado.

10 El aparato utilizado para realizar las medidas DDA consiste en un microscopio de polarización Bausch y Lomb (polarizador rotatorio, analizador fijo). La fuente luminosa es un orto-iluminador B Silge y Kuhne, con una lámpara de 100 vatios G.E. BMY que opera a 115 voltios constantemente. La intensidad luminosa para regular ϵ_π (y ϵ'_π) se cambia mediante los filtros neutros y el diafragma del iris en el iluminador. Para 15 detectar la luz transmitida se emplea una resistencia sensible a la luz, G.E. B-1036, operada a 22,5 voltios y un microamperímetro de 50 μ a para registrar la intensidad relativa. La trayectoria luminosa recorre los siguientes componentes en este orden: fuente, polarizador, condensador, muestra, objetivo del microscopio (20X, N.A. = 0,33 Leitz longitud F.L.), analizador, 20 ocular (10X, compensación) y fotorresistencia.

25 Todas las medidas se realizan con luz roja producida por un filtro transparente a la banda roja (con



LA 109

1 una región de transmisión comprendida entre unas 600 m μ
y un máximo de unas 650 m μ en el intervalo visible) en
el iluminador. La fotorresistencia es calibrada con una
serie de películas Kodak con filtro de compensación de
5 color CC50R; asignándose una opacidad de 1 (100 % de
transmisión en el medidor) a una sola película, 2 a dos
películas, etc. Durante el calibrado, las películas se
colocan en la platina del microscopio y el microscopio
se enfoca aproximadamente en el centro de la pila de pe-
10 lículas filtrantes (verticalmente). Las condiciones de
operación impuestas sobre la fotorresistencia están des-
tinadas a producir una curva de calibrado lineal en la
que se representa el logaritmo de la lectura del aparato
de medida en función de la opacidad. Las opacidades de
15 la muestra se toman entonces directamente de la curva de
calibrado. Esto da un valor relativo de "opacidad en rojo"
para la muestra.

Las muestras se preparan para medida extrayendo
una gota de dope del interior de la masa de muestra. Es-
20 ta se coloca sobre un disco de vidrio "Pyrex". Sobre el
disco se coloca un separador anular fluorcarbonado de
Teflon[®], de 0,002 pulgadas (51 μ) de espesor y un se-
gundo disco de vidrio cierra la célula. Este sistema se
coloca en un sistema a tornillo especial que asienta el
25 vidrio contra el separador, asegurando un espesor cons-



1 tante de la muestra de 0,002 pulgadas (51 micras) (con
la muestra llenando esencialmente la célula). Estas
muestras se dejan relajar durante 1-1,5 horas antes de
realizar las medidas. Los blancos se preparan de la
5 misma forma con disolvente puro.

Cuando se realizan las observaciones visuales
(polarizadores cruzados en el microscopio) sobre los
dopes en los que se mide el valor DDA, cualquier valor
positivo de DDA indica la presencia de cierta fase ani-
sótropa. Cuanto mayor sea el valor DDA, mayor es la can-
10 tidad de fase anisótropa presente en el dope, excepto en
los límites extremos con menos de alrededor del 5 % de
una fase presente. Esto es debido parcialmente a la sen-
sibilidad del aparato. Igualmente, cuando la proporción
de fase anisótropa es baja y no está distribuída o dis-
15 persada uniformemente, pueden seleccionarse diversos cam-
pos de visión que contienen una cantidad de fase aniso-
tropa inferior a la media o incluso nula. Un dope 100 %
anisótropo no siempre da un valor DDA = 100, probablemen-
te debido a irregularidades en la textura.

20

Observación entre elementos polarizantes de la luz

25

Los ensayos "T" y "DDA" antes explicados, descri-
ben cuantitativamente la transmitancia de la luz de los
dopes anisótropos. No obstante, también puede realizarse
convenientemente una determinación cualitativa utilizan-



1 do una fuente luminosa, un analizador y un polarizador
cruzado (o sus equivalentes), como se describe en es-
tos ensayos. Cuando estos elementos polarizantes están
5 cruzados, una muestra de dope estática (relajada) colo-
cada entre el polarizador y el analizador no transmiti-
rá prácticamente nada de luz si el dope es isótropo.
Sin embargo, cuando la muestra es anisótropa, la luz se-
rá transmitida y se observará un campo relativamente bri-
llante (estando relacionada la intensidad de la luz con
10 el grado de anisotropía de la muestra). En el Ejemplo 64
se da una descripción más detallada del tipo de campo
observado en los dopes que contienen fases anisótropas
y/o isótropas.

Opalescencia por agitación

15 La "opalescencia por agitación" es un término uti-
lizado aquí para describir una propiedad característica
de los dopes anisótropos que se observa visualmente a
simple vista. Muchos de los dopes de este invento, cuando
se observan en masa en una vasija transparente, aparecen
20 turbios o nebulosos y sin embargo no contienen en absolu-
to sólidos sin disolver o no los contienen prácticamente.
Cuando el dope, observado bajo luz ordinaria reflejada,
es perturbado inclinando o haciendo girar la vasija o so-
lamente mediante lenta agitación, se produce un viso o
25 resplandor satinado característico, fácilmente observable,



MAY 1969

1 que se mantiene incluso después de haber cesado la per-
turbación y que a continuación disminuye en intensidad.
Con algunas composiciones no se produce ninguna sensa-
ción de color mientras que otras pueden adquirir un to-
5 no azulado o incluso cierto grado de color matizado, que
es descrito por los observadores como poseedor de cierta
calidad perlada u opalescente. Los colores extraños en
el dope, por ejemplo los amarillos procedentes de peque-
ñas impurezas o inherentes a algunos polímeros, modifi-
10 can la observación del color desarrollado bajo la acción
de cizalla. Los dopes que han sido perturbados en la for-
ma antes descrita con frecuencia dan la impresión de po-
seer estriaciones y/o granulaciones en la superficie. Es-
tos efectos visuales son observados en los dopes anisó-
15 tropos de este invento. Aunque estos efectos no estable-
cen concluyentemente que el dope sea anisótropo, general-
mente estos dopes son anisótropos o se convierten en ani-
sótropos mediante la adición de más polímero (siempre que
lo permitan los límites de solubilidad). Para mayor bre-
20 vedad, la observación visual de todas las variaciones del
fenómeno antes señalado es denominada en los ejemplos co-
mo exhibición de "opalescencia por agitación".

Los dopes descritos como anisótropos a continuación
pueden haber presentado este efecto de "opalescencia por
25 agitación" o pueden haber demostrado su anisotropía por



1969

1 las técnicas cualitativas o cuantitativas antes mencio-
nadas, es decir por determinación del punto de concen-
tración crítica o por observación de la muestra entre
5 elementos polarizantes de la luz, por ejemplo en un mi-
croscopio, para despolarizar la luz polarizada en un
plano, ya sea cualitativa o cuantitativamente, como se
ha descrito con anterioridad. Cualquiera de las técnicas
cualitativas o cuantitativas antes descritas indican ade-
cuadamente la anisotropía, aunque puede ser conveniente
10 y/o más exacto utilizar una o más de estas técnicas pa-
ra un dope dado. La determinación del "punto de concen-
tración crítica" es el ensayo preferido para observar
la anisotropía porque se utiliza convenientemente y con
toda precisión para todos los dopes anisótropos de este
15 invento. El ensayo cualitativo (observación visual en-
tre elementos polarizantes de la luz) se prefiere por su
conveniencia en la determinación de un gran número de
muestras. La observación de la "opalescencia por agita-
ción" es también conveniente y generalmente indica la
20 anisotropía. Entre los ensayos cuantitativos (aparte de
la determinación del punto de concentración crítica),
se prefiere el ensayo "DDA" para los dopes de ácido sul-
fúrico porque es más sensible en las medidas "marginales"
de la anisotropía en estos dopes; el ensayo "T" es ge-
25 neralmente preferido para los dopes de amida o urea.



JUN. 1969

1 Aunque los ensayos "T" y "DDA" son generalmente adecua-
dos para todos los dopes de este invento, como el ácido
fluorhídrico (en los dopes de HF o generado por el ácido
fluorsulfónico en otros dopes) ataca al vidrio, puede
5 ser necesario adoptar precauciones y/o alterar los proce-
dimientos de ensayo (por ejemplo, sustituyendo el porta-
de vidrio por un porta resistente al HF y exento de ten-
siones y protegiendo las lentes del microscopio del HF
gaseoso).

10 UTILIDAD DE LOS DOPES - PREPARACION DE FIBRAS

Las composiciones o dopes previamente descritos de
este invento pueden ser utilizados fácilmente para la pro-
ducción de fibras, películas, fibrados y revestimientos.

15 Se prefieren los dopes de este invento que contienen
por lo menos 5 % en peso de polímero porque son especial-
mente útiles en la preparación de fibras. Aunque estos
dopes anisótropos son útiles en la preparación de otros
artículos configurados, el uso preferido de estos dopes
(así como de los dopes isótropos afines) es en la prepara-
20 ción de fibras por técnicas convencionales y/o por técni-
cas aquí descritas. El término "fibras" es utilizado ge-
néricamente aquí incluyendo las numerosas estructuras fi-
brosas convencionales. Por ejemplo, las fibras pueden ser
cortadas o de longitud continua. Análogamente, la fibra
25 puede estar constituida por un solo componente o por com-



9 JUN 1969

1 ponentes múltiples (por ejemplo una fibra bicomponente
con los dos componentes constituidos por composiciones
de poliamida de este invento diferentes). Además, en
una fibra dada (o componente de fibra) pueden encontrar-
5 se una o más composiciones de poliamida de este invento,
es decir, la fibra puede contener una sola composición
de poliamida o mezclas de dos o más de estas composicio-
nes. Las fibras pueden emplearse en cabos simples o en
haces de múltiples fibras (por ejemplo hilos). Todas es-
10 tas estructuras de fibras convencionales constituidas
esencialmente por las composiciones poliamídicas aquí es-
pecificadas, teniendo la estructura interna y propiedades
aquí citadas, se consideran dentro de este invento.

 Las composiciones o dopes de este invento se ex-
15 truyen en forma de fibras mediante técnicas y equipos
convencionales de hilatura en mojado y en seco. En la hi-
latura en mojado, se extruye una composición adecuadamen-
te preparada conteniendo el polímero y, por ejemplo, un
medio de amida o urea, cuya temperatura puede variar en-
20 tre 0° y unos 100°C, sobre un baño coagulante adecuado,
por ejemplo un baño de agua mantenido a 0-90°C, depen-
diendo del disolvente empleado en la preparación del dope.
Otros coagulantes útiles son etilenglicol, glicerol, mez-
clas de agua, metanol y un disolvente de amida o urea,
25 mezclas de agua y alcoholes y baños de sales acuosas, por

300172



JUN 1969

1 ejemplo mantenidos a una temperatura comprendida aproxima-
madamente entre -20° y $+90^{\circ}\text{C}$. La hilatura en seco puede
realizarse extruyendo las composiciones o dopes de este
invento en una corriente caliente de gas con lo que se
5 produce la evaporación y se forman filamentos de la poli-
amida.

Después de haber sido conformadas, las fibras pue-
den pasar sobre un rodillo de aplicación de acabado, arro-
llándolas en bobinas. El desarrollo de los niveles máxi-
10 mos de propiedades de la fibra y del hilo puede ser favo-
recido sumergiendo las bobinas en agua o en mezclas de
agua y líquidos orgánicos inertes miscibles con el agua
(v.g. acetona, alcohol etílico, glicerol, N,N,N',N'-tetra
metilurea, N,N-dimetilacetamida) para separar el líqui-
15 do amídico y la sal o los disolventes ácidos residuales,
seguido de secado. La eliminación de los disolventes y/o
sales residuales también puede ser realizada pasando la
fibra o hilo a través de baños acuosos cuando están en
movimiento, lavando las bobinas con agua a medida que se
20 forma el hilo y lavando o sumergiendo las madejas de hi-
lo en lugar de las bobinas. El hilo hilado en seco es
reforzado lavándolo incluso con una pequeña cantidad de
agua.

25 Las fibras preparadas a partir de las composi-
ciones o dopes anisótropos de este invento y de dopes isó-



JUL 1969

1 tropos afines se caracterizan por una estructura interna
única y unas propiedades de tracción excepcionalmente ele-
vadas, ya sea tal como salen de la extruidora o después
de haber sido tratados térmicamente.

5 Esta estructura interna única de la fibra es evi-
denciada por su bajo ángulo de orientación y/o su elevada
velocidad sónica. El significado físico del ángulo de
orientación es que determina el ángulo alrededor del eje
de la fibra en el que están alineados un porcentaje dado
10 de cristalitos. En la fibra del presente invento, se encuen-
tran alineados con este ángulo (la mitad del ángulo de
orientación) alrededor del eje de la fibra un gran por-
centaje de los cristalitos (es decir, mayor del 50 % apro-
ximadamente y en general alrededor del 77 %); este porcen-
15 taje es determinado a partir de una línea de intensidad
del diagrama de difracción de la fibra (como se describe
más adelante). Por ejemplo, la línea de intensidad es esen-
cialmente una curva de Gauss para la mayoría de las fibras
de este invento (es decir, prácticamente todas las fibras
20 tratadas térmicamente y la mayoría de las fibras tal como
resultan en la extrusión). Para una curva de este tipo, al-
rededor del 77 % de la intensidad de difracción queda den-
tro de este ángulo y esto es interpretado como indicador
25 de que un porcentaje similar de cristalitos está alineado

368 172



JUN 1969

1 dentro de este ángulo. Para las pocas fibras (por ejem-
plo algunas de las fibras extruídas solamente) para las
que la curva puede noser de Gauss (es decir, la curva puede
5 estar compuesta por varias curvas que presentan máximos
parcialmente resueltos), más del 50 % aproximadamente de
los cristalitos están alineados dentro de este ángulo
(véase Ejemplo 83).

Además de la caracterización del ángulo de orien-
tación, las fibras de este inventose caracterizan por la
10 velocidad sónica. La velocidad sónica es un parámetro es-
tructural que se refiere a la orientación molecular de
la fibra a lo largo del eje de la misma. Un valor más
alto de la velocidad sónica es el resultado de un mayor
15 grado de orientación molecular a lo largo del eje de la
fibra. La velocidad sónica y los parámetros afines están
descritos por Charch y Moseley en "Textile Research
Journal", Vol. XXIX, nº 7, 525-535 (1959) y por Moseley
en "Journal of Applied Polymer Science" Vol. III, nº 9,
20 266-276 (1960).

El ángulo de orientación y/o la velocidad sónica
indican la estructura interna única de la fibra. Estos
parámetros estructurales están ambos relacionados con la
orientación y cada uno de ellos evidencia la unicidad
25 de la misma. La velocidad sónica es una medida de la



JUN 1969

1 orientación molecular total en contraste con la orienta-
ción cristalina. Esta orientación molecular total difiere
de la orientación descrita en el ángulo de orientación,
es decir, el ángulo de orientación es una medida de la
5 orientación de los cristallitos determinada por medidas
con rayos X. La estructura interna única de las fibras de
este invento es evidenciada por uno cualquiera o por los
dos parámetros de orientación; cada parámetro describe
adecuadamente la unicidad y los parámetros están relacio-
10 nados entre sí para las fibras de este invento.

Se cree que la estructura interna única de las fi-
bras de este invento es la responsable de las propiedades
de tracción excepcionalmente altas de las mismas. La rela-
15 ción entre los parámetros estructurales de la fibra (ángu-
lo de orientación y velocidad sónica) y las propiedades de
tracción de la misma está ilustrada en las Figuras VIII
y IX. Estas figuras, obtenidas a partir de los datos in-
dicados en los siguientes ejemplos, indican que para las
20 fibras de este invento, a medida que disminuye el ángulo
de orientación (Figura VIII) y/o aumenta la velocidad
sónica (Figura IX), aumenta el módulo inicial.

En general, como se muestra en los Ejemplos que
siguen, las fibras de este invento poseen estas elevadas

25



1 propiedades de tracción "tal que hiladas" o "tal que extruí-
2 das". Las fibras "tal que hiladas" o "tal que extruí-
3 das" de este invento se definen como las formadas en los
4 procesos normales de hilatura (es decir, operaciones de
5 formación, configuración o acabado), pero no sometidas a
6 una operación de estirado (alargamiento) o tratamiento tér-
7 mico que altera el orden o disposición molecular de las mo-
8 léculas del polímero. No obstante, las fibras pueden ser
9 sometidas a las operaciones de lavado y secado necesarias
10 para separar los disolventes o impurezas. Otras operaciones
11 que pueden realizarse sin alterar el carácter fundamental
12 de las fibras son: (1) aplicación de acabados, tintes, re-
13 vestimientos o adhesivos; (2) tratamiento físico de la fi-
14 bra por torsión, rizado, cortado en fibras cortadas; (3)
15 utilización de la fibra en la formación de objetos confi-
16 gurados, tejidos, papeles, resinas o compuestos con caucho;
17 etc.

18 Las fibras "tal que extruídas" de este invento se
19 prefieren para aplicaciones finales particulares, por ejem-
20 plo para los cordones de neumáticos. Para estas aplicacio-
21 nes, generalmente es conveniente que, además de un elevado
22 módulo y una gran tenacidad, la fibra presente un alarga-
23 miento del 5 % aproximadamente. Sin embargo, los tratamien-
24 tos realizados después de la configuración (v.g. tratamien-
25 to térmico) que aumentan el módulo y la tenacidad, con



1 frecuencia reducen el alargamiento (v.g. a menos del 5 %).
Como las fibras particulares preferidas de este invento
poseen unos módulos y unas tenacidades convenientemente
elevados tal como son extruídas y presentan unos valores
5 del alargamiento de alrededor del 5 % como mínimo, estas
fibras tal que extruídas son muy adecuadas para estas apli-
ciones finales.

Las propiedades de tracción de las fibras tal como
resultan de la extrusión, tanto hiladas en mojado como
10 en seco, pueden mejorarse sometiendo las fibras sin esti-
rar a un tratamiento térmico. Son útiles para estos tra-
tamientos las estufas de aire caliente, los pernos calien-
tes, las ranuras calientes, las planchas calientes y los
baños líquidos de calefacción. Las propiedades de trac-
15 ción de las fibras tal como resultan de la extrusión se
mejoran preferiblemente calentando la fibra, mantenida en
estado tirante o estirándola en una atmósfera de nitró-
geno mantenida a una temperatura comprendida aproxima-
damente entre 300° y 1000°C, preferiblemente 500-600°C, du-
20 rante 0,1 segundos a 5 minutos, preferiblemente entre
0,1 y 10 segundos, como se demuestra más adelante.

La fibra de este invento posee excelentes propieda-
des químicas y térmicas. Conservan sus propiedades de
tracción después de haber sido calentadas y hervidas du-
25 rante 0,5 horas en solución acuosa al 1 % de ácido clor-



1 hídrico y solución acuosa cáustica al 1 %. Las fibras no
son prácticamente afectadas después de haber sido sumer-
gidas durante 1 hora a 60°C en los disolventes para lim-
pieza en seco empleados comercialmente, como percloroeti-
5 leno y tricloroetileno. Las fibras son auto-extinguibles
cuando se retiran de una llama directa.

Las excelentes propiedades de tracción de la fibra
de este invento la hacen especialmente útil como agente
reforzante para plásticos, cordones de neumáticos, co-
rreas toroidales, etc.
10

Las composiciones o dopes de este invento pueden
ser configurados en películas mediante un método conven-
cional de extrusión en mojado; normalmente estas pelícu-
las se mantienen bajo restricción cuando son secadas y
lavadas posteriormente.
15

Las composiciones preparadas en la forma antes des-
crita también pueden ser configuradas en fibridos median-
te técnicas de precipitación por cizalla (por ejemplo,
como describe Morgan en la patente estadounidense
2.999.788) o aplicadas como revestimiento líquido a una
20 variedad de sustratos que pueden estar en forma de lámi-
nas, papeles, alambres, telas metálicas, fibras, tejidos,
espumas, objetos macizos o microporosos, etc. Los subs-
tratos pueden ser de vidrio, cerámica, ladrillo, hormi-
gón, metal (v.g. cobre, acero, aluminio, latón), madera
25



1 y otros materiales celulósicos, lana, poliamidas, poliés-
teres, poliacrilonitrilo, poliolefinas, haluros de poli-
vinilo, resinas epoxi curadas, resinas de aldehído/urea
curadas, etc.

5 En general, puede emplearse un dope anisótropo para
producir una fibra tal como resulta en la extrusión de
propiedades superiores a las de las fibras producidas a
partir de otro dope similar que sea isótropo o menos ani-
sótropo (es decir, una emulsión de fases isótropa y ani-
10 sótropa en la que la fase isótropa predomina). Los contras-
tes de propiedades de una fibra procedente de un dope al-
tamente anisótropo con las de una fibra preparada a par-
tir de un dope que sea ligeramente anisótropo o isótropo
están indicados en los ejemplos.

15

MEDIDAS Y ENSAYOS

Viscosidad inherente: La viscosidad inherente (η_{inh})
es definida por la siguiente ecuación:

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

20

donde (η_{rel}) representa la viscosidad relativa y (C) re-
presenta una concentración de 0,5 g del polímero en 100 ml.
de disolvente. La viscosidad relativa (η_{rel}) es determina-
da dividiendo el tiempo de paso en un viscosímetro capi-
lar de una solución diluída del polímero por el tiempo de
25 paso del disolvente puro. Las soluciones diluídas utili-



1 zadas aquí para determinar el valor de (η_{rel}) son de la
concentración expresada por (C); los tiempos de paso se
determinan a 30°C utilizando ácido sulfúrico concentrado
(95-98 %) como disolvente, salvo indicación en contrario.

5 Propiedades de tracción de la fibra: Las propiedades
de la fibra de tenacidad, alargamiento y módulo inicial
son representadas por T/E/Mi y se registran en sus unida-
des convencionales, es decir, gramos por denier, porcen-
taje y gramos por denier. El denier es representado por
10 Den. Estas propiedades son medidas convenientemente si-
guiendo las especificaciones operativas ASTM D76-53 (oc-
tubre 1962), utilizando una máquina de ensayo, por ejem-
plo una máquina Instron (producto de la Instron Engi-
neering Corp., Canton, Mass.), empleando una velocidad de
15 extensión constante. A menos que se indique lo contrario,
las muestras con un alargamiento a la rotura de hasta el
8 % aproximadamente se someten a ensayo a una velocidad
de extensión del 10 % por minuto; las muestras de alar-
gamiento a la rotura más alto se ensayan al 60 %/minuto.
20 Las muestras son filamentos que miden una pulgada (2,54 cm)
de longitud o hilos con tres vueltas/pulgada (1,2 v/cm)
que miden 10 pulgadas (25,4 cm) de longitud y el ensayo
se realiza a 21°C y 65 % de humedad relativa.

25 Las muestras no son sometidas a ebullición (descru-
dadas) pero generalmente son acondicionadas a 21°C y

368 172



1 65 % de humedad relativa durante 16 horas como mínimo
(algunas veces expresado aquí por "como es") a menos
que se indique lo contrario. Si se indica que ha habido
descrudado, consiste en hervir los filamentos o hilos
5 durante 30 minutos en una solución acuosa al 0,1 % de
laurilsulfato sódico, enjuagar, secar a 40°C durante
1 hora y acondicionar a 21°C y 65 % de humedad relati-
va durante 16 horas como mínimo, salvo indicación en
contrario.

10 Tratamiento térmico de las fibras: A menos que
se indique otra cosa en los ejemplos, el proceso de
tratamiento térmico después de la extrusión aplicado a
las fibras e hilos obtenidos a partir de las composi-
ciones y dopes fluídos de este invento consiste en la-
15 var o sumergir la fibra o hilo extruido en agua hasta
quedar prácticamente exento del medio de hilatura y/o de
la sal, secarlo y después calentarlo en uno de los
dispositivos descritos a continuación.

Dispositivo A

20 El dispositivo consiste en un tubo de acero inoxi-
dable interno de 32 x 0,3125 pulgadas (81,3 cm x 7,94 mm)
(D.I.) montado concéntricamente en un segundo tubo [1,06
pulgadas (2,69 cm) de diámetro externo], estando cen-
trado todo el sistema en un horno eléctrico de 12 pulga-
25 das (30,48 cm). A través de dos boquillas situadas en el



1 tubo externo a 10 pulgadas (25,4 cm) a cada lado del
centro del tubo, se introducen nitrógeno gaseoso de tal
forma que el nitrógeno entrante pasa a través del espa-
cio anular comprendido entre los dos tubos. El nitróge-
5 no pasa del espacio anular al tubo interno a través de
un pequeño orificio situado en la pared de dicho tubo in-
terno hasta su centro y desde allí sale por los extremos
del tubo interno a una velocidad suficiente para renovar
la atmósfera contenida en la zona caliente de 12 pulga-
10 das (30,48 cm) del tubo interno por lo menos una vez por
minuto. Los extremos exteriores del dispositivo que so-
bresalen del horno están envueltos en fibra de amianto y
cinta de vidrio hasta una distancia de alrededor de 2 pul-
gadas (5,08 cm) de cada extremo. La temperatura del horno
15 es controlada mediante un par termoeléctrico soldado con
latón al centro de la pared exterior del tubo externo y
conectada a un control "Pyrovane" de Minneapolis-Honeywell.
El tubo caliente tiene un perfil de temperatura con la
temperatura máxima en la región central. La temperatura
20 nominal de tratamiento térmico es determinada por un
par termoeléctrico soldado a la superficie central exter-
na del tubo interior. Para pasar las fibras a través del
tubo se emplean guías para mantener la fibra centrada y
fuera de contacto con las paredes del tubo.

25

360172



1 Dispositivo B

 Este dispositivo es idéntico al A en lo que se refiere a las dimensiones del tubo, tipo de horno, etc. y es operado en la misma forma general. Este dispositivo difiere del A en la cantidad de aislamiento arrollado sobre los extremos y por el hecho de que las entradas de nitrógeno se encuentran en lados opuestos del tubo externo en el dispositivo A pero se encuentran en el mismo lado en el Dispositivo B. Entre ambos dispositivos pueden existir diferencias en los caudales de nitrógeno empleados.

5
10

Dispositivo C

 Este dispositivo consiste en un tubo interno de acero inoxidable de 33 x 0,5 pulgadas (89 cm x 1,27 cm) (D.I.) montado concéntricamente en un segundo tubo, [es decir, una tubería de acero inoxidable de 1 pulgada (2,54 cm) de diámetro y 18 pulgadas (45,7 cm) de longitud], estando centrado todo el sistema en un horno eléctrico de 12 pulgadas (30,48 cm). A través de dos boquillas roscadas unidas a los extremos del tubo externo, (una a cada extremo de dicho tubo) entra nitrógeno gaseoso de tal forma que el nitrógeno entrante pasa a través del espacio anular comprendido entre los dos tubos. El nitrógeno pasa del espacio anular al tubo interior a través de dos pequeños orificios situados en la pared de dicho tubo interior en su

15
20

25



1 centro y de aquí sale por los extremos del tubo inte-
rior a una velocidad suficiente para renovar la atmós-
fera contenida en la zona caliente de 12 pulgadas
5 (30,48 cm) del tubo interno una vez por minuto como
mínimo. Los extremos exteriores del dispositivo que so-
bresalen del horno están envueltos en lana de vidrio
hasta unas 2 pulgadas (5,08 cm) de cada extremo. La tem-
peratura del horno es controlada mediante un control
"Pyrovane" de Minneapolis-Honeywell, mediante un par
10 termoeléctrico en contacto con el centro de la super-
ficie exterior del tubo interno. El tubo caliente tie-
ne un perfil de temperatura con la temperatura máxima
en la región central. La temperatura nominal de trata-
miento térmico es determinada mediante un segundo par
15 termoeléctrico en contacto con la superficie central ex-
terna del tubo interior. Al pasar las fibras a través
del tubo se emplean guías para mantener la fibra cen-
trada y fuera de contacto con las paredes del tubo.

Dispositivo D

20 El dispositivo consiste en un tubo de acero inoxi-
dable de 0,286" (7,26 mm) de diámetro interno y 32"
(81,3 cm) de longitud. En el tubo se introduce una co-
rriente de nitrógeno caliente en su centro, que sale
por sus extremos a una velocidad tal que dentro del tu-
25 bo la atmósfera se renueva una vez por minuto. El tubo



- 9 JUN 1969

1 está montado en una tubería concéntrica de acero a tra
vés de la cual pasa el nitrógeno antes de entrar en la
zona de tratamiento del hilo. Todo el sistema está mon-
tado dentro de un pequeño horno de combustión de 12 pul-
5 gadas (0,3 m) de longitud. Un par termoeléctrico está
soldado con latón a la superficie externa de la tubería
de acero y está situado cerca de los elementos del hor-
no. La señal de salida del par termoeléctrico está co-
nectada a un control "Pyrovane" de Minneapolis-Honeywell,
10 que controla la temperatura del horno y de la tubería a
un nivel tal que un par termoeléctrico soldado a la su-
perficie externa del tubo interno de tratamiento térmico,
en su centro, indica la temperatura en esa región.
Alrededor de la parte del tubo de tratamiento térmico
15 que sobresale del horno de combustión se arrollan unas
resistencias de calefacción adicionales. Un perfil típico
de la temperatura en el tubo (para una temperatura
central o "nominal" de 536°C), obtenido variando la po-
sición de un par termoeléctrico de prueba, es el dado
20 a continuación:

25



1

PERFIL DE TEMPERATURA DEL TUBO DE TRATAMIENTO TERMICO

	<u>Distancia de la entrada, pulgadas (cm)</u>	<u>Temperatura, °C</u>
	0 (0)	135
	6 (15,2)	179
5	10 (25,4)	336
	12 (30,5)	452
	14 (35,6)	515
	15 (38,1)	532
	16 (40,6)	537
10	17 (43,2)	536
	18 (45,7)	527
	20 (50,8)	474
	22 (55,9)	368
	24 (61,0)	270
15	28 (71,1)	213
	32 (81,3)	184

20

En los ejemplos que siguen, se indica el uso de los Dispositivos A, B, C y D en el tratamiento de las fibras, cuando resulta apropiado, junto con la temperatura nominal de tratamiento térmico observada en la porción central (aproximadamente 1-2 pulgadas, 2,5-5,1 cm) del tubo interior de ese dispositivo.

25

Relación de alturas de los picos: La relación de alturas de los picos (RHP) constituye una medida de la intensidad relativa de los dos picos máximos de difrac-



1 ción ecuatorial para la poli(p-benzamida). Un método
adecuado para determinar la RHP implica el uso de una
técnica de reflexión para registrar la línea de inten-
sidad del diagrama de difracción de rayos X con un
5 difractómetro de rayos X.

La medida se realiza empleando poli(p-benzamida)
aislada de la forma siguiente. La mezcla de polimeri-
zación se combina lentamente con un gran exceso de un
no disolvente del polímero, por ejemplo agua, fuertemen-
10 te agitado en una mezcladora adecuada y de esta forma
se convierte en un polvo o en un gránulo fino. El po-
límero pulverizado se lava a fondo con agua y optativa-
mente con etanol, mediante agitación repetida en la mez-
cladora seguida de filtración y se seca en una estufa
15 de vacío a 60-90°C antes de ser almacenado o tratado pa-
ra su procesado posterior.

Se comprimen en un portamuestras alrededor de
0,5 g de polímero exento de agua y amida o urea, bajo
una presión aplicada de 3125 psi ($219,8 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^2$).
20 Empleando radiación $\text{CuK}\alpha$, se registra una línea de la
intensidad desde 6° a 40° , 2θ , y con ranuras de $0,5^\circ$, a
una velocidad de barrido de 1° , 2θ , por minuto, una
velocidad del gráfico de 1 pulgada (2,54 cm) por minu-
to y una constante de tiempo de 2; 2θ es el ángulo com-
25 prendido entre el rayo no difractado y el rayo difrac-



1 tado. La desviación total de la escala del registro se
 coloca de forma que el pico con la intensidad máxima
 sea como mínimo el 50 % de la escala, que es una esca-
 la lineal. Para calcular la RHP, se establece primero
 5 una línea básica sobre el alcance del difractómetro tra-
 zando una línea recta entre los puntos sobre la curva
 a 8° y 38° , 2θ . Se trazan unas líneas verticales (a va-
 lores constantes de 2θ) desde los picos en las proximida-
 des de $20,3^\circ$ y $23,4^\circ$, 2θ , hasta la línea básica y se
 10 determina la altura de los picos, en divisiones del grá-
 fico, por encima de dicha línea básica. Entonces se cal-
 cula RHP a partir de la ecuación:

$$RHP = A/B$$

15 donde A es la altura del pico, situado aproximadamente
 a $20,3^\circ$, 2θ , por encima de la línea básica en divisiones
 del gráfico y B es la altura del pico, situado aproxima-
 damente a $23,4^\circ$, 2θ , por encima de la línea básica en
 divisiones del gráfico.

20 En la Figura III se da una línea típica de un
 diagrama de difracción de rayos X de homopolímero de
 poli(1,4-benzamida) pulverizado aislado de preparaciones
 en un medio de anida o de urea. Para compensar el ruido
 del instrumento se traza una línea continua en la forma in-
 dicada y las medidas se realizan a partir de la misma.

25



1 Ensayo de sedimentación: A una solución de 1,0 g
de cloruro de litio seco en 30 ml de N,N-dimetilaceta-
mida seca se añaden 0,5 g de polvo de polímero seco y
se desmenuza hasta un tamaño de partícula de unas 20
5 micras o menos. Se tapa el tubo y su contenido, calenta-
do a 60-80°C, se somete a agitación mediante un agita-
dor mecánico durante un periodo comprendido entre 10 mi-
nutos y 4-5 horas. Si las partículas de polímero permane-
cen visibles, el contenido del tubo se enfría a -70°C
10 (por ejemplo, por inmersión en un baño de dióxido de
carbono sólido y acetona), después se deja calentar has-
ta que puede iniciarse de nuevo la agitación y se ca-
lienta a continuación en la forma antes descrita. Des-
pués el tubo se deja verticalmente durante 24 horas más,
15 sin agitación. Transcurrido este tiempo, si no hay un
residuo de polímero sedimentado en el fondo del tubo,
se dice que la muestra satisface el Ensayo de Sedimen-
tación.

20 Cristalinidad: El grado de cristalinidad indi-
cado por los diagramas de difracción de rayos X es de-
terminado de forma cualitativa por examen visual y uso
de los siguientes términos:

amorfo: con anillos o arcos difusos solamente,
trazas: mucha dispersión difusa con cierta nitidez de
25 las manchas principales,



- 9 JUN 1969

- 1 bajo: grado moderado de nitidez en las manchas con
 dispersión difusa circundante apreciable,
 medio: manchas bastante nítidas pero con retención de
 cierto carácter difuso,
5 alto: manchas de difracción muy nítidas y ausencia
 esencial de dispersión difusa.

 Al aumentar la cristalinidad, aumenta general-
mente el número de manchas de difracción.

10 Debe entenderse que estas clasificaciones se
destinan solamente a establecer una diferenciación del
grado de cristalinidad observado para las especies de
fibras comprendidas dentro de este invento y no cons-
tituyen una limitación de las mismas.

15 Angulo de orientación:

 El ángulo de orientación de la fibra (filamento)
es determinado por el método general descrito en Krimm
y Tobolsky, Textile Research Journal, Vol. 21, págs.
805-822 (1951). Se obtiene un diagrama de difracción
20 de rayos X de ángulo ancho (diagrama de transmisión)
de la fibra utilizando una cámara de orificio de alfi-
ler Warhus. La cámara está constituida por un tubo co-
linador de 3 pulgadas (7,6 cm) de longitud con dos ori-
ficios de alfiler de plomo (Pb) de 25 mils (0,0635 cm)
25 de diámetro en cada extremo, con una distancia de mues-



1 tra a película de 5 cm; durante la exposición se crea
un vacío en la cámara. La radiación es producida por
una unidad de rayos X Philips (Nº de catálogo 12045)
5 con un tubo de difracción de cobre de foco fino (Nº de
catálogo 32172) y un beta-filtro de níquel; la unidad
opera a 40 kv y 16 ma. Se llena con la muestra un por-
tamuestras de fibras de 20 mils (0,051 cm) de espesor;
todos los filamentos que se encuentran dentro del haz
de rayos X se mantienen paralelos. El diagrama de di-
10 fracción se registra en una película de rayos X médica
sin filtro (No-Screen[®]) Kodak (MS-54T) o equivalente.
La película se expone durante un tiempo suficiente para
obtener un diagrama que es considerado aceptable por
las normas convencionales (es decir, un diagrama en el
15 que la mancha de difracción que se ha de medir tiene
una intensidad fotográfica suficiente, por ejemplo en-
tre 0,2 y 1,0, para ser leída con precisión). En general,
es adecuado un tiempo de exposición de unos 45 minutos;
no obstante, puede ser adecuado un tiempo de exposición
20 menor e incluso conveniente para las muestras muy cris-
talinas y orientadas para obtener un diagrama legible
con más precisión. La película expuesta es procesada a
una temperatura de $68 \pm 2^{\circ}\text{F}$ ($20 \pm 1^{\circ}\text{C}$) en un revelador
de rayos X Cronex[®] Du Pont, durante 3 minutos, en un
25



1 baño de parada (30 ml de ácido acético glacial en 1 ga-
 lón, 3,785 litros, de agua destilada) durante 15 segun-
 dos y en un fijador de rayos X Supernix[®] de General
 Electric y una solución endurecedora durante 10 minu-
 5 tos. La película se lava en agua corriente durante 0,5
 horas y se seca.

 La longitud del arco en grados a la intensidad
 semimáxima (el ángulo que subtiende los puntos de 50 %
 de la intensidad máxima) de la mancha ecuatorial princi-
 10 pal se mide y se toma como ángulo de orientación de la
 muestra. Los arcos específicos utilizados para las de-
 terminaciones del ángulo de orientación en las fibras
 descritos en los siguientes ejemplos (en el orden pre-
 sentado en la siguiente tabla) se dan a las posiciones
 15 siguientes, 2θ (grados):

	<u>Fibra del ejemplo</u>	<u>2θ (grados)</u>
	1 (A-1)	22,56
	1 (H-1)	22,41
	1 (A-2)	22,56
20	1 (H-2)	22,51
	2 (A)	22,49
	4 (A)	24,35
	4 (H)	15,59
	6 (A)	22,73
25	7 (A)	22,44



	<u>Fibra del ejemplo</u>	<u>20 (grados)</u>
1	7 (H)	21,45
	8 (A)	22,10
	8 (H)	22,19
5	9 (A)	21,20
	9 (H)	22,00
	10 (A)	22,32
	10 (H)	21,82
	11 (A)	21,55
10	11 (H)	21,78
	13 (A)	22,39
	13 (H)	22,22
	14 (A)	22,34
	14 (H)	22,12
15	15 (A)	22,44
	15 (H)	22,46
	16 (A)	22,44
	16 (H)	22,32
	17 (A)	22,93
20	17 (H)	22,59
	18 (A)	22,51
	18 (H)	22,15
	19 (A)	22,68
	19 (H)	22,29
25	20 (A)	22,17



	<u>Fibra del ejemplo</u>	<u>20 (grados)</u>
1	20 (H)	22,15
	21 (A)	21,60
	21 (H-1)	21,93
5	21 (H-2)	22,00
	22 (A)	20,83
	22 (H)	22,12
	23A (A)	20,68
	23A (H)	22,00
10	23B (A)	21,05
	23B (H)	20,05
	24 (A)	21,31
	24 (H)	20,28
	25 (A)	20,83
15	25 (H)	21,95
	26 (A)	20,38
	26 (H-1)	21,95
	26 (H-2)	22,15
	27 (A)	22,10
20	27 (H)	21,93
	28 (H)	21,95
	29 (H)	22,17
	30 (H)	22,93
	31 (A)	22,27
25	31 (H)	22,34



9 JUN 1964

	<u>Fibra del ejemplo</u>	<u>20 (grados)</u>
1	32 (A)	21,88
	32 (H)	22,20
	33 (A)	21,48
5	33 (H)	22,17
	34 (A)	20,98
	34 (H)	22,10
	35 (A)	21,50
	35 (H)	22,17
10	36 (A)	21,16
	36 (H)	22,19
	37 (A)	22,54
	37 (H)	22,39
	38 (A)	22,71
15	38 (H)	22,24
	39 (A)	22,27
	39 (H)	22,34
	40 (H)	23,41
	41 (A)	23,39
20	41 (H)	23,36
	42 (H)	21,93
	43 (H)	21,93
	44 (A)	22,98
	44 (H)	22,44
25	45 (A)	23,51

368172



	<u>Fibra del ejemplo</u>	<u>20 (grados)</u>
1	45 (H)	22,59
	46 (A)	23,46
	46 (H)	22,51
5	47 (A)	22,39
	47 (H)	22,05
	48 (H)	22,78
	51 (A)	22,29
	51 (H)	20,20
10	52 (A)	22,69
	52 (H)	22,07
	53 (A)	23,22
	53 (H)	22,34
	54 (A)	25,69
15	54 (H)	19,97
	55 (A-1)	26,08
	55 (H)	18,47
	55 (A-2)	26,06
	56 (A-1)	22,98
20	56 (A-2)	22,93
	57 (A)	23,07
	57 (H)	22,44
	67A (A)	22,64
	67D (A)	22,56
25	68 (H)	22,12



	<u>Fibra del ejemplo</u>	<u>2θ (grados)</u>
1	76 (A)	18,92
	76 (H)	18,48
	77 (A)	18,84
5	77 (H)	18,18
	79 (H)	25,37
	80 (A)	19,00
	80 (H)	18,48
	81 (H)	16,35

- 10 A = fibra tal que extruida
- H = fibra tratada térmicamente
- A-1 = primera fibra tal como sale de la extrusión en el ejemplo
- A-2 = segunda fibra tal como sale de la extrusión en el ejemplo
- 15 H-1 = primera fibra tratada térmicamente en el ejemplo
- H-2 = segunda fibra tratada térmicamente en el ejemplo

20 Los ángulos de orientación de las fibras de este invento se determinan variadamente mediante tres métodos densitométricos relacionados (o sus equivalentes) a partir de la película de rayos X cuyo revelado ha sido descrito antes.

25 En uno de los métodos (Método Uno) se obtiene la distribución de la intensidad azimutal del arco de difracción empleando un microdensitómetro de registro



1 automático Joyce-Loebl (Modelo MK III C, con una plati-
na rotatoria, producto de Joyce, Loebl and Co., Gateshead,
Inglaterra). Las posiciones típicas del instrumento uti-
lizadas son: relación de palanca: 1:1; lente del objeti-
5 vo: 5/0,10; velocidad del registro: integrada; posición
de la rendija: 187; cuña: 0,087 unidades de densidad/cm.
Las variaciones de estas posiciones, que pueden ser re-
queridas por la naturaleza de un diagrama de difracción
10 dado, se realizan de acuerdo con el manual del fabrican-
te para este equipo (de fecha Agosto 1963). En funciona-
miento, la película se coloca sobre la platina, se en-
foca el instrumento sobre la película y se hace coinci-
dir el centro del diagrama de difracción con el centro
de la platina; estos dos centros se hacen coincidentes
15 con el haz luminoso del instrumento. La platina y la pe-
lícula montada se mueven para permitir que el haz de
luz pase a través de la zona más intensa de la mancha
de difracción, se comprueba la mancha opuesta para ase-
gurar un verdadero centrado y después se realiza cual-
quier ajuste fino necesario, realizando el registro de
20 la intensidad azimutal a través de una rotación de
360° de la película sobre un papel de coordenadas linea-
les adecuado. Se obtiene una curva que tiene dos picos
principales. Se traza una línea de base debajo de cada
25 uno de los picos de forma que la densidad de fondo de



1 la película se extiende debajo del pico. Se traza una
línea perpendicular desde cada máximo de pico hasta
la línea de base. Pasando por el punto medio de cada
5 línea perpendicular (es decir, el punto de "semi-
altura") se traza una línea paralela a la línea de base
que interseca a cada pata de las curvas respectivas.
La longitud de una pata a otra de cada línea horizon-
tal "semi-altura" se convierte en grados de arco de la
siguiente forma: Se mide la distancia horizontal (es
10 decir, paralela a la línea de base) entre los dos máxi-
mos de los picos y representan 180° de arco. Mediante
una relación directa con esta distancia entre picos, la
distancia entre patas "semi-altura" se convierte en gra-
dos. Los valores para los dos arcos se promedian y este
15 es el ángulo de orientación aquí citado.

El porcentaje de cristalitos alineados con
respecto al eje de la fibra dentro de la mitad del ángu-
lo calculado por el método antes descrito se determina
de la forma siguiente. Para cada pico del diagrama antes
20 descrito, se trazan unas líneas perpendiculares a la lí-
nea de base desde los puntos de contacto sobre el pico
de la línea horizontal "semi-altura" que une ambas patas.
Con esto se establece un rectángulo limitado por la lí-
nea de base, las dos líneas perpendiculares y la línea
25 horizontal de "semi-altura". Empleando un planímetro,



- 9

1 se determina la superficie relativa del rectángulo más
la superficie del pico situada debajo de la curva y por
encima de la línea horizontal de "semi-altura" (total =
Area 1). Después se determina con el planímetro el área
5 total situada entre el pico y la línea base (Area 2).
El porcentaje de cristallitos alineados dentro del ángu-
lo de orientación es igual a:

$$\frac{\text{Area 1}}{\text{Area 2}} \times 100.$$

10 Un segundo método (Método Dos) utilizado para
determinar los ángulos de orientación en los filamentos
de este invento emplea una versión perfeccionada del den
sitómetro de "imagen óptica móvil" descrito por Owens y
Statton en "Acta Cryst." (1957) 10, 560-562. El equipo
15 utilizado es similar al descrito por Owens y Statton
en su Figura 1, con las siguientes diferencias:

- (1) El transformador de voltaje constante Sola
nº 80808 se sustituye por el nº 23-22-112
del catálogo y esta unidad se conecta sola-
mente en serie entre el interruptor prin-
cipal de la fuente regulada de 500 vol-
20 tios.
- (2) El osciloscopio con pantalla Dumont nº 304
A y el generador de señales de calibración
adyacente se sustituyen por un osciloscó-
pio con pantalla Tektronix 532 combinado
25

- 9 JUN



1

con un preamplificador Tektronix Tipo 53/54 K. Las unidades combinadas se conectan en serie solamente entre el interruptor principal y el fotomultiplicador.

5

(3) El osciloscopio de "imagen óptica móvil" (Dumont nº 304 A) y su tubo de rayos catódicos son sustituidos por un osciloscopio Tektronix 536 con un tubo de rayos catódicos 536 P 5.

10

(4) La fuente regulada de 500 voltios se conecta al fotomultiplicador y también al generador circular (un tipo de dispositivo denominado por Owens y Statton generador de frecuencia analizadora).

15

(5) El generador circular se conecta a un punto a través de un preamplificador horizontal Tektronix Tipo 53/54 K y a un segundo punto a través de un interruptor circular lineal y un preamplificador vertical Tektronix Tipo 53/54 K al osciloscopio Tektronix 536.

20

El funcionamiento de este dispositivo se realiza siguiendo las instrucciones dadas por Owens y Statton, a excepción de que no es necesaria la calibración con una onda cuadrada procedente de un generador de señales.

25

Como se describe en el artículo, un bloque metálico establece convenientemente el nivel de densidad infinita



1 del diagrama de exposición. Una porción clara de la película proporciona una referencia para la densidad cero.

5 Como observan los autores, el densitómetro de "imagen óptica móvil" proporciona una medida rápida del ángulo de orientación y de la densidad fotográfica (densidad óptica).

10 Un tercer método (Método Tres) mediante el cual se determinan los ángulos de orientación de las fibras de este invento comprende un microfotómetro Leeds and Northrup (Nº de catálogo 6700-P1) cuyos componentes electrónicos han sido sustituidos por un micro-microamperímetro Keithley 410 (Keithley Instruments Inc., Cleveland, Ohio). La salida de este aparato se introduce en
15 un registro Speedomax Leeds and Northrup, Tipo G. De la curva trazada por este aparato sobre un papel semi-logarítmico, por ejemplo, puede obtenerse el ángulo de orientación y la alineación de los cristallitos por procedimientos comparables a los empleados con el equipo
20 de Joyce-Loebl antes descrito.

De los tres métodos anteriores o sistemas de instrumentos, el Método Uno y el Método Tres, antes descritos, proporcionan la determinación más precisa del ángulo de orientación. La precisión del método de "imagen
25 móvil" es alrededor de $\pm 1,5^\circ$ del valor del ángulo



- 9 JUN 1957

1 registrado. Los ángulos de orientación dados en los ejem-
plos siguientes se determinan empleando el Método Dos (el
aparato de "imagen óptica móvil"), a menos que se indique lo
contrario, ya que proporciona velocidad y comodidad de la
5 medida para el gran número de fibras analizadas.

Velocidad sónica: En los siguientes ejemplos, la velo-
cidad del sonido en las fibras de este invento, identificada
como velocidad sónica (VS) de la fibra, se determina em-
pleando de forma convencional, de acuerdo con las direc-
10 trices del fabricante, un aparato de ensayo de módulo diná-
mico KLIH PPM-5 (producto de KLIH Research & Development Corp.,
Cambridge, Mass.) identificado en adelante como "PPM-5" en
combinación con un registro potenciométrico Speedomax Tipo G (producto de
la Leeds and Northrup Co., Philadelphia, Pa.), identificado en ade-
15 lante como "registrador". Este último instrumento se opera
con un registrador de 10 millivoltios. Estos instrumentos
permiten realizar medidas como diagramas de tiempo de pro-
pagación del sonido en función de la distancia.

El procedimiento mediante el cual se determinan las
20 medidas de velocidad sónica puede ser resumido de la for-
ma siguiente, realizándose todas las medidas en aire at-
mosférico mantenido a 70°F (21°C) y 65 % de humedad re-
lativa (H.R.). Los hilos se exponen a estas últimas con-
diciones durante un mínimo de 16 horas antes de la deter-
25 minación VS.



JUN 1969

1 El mando de alcance de la unidad modular de
PPM-5 se coloca en 100, haciendo así que la lectura
del registrador sea de 100 microsegundos para una des-
viación total de la escala o de 10 microsegundos para
5 cada pulgada (2,5 cm) a través del papel, perpendicu-
lar a la dirección del mismo. El registrador se ajusta
para hacer avanzar al papel gráfico (Nº 690489,
Leeds and Northrup Co.) a una velocidad de 0,688 pul-
gadas/minuto (17,47 mm/minuto).

10 La muestra de hilo se monta en la unidad analiza-
dora del PPM-5 y se carga con un peso adecuado para
efectuar una tensión sobre el hilo de 0,1 g/d. Se ac-
tivan el interruptor de energía, el control de cero y
el ajuste del umbral (de forma convencional, siguiendo
15 las directrices del fabricante). A continuación, mien-
tras el transductor móvil (o sonda de hilo) del ana-
lizador PPM-5 se mueve cíclicamente alejándose y acer-
cándose al transductor estacionario (sonda del hilo)
a una velocidad de 3 pulgadas/minuto (7,6 cm/minuto),
20 se aplica una señal de impulso sónico de 10.000 ciclos/
segundo al hilo. A medida que la sonda se mueve a lo
largo del hilo, se registra sobre el gráfico una línea
diagonal que atraviesa el papel de un lado a otro. La
pluma del registrador cambia de dirección cuando las
25 sondas se encuentran en los puntos de separación má-



1509

1 xima y mínima una de otra.

Como el papel del gráfico avanza a una velocidad de 0,688 pulgadas/minuto (17,47 mm/minuto), la velocidad de la sonda a lo largo del hilo es mayor que la
5 velocidad de avance del gráfico en una proporción de 3/0,688 o 4,36/1 [es decir, para cada pulgada (2,54 cm) de movimiento del gráfico, la sonda móvil ha recorrido 4,36 pulgadas (11,05 cm) a lo largo del hilo].

La velocidad del sonido entre dos puntos en el hilo (velocidad sónica, VS) se determina después multiplicando la pendiente de la línea registrada en el gráfico por 11,05 km/segundo, como sigue:

15

$$VS = \frac{\text{distancia vertical en pulgadas (cm)} \\ \text{entre 2 puntos del gráfico}}{\text{distancia horizontal en pulgadas (cm)} \\ \text{entre 2 puntos del gráfico}} \times 11,05 \frac{\text{km}}{\text{seg}}$$

El factor 11,05 km/segundo resulta de la combinación de las velocidades del gráfico y de la sonda y de los requisitos de la conversión de unidades como se indica en el siguiente cálculo.

20

$$\frac{4,36"/1" \text{ vertical (gráfico)}}{10 \text{ microsegundos}/1" \text{ horizontal (gráfico)}} \times \frac{2,54 \frac{\text{cm}}{\text{pulg.}} \times 10^{-5} \frac{\text{km}}{\text{cm}}}{10^{-6} \frac{\text{segundos}}{\text{microsegundos}}} = 11,05 \frac{\text{km}}{\text{seg}}$$

Los valores de la velocidad sónica aquí registrados se basan en una medida de la pendiente de la línea del gráfico establecida a medida que las dos sondas
25



1969

1 se separan (es decir, a medida que la sonda se ale-
ja del peso de tensión del hilo). Generalmente, el
valor de la pendiente que es multiplicado por 11,05
km/segundo es el promedio de tres determinaciones in-
5 dependientes de la pendiente realizado para tres lí-
neas diagonales distintas.

EJEMPLOS

Los siguientes ejemplos no limitativos son ilus-
trativos de la práctica de este invento.

10

EJEMPLO 1

Este ejemplo ilustra (1) la preparación de poli-
(p-fenilentereftalamida), (2) la preparación de dopes
de oleum anisótropos e isótropos a partir de la misma
y (3) las fibras obtenidas.

15

Preparación del polímero: Se añaden 71,1 g (0,35
moles) de cloruro de tereftaloilo pulverizado, de una
sola vez, a una solución de 37,8 g (0,35 moles) de
p-fenilendiamina en una mezcla de 420 ml de hexanetil-
fosforanida y 210 ml de N-metil-2-pirrolidona conteni-
20 da en un calderín de fabricación de resina, de 1 litro,
provisto de un agitador neumático y un tubo desecador
de cloruro cálcico. La temperatura de la mezcla de reac-
ción es moderada con un baño de agua a la temperatura
ambiente. Se obtiene una masa sólida en algunos minu-
25 tos y se deja en reposo a la temperatura ambiente du-



JUN 1969

1 rante 4 horas. Después la masa se combina con agua
y se agita a gran velocidad en un mezclador de 1 ga-
lón (3,785 litros). El polímero se lava tres veces
5 con agua agitándolo en la mezcladora y se aísla por
filtración en un embudo Buchner de vidrio sinterizado
y poro grosero. El polímero se seca durante la noche
en una estufa de vacío a unos 70°C. La viscosidad in-
herente, medida en solución de 125 mg de polímero en
25,0 ml de ácido sulfúrico al 95-98 % en peso, es
10 2,64.

Preparación del dope anisótropo: Se mezclan en
condiciones anhidras una mezcla de 36,0 g del políme-
ro anterior y 264 g de ácido sulfúrico fumante (al 3 %
de SO₃ libre) con un agitador neumático de disco en
15 un calderín de 500 ml de fabricación de resina, mien-
tras se enfría con un baño de agua y hielo. La mezcla
se agita durante toda la noche y se deja en reposo du-
rante 15 días a la temperatura ambiente. El dope re-
sultante presenta opalescencia por agitación y despola-
riza la luz polarizada en un plano.
20

Preparación de la fibra por hilatura en mojado
del dope anisótropo: Una parte del dope para hilatura
antes preparado se centrifuga para eliminar el aire
atrapado. Después se extruye mediante una jeringa im-
pulsada mecánicamente a través de una hilera de un me-
25



1969

1 tal precioso de 0,010 pulgadas (0,254 cm) de espesor
con 20 orificios de 0,003 pulgadas (0,076 mm) de diá-
metro, en un baño acuoso coagulante a 41°C. El baño
5 tiene una anchura de unas 2 pulgadas (5,1 cm) y una
profundidad de una pulgada (2,54 cm) aproximadamente.
Después de pasar a través del baño durante unos 2 pies
(0,61 m), el hilo se saca del agua formando un ángulo
de 45° aproximadamente y se pasa a un dispositivo de
arrollamiento impulsado eléctricamente. El hilo se re-
10 coge en una bobina perforada a 65 pies/minuto (19,8
m/minuto). Después se lava en agua corriente fría du-
rante varias horas (por ejemplo, 3 horas) y se seca
al aire a la temperatura ambiente. El filamento presen-
ta una cristalinidad baja y un ángulo de orientación
15 de 34° y una velocidad sónica de 4,56 km/segundo. Los
filamentos descruados presentan los siguientes valo-
res T/E/Mi/Den: 5,3/10,4/171/5,0.

Tratamiento térmico de las fibras de done anisó-
tropo: El hilo anterior se pasa a 25 pies/minuto (7,63
20 m/minuto) a través de un tubo (Dispositivo A) calenta-
do a 600°C y se recoge a 27,5 pies/minuto (8,34 m/minu-
to). Las fibras resultantes presentan una gran crista-
linidad, un ángulo de orientación de 15° y una veloci-
dad sónica de 8,37 km/segundo. Los filamentos (descru-
25 dados) presentan los siguientes valores T/E/Mi/Den:



JUN 1958

1 12,8/1,9/817/4,84.

5 Preparación de dope isótropo: Una mezcla de 9,0 g del polímero anterior y 111,0 g de ácido sulfúrico fumante (2 % de SO_3 libre) se mezcla en condiciones anhidras con un agitador de disco neumático en un calderín de 500 ml de fabricación de resina, mientras se enfría con un baño de agua y hielo. La mezcla se agita durante la noche o hasta que se obtiene un dope viscoso transparente, durante cuyo tiempo se deja que el
10 baño de refrigeración se caliente hasta la temperatura ambiente.

15 Preparación de fibras por hilatura en mojado de un dope isótropo: Una parte del dope para hilatura transparente preparado antes se centrifuga para separar el aire atrapado. Después se extruye mediante una jeringa impulsada mecánicamente a través de una hilera de metal precioso de 0,010 pulgadas (0,0254 cm) de espesor con 20 orificios de 0,003 pulgadas (0,076 mm) de diámetro, en un baño acuoso coagulante a la temperatura ambiente. El baño tiene una anchura de unas 2 pulgadas (5,1 cm) y una profundidad de 1 pulgada (2,54 cm) aproximadamente. Después de pasar por el baño durante
20 unos 2 pies (0,61 m) la prefibra se saca del agua formando un ángulo de 45° aproximadamente y se pasa a un
25 dispositivo de arrollamiento impulsado eléctricamente.



JUN 1969

1 El hilo se recoge en una bobina perforada a 37 pies/mi-
nuto (11,3 m/minuto). Después se lava en agua corrien-
te fría durante varias horas (por ejemplo, 3 horas) y
se seca al aire a la temperatura ambiente. Los fila-
5 mentos presentan poca cristalinidad y un ángulo de
orientación de unos 50° medido en el diagrama de ra-
yos X de ángulo ancho. Los filamentos (descrudados)
presentan los siguientes valores T/E/Mi/Den:
3,1/20,8/106/7,0.

10 Tratamiento térmico de las fibras del dope isó-
tropo: El hilo anterior se pasa a 25 pies/minuto
(7,63 m/minuto) a través de un tubo (Dispositivo A)
calentado a 550°C y se recoge a 27,5 pies/minuto
(8,34 m/minuto). Las fibras resultantes presentan una
15 gran cristalinidad y un ángulo de orientación de 19° .
Los filamentos (descrudados) presentan los siguientes
valores T/E/Mi/Den: 5,3/1,4/401/5,7.

EJEMPLO 2

Este ejemplo ilustra (1) la preparación de poli-
20 (p-fenilentereftalamida), (2) un dope anisótropo de
oleum obtenido a partir de la misma y (3) fibras de
alto módulo del mismo.

Preparación del polímero: Se añaden 101,55 g
(0,5 moles) de cloruro de tereftaloilo pulverizado a
25 una solución de 54,0 g (0,5 moles) de p-fenilendiamina



1969

- 1 en una mezcla de 600 ml de hexametilfosforamida y
300 ml de N-metil-2-pirrolidona y se agita a gran
velocidad en una mezcladora. Se obtiene una masa só-
lida en algunos minutos. Después de 20 minutos, la
5 masa se combina con agua y se agita a gran velocidad
en una mezcladora de 1 galón (3,785 litros). El polí-
mero se lava cuatro veces con agua, una vez con al-
cohol y finalmente con acetona, agitándolo en la mez-
cladora y se aísla por filtración en un embudo Buchner.
10 El polímero se seca durante la noche en una estufa de
vacío a unos 100°C. El rendimiento de polímero es
116 g (97,5 % del teórico). La viscosidad inherente,
medida en una solución de 125 mg de polímero en 25,0
ml de ácido sulfúrico al 95-98 % en peso, es 3,8.
- 15 Preparación de un dope anisótropo: Una mezcla de
50,0 g del polímero anterior y 450,0 g de ácido sul-
fúrico fumante (0,8 % de SO₃ libre) se mezcla en condi-
ciones anhidras con un agitador de disco neumático en
un calderín de 500 ml para la fabricación de resinas,
20 mientras se enfría con un baño de agua y hielo. La mez-
cla se agita durante toda la noche, durante cuyo tiem-
po el baño de agua se deja calentar a la temperatura
ambiente. El dope resultante presenta opalescencia por
agitación y despolariza a la luz polarizada en un pla-
25 no. Presenta una viscosidad en solución a la temperatu-

300 172



1969

1 ra ambiente de 5000 poises, medida mediante un visco-
símetro Brookfield (modelo RVT) empleando un huso del
nº 7, a una velocidad del huso de 2 rpm; a una velo-
5 cidad de 20 rpm el dope presenta una viscosidad en so-
lución de 1660 poises solamente.

Preparación de fibras por hilatura en mojado: El
dope para hilatura antes preparado se centrifuga para
eliminar el aire atrapado. Después se extruye a una
velocidad de unos 0,8 ml/minuto bajo una presión de
10 370 psi (26 kg/cm^2) a través de una hilera de metal pre-
cioso de 0,025 pulgadas (0,064 cm) de espesor con 20
orificios de 0,002 pulgadas (0,0051 cm) de diámetro en
un baño acuoso coagulante mantenido a 43°C . El baño
15 tiene una anchura de unas 16 pulgadas (40 cm), una pro-
fundidad de unas 5,5 pulgadas (14 cm) y una longitud
de 37 pulgadas (94 cm), con unos rodillos de acero ino-
xidable situados a unos 2 pies (0,61 m) de distancia
entre sí. El hilo se arrastra a través del baño y al-
rededor de los rodillos de forma que realiza tres pa-
20 sadas por el agua del baño. Después se saca del baño
formando un ángulo de 45° aproximadamente y se lleva
a un dispositivo de arrollamiento impulsado eléctrica-
mente. El hilo se recoge sobre una bobina perforada a
27 pies/minuto (8,24 m/minuto) mientras se moja sobre
25 la bobina pasándolo por un depósito de agua situado

360 172



1909

1 en la porción inferior de la bobina colectora. Después se lava con agua corriente fría durante toda la noche y se separa una parte para su tratamiento térmico. El resto se seca sobre la bobina al aire, a la

5 temperatura ambiente. Los filamentos secos presentan poca cristalinidad, un ángulo de orientación de 31° y una velocidad sónica de 5,00 km/segundo. Los filamentos presentan los siguientes valores T/E/Mi/Den: 7,0/9,1/173/1,93 (el grado de estirado es 10 %).

10 Tratamiento térmico de las fibras mojadas: El hilo mojado (lavado) preparado en la sección anterior se pasa a 25 pies/minuto (7,63 m/minuto) a través de un tubo (Dispositivo B) calentado a 500°C y se recoge a 26,5 pies/minuto (8,09 m/minuto). Los filamentos re-

15 sultantes presentan una gran cristalinidad y un ángulo de orientación de 11° , medido en un diagrama de rayos X de ángulo ancho. Los filamentos presentan los siguientes valores T/E/Mi/Den: 13,7/1,6/888/3,23.

EJEMPLO 3

20 Este ejemplo ilustra la preparación de poli(2-metil-p-fenilen-2,6-naftalamida) y de un dope anisótropo a partir de la misma.

Preparación del polímero: Se añaden de una sola vez 12,65 g (0,05 moles) de cloruro de 2,6-naftaloilo a una suspensión de 9,75 g (0,05 moles) de dihidroclo-

25



JUN 1969

1 ruro de 2-metil-p-fenilendiamina en 120 ml de N,N-di-
metilacetamida (destilada a partir de CaH_2 a presión
reducida y conservada sobre tamices moleculares 5A),
5 contenida en un calderín de 500 ml para la fabricación
de resina, provisto de un agitador neumático y de un
tubo desecador de cloruro cálcico. La temperatura de
la mezcla de reacción es moderada con un baño de agua
a la temperatura ambiente. Se obtiene una masa pastosa
al cabo de algunos minutos, que se deja en reposo du-
10 rante la noche a la temperatura ambiente con lo que la
pasta se convierte en una masa dura y rígida. Después
se mezclan 3,0 g (0,1 moles) de óxido de litio con una
espátula y la mezcla resultante se combina con agua y
se agita a gran velocidad en una mezcladora de 1 galón
15 (3,785 litros). El polímero se lava tres veces con agua
agitándolo en una mezcladora y se aísla por filtración
en un embudo Buchner de vidrio sinterizado de poro gro-
sero. El polímero se seca durante la noche en una estufa
de vacío a unos 70°C . El rendimiento de polímero es
20 13,9 g (92,2 % del teórico). La viscosidad inherente,
medida en una solución de 125 mg de polímero en 25,0 ml
de ácido sulfúrico al 95-98 % en peso, es 2,08.

25 Preparación de un done anisótropo: Una mezcla de
7,5 g del polímero anterior y 45,0 g de ácido sulfúri-
co al 99,5 % en peso se mezcla en condiciones anhidras

360172



1969

1 con un agitador del tipo de paletas impulsado mecáni-
camente en un matraz de fondo redondo de 200 ml, mien-
tras se enfría con un baño de agua y hielo. La mezcla
se agita durante toda la noche, durante cuyo tiempo el
5 baño de refrigeración se deja calentar a la temperatu-
ra ambiente. El dope fluído resultante presenta opales-
cencia por agitación y despolariza a la luz polariza-
da en un plano.

EJEMPLO 4

10 Este ejemplo ilustra la preparación de poli(2,6-
dicloro-p-fenilen -2,6-naftalamida) y la preparación
directa de fibras a partir de la mezcla de reacción ani-
sótropa de N,N-dimetilacetamida y cloruro de litio.

Preparación del polímero y del dope para hilatura:

15 Se añaden de una sola vez 12,65 g (0,05 moles) de clo-
ruro de 2,6-naftaloilo a una solución de 8,85 g (0,05
moles) de 2,6-dicloro-p-fenilendiamina (sublimada) en
120 ml de N,N-dimetilacetamida (destilada de CaH_2 a
20 presión reducida y conservada sobre tamices moleculares
5A), contenida en un calderín de 500 ml para la fabri-
cación de resina, equipado de un agitador neumático y
un tubo desecador de cloruro cálcico. La mezcla se agi-
ta fuertemente y la temperatura se modera con un baño
25 de agua fría (por ejemplo, 20°C). Después de haber agi-



A. 1969

1 tado durante unos 35 minutos, se obtiene una masa rí-
gida que se deja en reposo durante la noche a la tem-
peratura ambiente. Se añaden 1,50 g (0,053 moles) de
5 óxido de litio a la masa rígida y se mezcla con la mis-
ma con una espátula. Al cabo de algunos minutos se ob-
tiene un dope fluido. Este dope presenta opalescencia
por agitación y despolariza a la luz polarizada en un
plano. Una pequeña porción del dope se combina con
10 agua y se agita a gran velocidad en una mezcladora de
un cuartillo (0,946 litros). El polímero se lava tres
veces con agua agitándolo en una mezcladora y se aísla
por filtración en un embudo Buchner de vidrio sinteri-
zado de poro grosero. El polímero se seca durante la
15 noche en una estufa de vacío a unos 70°C. La viscosidad
inherente, medida en una solución de 125 mg de políme-
ro en 25,0 ml de ácido sulfúrico al 95-98 % en peso, es
1,99.

Preparación de fibras por hilatura en mojado: El
20 dope antes descrito se centrifuga para eliminar los
gases atrapados. Después se extruye a una velocidad de
unos 3,5 ml/minuto bajo una presión de 50 psi (3,52
kg/cm²) a través de una hilera de metal precioso de
0,010 pulgadas (0,0254 cm) de espesor con 100 orificios
25 de 0,003 pulgadas (0,076 mm) de diámetro en un baño



1969

1 acuoso coagulante mantenido a unos 51°C . El baño tie-
ne una anchura de unas 16 pulgadas (40 cm), una pro-
fundidad de 5,5 pulgadas (14 cm) y una longitud de
5 37 pulgadas (94 cm), con unos rodillos de acero ino-
xidable colocados a unos 2 pies (0,61 m) de distancia
entre sí. La prefibra es arrastrada a través del baño
y alrededor de los rodillos de forma que realiza tres
pasadas por el agua del baño. Después se saca del ba-
ño formando un ángulo de 45° aproximadamente y se
10 pasa a un dispositivo de arrollamiento impulsado eléc-
tricamente. El hilo se recoge sobre una bobina perfo-
rada a 39 pies/minuto (11,9 m/minuto). Después se lava
en agua corriente fría durante 3 horas y se seca al
aire a la temperatura ambiente. Los filamentos presen-
tan poca cristalinidad y un ángulo de orientación de
15 unos 50° medido en un diagrama de rayos X de ángulo
ancho. Los filamentos presentan los siguientes valo-
res T/E/Mi/Den: 8,7/8,6/222/3,75.

Tratamiento térmico de las fibras: El hilo antes
20 preparado se pasa a 25 pies/minuto (7,63 m/minuto) a
través de un tubo (Dispositivo B) calentado a 500°C y
se recoge a 27,5 pies/minuto (8,49 m/minuto). Los fi-
lamentos resultantes presentan una cristalinidad me-
dia y un ángulo de orientación de 10° medido en un
25 diagrama de rayos X de ángulo ancho. Los filamentos



1969

1 presentan los siguientes valores T/E/Mi/Den: 10,5/2,2/
518/3,43.

EJEMPLO 5

5 Este ejemplo ilustra (1) la preparación de po-
li(p-fenilen-2,6-naftalamida), (2) un dope anisótropo
de ácido sulfúrico obtenido a partir de la misma y (3)
las fibras formadas.

10 Preparación de polímero: Se añaden 25,3 g (0,10
moles) de cloruro de 2,6-naftaloilo a una solución de
10,80 g (0,10 moles) de p-fenilendiamina (sublimada a
través de gel de sílice) en una mezcla de 120 ml de hexa-
metilfosforamida (destilada de CaH_2 y conservada sobre
tanices moleculares 5A) y 80 ml de N-metil-2-pirrolido-
15 na (destilada de CaH_2 y conservada sobre tanices molecu-
lares 5A) contenida en un calderín de 500 ml de fabrica-
ción de resina, provisto de un agitador neumático y un
tubo desecador de cloruro cálcico. La mezcla se agita
fuertemente y la temperatura se moderará con un baño de
agua fría (por ejemplo, 20°C). Al cabo de algunos minu-
20 tos (por ejemplo, 3 minutos) se añade a la solución
enturbada una pequeña cantidad (es decir, menos de
0,10 g) de cloruro de 2,6-naftaloilo. Se obtiene una ma-
sa rígida en algunos segundos y se deja en reposo duran-
te la noche a la temperatura ambiente. (En otra prueba
25 similar pero diferente, se obtiene una masa rígida al



369

1 cabo de 1 minuto sin requerir la adición de cloruro de
2,6-naftaloilo extra). Después la masa sólida se combina
con agua y se agita a gran velocidad en una mezcladora
de 1 galón (3,785 litros). El polímero se lava tres ve-
5 ces con agua agitándolo en una mezcladora y se aísla por
filtración a través de un embudo Buchner de vidrio sin-
terizado de poro grosero. El polímero se seca durante
la noche en una estufa de vacío a unos 70°C. El rendimien-
to de poli(p-fenilen-2,6-naftalamida) es 27,6 g (95,7 %
10 del teórico). La viscosidad inherente, medida en una so-
lución de 125 mg de polímero en 25,0 ml de ácido sulfúri-
co al 95-98 % en peso es 2,48.

15 Preparación del dope: Una mezcla de 7,5 g del po-
límero anterior y 67,5 g de ácido sulfúrico al 98,7 % en
peso se mezcla en condiciones anhidras con un agitador
de paletas impulsado mecánicamente, en un matraz de fon-
do redondo de 200 ml, mientras se enfría con un baño de
agua y hielo. La mezcla se agita durante la noche, duran-
te cuyo tiempo se deja que el baño de refrigeración se
20 caliente a la temperatura ambiente. El dope fluído resul-
tante presenta opalescencia por agitación y despolariza
a la luz polarizada en un plano.

25 Preparación de fibras por hilatura en mojado: El
dope para hilatura preparado antes se centrifuga para
eliminar los gases atrapados. Después se extruye median-



U.S. 1969

1 te una jeringa impulsada mecánicamente a través de una
hilera de metal precioso de 0,025 pulgadas (0,064 cm)
de espesor con 20 orificios de 0,003 pulgadas (0,076 mm)
de diámetro, en un baño acuoso coagulante a 25°C. El ba-
5 ño de agua tiene una anchura de unas 2 pulgadas (5,1 cm)
y una profundidad de 1 pulgada (2,54 cm) aproximadamen-
te. Después de pasar a través del baño durante unos 2
pies (0,61 m), el hilo se saca del agua formando un ángu-
lo de 45° aproximadamente y se lleva a un dispositivo de
10 arrollamiento impulsado eléctricamente. El hilo se reco-
ge sobre una bobina perforada a 22 pies/minuto (6,7 m/mi-
nuto) mientras se moja sobre la bobina pasándolo a tra-
vés de un depósito de agua situado en la porción infe-
rior de la bobina colectora. Después se lava con agua co-
rriente fría durante la noche y se seca al aire a la tem-
15 peratura ambiente. Los filamentos presentan los siguien-
tes valores T/E/Mi/Den: 3,9/6,3/195/3,20.

Tratamiento térmico de las fibras: El hilo ante-
rior se pasa a 25 pies/minuto (7,63 m/minuto) a través de
20 un tubo (Dispositivo B) calentado a 533° y se recoge a
28 pies/minuto (8,59 m/minuto). Los filamentos resultan-
tes presentan los siguientes valores T/E/Mi/Den: 7,6/1,7/
540/6,50.

25

360 172



U.S. 1969

1 EJEMPLO 6

5 Este ejemplo ilustra (1) la preparación de un copolímero al azar constituido por 54,7 % en peso de poli(p-fenilen-2,6-naftalamida) y 44,3 % en peso de poli(p-fenilentereftalamida), (2) un dope anisótropo del mismo y (3) las fibras obtenidas.

10 Preparación del polímero: Se añaden de una sola vez 5,08 g (0,025 moles) de cloruro de tereftaloilo pulverizado (sublimado) a una solución de 5,40 g (0,050 moles) de p-fenilendiamina (sublimada a través de gel de sílice) en una mezcla de 60 ml de hexametilfosforamida (destilada de CaH_2 a presión reducida y conservada sobre tamices moleculares 5A) y 40 ml de N-metil-2-pirrolidona (destilada de CaH_2 a presión reducida y conservada sobre tamices moleculares), contenida en un calderín de 500 ml para la fabricación de resina, provisto de un agitador neumático y un tubo desecador de cloruro cálcico. Después de mezclar durante unos 5 minutos, se añaden de una sola vez 6,33 g (0,025 moles) de cloruro de 2,6-naftaloilo. 15 La mezcla se agita fuertemente mientras se modera la temperatura con un baño de agua fría (por ejemplo 20°C). Después de unos 4 minutos, se obtiene una masa en migas que se deja en reposo durante la noche a la temperatura ambiente. A continuación se combina con agua y se agita 20 a gran velocidad en una mezcladora de 1 galón (3,785 li-

360172



1969

1 tros). El polímero se lava tres veces con agua agitán-
dolo en una mezcladora y se aísla filtrándolo por un
embudo Buchner de vidrio sinterizado de poro grosero.

5 La viscosidad inherente, medida en una solución
de 125 mg de polímero en 25,0 ml de ácido sulfúrico al
95-98 % en peso, es 5,51.

10 Preparación del dope: Una mezcla de 7,5 g del
polímero anterior y 67,5 g de ácido sulfúrico al 99,2 %
en peso se mezcla en condiciones anhidras con un agita-
dor de paletas impulsado mecánicamente en un matraz de
fondo redondo de 200 ml, mientras se enfría con un baño
de agua de hielo. La mezcla se agita durante la noche,
durante cuyo tiempo se deja que el baño de refrigeración
se caliente a la temperatura ambiente. El dope resultan-
te es extraordinariamente viscoso, presenta opalescencia
por agitación y despolariza a la luz polarizada en un
plano.

15 Preparación de fibras por hilatura en mojado: El
dope para hilatura preparado antes se centrifuga para
20 eliminar los gases atrapados. Después se extruye median-
te una jeringa impulsada mecánicamente a través de una
hilera de metal precioso de 0,025 pulgadas (0,064 cm) de
espesor con 20 orificios de 0,003 pulgadas (0,076 mm) de
diámetro en un baño acuoso coagulante a 25°C. El baño de
25 agua tiene una anchura de unas 2 pulgadas (5,1 cm) y una



JUN 1969

1 profundidad de 1 pulgada (2,54 cm) aproximadamente. Des-
pués de pasar a través del baño durante unos 2 pies
(0,61 m), el hilo se saca del agua formando un ángulo de
unos 45° y se lleva a un dispositivo de arrollamiento im-
5 pulsado eléctricamente. El hilo se recoge sobre una bobina perforada a 20 pies/minuto (6,1 m/minuto) mientras se moja sobre la bobina pasándolo a través de un depósito de agua situado en la parte inferior de la bobina colectora. A continuación se lava con agua corriente fría du-
10 rante la noche y se separa una parte para su tratamiento térmico. El resto se seca sobre la bobina al aire a la temperatura ambiente. Los filamentos secos presentan trazas de cristalinidad, un ángulo de orientación de 37° y una velocidad sónica de 5,92 km/segundo. Los filamentos pre-
15 sentan los siguientes valores T/E/Mi/Den: 8,7/8,4/327/4,79 (con un grado de estirado del 10 %).

Tratamiento térmico de las fibras mojadas y secas:

El hilo anterior mojado (lavado) tal como resulta de la extrusión se pasa a 25 pies/minuto (7,63 m/minuto) a tra-
20 vés de un tubo (Dispositivo B) calentado a 547°C y se recoge a 29,0 pies/minuto (8,84 m/minuto). Las fibras resultantes presentan una gran cristalinidad y un ángulo de orientación de 11° medido en un diagrama de rayos X de ángulo ancho. El hilo presenta los siguientes valores
25 T/E/Mi/Den: 12,7/1,8/895/87,3. Además, el hilo seco extruí-

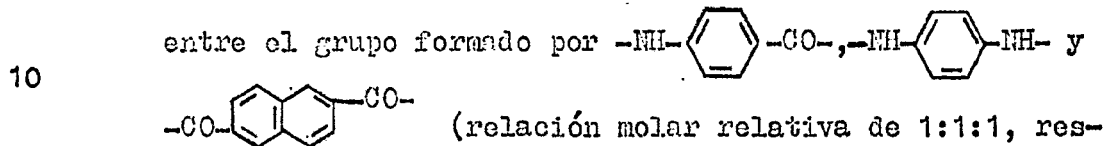


JUN 1969

1 do se pasa a 25 pies/minuto (7,62 m/minuto) a través del
sistema de tubos lleno de nitrógeno, calentado a 535°C y
se recoge a 23,0 pies/minuto (8,54 m/minuto). Los filamen
tos presentan los siguientes valores T/E/Mi/Den: 9,5/1,8/
5 633/4,67.

EJEMPLO 7

Este ejemplo ilustra (1) la preparación de una
copoliámidá formada por unidades periódicas seleccionadas



pectivamente), (2) un dope anisótropo de la copoliámidá y
(3) fibras de la copoliámidá.

15 Preparación del polímero: Se pesan 14,4 g (0,075
moles) de hidrocioruro de cloruro de p-aminobenzoilo en
una bolsa de polietileno en una caja seca, es decir una
cámara mantenida en condiciones anhidras. El extremo
abierto de la bolsa se fija a un tubo de vidrio de unas
3 pulgadas (7,6 cm) de longitud en uno de cuyos extremos
20 se encuentra una junta interior en $\frac{1}{8}$ 29/26. El conjunto
de la bolsa se saca de la caja seca y se une mediante la
junta en $\frac{1}{8}$ a un calderín de 1000 ml para fabricación de
resinas, provisto de un agitador y un tubo desecador de
cloruro cálcico. El contenido de la bolsa se vacía lo más
25 rápidamente posible en una solución de 8,10 g (0,075 moles)



JUL 1969

1 de p-fenilendiamina en una mezcla de 405 ml de hexanetil-
fosforamida (destilada de CaH_2 a presión reducida y con-
servada sobre tamices moleculares 5A) y 135 ml de N-metil-
2-pirrolidona (destilada de CaH_2 a presión reducida y con-
5 servada sobre tamices moleculares 5A). Después de mezclar
durante 5 minutos, se añaden de una sola vez, con intensa
agitación, 19,18 g (0,075 moles) de cloruro de 2,6-nafta-
loilo. La temperatura de la mezcla de reacción es modera-
da con un baño de agua fría (por ejemplo, 20°C). Transcu-
10 rridos 8 minutos más, se agrega menos de 0,1 g de cloruro
de 2,6-naftaloilo. La mezcla solidifica formando una masa
que no se puede agitar al cabo de 1 hora y se deja en re-
poso durante la noche a la temperatura ambiente. Después
la mezcla se combina con agua y se agita a gran velocidad
15 en una mezcladora de 1 galón (3,785 litros). El sólido
se lava tres veces con agua agitándolo en una mezcladora
y se aísla por filtración por un embudo Buchner de vidrio
sinterizado de poro grosero. El sólido se seca durante la
noche en una estufa de vacío a unos 70°C . El rendimiento
20 de polímero es 30,5 g (99,6 % del teórico). La viscosidad
inherente, medida en una solución de 125 mg de polímero
en 25,0 ml de ácido sulfúrico al 95-98 % en peso, es 3,22.

25 Preparación del dope: Una mezcla de 7,5 g del po-
límero anterior y 67,5 g de ácido sulfúrico al 99,2 % en
peso se mezcla en condiciones anhidras con un agitador de



1969

1 de paletas impulsado mecánicamente en un matraz de fon-
do redondo de 200 ml, mientras se enfría con un baño de
agua y hielo. La mezcla se agita durante toda la noche,
durante cuyo tiempo el baño de refrigeración se deja
5 calentar a la temperatura ambiente. El dope fluído re-
sultante presenta opalescencia por agitación y despola-
riza a la luz polarizada en un plano.

Preparación de fibras por hilatura en mojado: El
dope para hilatura preparado antes se centrifuga para
10 eliminar el aire atrapado. Después se extruye mediante
una jeringa impulsada mecánicamente a través de una hi-
lera de metal precioso de 0,025 pulgadas (0,064 cm) de
espesor con 20 orificios de 0,003 pulgadas (0,076 mm)
de diámetro en un baño acuoso coagulante a 25°C. El ba-
15 ño tiene una anchura de unas 2 pulgadas (5,1 cm) y una
profundidad de 1 pulgada (2,54 cm) aproximadamente. Des-
pués de pasar por el baño durante unos 2 pies (0,61 m),
la prefibra se saca del agua formando un ángulo de 45°
aproximadamente y se lleva a un dispositivo de arrolla-
20 miento impulsado eléctricamente. El hilo se recoge en
una bobina perforada a 30 pies/minuto (9,15 m/minuto).
Después se lava con agua corriente fría durante la no-
che y se separa una parte para su tratamiento térmico.
25 El resto se seca al aire a la temperatura ambiente. Los



1969

1 filamentos secos presentan trazas de cristalinidad y un ángulo de orientación de unos 40° , medido en un diagrama de rayos X de ángulo ancho. Los filamentos presentan los siguientes valores T/E/Mi/Den: 6,6/9,4/215/3,99.

5 Tratamiento térmico de las fibras mojadas: El hilo anterior mojado (lavado) se pasa a 25 pies/minuto (7,63 m/minuto) a través de un tubo (Dispositivo B) calentado a 438°C y se recoge a 27,5 pies/minuto (8,34 m/minuto). Las fibras resultantes presentan una gran cristalinidad, un ángulo de orientación de 13° y una velocidad sónica de 8,70 km/segundo. Los filamentos presentan los siguientes valores T/E/Mi/Den: 10,0/2,2/580/2,93.

10 Determinación de DDA: Cuando se combina una muestra diferente del polímero antes descrito (preparado en forma similar a la anterior: $\epsilon_{inh} = 1,3$) con ácido sulfúrico al 99,2 % en peso para formar un dope conteniendo 12 % en peso del polímero, el valor DDA observado para el dope resultante es 32,2.

15

EJEMPLO 8

20

Este ejemplo ilustra la preparación de (1) poli[p-fenilen-bis(iminocarbonil-p-fenilen)tereftalamida] , (2) un dope anisótropo de oleum de la misma y (3) fibras de esta amida.

25

Preparación del polímero: Se añaden 5,0 g (0,0246 moles) de cloruro de tereftaloilo en polvo a una sus-

368 172



1969

1 pensión de 17,3 g (0,05 moles) de N,N'-bis(p-aminoben-
zoi)-p-fenilendiamina en 280 ml de hexametilfosforamida,
contenida en un calderín de 500 ml para la fabricación
de resinas, provisto de un agitador de disco hendido
5 neumático y un tubo desecador de cloruro cálcico, mien-
tras se enfría con un baño de agua y hielo. La diamina
pasa a la solución a medida que transcurre la reacción;
después de 10 minutos, se añaden de una sola vez 5,15 g
(0,0254 moles) adicionales de cloruro de tereftaloilo.
10 La mezcla de reacción se agita a gran velocidad en una
mezcladora de 1 galón (3,785 litros). El sólido obtenido
se lava tres veces con agua, una vez con alcohol y fi-
nalmente con acetona agitándolo en una mezcladora y se
aisla filtrándolo a través de un embudo Buchner de vi-
15 drio sinterizado y poro grosero. El sólido se seca du-
rante 72 horas en una estufa de vacío a unos 70°C. El
rendimiento es prácticamente cuantitativo. La viscosidad
inherente, medida en una solución de 125 mg de polímero
en 25,0 ml de ácido sulfúrico al 95-98 % en peso, es
20 2,4.

25 Preparación de un dope anisótropo: Una mezcla de
5,0 g del polímero anterior y 45,0 g de ácido sulfúrico
fumante (0,8 % de SO₃ libre) se mezcla en condiciones
anhidras con un agitador de paletas impulsado mecáni-
camente en un matraz de fondo redondo de 200 ml, mientras

368 172



1969

1 se enfría con un baño de agua y hielo. La mezcla se agi-
ta durante la noche o hasta que ya no se observan visual-
mente partículas sólidas, durante cuyo tiempo se deja
que el baño de refrigeración se caliente a la temperatura
5 ambiente. El dope resultante es fluido y presenta opales-
cencia por agitación y despolariza a la luz polarizada en
un plano.

Preparación de fibras por hilatura en mojado: El do-
pe para hilatura preparado antes se centrifuga para eli-
10 minar los gases atrapados. Después se extruye a través
de una hilera de acero inoxidable de 0,025 pulgadas
(0,064 cm) de espesor con 20 orificios de 0,003 pulgadas
(0,0076 cm) de diámetro en un baño acuoso coagulante a
27°C. El baño tiene una anchura de unas 2 pulgadas (5,1
15 cm) y una profundidad de 1 pulgada (2,54 cm) aproxima-
damente. Después de atravesar el baño durante unos 2 pies
(0,61 m), la prefibra se saca del agua formando un ángulo
de unos 45° y se pasa a un dispositivo de arrollamiento
impulsado eléctricamente. El hilo se recoge en una bobina
20 perforada a 35 pies/minuto (10,7 m/minuto). Después se
lava en agua corriente fría durante varias horas (por
ejemplo, 3 horas) y se seca al aire a la temperatura am-
biente. Los filamentos presentan una cristalinidad media,
un ángulo de orientación de 40° aproximadamente y una
25 velocidad sónica de 4,22 km/segundo, medidos en un dia-



1969

1 grama de rayos X de ángulo ancho. Los filamentos presen-
tan los siguientes valores T/E/Mi/Den: 4,8/12,4/167/6,06.

5 Tratamiento térmico de las fibras: Una fibra prepa-
rada de forma similar a la del hilo anterior se pasa a
25 pies/minuto (7,62 m/minuto) a través de un tubo (Dis-
positivo A) calentado a 550° y se recoge a 28 pies/minu-
to (8,54 m/minuto). Las fibras resultantes presentan una
gran cristalinidad y un ángulo de orientación de 10° medi-
do en un diagrama de rayos X de ángulo ancho. Los filamen-
10 tos presentan los siguientes valores T/E/Mi/Den: 5,4/0,9/
583/6,3.

EJEMPLO 9

15 Este ejemplo ilustra la preparación de un terpo-
límero al azar constituido por 34,3 % en peso de poli(p-
fenilen-2,6-naftalamida), 28,3 % en peso de poli(p-feni-
lentereftalamida) y 37,4 % en peso de poli(p-fenilen-p,p'-
bifenildicarboxamida). Se describen las preparaciones de
un dope anisótropo y de fibras de este terpolímero, así
como la preparación de películas del terpolímero a par-
tir de un dope de hexametilfosforamida/N-netilpirrolido-
na-2/cloruro de litio.
20

25 Preparación del terpolímero: Se añaden de una sola
vez 6,98 g (0,025 moles) de cloruro de 4,4'-bibenzoilo
a una solución de 3,10 g (0,075 moles) de p-fenilendiamina



JUN 1969

1 en una mezcla de 80 ml de hexametilfosforamida (destilada de CaH_2 a presión reducida y conservada sobre tamices moleculares 5A) y 80 ml de N-metil-2-pirrolidona (destilada de CaH_2 a presión reducida y conservada sobre tamices moleculares 5A), contenida en un calderín de 500 ml para la fabricación de resinas, provisto de un agitador neumático y un tubo desecador de cloruro cálcico, mientras se enfría con un baño de agua a unos 20°C . Después de mezclar durante 2 minutos, se añade de una sola vez una mezcla de 5,08 g (0,025 moles) de cloruro de tereftaloilo (sublimado) y 6,43 g (0,025 moles) de cloruro de 2,6-naftaloilo. La mezcla se agita fuertemente y al cabo de unos 7 minutos se obtiene una masa gomosa, no agitable, que se deja en reposo durante la noche a la temperatura ambiente. Después se combina con agua y se agita a gran velocidad en una mezcladora de 1 galón (3,785 litros). El sólido se lava tres veces con agua agitándolo en una mezcladora y se aísla por filtración en un embudo Buchner de vidrio sinterizado de poro grosero. El polímero se seca durante la noche en una estufa de vacío a unos 70°C . El sólido resultante (25,0 g) se muele en un molino Wiley hasta que atraviesa un tamiz de 20 mallas. Después se tritura con ácido fórmico caliente durante unas 6 horas. Se separa el ácido por filtración a través de un embudo Buchner de



JUN 1969

1 vidrio sinterizado y poro grueso y el polímero se lava
con varias porciones de agua destilada. A continuación
se seca el polímero en una estufa de vacío a unos 70°C.
El rendimiento de polímero es 20,2 g (96 % del teórico).
5 La viscosidad inherente, medida en una solución de 125 mg
de polímero en 25,0 ml de ácido sulfúrico al 95-98 % en
peso, es 2,88.

Preparación de la película: Una mezcla de 0,20 g
del polímero anterior y 8,0 ml de un disolvente preparado
10 a partir de 3,0 g de cloruro de litio, 62-2/3 ml de hexa-
metilfosforamida y 33-1/3 ml de N-metil-2-pirrolidona, se
agita en un tubo de ensayo con una espátula a la tempera-
tura ambiente. Se continúa mezclando hasta que se produce
un dope transparente que después se extiende sobre una
15 placa de vidrio con un cuchillo de 0,005 pulgadas (0,0127
cm). A continuación la placa se sumerge en agua fría.
Cuando el dope coagula, la película resultante se separa
de la placa de vidrio y se seca prensándola entre toallas
de papel absorbente a 70°C en una estufa de vacío. La pe-
20 lícula seca es transparente, tenaz y flexible.

Preparación del dope: Una mezcla de 5,0 g del polí-
mero anterior y 45,0 g de ácido sulfúrico al 99,2 % en
peso se mezcla en condiciones anhidras con un agitador de
paletas impulsado mecánicamente en un matraz de fondo re-
25



1969

1 dondo de 200 ml, mientras se enfría con un baño de agua
y hielo. La mezcla se agita durante toda la noche. El
dope resultante presenta opalescencia por agitación y des-
polariza a la luz polarizada en un plano.

5 Preparación de fibras por hilatura en mojado: El
dope para hilatura preparado antes se centrifuga para se-
parar los gases atrapados. Después se extruye mediante
una jeringa impulsada mecánicamente a través de una hilera
de metal precioso de 0,025 pulgadas (0,064 cm) de espesor
10 con 20 orificios de 0,003 pulgadas (0,076 mm) de diámetro
en un baño acuoso a 25°C. El baño tiene una anchura de
unas 2 pulgadas (5,1 cm) y una profundidad de 1 pulgada
(2,54 cm) aproximadamente. Después de atravesar el baño
15 durante unos 2,5 pies (0,76 m), el hilo se saca del agua
formando un ángulo de unos 45° y se pasa a un dispositivo
arrollador impulsado eléctricamente. El hilo se recoge en
una bobina perforada a 45 pies/minuto (13,7 m/minuto). Des-
pués se lava en agua corriente fría durante la noche y se
seca al aire a la temperatura ambiente. Los filamentos
20 son amorfos y tienen un ángulo de orientación de 38°, me-
dido en un diagrama de rayos X de ángulo ancho. Los fila-
mentos presentan los siguientes valores T/E/Mi/Den: 6,0/
9,6/192/3,66 (para un grado de estirado del 10 %).

25 Tratamiento térmico de las fibras: El hilo anterior
se pasa a 25 pies/minuto (7,63 m/minuto) a través de un



Jul. 1968

1 tubo (Dispositivo B) calentado a 400° y se recoge a
28,0 pies/minuto (8,54 m/minuto). Las fibras resultantes
presentan una cristalinidad media y tienen un ángulo de
orientación de 14° . Los filamentos presentan los siguien-
5 tes valores T/E/Mi/Den: 12,2/2,8/517/3,07; la velocidad
sónica es 8,66 km/segundo.

EJEMPLO 10

Este ejemplo ilustra la preparación de una copoliami-
da constituida por unidades periódicas seleccionadas en-
10 tre el grupo formado por $-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{CO}-$,
 $-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-$ y $-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$ (proporciones molares relati-
vas de 1:1:2:1, respectivamente), (2) un dope anisótropo
de la copoliamida y (3) fibras de la copoliamida. También
15 se describe la preparación de una película de la copoli-
amida a partir de un dope de N-metilpirrolidona-2/cloruro
de litio.

Preparación del polímero: Se pesan 4,8 g (0,025 moles)
de hidrocloruro de cloruro de p-aminobenzoilo en una bol-
20 sa de polietileno en una caja seca, es decir una cámara
mantenida en condiciones anhidras. El extremo abierto de
la bolsa se fija a un tubo de vidrio de unas 3 pulgadas
(7,6 cm) de longitud, uno de cuyos extremos es una junta
interna 29/26. El conjunto formado por la bolsa se saca
25 de la caja seca y se une a través de la junta a un cal-



1 derín de 500 ml para la fabricación de resina, provisto
de un agitador y de un tubo desecador de cloruro cálcico. El contenido de la bolsa se vuelca con la mayor rapidez posible sobre una solución de 5,40 g (0,050 moles)
5 de p-fenilendiamina en una mezcla de 55 ml de hexametilfosforamida (destilada de CaH_2 a presión reducida y conservada sobre tamices moleculares 5A) y 55 ml de N-metil-2-pirrolidona (destilada de CaH_2 a presión reducida y conservada sobre tamices moleculares 5A). Después de
10 mezclar durante 5 minutos, se añade de una sola vez una mezcla de 5,08 g (0,025 moles) de cloruro de tereftaloilo en polvo y 6,43 g (0,025 moles) de cloruro de 2,6-naftaloilo, mientras se enfría con un baño de agua a 20°C. La mezcla solidifica formando una masa gomosa
15 transparente en 2 minutos y se deja en reposo durante la noche a la temperatura ambiente. Después se combina con agua y se agita a gran velocidad en una mezcladora de 1 galón (3,785 litros). El sólido se lava tres veces con agua agitándolo en una mezcladora y se aísla por
20 filtración sobre un embudo Buchner de vidrio sinterizado y poro grosero. Los sólidos se secan durante la noche en una estufa de vacío a unos 70°C. El sólido resultante (21,0 g) se muele en un molino Wiley hasta que atraviesa un tamiz de 20 mallas. Después se tritura con ácido fórmico caliente durante unas 6 horas.
25



1 El ácido se separa por filtración a través de un em-
budo Buchner de vidrio sinterizado y poro grosero y
el polímero se lava con varias porciones de agua desti-
lada. El polímero se seca en una estufa de vacío a unos
5 70°C. El rendimiento de polímero es 15,2 g (93,7 % del
teórico). La viscosidad inherente, medida en una solu-
ción de 125 mg de polímero en 25,0 ml de ácido sulfúri-
co al 85-98 % en peso, es 3,90.

Preparación de una película: Una mezcla de
10 0,20 g del polímero anterior y 8,0 ml de un disolvente,
preparado a partir de 4,0 g de cloruro de litio y 96 ml
de N-metil-2-pirrolidona, se agita en un tubo de ensayo
con una espátula, a la temperatura ambiente. Se prosigue
la mezcla (por ejemplo durante 24 horas) hasta que se
15 obtiene una solución fluida transparente. Después esta
solución se extiende sobre una placa de vidrio con un
cuchillo de 5 mils (0,0127 cm). A continuación la placa
se sumerge en agua fría. Cuando el dope se coagula, la
película resultante se separa de la placa de vidrio y
20 se seca prensándola entre toallas de papel absorbente
a 70°C en una estufa de vacío, durante unas 6 horas. La
película seca es transparente, tenaz y flexible.

Preparación de un dope anisótropo: Una mezcla
de 5,0 g del polímero anterior y 45,0 g de ácido sul-
fúrico al 99,2 % en peso se mezcla en condiciones
25



1 anhidras con un agitador de paletas impulsado mecánica-
mente en un matraz de fondo redondo de 200 ml, mientras
se enfría con un baño de agua y hielo. La mezcla se
agita durante toda la noche. El dope fluído resultante
5 presenta opalescencia por agitación y despolariza a la
luz polarizada.

Fibras preparadas por hilatura en mojado: El dope
para hilatura preparado antes se centrifuga para separar
los gases atrapados. A continuación se extruye mediante
10 una jeringa impulsada mecánicamente a través de una hi-
lera de metal precioso de 0,025 pulgadas (0,064 cm) de
espesor, con 20 orificios de 0,003 pulgadas (0,0076 cm)
de diámetro en un baño acuoso a 25°C. El baño tiene una
anchura de unas 2 pulgadas (5,1 cm) y una profundidad de
15 1 pulgada (2,54 cm) aproximadamente. Después de atrave-
sar el baño durante unos 2,5 pies (0,76 m), el hilo se
saca del agua formando un ángulo de 45° aproximadamente
y se pasa a un dispositivo de arrollamiento impulsado
eléctricamente. El hilo se recoge en una bobina perfora-
20 da a 30 pies/minuto (9,15 m/minuto). Después se lava
con agua corriente fría durante la noche y se separa
una parte para su tratamiento térmico. El resto se seca
al aire sobre la bobina a la temperatura ambiente. Los
filamentos secos son amorfos y tienen un ángulo de
25 orientación de 38° medido en un diagrama de rayos X de

360172



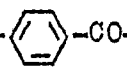
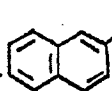
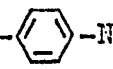
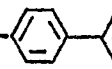
1 ángulo ancho. Los filamentos presentan los siguientes
valores T/E/Mi/Den: 5,5/7,8/222/5,64.

5 Tratamiento térmico del hilo mojado: El hilo
mojado (lavado) preparado antes se pasa a 25 pies/minu-
to (7,63 m/minuto) a través de un tubo (Dispositivo B)
calentado a 510°C y se recoge a 29 pies/minuto (8,84 m/mi-
nuto). Las fibras presentan un ángulo de orientación de
11° y las siguientes propiedades de tracción (hilo):
T/E/Mi/Den: 8,5/2,3/480/73,8.

10

EJEMPLO 11

Este ejemplo ilustra la preparación de una copo-
liamida constituida por unidades periódicas selecciona-

15 das entre el grupo formado por -NH-  -CO- , -CO-  -CO-
 -NH-  -NH- y -CO-  -CO- (proporciones molares
relativas de 1:1:2:1, respectivamente), (2) un dope
anisótropo de la copoliamida y (3) fibras de la copolia-
mida. También se describe la preparación de una película
de copoliamida a partir de N,N-dimetilacetamida.

20

Preparación del terpolímero: Se pesan 4,8 g
(0,025 moles) de hidrocloreuro de cloruro de p-aminoben-
zoilo en una bolsa de polietileno en una caja seca, es
decir, una cámara mantenida en condiciones anhidras. El
extremo abierto de la bolsa se fija a un tubo de vidrio
25 de unas 3 pulgadas (7,6 cm) de longitud, uno de cuyos



1 extremos posee una junta interna 29/26. El conjunto
formado por la bolsa se saca de la caja seca y se une
mediante la junta a un calderín de 500 ml para la fa-
5 bricación de resinas, provisto de un agitador y un
tubo desecador de cloruro cálcico. El contenido de la
bolsa se vuelca con la mayor rapidez posible sobre una
solución de 5,40 g (0,050 moles) de p-fenilendiamina
(sublimada a través de gel de sílice) en una mezcla de
10 55 ml de hexametilfosforamida (destilada de CaH_2 a pre-
sión reducida y conservada sobre tamices moleculares
5A) y 55 ml de N-metil-2-pirrolidona (destilada de
 CaH_2 a presión reducida y conservada sobre tamices mo-
15 leculares 5A). Después de mezclar durante 5 minutos,
se añaden 6,93 g (0,025 moles) de cloruro de 4,4'-bi-
benzoilo, de una sola vez. Después de 2 minutos más de
mezcla, se añaden de una sola vez 6,43 g (0,025 moles)
de cloruro de 2,6-naftaloilo, mientras se enfría con un
baño de agua fría (por ejemplo, 20°C). La mezcla soli-
20 difica formando una masa gomosa transparente en 7 minu-
tos y se deja en reposo durante la noche a la tempera-
tura ambiente. Después se combina con agua y se agita a
gran velocidad en una mezcladora de 1 galón (3,785 li-
25 tros). El sólido se lava tres veces con agua agitándolo
en una mezcladora y se aísla por filtración sobre un
embudo Buchner de vidrio sinterizado y poro grosero. El



1 polímero se seca durante la noche en una estufa de vacío a unos 70°C. El rendimiento es de 17,3 g (94,8 % del teórico), $\eta_{inh} = 3,1$.

5 Preparación de la película: Una mezcla de 0,20 g del polímero anterior y 8,0 ml de un disolvente preparado a partir de 2,4 g de cloruro de litio y 100 ml de N,N-dimetilacetamida, se agita en un tubo de ensayo con una espátula a la temperatura ambiente. La mezcla se prosigue hasta que se obtiene una solución fluída transparente (por ejemplo, 24 horas) y después se extiende sobre una placa de vidrio con un cuchillo de 0,005 pulgadas (0,0127 cm). A continuación la placa se sumerge en agua fría. Cuando el dope coagula, la película resultante se separa de la placa de vidrio y se seca prensándola entre toallas de papel absorbente a 70°C en una estufa de vacío. La película seca es transparente, tenaz y flexible.

15 Preparación de un dope anisótropo: Una mezcla de 5,0 g del polímero anterior y 45,0 g de ácido sulfúrico al 99,2 % en peso se mezcla en condiciones anhidras con un agitador de paletas impulsado mecánicamente en un matraz de fondo redondo de 200 ml, mientras se enfría con un baño de agua y hielo. La mezcla se agita durante toda la noche. El dope resultante presenta opalescencia por agitación y despolariza a la luz polarizada.



1 Preparación de fibras por hilatura en mojado: El
dope para hilatura preparado antes se centrifuga para
eliminar los gases atrapados. Después se extruye median-
te una jeringa impulsada mecánicamente a través de una
5 hilera de un metal precioso de 0,025 pulgadas (0,064 cm)
con 20 orificios de 0,003 pulgadas (0,0076 cm) de diá-
metro, en un baño acuoso a 25°C. El baño tiene alrededor
de 2 pulgadas (5,1 cm) de anchura y una profundidad de
1 pulgada (2,54 cm) aproximadamente. Después de pasar
10 a través del baño durante 2,5 pies (0,76 m) aproxima-
damente, el hilo se saca del agua formando un ángulo de
45° aproximadamente y se pasa a un dispositivo de arro-
llamiento impulsado eléctricamente. El hilo se recoge
en una bobina perforada a 38 pies/minuto (11,6 m/minuto).
15 Después se lava en agua corriente fría durante la noche
y se seca al aire a la temperatura ambiente. Los fila-
mentos son amorfos y tienen un ángulo de orientación de
38° medido en un diagrama de rayos X de ángulo ancho. Los
filamentos presentan los siguientes valores T/E/Mi/Den:
20 5,5/10,2/163/4,01 (grado de estirado, 10 %).

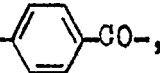
Tratamiento térmico de las fibras: El hilo ante-
rior se pasa a 25 pies/minuto (7,62 m/minuto) a través
de un tubo (Dispositivo B) calentado a 400°C y se recoge
a 27,5 pies/minuto (8,39 m/minuto). Las fibras resultan-
25 tes presentan una cristalinidad media y tienen un ángulo

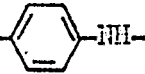
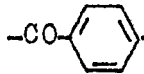


1 de orientación de 15° . Los filamentos presentan los si-
guintes valores T/E/Mi/Den: 10,3/2,3/567/2,46.

EJEMPLO 12

5 Este ejemplo ilustra la preparación de (1) una
copoliámida al azar constituida por unidades periódicas

seleccionadas entre el grupo formado por -NH-  -CO- ,

-NH-  -NH- y -CO-  -CO- (proporciones molares rela-

10 tivas de 1:3:3, respectivamente), (2) un dope anisótropo
de oleum y copoliámida y (3) fibras de la copoliámida.

Preparación del polímero: Se pesan 4,8 g (0,025
moles) de hidrocloreto de cloruro de p-aminobenzoilo en
una bolsa de polietileno en una caja seca, es decir, una
15 cámara mantenida en condiciones anhidras. El extremo
abierto de la bolsa se fija a un tubo de vidrio de unas
3 pulgadas (7,61 cm) de longitud, en uno de cuyos extre-
mos se encuentra una conexión interna F 29/26. El conjun-
to formado por la bolsa se saca de la caja seca y se une
20 mediante la conexión F a un calderín de 500 ml para la
fabricación de resinas, provisto de un agitador y un tu-
bo desecador de cloruro cálcico. El contenido de la bolsa
se vuelca con la mayor rapidez posible sobre una solu-
ción de 8,10 g (0,075 moles) de p-fenilendiamina (subli-
25 mada a través de gel de sílice) en una mezcla de 130 ml

368 172



- 9 JUN 1964

1 de hexametilfosforamida (destilada de CaH_2 a presión
reducida y conservada sobre tamices moleculares 5A) y
140 ml de N-metil-2-pirrolidona (destilada de CaH_2 a
5 presión reducida y conservada sobre tamices molecula-
res 5A). Después de mezclar durante 5 minutos, se aña-
den de una sola vez, con intensa agitación, 15,23 g
(0,075 moles) de cloruro de tereftaloilo en polvo. La
temperatura de la mezcla de reacción se modera con un
10 baño de agua fría (por ejemplo, 20°C). La mezcla se con-
vierte en una masa gomosa en 5 minutos y se deja en re-
poso durante la noche a la temperatura ambiente. Después
la mezcla se combina con agua y se agita a gran veloci-
15 dad en una mezcladora de 1 galón (3,785 litros). El só-
lido se lava tres veces con agua agitándolo en una mez-
cladora y se aísla por filtración a través de un embudo
Buchner de vidrio sinterizado y poro grosero. El sólido
se seca durante la noche en una estufa de vacío a unos
20 70°C . Las perlas de sólido amarillo resultantes (25,6 g)
se muelen en un molino Wiley hasta que atraviesan un
tamiz de 20 mallas. Después se trituran en ácido fórmico
al 98 % caliente, durante varias horas. El ácido se sepa-
ra por filtración y el sólido se lava con varias porcio-
25 nes de agua y después se seca durante la noche a unos
 70°C en una estufa de vacío. El rendimiento de polímero



- 9

1 es 19,0 g (91 % del teórico). La viscosidad inherente,
medida en una solución de 125 mg de polímero en 25,0 ml
de ácido sulfúrico al 95-98 % en peso, es 6,22.

5 Preparación del dope: Una mezcla de 7,5 g del po-
límero anterior y 67,5 g de ácido sulfúrico fumante (0,8 %
de SO₃ libre) se mezcla en condiciones anhidras con un
agitador de paletas impulsado mecánicamente en un matraz
de fondo redondo de 200 ml, mientras se enfría con un
baño de agua y hielo. La mezcla se agita durante varias
10 horas hasta que no pueden observarse visualmente ninguna
partícula sólida, durante cuyo tiempo el baño refrigeran-
te se deja calentar hasta la temperatura ambiente. El do-
pe resultante presenta opalescencia por agitación y des-
polariza a la luz polarizada en un plano.

15 Preparación de fibras por hilatura en mojado: El
dope para hilatura preparado antes se centrifuga para eli-
minar los gases atrapados. Después se extruye mediante una
jeringa impulsada mecánicamente a través de una hilera
de metal precioso de 0,025 pulgadas (0,064 cm) de espesor
20 con 20 orificios de 0,002 pulgadas (0,005 cm) de diámetro
en un baño acuoso coagulante a 27°C. El baño de agua tie-
ne una anchura de unas 2 pulgadas (5,1 cm) y una profundi-
dad de 1 pulgada (2,54 cm) aproximadamente. Después de pa-
sar a través del baño durante unos 2 pies (0,61 m), el
25 hilo se saca del agua formando un ángulo de 45° aproxima-



1 damente y se pasa a un dispositivo arrollador impulsado
eléctricamente. El hilo se recoge en una bobina perfo-
rada a 31 pies/minuto (9,45 m/minuto). Después se lava
5 en agua corriente fría durante varias horas (por ejemplo
3 horas) y una parte se seca al aire sobre la bobina a
la temperatura ambiente. Los filamentos secos presentan
poca cristalinidad y un ángulo de orientación de 28° me-
dido en un diagrama de rayos X de ángulo ancho. Los fila-
mentos presentan los siguientes valores T/E/Mi/Den:
10 9,2/10,1/268/3,41.

Tratamiento térmico de las fibras mojadas: El hi-
lo anterior mojado (lavado) se pasa a 25 pies/minuto
(7,6 m/minuto) a través de un tubo (Dispositivo B) calenta-
do a 610°C y se recoge a 26,5 pies/minuto (8,1 m/minuto).
15 Las fibras resultantes presentan una gran cristalinidad
y un ángulo de orientación de 10° medido en un diagrama
de rayos X de ángulo ancho. Los filamentos presentan los
siguientes valores T/E/Mi/Den: 20,1/2,0/1069/2,78.

EJEMPLO 13

20 Este ejemplo ilustra la preparación de (1) una co-
poliamida al azar constituída por unidades periódicas se-
leccionadas entre el grupo formado por $-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$,
 $-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-$ y $-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$ (proporciones molares relati-
25 vas de 1:1:1, respectivamente), (2) un dope anisótropo de



1 oleum y la copoliámida y (3) fibras de la copoliámida.

Preparación del polímero: Se pesan 14,4 g (0,075 moles) de hidrocioruro de cloruro de p-aminobenzoilo en una bolsa de polietileno en una caja seca, es decir una

5 cámara mantenida en condiciones anhidras. El extremo abierto de la bolsa se fija a un tubo de vidrio de unas 3 pulgadas (7,6 cm) de longitud y una pulgada (2,54 cm) de diámetro interno, en uno de cuyos extremos se encuentra una junta interior T 29/26. El conjunto de la bolsa

10 se saca de la caja seca y se une mediante la junta T a un calderín de 1 litro para la fabricación de resina, provisto de un agitador y un tubo desecador de cloruro cálcico y se enfría con un baño de agua y hielo. El contenido de la bolsa se vuelca con la mayor rapidez posible (generalmente en 3 minutos) sobre una solución de

15 8,10 g (0,075 moles) de p-fenilendiamina (sublimada a través de gel de sílice) en una mezcla de 160 ml de hexametilfosforamida (destilada de CaH_2 a presión reducida y conservada sobre tamices moleculares 5A) y 100 ml de

20 N-metil-2-pirrolidona (destilada de CaH_2 a presión reducida y conservada sobre tamices moleculares 5A). Después de mezclar los ingredientes anteriores durante 5 minutos, se añaden de una sola vez, con intensa agitación, 15,23 g (0,075 moles) de cloruro de tereftaloilo pulverizado y se continúa enfriando con un baño de agua y

25



1 hielo. Al cabo de unos 20 minutos se obtiene un gel
transparente que se deja en reposo durante la noche a
la temperatura ambiente. Después el gel transparente
se combina con agua y se agita a gran velocidad en una
5 mezcladora de 1 galón (3,785 litros). El polímero se
lava tres veces con agua agitándolo en una mezcladora
y se aísla por filtración a través de un embudo Buchner
de vidrio sinterizado y poro grosero. El polímero se
seca durante la noche en una estufa de vacío a unos
10 70°C. Las perlas amarillas resultantes (37,1 g) se tri-
turan con ácido fórmico al 98 % caliente durante varias
horas. El ácido se separa por filtración a través de un
embudo Buchner de vidrio sinterizado y poro grosero. El
polímero se lava dos veces con agua en una mezcladora
15 en la forma antes descrita y finalmente se lava con ace-
tona. Se seca a vacío durante la noche a unos 70°C. El
rendimiento de polímero es 24,0 g (90,8 %). La viscosi-
dad inherente, medida en una solución de 125 mg de po-
límero en 25,0 ml de ácido sulfúrico al 95-98 % en peso,
es 3,73.

20 Preparación del dope: Una mezcla de 5,0 g del polí-
mero anterior y 45,0 g de ácido sulfúrico fumante (0,8 %
de SO₃ libre) se mezcla en condiciones anhidras con un
agitador de paletas impulsado mecánicamente en un matraz
25 de fondo redondo de 200 ml, mientras se enfría con un

360 172



-9 JUL

1 baño de agua y hielo. La mezcla se agita durante varias
horas, durante cuyo tiempo no pueden observarse partícu-
las sólidas. El dope resultante presenta opalescencia
por agitación y despolariza a la luz polarizada en un
5 plano.

Preparación de fibras por hilatura en mojado: El

 dope para hilatura preparado antes se centrifuga para
eliminar los gases atrapados. Después se extruye median-
te una jeringa impulsada mecánicamente a través de una
10 hilera de acero inoxidable de 0,010 pulgadas (0,025 cm)
de espesor con 20 orificios de 0,003 pulgadas (0,0076 cm)
de diámetro en un baño de agua a 27°C. El baño de agua
tiene una anchura de unas 2 pulgadas (5,1 cm) y una pro-
fundidad de 1 pulgada (2,54 cm) aproximadamente. Después
15 de pasar por el baño durante unos 2 pies (0,61 m), la
prefibra se saca del agua formando un ángulo de 45° apro-
ximadamente y se pasa a un dispositivo de arrollamiento
impulsado eléctricamente. El hilo se recoge en una bobina
perforada a 42 pies/minuto (12,8 m/minuto). Después
20 se lava con agua corriente fría durante varias horas (por
ejemplo, 3 horas) y se seca al aire a la temperatura am-
biente. Los filamentos presentan poca cristalinidad, un
ángulo de orientación de 32° y una velocidad sónica de
4,72 km/segundo. Los filamentos presentan los siguien-
25 tes valores T/E/Mi/Den: 8,6/10,8/205/5,89.



1 Tratamiento térmico de las fibras: El hilo an-
 tes preparado se pasa a 25 pies/minuto (7,63 m/minuto)
 a través de un tubo (Dispositivo A) calentado a 600°C y
 se recoge a 27 pies/minuto (8,24 m/minuto). Los filamen
 5 tos resultantes presentan una gran cristalinidad, un
 ángulo de orientación de 10°, una velocidad sónica de
 9,29 km/segundo y presentan los siguientes valores
 T/E/Mi/Den: 10,7/1,2/821/5,39.




10 Película: En un tubo de ensayo se introducen
 0,20 g del polímero anterior con 4,0 ml de un disolven-
 te preparado por disolución de 3,0 g de cloruro de li-
 tio en una mezcla de 66-2/3 ml de hexametilfosforamida y
 33-1/3 ml de N-metil-2-pirrolidona. La mezcla se agita
 con una espátula a la temperatura ambiente hasta que se
 15 obtiene una solución fluída transparente. Se añaden
 4,0 ml más de disolvente y la solución transparente re-
 sultante se extiende sobre la superficie de una placa de
 vidrio con un cuchillo de 0,005 pulgadas (0,0127 cm) de
 espesor. Después la placa se introduce en agua fría.
 20 Cuando el dope coagula, la película resultante se separa
 de la placa de vidrio y se seca prensándola entre toallas
 de papel absorbente a 70°C, en una estufa de vacío. La
 película seca es tenaz y presenta una ligera nebulosidad.

EJEMPLO 14

25 Este ejemplo ilustra la preparación de (1) una



1969

1 copoliamida al azar constituida por unidades periódicas
seleccionadas entre el grupo formado por -NH-  -CO- ,
 -NH-  -NH- y -CO-  -CO- (proporciones molares rela-
5 tivas de 3:1:1, respectivamente), (2) un dope anisótropo
de la copoliamida y (3) fibras de la copoliamida.

Preparación de polímero: Se pesan 57,6 g (0,30
moles) de hidrocloreuro de cloruro de p-aminobenzoilo en
una bolsa de polietileno en una caja seca, es decir una
10 cámara mantenida en condiciones anhidras. El extremo
abierto de la bolsa se fija a un tubo de vidrio de unas
3 pulgadas (7,6 cm) de longitud, uno de cuyos extremos
está provisto de una junta interna § 29/26. El conjunto
de la bolsa se saca de la caja seca y se une mediante la
15 junta § a un calderín de 1 litro para la fabricación
de resina, provisto de un agitador y un tubo desecador de
cloruro cálcico. El contenido de la bolsa se vuelca con
la mayor rapidez posible sobre una solución de 10,8 g
(0,10 moles) de p-fenilendiamina (sublimada a través de
20 gel de sílice) en una mezcla de 260 ml de hexametilfos-
foramida (destilada de CaH_2 a presión reducida y conser-
vada sobre tamices moleculares 5A) y 280 ml de N-metil-2-
pirrolidona (destilada de CaH_2 a presión reducida y con-
servada sobre tamices moleculares 5A). Después de mezclar
25 durante 3 minutos, se añaden con intensa agitación 20,30 g



JUN 1969

1 (0,10 moles) de cloruro de tereftaloilo (sublimado). La
temperatura de la mezcla es moderada con un baño de agua
a la temperatura ambiente. La mezcla se vuelve viscosa
rápidamente y en unos 10 minutos se obtiene una masa só-
5 lida. Esta masa sólida se deja en reposo durante 2 días.
Después la masa sólida se combina con agua y se agita a
gran velocidad en una mezcladora de 1 galón (3,785 litros).
El polímero se lava tres veces con agua agitándolo en una
mezcladora y se aísla por filtración sobre un embudo
10 Buchner de vidrio sinterizado y poro grosero. El polímero
se seca durante la noche en una estufa de vacío a unos
70°C. El rendimiento de polímero es 58,0 g (97,5 % del
teórico). La viscosidad inherente, medida en una solución
de 125 mg de polímero en 25,0 ml de ácido sulfúrico al
15 95-98 % en peso, es 3,77.

Preparación del dope: Una mezcla de 40,0 g del
polímero anterior y 360 g de ácido sulfúrico al 99,5 % en
peso se mezcla en condiciones anhidras con un agitador de
acero inoxidable impulsado mecánicamente, en un calderín
20 de 500 ml para la fabricación de resinas, mientras se
enfría con un baño de agua y hielo. La mezcla se agita
durante toda la noche, durante cuyo tiempo el baño de
refrigeración se deja calentar hasta la temperatura am-
biente. El dope resultante presenta opalescencia por agi-
25 tación y despolariza a la luz polarizada en un plano.



1969

1 Preparación de fibras por hilatura en mojados: El
dope para hilatura preparado antes se centrifuga para eli-
minar los gases atrapados y cualquier partícula sólida.
Después se extruye a una velocidad de unos 0,8 ml/minuto
5 bajo una presión de 380 psi (26,6 kg/cm²) a través de una
hilera de metal precioso de 0,025 pulgadas (0,064 cm) de
espesor con 20 orificios de 0,002 pulgadas (0,005 cm) de
diámetro, en un baño acuoso mantenido a 16°C. El baño
10 tiene una anchura de unas 16 pulgadas (40 cm), una profun-
didad de 5,5 pulgadas (14 cm) y una longitud de 37 pulga-
das (94 cm), con unos cilindros de acero inoxidable si-
tuados a una distancia de 2 pies (0,61 m) aproximadamente.
El hilo se arrastra a través del baño y alrededor de los
cilindros de forma que realiza tres pasadas por el agua
15 del baño. Después se saca mediante una guía en forma de
rabo de cerda, formando un ángulo de 45° y se pasa a un
dispositivo arrollador impulsado eléctricamente. El hilo
se recoge en una bobina perforada a 33 pies/minuto (10,1
20 m/minuto). Después se lava en agua corriente fría duran-
te varias horas (por ejemplo, 3 horas) y se seca en aire
a la temperatura ambiente. Los filamentos presentan una
cristalinidad media y un ángulo de orientación de 28°.
Los filamentos presentan los siguientes valores T/E/Mi/Den:
25 10,2/7,8/264/2,13.

366 172



JUN 1964

1 Tratamiento térmico de las fibras: El hilo antes
preparado se pasa a 25 pies/minuto (7,6 m/minuto) a tra-
vés de un tubo (Dispositivo B) calentado a 586° y se
arrolla a 25,8 pies/minuto (7,86 m/minuto). Las fibras
5 resultantes presentan gran cristalinidad, un ángulo de
orientación de 10° y una velocidad sónica de 11,51 km/se-
gundo. Los filamentos presentan los siguientes valores
T/E/Mi/Den: 15,6/1,8/838/2,00.

EJEMPLOS 15-17

10 Los tres ejemplos siguientes ilustran la prepa-
ración de dopes anisótropos de oleum que contienen mez-
clas de poli(p-benzamida) y poli(p-fenilentereftalamida)
y la preparación de fibras a partir de estos dopes. Se
dan por separado las preparaciones de poli(p-benzamida)
15 y poli(p-benzamida) y poli(p-fenilentereftalamida).

Preparación de poli(p-benzamida): Se pesan 120 g
(0,625 moles) de hidrocioruro de cloruro de p-aminoben-
zoilo en una bolsa de polietileno en una caja seca, es
decir, una cámara mantenida en condiciones anhidras. El
20 extremo abierto de la bolsa se fija a un tubo de vidrio
de unas 3 pulgadas (7,6 cm) de longitud, uno de cuyos ex-
tremos lleva una junta interna § 29/26. El conjunto de
la bolsa se saca de la caja seca y se une mediante la
junta § a un calderín de 1 litro para la fabricación de
25 resinas, provisto de un agitador neumático y un tubo



JUN 1965

1 desecador de cloruro cálcico. El contenido de la bolsa
se vuelca con la mayor rapidez posible sobre una mezcla
de 360 ml de hexametilfosforamida (destilada de CaH_2 a
presión reducida y conservada sobre tamices moleculares
5 5A) y 180 ml de N-metil-2-pirrolidona (destilada de
 CaH_2 a presión reducida y conservada sobre tamices mole-
culares 5A), con intensa agitación y enfriamiento con un
baño de agua y hielo. La mezcla se vuelve una masa sólida
en 13 minutos. Se deja en reposo durante la noche a la
10 temperatura ambiente. Después la masa sólida se combina
con agua y se agita a gran velocidad en una mezcladora
de 1 galón (3,785 litros). El polímero se lava tres ve-
ces con agua agitándolo en una mezcladora y se aísla por
filtración a través de un embudo Buchner de vidrio sinte-
15 rizado y poro grosero. El polímero se seca durante la
noche en una estufa de vacío a unos 70°C . El rendimien-
to de polímero es 70,0 g (94,3 % del teórico). La visco-
sidad inherente, medida en una solución de 125 mg de po-
límero en 25,0 ml de ácido sulfúrico al 95-98 % en peso,
20 es 2,83.

Preparación de poli(p-fenilentereftalamida): Se
añaden 20,31 g (0,10 moles) de cloruro de tereftaloilo
pulverizado a una solución de 10,80 g (0,10 moles) de
p-fenilendiamina y 60 ml de N-metil-2-pirrolidona y se
25



JUN 1969

1 agita a gran velocidad en una mezcladora de 1 cuartillo
(0,946 litros). Se obtiene una masa rígida en algunos
minutos. Después de 20 minutos, la masa se combina con
5 agua y se agita a gran velocidad en una mezcladora de
1 cuartillo (0,946 litros). El polímero se lava cuatro
veces con agua, una vez con alcohol y finalmente con
acetona agitándolo en una mezcladora y se aísla por fil-
tración. El polímero se seca durante la noche en una es-
tufa de vacío a unos 100°C. El rendimiento de polímero
10 es 23,0 g (96,7 % del teórico). La viscosidad inherente,
medida en una solución de 125 mg de polímero en 25,0 ml
de ácido sulfúrico al 95-98 % en peso, es 3,67.

Preparación de un dope anisótropo: Se mezclan
15 poli-1,4-benzamida y poli(p-fenilentereftalamida), pre-
paradas en la forma antes descrita, en las cantidades
indicadas en la Tabla I, con 45,0 g de ácido sulfúrico
fumante (0,8 % de SO₃ libre) en un matraz de fondo re-
dondo de 200 ml, provisto de un agitador de paletas im-
20 pulsado mecánicamente, mientras se enfría con un baño
de agua y hielo. La mezcla se agita durante la noche,
durante cuyo tiempo se deja que el baño de refrigeración
se caliente a la temperatura ambiente. Los dopes son
fluídos y presentan opalescencia por agitación.

25

300472



1969

TABLA I - DOPES

<u>Dope: Ejemplo</u>	<u>Poli(p-benzamida)</u>	<u>Poli(p-fenilen- tereftalamida)</u>
15	2,5 g	2,5 g
16	1,25 g	3,75 g
17	3,75 g	1,25 g

Preparación de fibras por hilatura en mojado: Cada uno de los dopes para hilatura preparados en la forma indicada se centrifuga para separar los gases atrapados y después se extruye mediante un pistón impulsado mecánicamente a través de una hilera de metal preciso de 0,025 pulgadas (0,064 cm) de espesor con 20 orificios de 0,003 pulgadas (0,0076 cm) de diámetro en un baño de agua coagulante a 25°C. El baño de agua tiene una anchura de unas 2 pulgadas (5,1 cm) y una profundidad de 1 pulgada (2,54 cm) aproximadamente. Después de pasar a través del baño durante unos 2,5 pies (0,76 m) el hilo se saca del agua formando un ángulo de 45° aproximadamente y se pasa a un dispositivo de arrollamiento impulsado eléctricamente. El hilo se recoge en una bobina perforada a la velocidad indicada en la Tabla II. Después se lava en agua corriente fría durante varias horas (por ejemplo, 3 horas) y se separa una parte para su tratamiento térmico. El resto se seca al aire a la temperatura ambiente. Los filamen-

369 172



JUN 1969

1 tos presentan los ángulos de orientación (A.O.) y los valores T/E/Mi/Den indicados en la Tabla II (todos a una velocidad de extensión del 10 %).

TABLA II - FIBRAS TAL QUE EXTRUIDAS

Dope: Ejemplo	Velocidad de recogida de la fibra	Propiedades de la fibra				
		T	E	Mi	Den	A.O.
15	30 pies/min. (9,1 m/min.)	5,8	9,6	165	4,98	28°
16	35 pies/min. (10,7 m/min.)	7,1	10,0	220	4,11	25°
10 17	35 pies/min. (10,7 m/min.)	4,8	10,8	161	5,42	31°

15 Tratamiento térmico de las fibras mojadas: El hilo anterior mojado (lavado) tal que extruído se pasa a 25 pies/minuto (7,64 m/minuto) a través de un tubo (Dispositivo B) calentado a 640° y se recoge a las velocidades indicadas en la Tabla III. Las fibras resultantes presentan los ángulos de orientación y los valores T/E/Mi/Den indicados en la Tabla III. El hilo seco hilado a partir del dope 15 (Tabla II) se pasa a 25 pies/minuto (7,63 m/minuto) a través de un sistema de tubos llenos de nitrógeno, calentados a 600° y se recoge a 26,5 pies/minuto (8,1 m/minuto). Las fibras resultantes presentan una gran cristalinidad y un ángulo de orientación de 12° medido en un diagrama de rayos X de ángulo ancho. Los filamentos presentan los siguientes valores T/E/Mi/Den: 11,8/1,3/889/4,80.

20

25

308172



JUN 1969

TABLA III - FIBRAS TRATADAS TERMICAMENTE

Fibra del dope	Velocidad de reco gida de la fibra	Propiedades de la fibra					
		T	E	Mi	O.A.	Den.	
15	28,5 pies/min. (8,7 m/minuto)	15,9	1,8	946	8°	5,98	
5	16	27,0 pies/min. (8,2 m/minuto)	14,3	1,4	1056	9°	3,58
	17	27,5 pies/min. (8,4 m/minuto)	10,2	1,4	805	10°	3,76

EJEMPLO 18

Este ejemplo ilustra la preparación de (1) una co-
poliamida al azar constituida por unidades periódicas se-

leccionadas entre el grupo formado por $-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$,
 $-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-$ y $-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$ (proporciones molares relati-

vas de 9:1:1, respectivamente), (2) un dope anisótropo de
urea y copoliamida y (3) fibras de la copoliamida.

Preparación del polímero: Un calderín de 1 litro
para la fabricación de resinas, provisto de un agitador
de disco de cizalla de acero inoxidable Carpenter 20, im-
pulsado por aire, un tubo de entrada de nitrógeno y un
tubo desecador de cloruro cálcico, se flamea con un
mechero Bunsen y simultáneamente se lava con nitrógeno.
Se cierra herméticamente el calderín y se introduce en
una caja seca, es decir, una cámara mantenida en condi-
ciones anhidras. Dentro de la caja seca se vierten en un
matraz erlenmeyer 352 ml de tetrametilurea y después el



1969

1 matraz se cierra herméticamente y se enfría con hielo.
En la caja seca se pesan 3,888 g (0,036 moles) de p-fe-
nilendiamina y 7,308 g (0,036 moles) de cloruro de teref-
taloilo, se muelen con una maza en un mortero y se trans-
5 fieren a un matraz erlenmeyer que después se cierra her-
méticamente. Se pesan en la caja seca 62,220 g (0,324 mo-
les) de hidrocioruro de cloruro de p-aminobenzoilo y se
transfieren al "calderín de resina". El calderín se saca
de la caja seca, se conecta de nuevo al motor agitador y
10 al conducto de nitrógeno y se enfría en un baño de hielo.
Se vierte rápidamente tetrametilurea sobre el hi-
drocloruro de cloruro de p-aminobenzoilo que se está agi-
tando a gran velocidad. Inmediatamente se añade a la so-
lución reaccionante anterior la mezcla de p-fenilendiami-
15 na y cloruro de tereftaloilo. La solución citada se agita
durante 15 minutos con refrigeración en un baño de hielo,
durante 2,25 horas, a unos 25°C. La solución se combina
con agua en una mezcladora, se agita a gran velocidad du-
rante 5 minutos y se filtra el precipitado resultante.
20 El precipitado se lava tres veces con agua y una vez con
alcohol agitándolo en una mezcladora (3-5 minutos). Des-
pués de cada lavado se filtra sobre un embudo Buchner de
vidrio sinterizado y poro medio. El producto se seca du-
rante 16 horas a 90°C en una estufa de vacío, con corrien-
25 te de nitrógeno. El rendimiento de polímero es 99,6 %,

368472



JUN 1969

1 $\eta_{inh} = 1,40.$

5 Preparación del dope: En un calderín de 500 ml para la fabricación de resinas, provisto de un agitador de disco de cizalla neumático, un condensador y un tubo desecador de cloruro cálcico, se introducen 30 g del
10 polímero anterior y 270 g de una solución de tetrametilurea/cloruro de litio, conteniendo 6,54 % en peso de la sal. La mezcla resultante se enfría durante 2 horas en dióxido de carbono sólido y después se agita a 125°C
15 (temperatura del baño de aceite) durante 2 horas. A los 45 minutos comienza la licuefacción. La mezcla se enfría durante 2 horas en dióxido de carbono sólido y después se agita a 125°C (temperatura del baño de aceite) durante 15 horas. El dope que se forma se enfría de nuevo durante 2 horas en dióxido de carbono sólido y después se
20 agita a 130°C (temperatura del baño de aceite) durante 5 horas y a 120°C (temperatura del baño de aceite) durante 15 horas. Se evapora la tetrametilurea en cantidad suficiente para formar un dope para hilatura con 13 % de sólidos en peso. El dope en forma de capa delgada des-
25 polariza a la luz polarizada en un plano.

Preparación de fibras para hilatura en seco: El dope preparado antes se calienta a unos 110°C y se extruye a una velocidad de unos 2,34 ml/minuto, bajo una presión de 80-85 psi (5625-5976 g/cm²), a través de una hi-

368172



JUN 1969

1 lera de tipo protuberante, caliente, (125°C), con 6 orifi-
cios de 0,004 pulgadas (0,01 cm) de diámetro, en una co-
luna desecadora cuyas paredes se mantienen entre 198° y
207 $^{\circ}\text{C}$. La columna se barre con una corriente simultánea
5 de nitrógeno seco ($4-3/4$ pies³/minuto; $0,1344$ m³/minuto),
que entra en la columna a 235°C . Los filamentos emergen-
tes pasan sobre un pequeño cilindro guía provisto de una
solución de acabado y son arrollados en una bobina a ra-
zón de 152 yardas/minuto (139 m/minuto). Esto significa
10 un factor de estirado de la hilatura de 2,91. Estos fila-
mentos extruídos opacos se vuelven lustrosos al ser intro-
ducidos en varias aguas a 25°C para separar el disolven-
te y la sal residuales. La viscosidad inherente del polí-
mero en los filamentos es 1,48. Los filamentos lixiviados
15 en agua y secados al aire (70°F , 21°C , 65 % de humedad re-
lativa), presentan una cristalinidad media y un ángulo de
orientación de 27° . Los filamentos que han sido descruda-
dos presentan los siguientes valores T/E/Mi/Den: 8,5/2,8/
443/3,01.

20 Tratamiento térmico de las fibras: Los filamen-
tos preparados antes se pasan en estado tirante sobre una
placa de 3 pulgadas (7,62 cm) mantenida a 530°C , bajo una
capa de nitrógeno, en una operación en una sola etapa con
objeto de aumentar su longitud en 0-1 %. El tiempo de per-
25 manencia sobre la placa caliente es alrededor de 2 segun-

368172



JUN 1969

1 dos. Las fibras resultantes presentan una gran cristali-
nidad y tienen un ángulo de orientación de 12° . Los fila-
mentos tienen los siguientes valores T/E/Mi/Den (fibra
descrudada): 12,9/1,4/915/2,94.

5

EJEMPLO 19

Este ejemplo es similar al Ejemplo 18, a excepción
de que las unidades periódicas citadas de la copoliámidá
se encuentran en las proporciones molares de 2:1:1, res-
pectivamente, con las diferencias establecidas en el equi-
po y en el procedimiento.

10

Preparación del polímero: El equipo y el procedi-
miento son los mismos descritos en el Ejemplo 18 con las
siguientes excepciones:

15

Los productos intermedios son 8,110 g (0,075 mo-
les) de p-fenilendiamina, 15,227 g (0,075 moles) de clo-
ruro de tereftaloilo, 28,805 g (0,150 moles) de hidroclo-
ruro de cloruro de p-aminobenzoilo y 300 ml de hexametil-
fosforamida.

20

La solución reaccionante se agita durante 0,5 ho-
ras a 0°C aproximadamente y durante 1,5 horas a 25°C apro-
ximadamente.

El rendimiento de polímero es 99,4 % y la visco-
sidad $\eta_{inh} = 1,16$.

25

Preparación del dope: En un calderín de 500 ml
para la obtención de resinas, provisto de un agitador de



JUN 1969

1 disco de cizalla neumático, un condensador y un tubo de-
secador de cloruro cálcico, se introducen 30 g del polí-
mero anterior y 270 g de solución de tetrametilurea/cloru-
ro de litio conteniendo 6,54 % en peso de la sal. Mediante
5 enfriamiento repetido en dióxido de carbono sólido y agi-
tación a 125°C (temperatura del baño de aceite) no se con-
sigue la desintegración completa del material sólido pero
dos enfriamientos adicionales en dióxido de carbono sólido
durante 3 horas con sus correspondientes agitaciones a
10 100°C durante 4 horas proporcionan un dope que contiene
10 % de polímero en peso.

Preparación de fibras para hilatura en seco: El
dope preparado antes se calienta a 90°C y se extruye a
razón de unos 3,5 ml/minuto bajo una presión de 140 psi
15 (9843 g/cm²) a través de una hilera caliente (116°C) con
9 orificios de 0,005 pulgadas (0,0127 cm) de diámetro ca-
da uno, en una columna desecadora cuyas paredes se mantie-
nen entre 197° y 207°C. La columna se barre con una corrien-
te simultánea de nitrógeno seco (4,5 pies³/minuto, 0,1274
20 m³/minuto) que entra en la columna a 264°C. Los filamen-
tos emergentes pasan sobre un pequeño cilindro guía que
contiene una solución de acabado y se arrollan en una bo-
bina a una velocidad de 152 yardas/minuto (139 m/minuto).
Esto significa un factor de estirado de hilatura de 4,6.
25 Estos filamentos extruídos se sumergen en varias aguas a



JUN. 1969

1 25°C para separar el disolvente y la sal residuales. Los
filamentos lixiviados con agua y secados al aire (70°F,
21°C, 65 % de humedad relativa) presentan una cristali-
5 dad media y un ángulo de orientación de 35°. Los filamen-
tos que han sido descrudados presentan los siguientes va-
lores T/E/Mi/Den: 3,4/2,5/216/3,34.

Tratamiento térmico de las fibras: El equipo y
el procedimiento son los mismos descritos en el Ejemplo 18.
Las fibras resultantes presentan una gran cristalinidad y
10 tienen un ángulo de orientación de 15°. Los filamentos pre-
sentan los siguientes valores T/E/Mi/Den (fibra descrudada):
7,2/0,7/886/1,68.

EJEMPLO 20

Este ejemplo ilustra la preparación de (1) copoli-
15 (p-fenilen-p,p'-bifenildicarboxamida/isoftalamida) (90/10),
(2) un dope anisótropo de oleum y copoliamida y (3) fibras
de la copoliamida.

Preparación del polímero: Un calderín de 500 ml
para la fabricación de resinas, provisto de un agitador
20 del tipo de batidor de huevos, de acero inoxidable, un
tubo de entrada de nitrógeno y un tubo desecador de clo-
ruro cálcico, se calienta con un mechero Bunsen y se la-
va simultáneamente con nitrógeno. El calderín se cierra
herméticamente y se introduce en una caja seca. Se pesan
25



JUN. 1969

1 9,733 g (0,09 moles) de p-fenilendiamina en la caja se-
ca y se introducen en el "calderín de resina". Se miden
en la caja seca 192 ml de hexametilfosforamida y 48 ml
de N-metil-2-pirrolidona y se vierten en el calderín.
5 Este último se saca de la caja seca y se vuelve a conec-
tar al motor de agitación y al conducto de nitrógeno. La
mezcla se agita hasta que se produce la disolución de
la diamina y después el calderín se enfría en un baño de
hielo.

10 Se pesan en la caja seca 1,827 g (0,009 moles)
de cloruro de isoftaloilo y 22,609 g (0,081 moles) de
cloruro de 4,4'-dibenzoilo, se combinan y se añaden de
una sola vez a la solución de diamina. La agitación rápi-
da y la refrigeración con hielo se prosiguen durante 2
15 horas. Alrededor de este momento la mezcla de reacción
solidifica en una masa gelatinosa que ya no se puede agi-
tar. Esta última se deja en reposo a unos 25°C durante
64 horas aproximadamente. La masa gelatinosa se combina
con agua en una mezcladora, se agita la mezcla a gran
20 velocidad y el precipitado resultante se filtra sobre un
embudo Buchner de vidrio sinterizado y poro medio. El
precipitado se lava tres veces con agua y dos veces con
alcohol agitándolo en una mezcladora y filtrando después
de cada lavado. El producto se seca durante 16 horas a
25 80°C en una estufa de vacío, con corriente de nitrógeno.



JUN 1969

1 El rendimiento de polímero es alrededor del 100 %,

$$\eta_{inh} = 2,51.$$

5 Preparación del dope: En un frasco de centrífuga provisto de un agitador se combinan 25,812 g del polímero anterior y 146,27 g de ácido sulfúrico al 100,72 % (3,2 % de SO₂ libre). La mezcla se agita a unos 25°C para formar un dope anisótropo que contiene 15 % en peso del copolímero. El valor DDA de un dope al 15 % en peso en ácido sulfúrico al 100,81 % es 98,2.

10 Preparación de fibras por hilatura en mojado: El dope antes preparado se introduce a 25°C en una célula de acero inoxidable Carpenter 20 y se extruye a través de una hilera con 20 orificios de 0,003 pulgadas (0,076 mm) de diámetro en ácido sulfúrico al 10 % en peso, a 25°C.

15 Los filamentos coagulados se arrollan en una bobina, dejando gotear agua sobre la misma, a una velocidad de 43 pies/minuto (13 m/minuto). Estos filamentos se sumergen en varias aguas a 25°C hasta que la última ya no es ácida.

20 Los filamentos lixiviados con agua y secados al aire (70°F, 21°C, 65 % de humedad relativa) presentan poca cristalinidad con un ángulo de orientación de 28° y una velocidad sónica de 6,10 km/segundo. Los filamentos (como es) tienen los siguientes valores T/E/Mi/Den: 5,2/4,7/273/10,72.

25



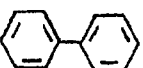



JUN. 1969

1 Tratamiento térmico de las fibras: Las fibras
secas preparadas anteriormente se pasan a través de un
tubo a 600°C, a una velocidad de 25 pies/minuto (7,62
m/minuto), (Dispositivo A). Las fibras estiradas 1,04X
5 presentan una gran cristalinidad y tienen un ángulo de
orientación de 12°. Los filamentos tienen las siguientes
propiedades T/E/Mi/Den (fibra descrudada): 8,8/1,4/706/
12,26.

EJEMPLO 21

10 Este ejemplo ilustra la preparación de (1) una
copoliámida al azar constituida por unidades periódicas

seleccionadas entre el grupo formado por -NH--NH-,
15 -NH--NH-, -CO--CO- y -CO--CO- (propor-
ciones molares relativas de 95:5:95:5, respectivamente),
(2) un dope anisótropo de oleum y la copoliámida y (3)
fibras de la copoliámida.

20 Preparación del polímero: Un calderín de 500 ml
para la fabricación de resinas, provisto de un agitador
del tipo de batidor de huevos, de acero inoxidable, un
tubo de entrada de nitrógeno y un tubo desecador de clo-
ruro cálcico se quema con un mechero Bunsen y se lava
25 simultáneamente con nitrógeno. El calderín se cierra her-



9 JUN 1969

1 méticamente y se introduce en una caja seca. Se pesan
en la caja seca 9,246 g (0,0855 moles) de p-fenilendiamina y 0,487 g (0,0045 moles) de m-fenilendiamina y se introducen en el "calderín de resina". Se miden en
5 la caja seca 192 ml de hexametilfosforamida y 48 ml de N-metil-2-pirrolidona y se vierten en el calderín. Este último se saca de la caja seca y se conecta de nuevo al motor de agitación y al conducto de nitrógeno. Cuando se produce la disolución de las diaminas, el calderín se
10 enfria en un baño de hielo. Se pesan en la caja seca 0,914 g (0,0045 moles) de cloruro de isoftaloilo y 23,865 g (0,0855 moles) de cloruro de 4,4'-dibenzoilo, se combinan y se agregan de una sola vez a la solución anterior, que se agita rápidamente. La mezcla de reacción se agita du
15 rante 18 horas con refrigeración. El gel viscoso se combina con agua, se agita en una mezcladora y se filtra el precipitado. El precipitado se lava tres veces con agua y una vez con alcohol agitando en un mezclador y filtrando. El producto se seca durante 16 horas a 80°C en una
20 estufa de vacío, con corriente de nitrógeno. El rendimiento es 100 %, $\eta_{inh} = 2,79$.

Preparación del dope: En un frasco de centrífuga provisto de un agitador se combinan 28,41 g del polímero anterior y 161,0 g de ácido sulfúrico al 100,72 %
25



9 JUN 1969

1 (3,2 % de SO_3 libre). La mezcla se agita a unos 25°C
hasta que se forma un dope anisótropo liso (contenien-
do 15 % en peso de copolímero). El valor DDA de un dope
al 15 % en peso en ácido sulfúrico al 100,81 % es 95,4.

5 Preparación de fibras por hilatura en mojado: El
dope anisótropo anterior se introduce en una célula de
acero inoxidable Carpenter 20 y se extruye a través de
una hilera con 20 orificios de 0,003 pulgadas (0,076 mm)
de diámetro en ácido sulfúrico al 10 % en peso, a unos
10 $19,5^\circ\text{C}$. Los filamentos coagulados pasan sobre una guía
hasta una bobina arrolladora sumergida en agua, a una
velocidad de 37,5 pies/minuto (11,4 m/minuto). Estos fi-
lamentos se sumergen en varias aguas a 25°C hasta que
la última ya no es ácida. Los filamentos lixiviados con
15 agua y secados al aire (70°F , 21°C , 65 % de humedad re-
lativa) presentan poca cristalinidad con un ángulo de
orientación de 27° y una velocidad sónica de 5,97 km/se-
gundo. Los filamentos (como es) tienen los siguientes
valores T/E/Mi/Den: 5,6/5,3/297/8,98.






20 Tratamiento térmico de las fibras: Las fibras
secas y mojadas (que nunca se dejan secar) se pasan a
través de un tubo a 600°C , a una velocidad de 25 pies/
minuto (7,62 m/minuto) (Dispositivo A). Las fibras moja-
das que se estiran 1,04X presentan una gran cristalini-
25 dad y un ángulo de orientación de 9° . Los filamentos



JUN 1969

1 (como es) tienen los siguientes valores T/E/Mi/Den:
12,3/1,6/837/7,997. Las fibras secas que se estiran
1,04X tienen una gran cristalinidad, un ángulo de
orientación de 9° y una velocidad sónica de 8,84 km/
5 segundo. Los filamentos (como es) tienen los siguien-
tes valores T/E/Mi/Den: 12,8/1,8/817/7,95.

EJEMPLO 22

Este ejemplo ilustra la preparación de (1)
una copoliámida al azar constituida por unidades pe-
riódicas seleccionadas entre el grupo formado por
10 -NH-  -NH- , -NH-  -NH- , -CO-   -CO- y
 -CO-  -CO- (proporciones molares relativas de 9:1:9:1,
respectivamente), (2) un dope anisótropo de oleum y la
15 copoliámida y (3) fibras de la copoliámida.

Preparación del polímero: El equipo y el proce-
dimiento son los mismos descritos en el Ejemplo 21,
con las siguientes excepciones:

Los productos intermedios son 8,760 g (0,081
20 moles) de p-fenilendiamina, 0,973 g (0,009 moles) de
m-fenilendiamina, 192 ml de hexametilfosforamida, 48 ml
de N-metil-2-pirrolidona, 1,827 g (0,009 moles) de clo-
ruro de tereftaloilo y 22,609 g (0,081 moles) de cloru-
ro de 4,4'-dibenzoilo.

25 La mezcla de polimerización se agita durante



1969

1 2 horas y se enfría en un baño de hielo. El sistema
polimérico forma gradualmente un gel viscoso, no agi-
table. Esta masa se deja en reposo durante 16 horas.
El producto se seca durante 16 horas a 90°C en una
5 estufa de vacío con corriente de nitrógeno. El rendi-
miento es de 100 %, $\eta_{inh} = 2,26$.

Preparación del dope: En un frasco de centrí-
fuga provisto de un agitador se combinan 27,864 g del
polímero anterior y 157,90 g de ácido sulfúrico al
10 100,72 % (3,2 % de SO₃ libre). Esta mezcla se agita a
unos 25°C durante 8 horas para formar un dope anisó-
tropo que contiene 15 % en peso de copolímero. El va-
lor DDA de un dope al 15 % en peso en ácido sulfúrico
al 100,81 % es 52,3.

15 Preparación de fibras por hilatura en mojado: El
dope anisótropo anterior, a unos 25°C, se introduce en
una célula de hilatura Carpenter 20 y se extruye a tra-
vés de una hilera que contiene 20 orificios de 0,003
pulgadas (0,076 mm) de diámetro en ácido sulfúrico al
20 10 % en peso, a 23°C. Las fibras se pasan sobre una guía
hasta una bobina de arrollamiento (haciendo gotear agua
sobre ella) a una velocidad de 46 pies/minuto (14 m/mi-
nuto). Los filamentos extruídos se sumergen en varias
aguas a 25°C, hasta que la última ya no es ácida. Los
25 filamentos lixiviados con agua y secados al aire (70°F,



JUN 1969

1 21°C, 65 % de humedad relativa) presentan trazas de
crystalinidad, con un ángulo de orientación de 36°
aproximadamente y una velocidad sónica de 5,59 km/se-
gundo. Los filamentos (como es) tienen los siguientes
5 valores T/E/Mi/Den: 5,8/7,2/236/12,00 (velocidad de
extensión, 60 %).

Tratamiento térmico de las fibras: Los fila-
mentos secos preparados anteriormente se pasan a
25 pies/minuto (7,62 m/minuto) a través de un tubo a
10 600°C (Dispositivo A). Las fibras estiradas 1,04X pre-
sentan una cristalinidad media, un ángulo de orienta-
ción de 14° y una velocidad sónica de 7,81 km/segundo.
Los filamentos tienen las siguientes propiedades
T/E/Mi/Den (como es la fibra): 10,3/2,2/596/8,85.

15

EJEMPLO 23

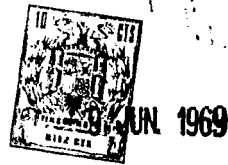
20

Este ejemplo ilustra la preparación de (1) co-
poli(p-fenilen-p,p'-bifenildicarboxamida/tereftalamida)
(75/25 en la Parte A, 60/40 en la Parte B), (2) dopes
anisótropos de las mismas con oleum y (3) fibras de
las mismas.

PARTE A

25

Preparación del polímero: Un calderín de 1 li-
tro para fabricación de resinas, provisto de un agita-
dor del tipo de batidor de huevos, de acero inoxidable,
un tubo de entrada de nitrógeno y un tubo desecador



1 de cloruro cálcico, se flamea con un mechero Bunsen
y se lava simultáneamente con nitrógeno. El calderín
se cierra herméticamente y se introduce en una caja
seca. Se pesan en la caja seca 8,652 g (0,08 moles)
5 de p-fenilendiamina y se introducen en el "calderín
de resina". Se miden en la caja seca 171 ml de hexa-
metilfosforamida y 43 ml de N-metil-2-pirrolidona y
se vierten en el calderín. Este último se saca de la
caja seca y se conecta de nuevo al motor agitador y
10 al conducto de nitrógeno. Cuando se ha producido la
disolución de la diamina, el calderín se enfría en
un baño de hielo.

Se pesan en la caja seca 16,7473 g (0,06 mo-
les) de cloruro de 4,4'-dibenzoilo y 4,0604 g (0,02
15 moles) de cloruro de tereftaloilo (ambos finamente
divididos), se combinan y se agregan de una sola vez
a la solución de diamina rápidamente agitada. Se agita
la mezcla de reacción y se enfría con un baño de hie-
lo durante 1 hora. Solidifica formando un gel viscoso.
20 Se agita durante 16 horas a 25°C y después el gel se
combina con agua, se agita en una mezcladora y se
filtra el precipitado resultante. El producto se lava
tres veces con agua y una vez con alcohol agitándolo
en una mezcladora y después se filtra. Se seca duran-
25 te 16 horas a 80°C en una estufa de vacío, con corrien



JUN. 1960

1 te de nitrógeno. El rendimiento es 100 %, $\eta_{inh} = 4,17,$
4,13.

5 Preparación del dope: En un frasco de centrífuga provisto de un agitador se combinan 169,3 g de
ácido sulfúrico al 100,70 % (3,1 % de SO₂ libre) y 22,0 g
del polímero anterior. Esta mezcla se agita a unos 25°C
hasta que se forma un dope anisótropo liso, que contiene
11,5 % en peso de polímero. El valor DDA de un dope
al 11,5 % en peso en ácido sulfúrico al 100,81 % es
10 97,2.

15 Preparación de fibras por hilatura en mojado:
La solución anisótropa anterior se coloca en una célula
de hilatura de acero inoxidable Carpenter 20 y se
extruye a través de una hilera que contiene 20 orificios
de 0,003 pulgadas (0,076 mm) de diámetro en ácido
sulfúrico al 10 % en peso, a 25°C. Los filamentos pasan
sobre una guía y hasta una bobina de enrollamiento a
una velocidad de 67 pies/minuto (20,4 m/minuto). Estos
filamentos extruídos se sumergen en varias aguas a 25°C
20 hasta que la última ya no es ácida. Los filamentos li-
xivados con agua y secados al aire (70°F, 21°C, 65 %
de humedad relativa) presentan trazas de cristalinidad,
con un ángulo de orientación de 31° y una velocidad
sónica de 5,14 km/segundo. Los filamentos (muestra des-
25 crudada) tienen los siguientes valores T/E/Mi/Den:



1 7,8/6,6/239/10,10.

5 Tratamiento térmico de las fibras: Se pasan unas fibras mojadas (no secadas nunca) a 25 pies/minuto (7,62 m/minuto) a través de un tubo cuyo centro se encuentra a 600°C (Dispositivo A). Las fibras mojadas que se han estirado 1,07X presentan una gran cristalinidad, con un ángulo de orientación de 11° y una velocidad sónica de 8,95 km/segundo. Los filamentos (como es) tienen los siguientes valores T/E/Mi/Den: 17,5/2,2/744/7,57.

10

PARTE B

Preparación del polímero: El equipo y el procedimiento son los mismos descritos en la Parte A con las siguientes excepciones:

15

El calderín de fabricación de resinas es el de 500 ml.

Se utiliza un agitador de disco por cizalla.

Los productos intermedios son 4,866 g (0,045 moles) de p-fenilendiamina, 75 ml de hexametilfosforamida, 75 ml de N-metil-2-pirrolidona, 7,536 g (0,0270 moles) de cloruro de 4,4'-dibenzoilo y 3,654 g (0,0180 moles) de cloruro de tereftaloilo.

20

La solución reaccionante se agita y se enfría durante 2 horas con un baño de hielo.

25



9 JUN 1969

1 El polímero se seca durante 18 horas a 80°C en una estufa de vacío, con corriente de nitrógeno.

El rendimiento es 100 % y la viscosidad η_{inh} (0,1 % conc.) = 5,71.

5 El polímero seco se agita y se moja con una solución al 5 % de bicarbonato sódico.

Se lava con agua y se seca durante 16 horas a 80°C en una estufa de vacío, y corriente de nitrógeno.

10 La viscosidad η_{inh} (0,1 g de polímero en 100 ml de disolvente ácido sulfúrico al 95-98 %) es 5,48.

15 Preparación del dope: El polímero anterior (11,0 g) se combina con 62,33 g de ácido sulfúrico al 100,65 % en un frasco de centrifuga provisto de un agitador. La mezcla se agita a unos 20°C y el dope anisótropo que resulta (conteniendo 15 % en peso de la copoliámidá) es opalescente por agitación.

20 Preparación de fibras por hilatura en mojado: La solución anisótropa anterior se introduce en una célula de hilatura de acero inoxidable Carpenter 20 y se extruye a través de una hilera que contiene 20 orificios de 0,003 pulgadas (0,076 mm) de diámetro, en un baño de agua a 23°C. Los filamentos pasan sobre una guía y llegan hasta una bobina de arrollamiento a una
25 velocidad de 47,5 pies/minuto (14,5 m/minuto). Estos



1 filamentos extruídos se sumergen en varias aguas (25°C)
hasta que la última ya no es ácida. Los filamentos li-
xivados con agua y secados al aire (70°F, 21°C, 65 %
de humedad relativa) (como es) presentan poca cristali-
5 nidad, con un ángulo de orientación de 29° y una velo-
cidad sónica de 6,24 km/segundo. Los filamentos (como
es) tienen los siguientes valores T/E/Mi/Den: 11,9/
6,4/274/8,45.

Tratamiento térmico de las fibras: Las fi-
10 bras se pasan a 25 pies/minuto (7,62 m/minuto) a través
de un tubo cuyo centro está a 550°C (Dispositivo A). Las
fibras que han sido estiradas 1,06X presentan una cris-
talinidad media, con un ángulo de orientación de 12°
y una velocidad sónica de 7,18 km/segundo. Los filamen-
15 tos (como es) tienen los siguientes valores T/E/Mi/Den:
16,5/4,4/639/7,64.

EJEMPLO 24

Este ejemplo ilustra la preparación de (1)
copoli(p-fenilen-p,p'-bifenildicarboxamida/tereftala-
20 mida) (55/45), (2) un dope anisótropo con oleum de la
copoliamida y (3) fibras de la misma.

Preparación del polímero: El equipo y el
procedimiento son los mismos descritos en el Ejemplo
23A con las siguientes excepciones:

25 El calderín de fabricación de resinas es de



1969

1 500 ml.

Los productos intermedios son 9,733 g (0,09 moles) de p-fenilendiamina, 192 ml de hexametilfosforamida, 48 ml de N-metil-2-pirrolidona, 13,817 g (0,0495 moles) de cloruro de 4,4'-dibenzoilo y 8,223 g (0,0405 moles) de cloruro de tereftaloilo.

5 El gel polimérico se agita durante 16 horas con refrigeración en agua corriente.

10 El rendimiento es 100 %, $\eta_{inh} = 6,39,$
6,54.

15 Preparación del dope: Se combinan 24,80 g del polímero anterior con 223,2 g de ácido sulfúrico al 100,70 % en un frasco de centrifuga provisto de un agitador. La mezcla se agita a unos 25°C hasta que se produce un dope anisótropo que contiene 10 % en peso de la copoliamida. El valor DDA de un dope al 10,0 % en peso en ácido sulfúrico al 100,81 % es 100.

20 Preparación de fibras por hilatura en mojado: El dope anisótropo anterior, a unos 25°C, se introduce en una célula de acero inoxidable Carpenter 20 y se extruye a través de una hilera que contiene 20 orificios de 0,003 pulgadas (0,076 mm) de diámetro en ácido sulfúrico al 10 % en peso, a 29°C. Los filamentos pasan sobre una guía y llegan a un cilindro arrollador, a una
25 velocidad de 100 pies/minuto (30,5 m/minuto). Estos fi-







JUN 1969

1 lamentos extruídos se sumergen en varias aguas a 25°C
hasta que la última ya no es ácida. Los filamentos li-
xivados con agua y secados al aire (70°F, 21°C, 65 %
de humedad relativa) son amorfos y tienen un ángulo de
5 orientación de 40° aproximadamente. Los filamentos
(como es) tienen los siguientes valores T/E/Mi/Den:
9,7/8,7/256/3,42.

Tratamiento térmico de las fibras: La fi-
bra seca anterior se pasa a 25 pies/minuto (7,62 m/mi-
10 nuto) por un tubo cuyo centro se encuentra a 600°C
(Dispositivo A).

Las fibras que están estiradas 1,07X pre-
sentan poca cristalinidad, con un ángulo de orienta-
ción de 18°. Los filamentos (como es) tienen los si-
15 guientes valores T/E/Mi/Den: 22,5/3,2/668/2,77.

EJEMPLO 25

Este ejemplo ilustra la preparación de una
copoliámida al azar constituída por unidades periódicas
seleccionadas entre el grupo formado por -NH--CO-,
20 -NH--NH- y -CO---CO- (proporciones molares
relativas de 1:3:3, respectivamente), (2) un dope ani-
sótropo con oleum de la copoliámida y (3) fibras de la
25 copoliámida.



JUN 1969

1 Preparación del polímero: Un calderín de
500 ml para la fabricación de resinas, provisto de un
agitador del tipo de batidor de huevos, de acero ino-
xidable, un tubo de entrada de nitrógeno y un tubo de-
5 secador de cloruro cálcico se flamea con un mechero
Bunsen y se lava simultáneamente con nitrógeno. El
calderín se cierra herméticamente y se introduce en
una caja seca. Se pesan en la caja seca 7,300 g (0,0675
moles) de p-fenilendiamina y se introducen en el calde-
10 rín. Se miden en la caja seca 192 ml de hexametilfosfo-
ramida y 48 ml de N-metil-2-pirrolidona y se vierten
en el calderín. Este último se saca de la caja seca y
se conecta de nuevo al motor agitador y al conducto de
nitrógeno. Cuando se ha producido la disolución de la
15 diamina, el calderín se enfría en un baño de hielo.

Se pesan en la caja seca 4,321 g (0,0225
moles) de hidrocloreto de cloruro de p-aminobenzoilo y
18,841 g (0,0675 moles) de cloruro de 4,4'-dibenzoilo,
se combinan y se agregan de una sola vez a la solución
20 de diamina rápidamente agitada. La mezcla de reacción
se agita y se enfría en un baño de hielo durante 1 ho-
ra y después se agita durante 16 horas a unos 25°C. El
gel se combina con agua, se agita en una mezcladora y
se filtra el precipitado. El precipitado se lava dos
25 veces con agua y una vez con alcohol agitándolo en una



JUN. 1969

1 mezcladora y después se filtra. El producto se seca
a 80°C durante 16 horas en una estufa de vacío, con
corriente de nitrógeno. El rendimiento es 100 %, $\eta_{inh} = 4,92, 4,81$.

5 Preparación del dope: En un frasco de cen-
trífuga provisto de un agitador se combinan 177 g de
ácido sulfúrico al 100,70 % y 23,0 g del polímero an-
terior. La mezcla se agita a 25°C hasta que se obtiene
un dope anisótropo liso que contiene 11,5 % en peso de
10 copolímero. El valor DDA de un dope al 11,5 % en peso
en ácido sulfúrico al 100,81 % es 95,4.

Preparación de fibras por hilatura en mo-
jado: El dope anisótropo anterior, a 25°C, se introdu-
ce en una célula de hilatura de acero inoxidable Car-
15 penter 20 y se extruye a través de una hilera que con-
tiene 20 orificios de 0,003 pulgadas (0,076 mm) de
diámetro en ácido sulfúrico al 10 % en peso, a 23°C.
Los filamentos se arrollan a una velocidad de 72 pies/
minuto (22 m/minuto). Estos filamentos se sumergen en
20 varias aguas (25°C) hasta que la última ya no es ácida.
Los filamentos lixiviados con agua y secados al aire
(70°F, 21°C, 65 % de humedad relativa) presentan tra-
zas de cristalinidad, con un ángulo de orientación de
32° y una velocidad sónica de 5,67 km/segundo. Los fi-
25 lamentos (descrudados) presentan los siguientes valo-



JUN. 1969

1 res T/E/Mi/Den: 8,3/7,1/183/4,86.

5 Tratamiento térmico de las fibras: Las fibras secas anteriores se pasan a 25 pies/minuto (7,62 m/minuto) a través de un tubo calentado en el centro a 600°C (Dispositivo A). Las fibras que están estiradas 1,14X presentan una gran cristalinidad, con un ángulo de orientación de 12° y una velocidad sónica de 8,80 km/segundo. Los filamentos (como es) presentan los siguientes valores T/E/Mi/Den: 17,9/2,1/858/4,58.

10 EJEMPLO 26

Este ejemplo es similar al anterior Ejemplo 25, a excepción de que las unidades periódicas citadas de la copoliámidá se encuentran en las proporciones molares de 2:3:3, respectivamente.

15 Preparación del polímero: El equipo y el procedimiento son los mismos descritos en el Ejemplo 25 con las siguientes excepciones:

20 Los productos intermedios son 6,489 g (0,06 moles) de p-fenilendiamina, 214 ml de hexametilfosforamida, 53 ml de N-metil-2-pirrolidona, 7,682 g (0,04 moles) de hidrocioruro de cloruro de p-aminobenzoilo y 16,747 g (0,06 moles) de cloruro de 4,4'-dibenzoilo.

25 El polímero permanece en solución durante todo el periodo de reacción. Se cuele directamente en húmedo una película. Esta es amarilla, transparente,



1 flexible y tenaz.

El rendimiento de polímero es 100 %,

$$\eta_{inh} = 4,80, 4,88.$$

5 Preparación del dope: En un frasco de cen-
trífuga provisto de un agitador se combinan 182,0 g
de ácido sulfúrico al 100,70 % y 22,5 g del polímero
anterior. Esta mezcla se agita a 25°C hasta que se for-
ma un dope anisótropo liso que contiene 11 % en peso
de copolímero. El valor DDA de un dope al 11,0 % en
10 ácido sulfúrico al 100,81 % es 100.

Preparación de fibras por hilatura en mo-
jado: El dope anisótropo anterior, a 25°C, se intro-
duce en una célula de hilatura de acero inoxidable
Carpenter 20 y se extruye a través de una hilera que
15 contiene 20 orificios de 0,003 pulgadas (0,076 mm) de
diámetro en ácido sulfúrico al 10 % en peso, a 27°C.
Los filamentos coagulados se arrollan en una bobina
sumergida en agua, a una velocidad de 65 pies/minuto
(19,8 m/minuto). Estos filamentos se sumergen en varias
20 aguas (25°C) hasta que la última ya no es ácida. Los
filamentos lixiviados con agua y secados al aire (70°F,
21°C, 65 % de humedad relativa) presentan trazas de
cristalinidad, con un ángulo de orientación de unos 60°
y una velocidad sónica de 4,47 km/segundo. Los filamen-
25 tos (descruados) presentan los siguientes valores



JUN. 1969

1 T/E/Mi/Den: 8,5/9,6/194/6,31.

5 Tratamiento térmico de las fibras: Las fibras mo-
jadas (sin secar en ningún momento) de la hilatura ante-
rior se pasan a 25 pies/minuto (7,62 m/minuto) a través
de un tubo calentado en su centro a 600°C (Dispositivo A).
Estas fibras estiradas 1,08X presentan una gran cristali-
nidad, con un ángulo de orientación de 9° y unos valores
T/E/Mi/Den de 12,7/2,0/622/4,43 (como son los filamentos).
Las fibras secas con el mismo tratamiento térmico pero
10 con una relación de estiraje de 1,09X presentan una gran
cristalinidad, con un ángulo de orientación de 12° y una
velocidad sónica de 7,08 km/segundo. Los filamentos (co-
mo es) presentan unos valores T/E/Mi/Den de 14,3/2,4/
645/5,46.

15

EJEMPLO 27

Este ejemplo ilustra la preparación de (1) poli-
(p-fenilen-p,p'-bifenildicarboxamida), (2) un dope ani-
sótropo con oleum de la poliamida y (3) fibras de la po-
liamida.

20

Preparación del polímero: Un calderín de 500 ml
para la fabricación de resinas, provisto de un agitador
de acero inoxidable del tipo de batidor de huevos, un
tubo de entrada de nitrógeno y un tubo desecador de clo-
ruro cálcico, se flamea con un mechero Bunsen y simultá-
neamente se lava con nitrógeno. El calderín se cierra
25



9 JUN 1969

1 hernéticamente y se introduce en una caja seca. Se pesan
en la caja seca 6,488 g (0,06 moles) de p-fenilendiami-
na y se introducen en el calderín. Se miden en la caja
seca 128 ml de hexametilfosforamida y 32 ml de N-metil-
5 2-pirrolidona y se vierten en el calderín. Este último
se saca de la caja seca y se conecta de nuevo al motor
agitador y al conducto de nitrógeno. Cuando la diamina
se ha disuelto, el calderín se enfría en un baño de hie-
lo.

10 Se añaden de una sola vez 16,748 g (0,06 moles)
de cloruro de 4,4'-dibenzoilo (finamente dividido) so-
bre la solución de diamina rápidamente agitada. Esta mez-
cla se agita y se enfría en un baño de hielo durante me-
dia hora. Después se agita durante 16 horas a unos 25°C.

15 El gel se combina con agua y se agita en una mezcladora ,
después de lo cual se filtra el precipitado. Se lava tres
veces con agua y una vez con alcohol agitándolo en una
mezcladora y filtrando. Después del lavado con alcohol,
se vierte éter sobre el polímero y se filtra. El políme-
ro se seca durante 16 horas a 80°C en una estufa de va-
20 cío, con corriente de nitrógeno. El rendimiento es 100 %, $\eta_{inh} = 2,28$.

Una segunda preparación similar da un rendimiento
del 100 %, $\eta_{inh} = 2,00$.

25 Preparación del dope: En un frasco de centrífuga



JUN 9 1969

1 provisto de un agitador se combinan cantidades aproxi-
madamente iguales (37,08 g en total) de los dos políme-
ros anteriores y 303 g de ácido sulfúrico al 100,25 %.
Esta mezcla se agita con enfriamiento en un baño de
5 hielo hasta que se produce un dope anisótropo liso que
contiene 10,9 % en peso de copoliámidas y es opalescen-
te por agitación.

Preparación de fibras por hilatura en mojado: El
dope anisótropo anterior, a 25°C, se introduce en una
10 célula de acero inoxidable Carpenter 20 y se extruye a
través de una hilera que contiene 20 orificios de 0,003
pulgadas (0,076 mm) de diámetro en ácido sulfúrico al
16,4 % en peso, a 19°C. Estas fibras se arrollan en una
bobina sumergida en agua a una velocidad de 55 pies/mi-
15 nuto (16,8 m/minuto). Las fibras lixiviadas con agua y
secadas al aire (70°F, 21°C, 65 % de humedad relativa)
presentan poca cristalinidad, con un ángulo de orienta-
ción de 37°. Los filamentos (descrudados) presentan los
siguientes valores T/E/Mi/Den: 2,2/3,5/120/6,92; la ve-
20 locidad sónica es 4,51 km/segundo.

Tratamiento térmico de las fibras: Las fibras se-
cas anteriores se pasan a 25 pies/minuto (7,6 m/minuto)
a través de un tubo cuyo centro se encuentra a 600°C
(Dispositivo A). Las fibras estiradas 1,05X presentan
25 una cristalinidad media, con un ángulo de orientación de



JUN. 1969

1 16° y una velocidad sónica de 8,19 km/segundo. Los fila-
 mentos (descrudados) presentan los siguientes valores
 T/E/Mi/Den: 3,2/0,8/293/6,46.

5 Determinación de DDA: Cuando se disuelve una mues-
 tra de poli(p-fenilen-p,p'-bifenildicarboxamida) de
 $\eta_{inh} = 1,86$ (preparada de forma similar a la que acaba-
 mos de describir) en ácido sulfúrico al 100,8 % para for-
 mar dopes anisótropos que contienen 10 % y 15 % en peso
10 del polímero, los valores DDA determinados para estos
 dopes son 30,4 y 100, respectivamente.

EJEMPLO 28

 Este ejemplo ilustra la preparación de (1) poli-
 (p,p'-fenilenbenzamida), (2) un dope anisótropo de la
 misma y (3) fibras de la misma. También se describen las
15 preparaciones de los productos intermedios.

Preparación de cloruro de 4-(4'-tionilaminofenil)-
 benzoilo: Se calienta a reflujo en un baño de vapor, du-
 rante 1,5 horas, una solución de 48 g de ácido 4-(4'-
 aminofenil)benzoico y 3 gotas de N,N-dimetilformamida en
20 300 ml de cloruro de tionilo. El exceso de cloruro de
 tionilo se elimina a presión reducida. Se añaden 50 ml
 de tolueno al matraz y la suspensión se concentra a pre-
 sión reducida. Esta operación se repite con 100 ml de
 tolueno. Se agregan unos 100 ml de tolueno al matraz pa-
25 ra pasar a suspensión el sólido amarillo que después

360172



1969

1 se filtra sobre un embudo de vidrio sinterizado en atmós-
fera de nitrógeno. El sólido se lava con tolueno o éter
de petróleo (30-60°) y después se seca en un desecador a
vacío sobre pentóxido de fósforo y limaduras de parafina.
5 El cloruro de 4-(4'-tionilaminofenil)benzoilo funde a
145-146,5°C.

Preparación de hidrocioruro de cloruro de 4-(4'-
aminofenil)benzoilo: Se suspenden 24 g de cloruro de 4-
10 (4'-tionilaminofenil)benzoilo en 500 ml de cloruro de me-
tileno, en un matraz de fondo redondo de tres bocas, se-
cado a la llama, provisto de un agitador mecánico y un
tubo de entrada y salida de gases. La mezcla se satura
con cloruro de hidrógeno durante 2 horas. El sólido se
15 filtra con succión a través de un embudo de vidrio sinte-
rizado y se lava con 100 ml de cloruro de metileno en
atmósfera de nitrógeno. El sólido se suspende en 250 ml
de éter anhidro y se agita mediante un agitador magnéti-
co durante 1 hora. Se filtra el sólido en atmósfera de
20 nitrógeno y después se seca en un desecador a vacío du-
rante 2 días. El rendimiento de hidrocioruro de cloruro
de 4-(4'-aminofenil)benzoilo es 88 %.

Preparación del polímero: Un calderín de 1 litro
para la fabricación de resinas, provisto de un agitador
25 del tipo de batidor de huevos, un tubo de entrada de ni-



N. 1969

1 trógeno y un tubo desecador de cloruro cálcico, se seca
a la llama con un mechero y simultáneamente se lava con
nitrógeno. En la caja seca, se filtran sobre una probe-
ta graduada 210 ml de hexametilfosforamida (destilada de
5 hidruro cálcico a presión reducida y conservada sobre ta-
mices moleculares) y 210 ml de N-metilpirrolidona-2 (des-
tilada de hidruro cálcico a presión reducida y conservada
sobre tamices moleculares). Se saca la probeta de la caja
seca y su contenido se vierte en el "calderín de resina"
10 que se enfría en un baño de agua de hielo. Se pesan en la
caja seca 46,6 g (0,174 moles) de hidrocioruro de cloruro
de 4-(4'-aminofenil)benzoilo en una bolsa de polietileno
y después se vuelcan rápidamente, con moderada agitación,
en el "calderín de resina". La mezcla resultante se agi-
15 ta durante 30 minutos, después de lo cual se retira el
baño de agua y hielo. La mezcla de reacción se agita du-
rante 2 horas y 15 minutos más. Se añaden 12,9 g (0,175
moles) de carbonato de litio al "calderín de resina" y la
mezcla se agita durante otros 35 minutos. Después de per-
20 manecer en reposo durante toda la noche, la masa polimé-
rica se combina con agua y se agita en una mezcladora,
donde se convierte en un polvo fino. El polímero se lava
tres veces con agua y una vez con alcohol agitándolo en
la mezcladora y se filtra en un embudo Buchner de vi-
25 drio sinterizado. El polímero se seca durante la noche en



1 una estufa de vacío a 60°C. El rendimiento de poli(p,p'-
fenilenbenzamida) es 96,4 % ($\eta_{inh} = 1,99$ en ácido sul-
fúrico al 99,8 %).

5 Preparación del dope: En un matraz de tres bocas
para dope polimérico, provisto de un agitador y coloca-
do en un baño de agua y hielo, se introducen 46 g de áci-
do sulfúrico al 99,83 %. Se introducen 5 g del polímero
en el matraz y la mezcla resultante se agita durante la
noche, durante cuyo tiempo se obtiene un dope anisótropo.
10 El dope presenta opalescencia por agitación y es hilable.

Preparación de fibras por hilatura en mojado: El
dope para hilatura preparado anteriormente se introduce
en una probeta de acero inoxidable forrada con el hidro-
carburo fluorado "Teflon" TFE[®] y la unidad se centri-
15 fuga para eliminar las burbujas de aire. El dope poliméri-
co se extruye después mediante una jeringa impulsada me-
cánicamente a través de una hilera de platino con 20 ori-
ficios de 0,003 pulgadas (0,076 mm) de diámetro, en un
baño de agua a una temperatura de 20-30°C. Después de pa-
20 sar a través del agua durante una distancia de 2 pies
(61 cm), los filamentos se arrollan en una bobina a una
velocidad de unos 26 pies/minuto (7,93 m/minuto). Los fi-
lamentos secos que no han sido descrudados presentan los
siguientes valores T/E/Mi/Den: 2,24/3,9/145,4/4,90 y una
25 velocidad sónica de 4,06 km/segundo.



JUN 1969

1 Tratamiento térmico de las fibras: Los filamentos
preparados anteriormente se pasan a través de un tubo
caliente (Dispositivo A) de 32 pulgadas (81,3 cm) de lon-
gitud, en el interior de cuyas paredes la temperatura
5 es de 600°C en el centro. La fibra se estira en un fac-
tor de 1,1 veces y se pasa por el tubo caliente a una ve-
locidad de 25 pies/minuto (7,62 m/minuto). Las fibras re-
sultantes presentan una gran cristalinidad y tienen un
ángulo de orientación de 27° y una velocidad sónica de
10 5,82 km/segundo. Los filamentos presentan los siguientes
valores T/E/Mi/Den (fibra no descrudada): 4,17/1,6/288,2/
4,80.

EJEMPLO 29

15 Este ejemplo ilustra la preparación de (1) un copo-
límico constituido por cantidades equimoleculares de uni-
dades periódicas dispuestas al azar de poli(p,p'-fenileno-
benzamida) y poli(p-benzamida), (2) un dope anisótropo
con oleum de la amida y (3) fibras de la misma.

20 Preparación del polímero: Un calderín de 1 litro
para la preparación de resinas, provisto de un agitador
del tipo de batidor de huevos, un tubo de entrada de ni-
trógeno y un tubo desecador de cloruro cálcico, se fla-
mea con un mechero y se lava simultáneamente con nitró-
geno. Se filtran en la caja seca, en una probeta graduada,
25 200 ml de hexametilfosforamida y 200 ml de N-metilpirro-



JUN. 1969

1 lidona-2 (destiladas de hidruro cálcico a presión re-
ducida y conservadas sobre tamices moleculares). La
probeta se saca de la caja seca y su contenido se vier-
te en el "calderín de resina". Se pesan en la caja seca,
5 en una bolsa de polietileno, 22,6 g (0,0843 moles) de
hidrocloruro de cloruro de 4-(4'-aminofenil)benzoilo y
17,04 g (0,0843 moles) de hidrocloruro de cloruro de
p-aminobenzoilo (monómero conteniendo alrededor del 5 %
de una impureza inerte disolvente). Los sólidos se mez-
10 clan en la bolsa y después se transfieren rápidamente,
con agitación moderada, al "calderín de resina". Al ca-
bo de 2 horas el contenido del matraz ha formado una ma-
sa "gomosa". Después de permanecer en reposo durante el
fin de semana, se agregan 12,55 g (0,17 moles) de car-
15 bonato de litio en 100 ml de N-metilpirrolidona-2 a la
masa voluminosa. La mezcla se agita durante 10 minutos y
después se deja en reposo durante 4 horas. La masa poli-
mérica se combina con agua y se agita en la mezcladora
donde se convierte en unas partículas bastante fibrosas.
20 El polímero se lava cinco veces con agua y tres veces
con alcohol con agitación en la mezcladora y se filtra en
un embudo Buchner de vidrio sinterizado. El polímero se
seca durante la noche en estufa de vacío a 60°C. El ren-
dimiento de copolímero es 98,2 % ($\eta_{inh} = 3,03$ en ácido
25



JUN. 1969

1 sulfúrico al 99,5 %).

5 Preparación del dope: En un matraz de tres bocas para dope polimérico, provisto de un agitador y colocado en un baño de agua y hielo, se introducen 25 ml de ácido sulfúrico al 100,7 %. Se añaden 6 g del polímero al matraz y la mezcla resultante se agita durante la noche, durante cuyo tiempo se obtiene un dope anisótropo que presenta opalescencia por agitación.

10 Preparación de fibras por hilatura en mojado: El dope para hilatura preparado anteriormente se introduce en una probeta de acero inoxidable forrada de hidrocarburo fluorado "Teflon" TFE[®] y la unidad se centrifuga para eliminar las burbujas de aire. A continuación el dope se extruye mediante una jeringa impulsada mecánicamente a través de una hilera de platino con 20 orificios
15 de 0,003 pulgadas (0,076 mm) de diámetro, en un baño de agua a una temperatura de 20-30°C. Después de atravesar el agua durante una distancia de 2 pies (0,61 m), los filamentos se arrollan en una bobina mojada a una velocidad de unos 26 pies/minuto (7,93 m/minuto) y se sumergen en agua limpia durante unas 4 horas antes de secarlos. Los filamentos que no han sido descrudados presentan los siguientes valores T/E/Mi/Den: 4,6/7,3/188/2,66
20 y una velocidad sónica de 3,45 km/segundo.

25 Tratamiento térmico de las fibras: Los filamentos



1 preparados anteriormente se pasan a través de un tu-
bo caliente (Dispositivo A) de 32 pulgadas (81,3 cm)
de longitud, en cuyas paredes internas la temperatura
es de 450°C en el centro del tubo. La fibra se estira
5 en un factor de 1,1 veces y se pasa por el tubo a una
velocidad de 25 pies/minuto (7,63 m/minuto). Las fi-
bras resultantes presentan una cristalinidad media y
tienen un ángulo de orientación de 22° y una velocidad
sónica de 7,37 km/segundo. Los filamentos presentan
10 los siguientes valores T/E/Mi/Den (fibras no descru-
das): 6,9/1,5/530/6,93.

EJEMPLO 30

 Este ejemplo ilustra la preparación de (1) un
copolímero constituido por unidades periódicas distri-
15 buídas al azar de poli(p,p'-fenilenbenzamida) y poli-
(p-benzamida), (2) un dope anisótropo del copolímero
y (3) fibras del mismo.

Preparación del polímero: Un calderín de 1 litro
para la fabricación de resina, provisto de un agitador
20 del tipo de batidor de huevos, un tubo de entrada de
nitrógeno y un tubo desecador de cloruro cálcico, se
flamea con un mechero y se lava simultáneamente con ni-
trógeno. En la caja seca se filtran en una probeta gra-
duada 230 ml de hexametilfosforamida y 230 ml de N-me-
25 tilpirrolidona-2. Se saca la probeta de la caja seca



1969

1 y su contenido se vierte en el "calderín de resina" que
se enfría en un baño de agua y hielo. Se pesan en la ca-
ja seca, en una bolsa de polietileno, 15,7 g (0,0570 mo-
les) de hidrocioruro de 4-(4'-aminofenil)bénzoilo (monó-
5 mero conteniendo alrededor de 2,5 % de impureza disol-
vente inerte) y 34,9 g (0,01728 moles) de hidrocioruro
de cloruro de p-aminobénzoilo (monómero conteniendo al-
rededor de 5 % de impureza disolvente inerte). Los sólidos
10 se mezclan entre sí en la bolsa y después se trans-
fieren rápidamente, con agitación moderada, al "calde-
rín de resina". En el intervalo de 1 hora, el contenido
del matraz forma una masa gomosa. Se deja en reposo la
sustancia polimérica durante 4 días y después se combi-
na con agua y se agita en una mezcladora hasta que se
15 convierte en partículas bastante fibrosas. El polímero
se lava tres veces con agua y dos veces con alcohol agi-
tando en la mezcladora y se filtra por un embudo Buchner
de vidrio sinterizado. El polímero se seca en estufa de
vacío a 70°C, se pulveriza en un molino de bolas y des-
20 pués se introduce de nuevo en la estufa de vacío hasta
que se seca. El rendimiento de polímero es 91,5 % ($\eta_{inh} =$
3,83 en ácido sulfúrico al 100,2 %).

Preparación del dope: En un matraz de tres bo-
cas para dope polimérico, provisto de un agitador y co-
25 locado en un baño de agua de hielo, se introducen 45,0 g



JUN 1969

1 de ácido sulfúrico al 99,8 %. Se añaden 5 g del polí-
mero y la mezcla se agita durante toda la noche, du-
rante cuyo tiempo se forma un dope anisótropo que pre-
senta opalescencia por agitación.

5 Preparación de fibras por hilatura en mojado:

El dope para hilatura, preparado anteriormente se intro-
duce en una probeta de acero inoxidable forrada de hi-
drocarburo fluorado "Teflon" TFE[®] y la unidad se cen-
trifuga para eliminar las burbujas de aire. A continua-
10 ción se extruye el dope mediante una jeringa impulsada
mecánicamente a través de una hilera de platino con
20 orificios de 0,003 pulgadas (0,076 mm) de diámetro,
en un baño de agua a una temperatura de 20-30°C. Des-
pués de pasar a través del agua durante una distancia
15 de 2 pies (61 cm), los filamentos se arrollan en una
bobina a una velocidad de unos 30 pies/minuto (9,19 m/
minuto). La bobina se sumerge en agua durante la noche
y después se seca al aire. Los filamentos que no han
sido descrudados presentan los siguientes valores
20 T/E/Mi/Den: 6,73/7,7/229/3,42 y una velocidad sónica
de 4,24 km/segundo.

25 Tratamiento térmico de las fibras: Los fila-
mentos preparados anteriormente se pasan a través de
un tubo caliente (Dispositivo A) de 32 pulgadas (81,3
cm) de longitud, cuyas paredes internas tienen una



JUN 1969

1 temperatura de 400°C en el centro del tubo. La fibra
se estira en un factor de 1,1 veces y se pasa por el
tubo a una velocidad de 25 pies/minuto (7,62 m/minuto).
Las fibras resultantes presentan cristalinidad media,
5 tienen un ángulo de orientación de 19° y una veloci-
dad sónica de 7,73 km/segundo. Los filamentos que no
han sido descrudados presentan los siguientes valores
T/E/Mi/Den: 11,84/2,6/541/2,70.

Determinación de DDA; preparación de fibras:

10 Cuando el polímero antes descrito (η_{inh} 3,83) se di-
suelve en ácido sulfúrico al 100,2 % para formar un do-
pe al 11 % en peso, se forma un sistema anisótropo con
un valor DDA de 100. Un dope al 7 % de los mismos pro-
ductos es isótropo y el valor DDA es 0. El dope al 11 %
15 se hila en la forma antes descrita y los filamentos tal
que extruídos, lavados y secos, presentan unos valores
T/E/Mi/Den de 6,58/9,1/183/2,85. Después de tratamien-
to térmico a 450°C (Dispositivo A) los valores T/E/Mi/Den
son 11,9/2,4/614/4,92 y el ángulo de orientación es de
20 15°.

EJEMPLOS 31-35

Los siguientes ejemplos ilustran la preparación
de (1) copoliamidas aromáticas p-orientadas, ordenadas
y semi-ordenadas, a partir de p,p'-diaminobenzanilida,
25 cloruro de tereftaloilo (X) y cloruro de p,p'-bibenzoi-



9 JUN 1969

1 lo (Y), (2) dopes anisótropos de las copoliamidas y
(3) fibras de gran tenacidad y alto módulo de las copoliamidas.

5 Preparación del copolímero: Los copolímeros
indicados en la siguiente Tabla IV se preparan de forma idéntica empleando las proporciones adecuadas de cloruros de diácido para la composición en consideración. Todo el material de vidrio se seca durante 2 horas como mínimo en una estufa a 120°C; las pesadas y
10 medidas se realizan en una caja seca y las reacciones se llevan a cabo bajo una manta de nitrógeno.

15 La diamina se disuelve en una mezcladora en una mezcla 2:1 en volumen de hexametilfosforamida y N-metilpirrolidona-2, en cantidad suficiente para dar una concentración de 10-13 % (en peso sobre el peso total) de polímero final. Se añade muy rápidamente una cantidad equivalente de cloruro de diácido con una agitación lo más rápida posible. En un minuto el polímero
20 solidifica formando un gel gomoso que no puede ser agitado. Este gel se deja en reposo durante 1 hora como mínimo. El polímero se aísla en agua, se lava en la mezcladora cuatro veces con agua y una vez con acetona y alcohol y se seca durante la noche a 100°C en vacío.
25 El polímero puede ser purificado de nuevo moliéndolo



JUN 1969

1 primero en un molino para reducir el tamaño de partícu-
la y después tratándolo con ácido fórmico en baño de va-
por durante 1 hora. Después de lavar a fondo con agua,
el polímero se seca de nuevo. Los polímeros 32-35 de la
5 Tabla IV se preparan de esta forma. El polímero 31 se
prepara en hexametilfosforamida solamente, aunque deben
obtenerse resultados similares en un sistema disolvente
mixto.

10 Preparación del dope: Los dopes para hilatura
se preparan combinando cantidades apropiadas de polímero
y disolvente y agitando a la temperatura ambiente en un
sistema cerrado. Se obtienen dopes anisótropos, que son
opalescentes por agitación. Los dopes se centrifugan an-
tes de la hilatura en mojado.

15 Hilatura en mojado: Esta se realiza con una agu-
ja hipodérmica movida a motor que se ajusta a una hilera
de cara pesada con 20 orificios de 0,003 pulgadas (0,076
mm). Los filamentos se coagulan en agua a la temperatura
ambiente. La longitud de inmersión es 24-32 pulgadas
20 (60,0-81,3 cm). Los filamentos se arrollan a la máxima
velocidad posible (véase Tabla), mientras gira la bobina
en una bandeja de agua. Después la fibra se sumerge
en agua destilada durante 16-24 horas.

25 Tratamiento térmico de la fibra: Las fibras

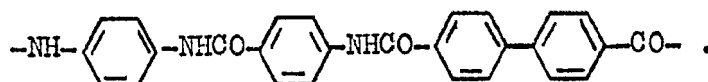
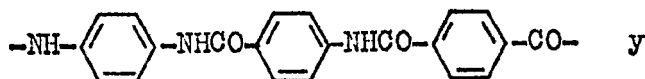


JUN. 1969

1 extraídas mojadas se estiran y/o se templean a través
de un tubo caliente (Dispositivo A). La velocidad de
entrada es 12-25 pies/minuto (3,66-7,62 m/minuto). Las
relaciones de estiraje, las temperaturas y las propie-
5 dades del filamento están indicadas en la Tabla.

Las copoliamidas cuyas fibras son descritas en
la Tabla IV están constituidas por unidades periódicas
seleccionadas entre el grupo formado por:

10



15

20

25

369172



1
TABLA IV

5
COPOLIMÉROS DE P.P'-DIAMINOBENZANILIDA CON CLORUROS DE TEREFTALATO Y DE P.P'-BIRENZOILIO

Ejemplo	Copolímero		Preparación del dope		Hilatura		Tratamiento térmico	
	Relación X/Y	η_{inh}	H ₂ SO ₄ %	Polimero % en peso	V. arr. ft/min. m/minuto	Estirado a 90		
31 ^a	1/0	3,6	100,7	10	28,5 (8,7)	1,16X	597	
32	0,75/0,25	4,5	100,7	10	41 (12,5)	1,08X 1,00X	600 580	
33 ^a	0,5/0,5	3,7	99,2	10	42 (12,8)	1,07X 1,01X	600 550	
34	0,25/0,75	5,9	99,2	10	42 (12,8)	1,07X	600	
35 ^a	0/1	2,4	99,2	11	43 (13,1)	1,08X	600	

300172

300172

TABLA IV

COPOLIMEROS DE p,p'-DIAMINOBENZANILIDA CON CLORUROS DE TEREFTAL

Ejemplo	Copolímero		Preparación del dope	
	Relación X/Y	η_{inh}	H ₂ SO ₄ %	Polímero % en peso
31 [*]	1/0	3,6	100,7	10
32	0,75/0,25	4,5	100,7	10
33 ^{**}	0,5/0,5	3,7	99,2	10
34	0,25/0,75	5,9	99,2	10
35 [*]	0/1	2,4	99,2	11

360172



TABLA IV

CON CLORUROS DE TEREFTALOILO Y DE p,p'-BIBENZOLLO

<u>Preparación del dope</u>		<u>Hilatura</u>	<u>Tratamiento térmico</u>	
<u>H₂SO₄ %</u>	<u>Polimero % en peso</u>	<u>V. arr. ft/min. m/minuto</u>	<u>Estirado a °C</u>	
100,7	10	28,5 (8,7)	1,16X	597
100,7	10	41 (12,5)	1,08X 1,00X	600 580
99,2	10	42 (12,8)	1,07X 1,01X	600 550
99,2	10	42 (12,8)	1,07X	600
99,2	11	43 (13,1)	1,08X	600

368172

2



Tabla IV (continuación)

Propiedades de las fibras

Ejemplo	Tal que extruída		A.O.°	V.S. (km/seg)	T/E/Mi/Den	Tratada térmicamente		V.S. (km/seg)
	T/E/Mi/Den	Cristali- nidad				Cristali- nidad	A.O.°	
31*	6,4/11/173 /6,7	baja	36	4,96	10/1,2/827/4,2	Alta	14	-
32	4,9/12/145/5,4	trazas	~ 45	4,14	14/2,4/622/5,1	Media	14	7,47
33**	8,8/8/259/5,1	trazas	38	5,73	13/2,1/554/4,5	Media	12	-
34	9,6/9,6/257/5,5	trazas	~ 45	5,88	18/2,5/800/5,8	Alta	10	9,21
35*	5,6/9/216/7,2	baja	35	5,55	13/2,4/707/6,6	Alta	11	8,19

* Valores de la tracción tal que extruídos determinados a una velocidad de extensión del 10 %.

** Valores de la tracción tal que extruídos determinados a una velocidad de extensión del 60 %.

Determinación DDA: Cuando otra muestra del polímero del Ejemplo 35 se combina con ácido sulfúrico al 99,2 % para formar un dope conteniendo 11 % en peso de polímero, el valor DDA observado para el dope resultante es 100.

300472

360472

1

TABLA IV (continuación)

Propiedades de las fibras					
Tal que extruída					
Ejemplo	T/E/Mi/Den	Cristali nidad	A.O.°	V.S. (km/seg)	T/E/Mi/
31*	6,4/11/173 /6,7	baja	36	4,96	10/1,2/82
32	4,9/12/145/5,4	trazas	~ 45	4,14	14/2,4/62
10 33**	8,8/8/259/5,1	trazas	38	5,73	13/2,1/55
34	9,6/9,6/257/5,5	trazas	~ 45	5,88	18/2,5/80
35*	5,6/9/216/7,2	baja	35	5,55	13/2,4/70

15

* Valores de la tracción tal que extruídos determinados a una velo

** Valores de la tracción tal que extruídos determinados a una velo

20

Determinación DDA: Cuando otra muestra del polímero del Ejemplo 35
99,2 % para formar un dope conteniendo 11 % en p
servado para el dope resultante es 100.

25

30

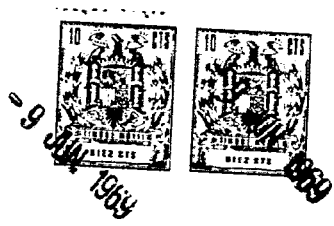


Tabla IV (continuación)

Propiedades de las fibras

.º	V.S. (km/seg)	T/E/Mi/Den	Tratada térmicamente		
			Cristali- nidad	A.O.º	V.S. (km/seg)
5	4,96	10/1,2/827/4,2	Alta	14	-
5	4,14	14/2,4/622/5,1	Media	14	7,47
3	5,73	13/2,1/554/4,5	Media	12	-
5	5,88	18/2,5/800/5,8	Alta	10	9,21
5	5,55	13/2,4/707/6,6	Alta	11	8,19

: determinados a una velocidad de extensión del 10 %.

: determinados a una velocidad de extensión del 60 %.

polímero del Ejemplo 35 se combina con ácido sulfúrico al
pe conteniendo 11 % en peso de polímero, el valor DDA ob-
ultante es 100.

36-179

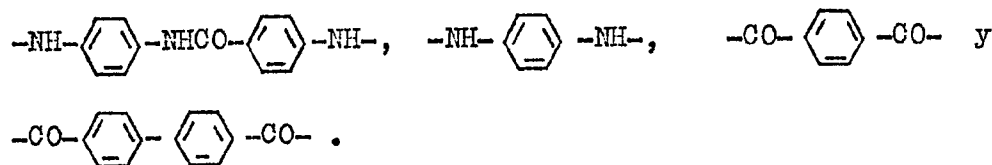


JUN 1969

EJEMPLO 36

Este ejemplo ilustra (1) la preparación de una copoliámida aromática p-orientada, de componentes múltiples, distribuída al azar, (2) un dope anisótropo de la misma y (3) fibras de la misma de gran tenacidad y elevado módulo.

La copoliámida está constituída por cantidades equimoleculares de unidades periódicas distribuídas al azar representadas por las siguientes estructuras:



Preparación del polímero: En la caja seca se prepara una solución de 4,55 g (0,02 moles) de p,p'-diaminobenzanilida y 2,16 g (0,02 moles) de p-fenilendiamina en una mezcla de 90 ml de hexametilfosforamida y 45 ml de N-metilpirrolidona-2. Se transfiere a una vasija mezcladora, se cubre con nitrógeno y se añade rápidamente, con agitación muy rápida, una mezcla de 4,06 g (0,02 moles) de cloruro de tereftaloilo y 5,58 g (0,02 moles) de cloruro de bibenzoilo. El sistema solidifica formando un gel gomoso en 2 minutos. Al cabo de 2,5 horas se trabaja el polímero con agua. Se lava en la mezcladora tres



9 JUN 1964

1 veces con agua, una vez con acetona y una vez con alcohol y se seca en una estufa de vacío a 100°C. El rendimiento es cuantitativo y la viscosidad inherente es 5,4.

5 Preparación del dope: Se prepara un dope anisótropo a partir del polímero anterior combinando a la temperatura ambiente 5,5 g de polímero, 45 g de ácido sulfúrico al 100,7 % y 5,0 g de ácido sulfúrico fumante al 20 %. Inicialmente se produce un gel rígido que, dejado en reposo durante 6 días, se convierte en un dope
10 fluído pero viscoso, opalescente por agitación.

Hilatura y propiedades tal que extruído: La hilatura en mojado se realiza con una jeringa hipodérmica impulsada por un motor, montada en una hilera de
15 cara gruesa con 20 orificios de 0,003 pulgadas (0,076 mm) de diámetro. Los filamentos se coagulan en agua a la temperatura ambiente. La longitud de inmersión es 32 pulgadas (71,3 cm). Los filamentos se arrollan a 43
20 pies/minuto (13,1 m/minuto) mientras se hace girar la bobina en una cubeta de agua. Después la fibra se sumerge en agua destilada durante 16 horas. Las propiedades del filamento tal que extruído son T/E/Mi/Den:
6,3/13,1/149/4,04. El hilo presenta trazas de cristalinidad, un ángulo de orientación de 45° aproximadamente
25 y una velocidad sónica de 4,42 km/segundo.

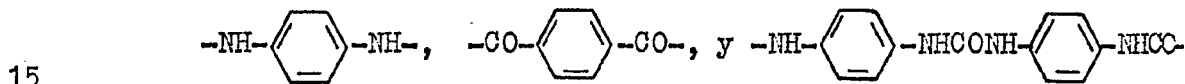


JUN 1904

1 Tratamiento térmico y propiedades de las fibras:

La fibra mojada procedente de la operación anterior se estira 1,1X a través de un tubo caliente (Dispositivo A) a 550°C, con una velocidad de entrada de 12,5 pies/minuto (3,81 m/minuto). El hilo estirado tiene las siguientes propiedades T/E/Mi/Den: 12,4/2,3/629/67,8. Tiene poca cristalinidad con escasa perfección, un ángulo de orientación de 17° y una velocidad sónica de 7,84 km/segundo.

10 Los siguientes Ejemplos 37-39 ilustran la preparación de co(poliamida)-ureas al azar constituidas por unidades periódicas seleccionadas entre el grupo formado por



junto con dopes y fibras de estos copolímeros al azar. Se observará que los dopes anisótropos de los Ejemplos 37 y 38 dan fibras más fuertes (es decir, de mayor tenacidad y módulo) que el dope isotrópico del Ejemplo 39. Las proporciones relativas de las unidades periódicas antes descritas distribuidas al azar (en el orden dado anteriormente) están indicadas en cada uno de los Ejemplos 37-39.

EJEMPLO 37

25 Preparación del polímero: Una vasija mezcladora



JUN 1969

1 de vidrio, de 1 cuartillo (946 ml), se seca calentando
la superficie interna con aire caliente a 150°C. La va-
sija mezcladora se deja enfriar a la temperatura ambien-
te dentro de una caja seca, es decir una cámara manteni-
5 da en condiciones anhidras. Se transfieren a la vasija
mezcladora 180 ml de hexametilfosforamida (destilada de
hidruro cálcico a presión reducida y conservada sobre
tamices moleculares en la caja seca), 90 ml de N-metil-
pirrolidona (destilada de hidruro cálcico a presión re-
10 ducida y conservada sobre tamices moleculares en la caja
seca) y 7,5 g de cloruro de litio (secado en estufa de
vacío a 200°C y conservado en la caja seca). Una tapa
de plástico de la vasija mezcladora se envuelve en lá-
mina de aluminio y se coloca sobre la mezcladora. Esta
15 se saca de la caja seca. Se introduce en la mezcladora
una corriente de nitrógeno gaseoso seco a través de un
orificio situado en la tapa de plástico y lámina de alu-
minio. La mezcla se agita a velocidad moderada hasta que
todo el cloruro de litio se ha disuelto. Se pesan en la
20 caja seca 16,22 g (0,150 moles) de p-fenilendiamina su-
blimada y se transfiere a la vasija mezcladora. La mez-
cla se agita a velocidad moderada hasta que se ha di-
suelto la totalidad de la p-fenilendiamina.

25 Se pesan en la caja seca 2,40 g (0,015 moles)
de di-isocianato de p-fenileno y se transfieren a la



JUN 1969

1 mezcladora. La mezcla se agita a velocidad moderada du-
rante 12 minutos. Se pesan en la caja seca 27,41 g
(0,135 moles) de cloruro de tereftaloilo sublimado. La
solución de la mezcladora se agita muy rápidamente a me-
5 dida que se agrega el cloruro de tereftaloilo. La solu-
ción gelifica formando una masa sólida en menos de 10
segundos después de la adición del cloruro de terefta-
loilo. Este gel se deja en reposo durante 5 horas y des-
pués se añade sobre agua contenida en una mezcladora de
10 1 galón (3,79 litros) y se agita a gran velocidad. El
polímero precipitado se filtra a través de un embudo
Buchner de vidrio sinterizado grosero. El polímero se
lava tres veces más con agua y una vez con acetona, fil-
trándolo después de cada lavado. Se seca el polímero en
15 una estufa de vacío a 80-100°C. El rendimiento de políme-
ro es 35,9 g (99 %). La viscosidad inherente del polí-
mero es 1,83. Las proporciones relativas de unidades pe-
riódicas son 9:9:1.

Preparación del dope: Un calderín de resina
20 de 500 ml provisto de un agitador de acero inoxidable
del tipo de "batidor de huevos" se seca en una estufa
de vacío y se deja enfriar a la temperatura ambiente en
una caja seca. En el calderín de resina se introducen
34 g de polímero y 145 ml de ácido sulfúrico concentra-
25 do (al 100,54 % por valoración). El calderín de resina



JUN 1963

1 se saca de la caja seca y se conecta a un motor agita-
dor impulsado por aire. La mezcla se agita durante to-
da la noche, moderando la temperatura mediante un baño
de agua a la temperatura ambiente. Se forma un dope
5 liso y nebuloso que contiene 13 % de polímero en peso.
El dope despolariza a la luz cuando se observa como ca-
pa delgada entre polarizadores cruzados.

Preparación de fibras y propiedades de las fi-
bras tal que extruídas: El dope polimérico preparado an-
10 teriormente se introduce en una célula de hilatura de
acero inoxidable y se extruye a una presión de 400 psi.
(28,12 kg/cm²) a través de una hilera de platino con
20 orificios de 0,003 pulgadas (0,076 mm) de diámetro,
en un baño de agua a 10-20°C. Las fibras se guían fuera
15 del baño de agua y el hilo se arrolla a una velocidad
de 12 pies/minuto (3,66 m/minuto). Las bobinas que con-
tienen el hilo se dejan en agua destilada durante la
noche y después se secan al aire. La viscosidad inheren-
te del polímero en el hilo es 1,75, determinada en áci-
20 do sulfúrico concentrado. Las fibras tienen poca cris-
talinidad, un ángulo de orientación de 45° aproxima-
mente y una velocidad sónica de 4,40 km/segundo. Las
propiedades de tracción medias son T/E/Mi/Den = 3,52/
25 16,5/119/4,01.

368172



JUN. 1969

1 Tratamiento térmico y propiedades de las fi-
bras: La fibra se trata térmicamente pasando el hilo
(20 filamentos) a través de un tubo caliente (Disposi-
tivo A). La pared del tubo en el centro se mantiene a
5 599°C. La velocidad de entrada de la fibra es 25 pies/
minuto (7,62 m/minuto) y el hilo aumenta de longitud en
un 10 % al pasar a través del tubo. El hilo resultante
tiene una gran cristalinidad, un ángulo de orientación
de 14°, una velocidad sónica de 8,47 km/segundo y las
10 siguientes propiedades de tracción media del filamento:
T/E/Mi/Den = 8,41/1,5/581/3,47.

EJEMPLO 38

15 Preparación del polímero: Una vasija mezclado-
ra de vidrio de 1 cuartillo (946 ml) se seca calentando
la superficie interna con aire caliente a 150°C. La mez-
cladora se deja enfriar a la temperatura ambiente dentro
de una caja seca, es decir, una cámara mantenida en con-
diciones anhidras. Se transfieren a la vasija mezclado-
ra 120 ml de hexametilfosforamida (destilada de hidruro
20 cálcico a presión reducida y almacenada en la caja seca
sobre tamices moleculares), 60 ml de N-metilpirrolidona
(destilada de cloruro cálcico a presión reducida y con-
servada en la caja seca sobre tamices moleculares),
25 5,0 g de cloruro de litio (secado en una estufa de vacío

368172



- 9 JUN 1969

1 a 200°C y agitado en la caja seca) y 10,81 g (0,10 mo-
les) de p-fenilendiamina sublimada. Una tapa de plástico de la
mezcladora se envuelve en lámina de aluminio y se co-
loca sobre la vasija mezcladora. Esta última se saca de
5 la caja seca. Se introduce en la vasija mezcladora una
corriente de nitrógeno gaseoso seco a través de un ori-
ficio situado en la tapa de plástico y lámina de alumi-
nio. La mezcla se agita a velocidad moderada hasta que
se han disuelto todos los sólidos.

10 Se pesan en la caja seca 0,80 g (0,005 moles)
de di-isocianato de p-fenileno y se transfieren a la
vasija mezcladora. La mezcla se agita a velocidad mode-
rada durante 5 minutos. Se pesan en la caja seca 12,29 g
15 (0,095 moles) de cloruro de tereftaloilo sublimado. La
solución de la mezcladora se agita muy rápidamente a
medida que se agrega el cloruro de tereftaloilo. La so-
lución gelifica formando una masa rígida en unos 15 se-
gundos. La solución gelificada se deja en reposo duran-
te la noche, después de lo cual se agrega sobre agua
20 introducida en una mezcladora de 1 galón (3,79 litros)
y se agita a gran velocidad. El polímero se filtra a
través de un embudo Buchner de vidrio sinterizado gro-
sero. El polímero se lava tres veces más con agua y
25 una vez con acetona en la mezcladora y se filtra des-



JUN. 1969

1 pués de cada lavado. Después de la filtración final,
el polímero se seca en una estufa de vacío a 80-100°C.
El rendimiento de polímero es 25,1 g (92 %). El polí-
mero tiene una viscosidad inherente de 2,87. Las pro-
5 porciones relativas de unidades son 95:95:5.

Preparación del dope: Un matraz de fondo re-
dondo de 100 ml se seca en una estufa de vacío y se
enfria a la temperatura ambiente en una caja seca. (El
matraz está provisto de un agitador de hidrocarburo
10 fluorado Teflon[®] TFE). En el matraz se introducen
15 g del polímero y 65 ml de ácido sulfúrico concentra-
do (al 100,44 % por valoración). La mezcla se agita mo-
derando la temperatura mediante un baño de agua a la
15 temperatura ambiente. Pronto la agitación resulta difí-
cil y se agregan 10 ml de ácido adicionales. El enfria-
miento con un baño de agua de hielo también contribuye
a la preparación del dope. Después de agitar durante
el periodo necesario, la mezcla se convierte en un dope
20 nebuloso y liso. Este dope despolariza a la luz cuando
se observa en forma de capa delgada entre polarizadores
cruzados.

Preparación y propiedades de las fibras tal
que extruídas: El dope polimérico preparado anteriormen-
25 te se introduce en una jeringa de acero inoxidable, im-



JUN. 1969

1 pulsada mecánicamente, forrada de hidrocarburo fluorado
Teflon [®] TFE y se extruye a través de una hilera de
platino con 20 orificios de 0,003 pulgadas (0,076 mm)
de diámetro, en un baño de agua a 10-20°C. Las fibras
5 se guían fuera del baño de agua y se arrollan a una ve-
locidad de 10,5 pies/minuto (3,2 m/minuto). Las bobinas
que contienen la fibra se dejan en reposo en agua desti-
lada durante la noche y después se secan al aire. La
viscosidad inherente del polímero en la fibra es 2,84.
10 Las propiedades de tracción media de los filamentos son
(70°F, 21°C, 65 % de humedad relativa): T/E/Mi/Den =
5,55/10,7/181/3,00. Las fibras tienen una cristalinidad
media, un ángulo de orientación de 45° y una velocidad
sónica de 4,44 km/segundo.

15 Tratamiento térmico y propiedades de las fi-
bras: Un hilo procedente de una segunda bobina del ex-
perimento de hilatura anterior, con unas propiedades de
tracción medias del filamento de T/E/Mi/Den = 5,24/14,8/
168/8,55, se trata térmicamente pasando las fibras a
20 través de un tubo caliente (Dispositivo A). La pared
del tubo en el centro se mantiene a 599°C. La veloci-
dad de entrada de la fibra es de 25 pies/minuto (7,62
m/minuto) y la fibra aumenta de longitud un 10 % al pa-
sar a través del tubo. La fibra resultante tiene una
25 gran cristalinidad, un ángulo de orientación de 11°,



JUN 1961

1 una velocidad sónica de 8,98 km/segundo y las siguientes propiedades de tracción media del filamento:
T/E/Mi/Den = 9,96/1,1/847/4,60.

EJEMPLO 39

5 Preparación del polímero: Una vasija mezcladora de vidrio de 1 cuartillo (946 ml) se seca calentando la superficie interior con aire caliente a 150°C. Se deja enfriar la vasija mezcladora a la temperatura ambiente en el interior de una caja seca, es decir, una
10 cámara mantenida en condiciones anhidras. Se transfieren a la vasija mezcladora 90 ml de hexametilfosforamida (destilada de hidruro cálcico a presión reducida y conservada en la caja seca sobre tamices moleculares),
15 45 ml de N-metilpirrolidona (destilada de hidruro cálcico a presión reducida y conservada sobre tamices moleculares en la caja seca), 3,75 g de cloruro de litio (secado en una estufa de vacío a 200°C y conservado en la caja seca) y 4,05 g (0,0375 moles) de p-fenilendiamina sublimada. La tapa de plástico de la vasija mezcladora se envuelve en lámina de aluminio y se coloca
20 sobre la vasija. Esta última se saca de la caja seca. Se introduce una corriente de nitrógeno seco gaseoso en la mezcladora a través de un orificio situado en la tapa de plástico y lámina de aluminio. La mezcla se
25 agita a velocidad moderada hasta que se ha disuelto



N. 1969

1 los sólidos.

5 Se pesan en la caja seca 1,20 g (0,0075 moles) de di-isocianato de p-fenileno y se transfieren a la vasija mezcladora. La mezcla se agita a velocidad moderada durante 5 minutos. Se pesan en la caja seca 6,09 g (0,030 moles) de cloruro de tereftaloilo sublimado. La solución contenida en la vasija mezcladora se agita muy rápidamente a medida que se agrega el cloruro de tereftaloilo. La solución gelifica formando una masa rígida en 30 segundos. El gel se deja en reposo durante la noche y después se agrega sobre agua contenida en una mezcladora de 1 galón (3,79 litros) y se agita a gran velocidad. El polímero precipitado se filtra a través de un embudo Buchner de vidrio sinterizado grosero. El polímero se lava tres veces con agua y una vez con acetona, filtrando el polímero después de cada lavado. Después de la filtración final, el polímero se seca en una estufa de vacío a 80-100°C. El rendimiento de polímero es 9,2 g (100 %). El polímero tiene una viscosidad inherente de 2,82. Las proporciones relativas de unidades son 4:4:1.

15 Preparación del dope: En un matraz de fondo redondo de 100 ml, provisto de un agitador de paletas de hidrocarburo fluorado Teflon [®] TFE se introducen 5,0 g de polímero y 35 ml de ácido sulfúrico al 100,7 %



1 (por valoración). La mezcla se agita, moderando la tem-
peratura mediante un baño de agua a la temperatura am-
biente. El polímero se disuelve formando una solución
transparente muy viscosa. Se agregan 15 ml adicionales
5 de ácido de manera que después de mezclar se forma una
solución transparente, viscosa e hilable. Este dope no
despolariza a la luz polarizada en un plano.

Preparación y propiedades de las fibras tal
que extruídas: El dope polimérico preparado anteriormen-
10 te se introduce en una jeringa de acero inoxidable, im-
pulsada mecánicamente y forrada con hidrocarburo fluo-
rado Teflon[®] TFE y se extruye a través de una hilera
de platino con 20 orificios de 0,003 pulgadas (0,076
mm) de diámetro en un baño de agua a 10-20°C. Las fi-
15 bras se guían fuera del baño de agua y se arrollan a
una velocidad de 13 pies/minuto (3,96 m/minuto). Las
bobinas que contienen la fibra se dejan en agua desti-
lada durante la noche y después se secan al aire. Las
fibras presentan trazas de cristalinidad, un ángulo de
20 orientación de 65°, una velocidad sónica de 3,21 km/
segundo y las siguientes propiedades de tracción me-
dias del filamento: T/E/Mi/Den = 2,40/41,1/79/4,85.

Tratamiento térmico y propiedades de las
fibras: Las fibras preparadas anteriormente se tratan
25 térmicamente haciendo pasar el hilo a través de un



1965

1 tubo caliente (Dispositivo A) mientras aumenta la lon-
gitud de la fibra en un 10 %. La velocidad de entrada
de las fibras es 25 pies/minuto (8,2 m/minuto) y la
pared del tubo se mantiene a 554°C cerca del centro de
5 la longitud del tubo. La fibra resultante tiene una
gran cristalinidad, un ángulo de orientación de 18° y
unas propiedades de tracción medias del filamento de
T/E/Mi/Den = 3,93/1,3/300/4,34.

Los siguientes ejemplos 40-48 ilustran la
10 preparación de dopes de fluoruro de hidrógeno (HF),
anisótropos e isótropos, constituídos por poli(p-benza-
mida), poli(p-fenilentereftalamida) y copoli [(p-benza-
mida)/(p-fenilentereftalamida)]. Se observará que los
dopes HF anisótropos dan fibras más resistentes tal que
15 extruídas (es decir, de mayores tenacidad y módulo) que
los dopes isótropos comparables.

EJEMPLO 40

Este ejemplo ilustra la hilatura en seco de
un dope HF anisótropo constituído por poli(p-benzamida).

20 En un frasco de polietileno de tapa roscada
(de un volumen de 180 ml) se introducen 20 g de poli(p-
benzamida) ($\eta_{inh} = 3,04$, preparada en N,N-dimetilace-
tamida con carbonato de litio como aceptor de ácido, por
los procedimientos generales aquí descritos) y 105 ml
25 de HF anhidro y se agita durante 2-4 horas con un agita-

368172



1 dor Hastelloy, cuyo eje sobresale a través de un orifi-
 cio situado en la tapa del frasco. Este último se en-
 fría externamente mediante un baño de agua de hielo. Se
 forma un dope opalescente por agitación y anisótropo
5 que contiene 16 % en peso de polímero (un dope similar
 al 18 % es birrefringente cuando se observa entre pola-
 rizadores cruzados). El dope al 16 %, con una viscosidad
 aproximadamente igual a la de la glicerina, se vierte
10 en una célula Inconel enfriada externamente (a unos
 10°C) y se aplica presión a un pistón situado sobre la
 solución para producir la salida de un filamento de un
 orificio de hilera de platino de 0,006 pulgadas de diá-
 metro x 0,003 pulgadas de longitud (0,0152 cm x 0,0076
 cm), en una columna de "Lucite"® de 3 pies de longi-
15 tud (0,9 m) y 6 pulgadas (15,2 cm) de sección, calenta-
 da a unos 70°C mediante una corriente caliente de nitró-
 geno dirigida en contracorriente a la dirección de la
 línea del hilo. La presión aplicada es alrededor de
 25 psi (1,8 kg/cm²) y la velocidad de arrollamiento es
20 470 pies/minuto (140 m/minuto). La bobina de fibra re-
 cogida es sometida a ebullición durante 15-30 minutos
 en agua, después de lo cual se toman muestras de las
 fibras y se secan antes de someterlas a ensayo. La
 muestra seca presenta las siguientes propiedades de
25 tracción del filamento: T/E/Mi/Den = 4,7/2,8/276/3,2;



JUN 1

1 la fibra presenta una cristalinidad media y un ángulo
de orientación de 23° . Después de haber sometido la
fibra a una o dos segundas exposiciones sucesivas a
través de una barra caliente (350°C , aire atmosférico,
5 tirante, 1,008X de estirado) y en un tubo caliente (Dis-
positivo A, sin estirar) a 540°C , se obtienen las si-
guientes propiedades de tracción del filamento:
T/E/Mi = 5,6/1,7/396; la fibra tiene una gran cris-
talinidad y un ángulo de orientación de 25° .

10

EJEMPLO 41

Este ejemplo ilustra la hilatura en seco de
un dope HF isótropo que contiene poli(p-benzamida).

15

Se combinan 15 g de poli(p-benzamida) ($\eta_{inh} =$
2,8, preparada por los procedimientos generales aquí in-
dicados) con 90 ml de HF anhidro, como en el Ejemplo 40,
para formar un dope isótropo viscoso que contiene 14 %
en peso de la poliamida. Este dope se extruye de la cé-
lula de hilatura descrita en el Ejemplo 40, empleando
una presión sobre el pistón de 78 psi ($5,5 \text{ kg/cm}^2$) y
20 una velocidad de arrollamiento de 175 pies/minuto
(53 m/minuto). Después de haber extruído a fondo este
filamento con agua y haberlo secado, presenta las si-
guientes propiedades de tracción del filamento:

20

25

T/E/Mi = 2,1/27/73; y presenta una pequeña cristali-
nidad y un ángulo de orientación de 50° . Esta fibra se



1 pasa sucesivamente a través de un tubo (Dispositivo A)
cuyo centro se calienta a 300°C (1,3X de estiraje; tiem-
po de contacto, alrededor de 2 segundos) y un tubo simi-
lar calentado a 535°C (1,05X de estiraje; tiempo de con-
5 tacto, 2 segundos). Después de este tratamiento el fila-
mento presenta las siguientes propiedades de tracción:
T/E/Mi = 4,6/2,3/283; la fibra tiene una cristalinidad
media y un ángulo de orientación de 33°.

EJEMPLO 42

10 Este ejemplo ilustra la hilatura en seco de un
dope HF isótropo que contiene poli(p-fenilentereftala-
mida).

Se combinan 10 g de poli(p-fenilentereftalamida)
($\eta_{inh} = 3,6$, preparada por los procedimientos generales
15 aquí descritos) con 85-90 ml de HF anhidro, como en el
Ejemplo 40; se añaden gota a gota 0,9 g de cloruro de
metileno para formar un dope viscoso, isótropo y trans-
parente que contiene 10 % en peso de poliamida. Este do-
pe se extruye de la célula descrita en el Ejemplo 40,
20 con una presión sobre el pistón de 50-60 psi (3,5-4,2
kg/cm²) y una pequeña velocidad de arrollamiento del pro-
ducto de unos 20 pies/minuto (6,9 m/minuto); se emplea
una hilera de platino de 0,007 pulgadas de diámetro x
0,006 pulgadas de longitud (0,018 cm x 0,015 cm). Des-
25 pués de someter a ebullición en agua el filamento reco-

308172



196

1 gido y secar , presenta las siguientes propiedades de
tracción: $T/E/M_i = 3,4/55/79$. Después de estirar este
filamento 2,0X a una velocidad de 12 pies/minuto (3,7
m/minuto) a través de un tubo (Dispositivo A) calentado
5 en su centro, en una porción de 2 pulgadas (5 cm), a
535°C, el filamento presenta las siguientes propieda-
des de tracción: $T/E, M_i = 11/1,8/698$; el filamento tie-
ne una gran cristalinidad y un ángulo de orientación de
13°, mientras que el filamento tal que extruído tiene
10 poca cristalinidad y solamente trazas de orientación.

EJEMPLO 43

Este ejemplo ilustra la hilatura en mojado de
un dope HF isótropo que contiene poli(p-fenilenteref-
talamida).

15 Se combinan 10 g de poli(p-fenilentereftalami-
da) ($\eta_{inh} = 3,6$, preparada por los procedimientos gene-
rales aquí descritos pero con una muestra distinta de
la del Ejemplo 42) con 120 ml de HF anhídrido como en el
Ejemplo 40, para formar un dope isótropo que contiene
20 7,7 % en peso del polímero. Este dope se coloca en la
célula descrita en el Ejemplo 40 y se extruye a través
de una hilera de níquel unida a la célula mediante un
tubo de acero inoxidable, de cuello de ganso, doblado
25 formando un ángulo de 90° de forma que el dope es pro-



1 yectado horizontalmente y formando 90° con el eje de
la célula de hilatura. La célula contiene alrededor
de 175 orificios redondos de 0,001 pulgada (0,025 mm)
de diámetro cada uno. Los filamentos se extruyen a
5 través de unos 70 cm de un baño de agua (enfriado a
 $0-4^\circ\text{C}$), después de lo cual se arrollan a unos 24 pies/
minuto (7,3 m/minuto). La presión sobre el pistón de
la célula es de 300 psi (21 kg/cm²). Después de que los
filamentos se han sometido a ebullición en agua desti-
10 lada durante dos periodos sucesivos de 15 minutos y se-
cados, presentan las siguientes propiedades de trac-
ción del filamento: $T/E/Mi = 3,2/63/77$; la velocidad
sónica es de 2,59 km/segundo. Después de estirar es-
15 tos filamentos 1,6X a 50 pies/minuto (15 m/minuto) a
través de un tubo caliente (Dispositivo D) en el que
la parte central de 2 pulgadas (5,08 cm) se encuentra
a una temperatura de 705°C , los filamentos presentan
las siguientes propiedades de tracción: $T/E/Mi/Den =$
20 $8,0/1,2/800/0,55$; los filamentos tienen una gran cris-
talinidad y un ángulo de orientación de 13° .

EJEMPLO 44

Este ejemplo ilustra la hilatura en mojado de
un dope anisótropo HF que contiene poli(p-fenilenteref-
25 talamida).



1 Se combinan 28 g de poli(p-fenilentereftala-
mida) ($\eta_{inh} = 4,0$, preparada por los procedimientos
generales aquí descritos) con 110 ml de HF anhidro,
como en el Ejemplo 40, para formar un dope anisótropo,
5 opalescente por agitación, conteniendo 20 % en peso del
polímero. Este dope se introduce en la célula descrita
en el Ejemplo 40 y se extruye como en el Ejemplo 43
a través de una hilera de 100 orificios, cada uno de
ellos de 0,0025 pulgadas (0,063 mm) de diámetro. Los
10 filamentos se guían a través de un baño de agua (6°C)
durante una distancia de 210 cm, después de lo cual se
arrollan a 232 pies/minuto (71 m/minuto). La presión
sobre el pistón de la célula es de 130-136 psi (9,1-
9,6 kg/cm²). Después de lavar durante toda la noche
15 los filamentos en agua corriente y secar, presentan
las siguientes propiedades de tracción del filamento:
T/E/Mi/Den = 8,7/5,4/260/1,72; los filamentos presen-
tan una cristalinidad media y un ángulo de orientación
de 21°; la velocidad sónica es 6,35 km/segundo. Des-
20 pués de estirar estos filamentos 1,05X a 50 pies/minu-
to (15 m/minuto) a través de un tubo caliente (Disposi-
tivo C) lleno de nitrógeno en el que la porción central
de 2 pulgadas (5 cm) se encuentra a una temperatura de
562°C, los filamentos presentan las siguientes propie-
25 dades de tracción: T/E/Mi = 17,1/2,2/817; los filamen-



JUN 1969

1 tos tienen una gran cristalinidad y un ángulo de orien-
tación de 11° .

EJEMPLO 45

5 Este ejemplo ilustra la hilatura en mojado de
un dope HF anisótropo que contiene poli(p-benzamida).

 Se combinan 28 g de poli(p-benzamida) ($\eta_{inh} =$
2,9, preparada por los procedimientos generales aquí
descritos) con 110 ml de HF anhidro como en el Ejem-
plo 40, para formar un dope anisótropo opalescente por
10 agitación. Este dope se introduce en la célula descri-
ta en el Ejemplo 40, modificada para la hilatura en
mojado como en el Ejemplo 43. El dope se extruye a tra-
vés de una hilera de 100 orificios, cada uno de ellos
de 0,0025 pulgadas (0,063 mm) de diámetro, en un baño
15 de agua (6°C). Los filamentos se guían a través del
baño durante 210 cm y se arrollan a 265 pies/minuto
(80,8 m/minuto). La presión sobre el pistón en la célu-
la de hilatura es 100 psi (7,03 kg/cm^2). Después de la-
var estos filamentos durante el fin de semana en agua
20 corriente y secar, presentan las siguientes propiedades
de tracción del filamento: T/E/Mi = 6,2/4,7/304; los
filamentos presentan una cristalinidad media y un án-
gulo de orientación de 20° ; la velocidad sónica es
6,37 km/segundo. Estos filamentos se sumergen después
25 en agua y se estiran a razón de 50 pies/minuto (15 m/mi-

368172



JUN 1947

1 nuto) a través de un tubo (Dispositivo C) calentado
en su porción central de 2 pulgadas (5,08 cm) a una
temperatura de 580°C; la relación de estiraje es
1,06X. Los filamentos presentan las siguientes propie-
5 dades de tracción: T/E/Mi = 14,2/2,4/802; los filamen-
tos tienen una gran cristalinidad, un ángulo de orien-
tación de 11° y una velocidad sónica de 9,32 km/segun-
do.

EJEMPLO 46

10 Este ejemplo ilustra la hilatura en mojado
de un dope HF anisótropo que contiene poli(p-benza-
mida).

Se combinan 28 g de poli(p-benzamida) ($\eta_{inh} =$
3,7, preparada por los procedimientos generales aquí
15 descritos) con 110 ml de HF anhidro como en el Ejem-
plo 40, para dar un dope anisótropo, opalescente por
agitación, que contiene 20 % en peso de polímero. Esta
solución se coloca en la célula descrita en el Ejem-
plo 40, modificada para hilatura en mojado como se in-
20 dica en el Ejemplo 43. El dope se extruye como en el
Ejemplo 45 y los filamentos resultantes se arrollan a
300 pies/minuto (91,4 m/minuto). La presión sobre el
pistón en la célula de hilatura es alrededor de 138
psi (9,7 kg/cm²). Después de lavar los filamentos du-
25 rante la noche en agua corriente y secar, presentan las



1 siguientes propiedades de tracción del filamento:
T/E/Mi/Den = 7,2/3,2/350/1,45; presentan una crista-
linidad media y un ángulo de orientación de 27°. Los
filamentos se estiran 1,03X a 50 pies/minuto (15,2 m/
5 minuto) a través de un tubo caliente (Dispositivo C)
en el que la porción central de 2 pulgadas (5,08 cm)
se encuentra a una temperatura de 560°C. Los filamen-
tos presentan las siguientes propiedades de tracción:
T/E/Mi = 14,0/2,4/626; presentan una gran cristalini-
10 dad y un ángulo de orientación de 17°.

EJEMPLO 47

Este ejemplo ilustra la hilatura en mojado
de un dope HF anisótropo que contiene copoli [(p-ben-
zamida)/p-fenilentereftalamida)] (90/10).

15 Se combinan 30,0 g de la copoliamida antes
descrita ($\eta_{inh} = 3,7$, preparada por los procedimien-
tos generales aquí descritos) con 110 ml. de HF anhi-
dro para formar un dope anisótropo, opalescente por
agitación, que contiene 21 % en peso de la copoliami-
da. Este dope se extruye como en el Ejemplo 43 (en un
20 baño de agua enfriado a 2°C y conteniendo 0,05 % en
peso de detergente), extrayendo los filamentos extruí-
dos a través de un guía en rabo de cerda y haciéndolos
girar 90° con respecto a la dirección de la línea del
25 hilo a una distancia de 3 pulgadas (7,62 cm) de la hi-



JUN 1

1 lera. La presión en la célula de hilatura es 96 psi
(6,75 kg/cm²) y los filamentos se arrollan a 265-315
pies/minuto (80,8-96 m/minuto). Después de haber lavado
y secado estos filamentos, presentan las siguientes pro
5 piedades de tracción: T/E/Mi/Den = 11,6/3,0/410/1,24;
los filamentos presentan una cristalinidad media y un
ángulo de orientación de 22°. Después de haber estirado
estos filamentos 1,03X a una velocidad de 16 pies/minu-
to (4,88 m/minuto) a través de un tubo caliente (Dispo-
10 sitivo C) cuya porción central de 2 pulgadas (5 cm) se
encuentra a 544°C, presentan las siguientes propiedades
de tracción: T/E/Mi = 12,2/2,0/600; los filamentos pre-
sentan una gran cristalinidad y un ángulo de orientación
de 12°.

15

EJEMPLO 48

Este ejemplo ilustra la hilatura en mojado de
un dope HF isótropo que contiene poli(p-benzamida).

20

Se combinan 10 g de poli(p-benzamida) ($\eta_{inh} =$
2,9, preparada por los procedimientos generales aquí
descritos) con 90 ml de HF anhidro como en el Ejemplo 40,
para formar un dope isótropo, transparente y viscoso que
contiene 10 % de polímero en peso. Este dope se introdu-
ce en la célula descrita en el Ejemplo 40 y se extruye
a través de un baño de agua (0-5°C) como en el Ejem-
25 plo 43, por una hilera de platino de 60 orificios, cada



JUN 7 1954

1 uno de ellos de 0,003 pulgadas (0,076 mm) de diámetro.
La línea del hilo es guiada alrededor de unos cilindros
de forma que la longitud del recorrido en el baño es de
210 cm. La presión sobre el pistón dentro de la célula
5 es de 220 psi (15,5 kg/cm²) y el hilo se arrolla a 44
pies/minuto (13,4 m/minuto). Después de enjuagar el hilo
en agua corriente durante 1 hora y secar, presenta las
siguientes propiedades de tracción: T/E/Mi/Den = 2,8/28/
83/2,4 y una velocidad sónica de 3,33 km/segundo. Des-
10 pués de estirar a una velocidad de 48 pies/minuto (14,6
m/minuto) una muestra del hilo enjuagado y húmedo, tal
que extruído, a través de un tubo caliente (Dispositivo
C) cuya porción central de 2 pulgadas (5,08 cm) se en-
cuentra a una temperatura de 593°C (la relación de es-
15 tiraje es 1,37X), el hilo presenta las siguientes pro-
piedades de tracción del filamento: T/E/Mi = 8,8/1,8/621;
los filamentos son muy cristalinos y presentan un ángu-
lo de orientación de 17°.

EJEMPLO 49

20 Este ejemplo ilustra la preparación de poli(p,p'-
bifenilentereftalamida) y un dope anisótropo del mismo
con oleum.

Preparación del polímero: En un matraz tubu-
lar de 100 ml, flameado, (provisto de un agitador y aper-
25 turas para lavar con nitrógeno e introducir los materia-



1969

1 les) se introducen 25 ml de hexametilfosforamida, 25 ml
de N-metilpirrolidona-2 y 1,84 g de bencidina. La mez-
cla se agita hasta que se forma una solución; esta últi-
ma se enfría después con dióxido de carbono sólido y se
5 añaden rápidamente, con agitación, 2,03 g de cloruro de
tereftaloilo disueltos en 10 ml de tetrahidrofurano se-
co. En 1 minuto la mezcla se vuelve muy viscosa y no se
puede agitar. Se deja la mezcla en reposo durante 16 ho-
ras a la temperatura ambiente, después de lo cual se pre-
10 cipita el polímero por agitación con agua en una mezcla-
dora con filtraciones alternadas y después se lava una
vez con alcohol y otra con éter. El polímero secado a
vacío pesa 2,96 g y tiene una viscosidad inherente de
1,45.

15 Preparación del dope: Se agitan mecánicamen-
te 1,9 g del polímero en un tubo de ensayo cerrado con
7,0 ml de ácido sulfúrico al 100,95 %. El polímero que
se está disolviendo forma primero un dope viscoso trans-
parente, pero a medida que prosigue la disolución, el
20 dope se vuelve nebuloso y liso. El dope presenta opales-
cencia por agitación y despolariza a la luz polarizada
en un plano cuando se utiliza en capa delgada bajo un
cubreobjetos de vidrio sobre un porta de microscopio.

EJEMPLO 50

25 Este ejemplo ilustra la preparación de poli-
(1,5-naftilentereftalamida) y un dope anisótropo de



1 oleum de la misma.

5 Preparación del polímero: Se añaden de una sola vez 10,15 g (0,05 moles) de cloruro de tereftaloi-
lo a una suspensión caliente (por ejemplo a 35°C) de
10 7,90 g (0,05 moles) de 1,5-naftalendiamina (sublimada) en una mezcla de 60 ml de hexametilfosforamida y 30 ml de N-metil-2-pirrolidona contenida en un calderín de 500 ml para la preparación de resinas, provisto de un agitador neumático y un tubo desecador de cloruro cálcico. Se obtiene una masa rígida en 45 segundos, que se deja en reposo durante la noche a la temperatura ambiente. Después la masa se combina con agua y se agita a gran velocidad en una mezcladora de 1 galón (3,785 litros). Se recoge el polímero, se lava tres veces con
15 agua agitándolo en una mezcladora y se aísla por filtración a través de un embudo Buchner de vidrio sinte-
rizado y poro grosero, secando durante la noche en una estufa de vacío a unos 70°C. El rendimiento de polímero es 13,60 g (94,5 % del teórico). La viscosidad inherente, medida en una solución de 125 mg de polímero en
20 25,0 ml de ácido sulfúrico al 95-98 % en peso, es 2,22.

25 Preparación de un dope anisótropo: Una mezcla de 2,5 g del polímero anterior y 22,5 g de ácido sulfúrico fumante (1,3 % de SO₃ libre) se mezcla en condiciones anhidras con un agitador de paletas impul-

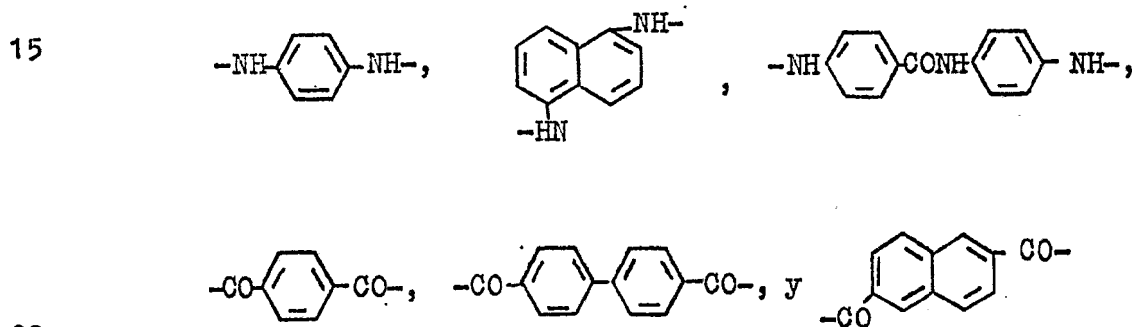


10 JUN 1954

1 sado mecánicamente, en un matraz profundo de 200 ml,
 mientras se enfría con un baño de agua y hielo. La
 mezcla se agita durante varias horas (por ejemplo,
 4 horas), durante cuyo tiempo se deja que el baño de
 5 refrigeración se caliente a la temperatura ambiente.
 El dope fluído resultante presenta opalescencia por
 agitación y despolariza a la luz polarizada en un pla-
 no.

EJEMPLO 51

10 Este ejemplo ilustra (1) la preparación de una
 copoliámida al azar, constituida por cantidades equi-
 moleculares de unidades periódicas distribuidas al azar,
 seleccionadas entre el grupo formado por



(2) un dope anisótropo de la copoliámida y (3) fibras
 de la copoliámida.

25 Preparación del polímero: En una vasija mez-
 cladora introducida en una cámara seca se prepara una

368172



JUN 1950

1 solución de 1,08 g (0,01 moles) de p-fenilendiamina,
1,58 g (0,01 moles) de 1,5-naftalendiamina y 2,27 g
(0,01 moles) de p,p'-diaminobenzanilida en una mezcla
de 60 ml de hexametilfosforamida y 30 ml de N-metilpi-
5 rrolidona-2. Se añade rápidamente, con agitación muy
rápida, una mezcla de 2,03 g (0,01 moles) de cloruro
de tereftaloilo, 2,79 g (0,01 moles) de dicloruro de
4,4'-bibenzoilo y 2,53 g (0,01 moles) de dicloruro de
2,6-naftoilo. La solución transparente y muy viscosa
10 resultante se agita durante 15 minutos y después se de-
ja en reposo durante 16 horas. El polímero se trabaja
en agua; se lava en una mezcladora cuatro veces con
agua, una vez con acetona y otra vez con alcohol y se
seca a 100°C en estufa de vacío. El rendimiento es
15 9,5 g (94 %); $\eta_{inh} = 2,93$.

Preparación del dope: Se prepara un dope para
hilatura a partir del polímero anterior combinando a
la temperatura ambiente 4 g de polímero y 36 g de H₂SO₄
al 99,2 %. Se forma un dope muy viscoso que despolariza
20 a la luz polarizada en un plano.

Hilatura y propiedades tal que extruídos: La
hilatura en mojado se realiza con una jeringa iapulsa-
da por un motor montada en una hilera. Debido a la
gran viscosidad del dope, se emplea una hilera de cara
25 pesada especialmente construída, con 20 orificios de



1 0,003 pulgadas (0,76 mm) de diámetro cada uno de ellos.
Los filamentos se coagulan en agua a la temperatura ambiente contenida en una artesa metálica. La longitud de inmersión es 33 pulgadas (83,8 cm). Los filamentos se
5 arrollan a 47 pies/minuto (14,3 m/minuto) mientras la bobina gira con su parte inferior sumergida en una cubeta de agua. El hilo se sumerge después en agua durante 16 horas y se seca. Las propiedades del hilo tal que
10 extruído son: T/E/Mi/Den = 3,2/9,7/132/97. El hilo es amorfo y tiene un ángulo de orientación de unos 50° y una velocidad sónica de 3,82 km/segundo.

Tratamiento térmico y propiedades de la fibra:

El hilo mojado se estira 1,1X a través de un tubo caliente (Dispositivo A) a 380°C, con una velocidad de entrada de 12,5 pies/minuto (3,81 m/minuto). El hilo estirado
15 tiene las siguientes propiedades: T/E/Mi/Den = 6,9/2,1/413/74. Presenta trazas de cristalinidad y un ángulo de orientación de 24° y una velocidad sónica de 6,37 km/segundo.

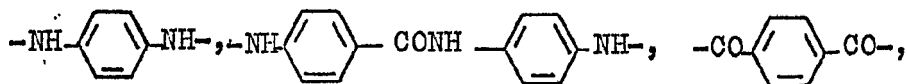
EJEMPLO 52

20 Este ejemplo ilustra (1) la preparación de una copoliaamida al azar constituída por cantidades equimoleculares de unidades periódicas distribuídas al azar, seleccionadas entre el grupo formado por

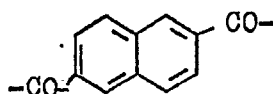
25



162A



5



10 (2) un dope anisótropo de la copoliámida y (3) fibras de la copoliámida.

15 Preparación del polímero: Se prepara en una vasija mezcladora introducida en una caja seca una solución de 1,62 g (0,015 moles) de p-fenilendiamina y 3,35 g (0,015 moles) de 4,4'-diaminobenzanilida en una mezcla de 60 ml de hexametilfosforamida y 30 ml de N-metilpirrolidona. Se añade rápidamente, con agitación muy rápida, una mezcla de 3,045 g (0,015 moles) de cloruro de tereftaloilo y 3,795 g (0,015 moles) de cloruro de 2,6-naftaloilo. En 2 minutos se produce un gel transparente que

20 no se puede agitar. Después de 2 horas de reposo, el polímero se trabaja en agua, se lava en la mezcladora cuatro veces con agua, una vez con acetona y una vez con alcohol y se seca en una estufa de vacío a 100°C. El rendimiento es 9,5 g (99 %), $\eta_{inh} = 2,77$.

25



1
5
10
15
20
25

Preparación del dope: Se prepara un dope a partir del polímero anterior combinando a la temperatura ambiente 2 g de polímero y 18 g de ácido sulfúrico al 99,2 %. Se obtiene un dope anisótropo viscoso después de 6 horas de agitación intermitente; este dope presenta opalescencia por agitación.

Hilatura y propiedades tal que extruído: La hilatura en mojado se realiza con una jeringa impulsada a motor, que está montada en una hilera con 20 orificios de 0,003 pulgadas (0,076 mm) de diámetro cada uno. Los filamentos se coagulan en agua a la temperatura ambiente contenida en una artesa metálica. La longitud de inmersión es 33 pulgadas (81 cm). Los filamentos se arrollan a 71,5 pies/minuto (21,7 m/minuto) mientras se hace girar la bobina con la parte inferior introducida en una cubeta de agua. Después la fibra se sumerge en agua durante 16 horas y se seca. Las propiedades del hilo tal que extruído son: T/E/Mi/Den: 2,14/17,3/78/176. El hilo es amorfo y tiene un ángulo de orientación de 60° aproximadamente.

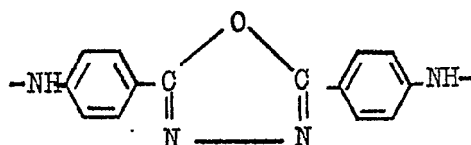
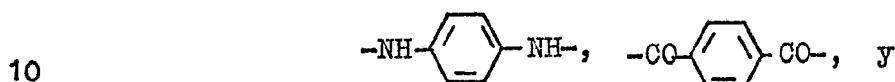
Tratamiento térmico y propiedades de la fibra: La fibra mojada de la etapa anterior se estira 1,1X a través de un tubo caliente (Dispositivo A) a 475°C, con una velocidad de entrada de 12,5 pies/minuto (3,81 m/minuto). El hilo estirado tiene las siguientes pro-



1 propiedades: T/E/Mi/Den: 6,8/0,9/698/72,7. Presenta una
cristalinidad media, un ángulo de orientación de 12°
y una velocidad sónica de 8,84 km/segundo.

EJEMPLO 53

5 Este ejemplo ilustra (1) la preparación de una
co(poliamida-oxadiazol) al azar constituida por unida-
des periódicas seleccionadas entre el grupo formado por



15 (proporciones relativas de 3:4:1, respectivamente), (2)
un dope anisótropo con oleum del co(poliamida-oxadiazol)
y (3) fibras de co(poliamida-oxadiazol).

20 Preparación del polímero: En una vasija mezcla-
dora introducida en una caja seca se prepara una solu-
ción de 3,24 g (0,03 moles) de p-fenilendiamina y 2,52 g
(0,01 moles) de 2,5-bis(p-aminofenil)-1,3,4-oxadiazol
en una mezcla de 90 ml de hexametilfosforamida y 45 ml
de N-metilpirrolidona. Se añaden de una sola vez, con
25 rápida agitación, 8,12 g (0,04 moles) de cloruro de



1 tereftaloilo. Se obtiene una solución transparente muy
viscosa que en 2 minutos deja de ser agitable. Se deja
en reposo durante 16 horas. Después el polímero se tra-
baja en agua y se lava en la mezcladora cuatro veces con
5 agua, una vez con acetona y una vez con alcohol y se seca
en una estufa de vacío a 100°C ; $\eta_{inh} = 3,28$.

Preparación del dope: Se prepara un dope a par-
tir del polímero anterior combinando 6 g de polímero,
44 g de ácido sulfúrico al 100,7 % y 10 g de ácido sul-
fúrico fumante (20 % de SO_3 libre). Esta mezcla se ajusta
10 hasta que se obtiene un gel muy rígido. Se deja en repo-
so durante 2 semanas. Aunque el dope parece ser un gel
fracturable, puede ser vertido lentamente en la célula de
hilatura. El dope despolariza a la luz polarizada en un
15 plano.

Hilatura y propiedades tal que extruído: El dope
procedente de la etapa anterior se transfiere a la célu-
la de hilatura y se centrifuga durante 1 hora. La hila-
tura en mojado se realiza con una jeringa impulsada por
un motor montada en una hilera de cara pesada con 20 ori-
20 ficios de 0,003 pulgadas (0,076 mm) de diámetro cada uno.
Los filamentos se coagulan en agua a la temperatura am-
biente contenida en una artesa metálica. La longitud de
inmersión es 33 pulgadas (83,8 cm). Los filamentos se
25 arrollan a 26,5 pies/minuto (8,1 m/minuto), mientras la



1 bobina se hace girar en una cubeta de agua. Después el
hilo se sumerge en agua destilada durante 16 horas y se
seca. Las propiedades del hilo tal que extruido son:
T/E/Mi/Den: 2,4/14,4/94,5/103 (velocidad de extensión,
5 10 %). El hilo presenta trazas de cristalinidad, un ángulo de orientación de 50° y una velocidad sónica de
3,35 km/segundo.

Tratamiento térmico y propiedades: El hilo mojado
procedente de la etapa anterior se estira 1,1X a través
10 de un tubo caliente (Dispositivo A) a 475°C, con una
velocidad de entrada de 12,5 pies/minuto (3,81 m/minuto).
El hilo estirado tiene las siguientes propiedades:
T/E/Mi/Den: 3,8/0,9/500/57. Presenta una cristalinidad
media y un ángulo de orientación de 15° y una velocidad
15 sónica de 6,80 km/segundo.

EJEMPLO 54

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

A una solución agitada de 35 g (0,245 moles) de
2-cloro-p-fenilendiamina disueltos en 425 ml de hexametilfosforamida y enfriada en un baño de agua y hielo,
se añaden 49,7 g (0,245 moles) de cloruro de tereftaloilo.
25 Casi inmediatamente se forma un precipitado en forma de



1 pasta húmeda. Se permite que la mezcla de reacción per-
manezca en reposo durante la noche, después de lo cual
se recoge el polímero y se agita con agua en una mezcla
dora. El polímero se seca durante varios días a 78°C en
5 una estufa de vacío. Se obtiene poli(2-cloro-p-fenilentereftalamida), 60 g, $\eta_{inh} = 1,13$.

Se prepara un dope conteniendo 17,2 % en peso
de polímero y 2,7 % en peso de sal, combinando 5 g de
poli(2-cloro-p-fenilentereftalamida), preparado ante-
riormente, con 25 ml de una solución obtenida mezclando
10 100 ml de N,N-dimetilacetamida y 3,1 g de cloruro de li-
tio. El dope se deja en reposo a la temperatura ambiente
durante una semana o más, durante cuyo tiempo se separa
en una capa superior isótropa y una capa inferior anisó-
tropa (es decir, para la capa superior $T > 70$, determina-
do por el método descrito aquí); la relación en volumen
es alrededor de 2,6:1 (superior/inferior). Se aislan las
capas y la capa inferior anisótropa se extruye a la tem-
peratura ambiente a través de una hilera de 5 orificios,
20 cada uno de ellos de 0,003 pulgadas (0,076 mm) de diá-
metro en un baño de agua mantenido a 21°C. Los filamen-
tos producidos se arrollan a 57 pies/minuto (17,4 m/mi-
nuto). Después de haber sumergido los filamentos en agua
y secado, presentan las siguientes propiedades: T/E/MI
25 (muestra descrudada): 3,5/1,8/234; ángulo de orientación,



JUN 1952

1

39,2° (Método Tres). Cuando este hilo se pasa por un perno a 425°C, los valores T/E/Mi del filamento (muestra descruada) se convierten en: 2,4/0,7/318; el ángulo de orientación es 28° (Método Tres).

5

Las propiedades físicas y la composición de las capas antes descritas se encuentran en la Tabla V. A menos que se indique lo contrario, las determinaciones se han realizado a 25-26°C.

TABLA V

10

	<u>Capa superior</u>	<u>Capa inferior</u>
Densidad, g/ml	0,97	1,01
Indice de refracción, n_D^{25}	1,4725	1,4676
Contenido en polímero, g/ml	0,112	0,179
η_{inh} del polímero	0,43	1,44
Contenido en LiCl, g/ml	0,0260	0,0238

15

EJEMPLO 55

20

Este ejemplo ilustra la preparación de un dope para hilatura ópticamente anisótropo, que contiene alrededor del 10 % en peso de poli(2-cloro-p-fenilen-tereftalamida) y a la preparación de fibras de alto módulo a partir del mismo.

25

Se prepara un dope conteniendo 9,5 % en peso de polímero y 1,5 % en peso de sal combinando 5 g de

308172



1 poli(2-cloro-p-fenilentereftalamida), preparada en el
Ejemplo 54, con 50 ml de una solución obtenida mezclan-
do 100 ml de N,N-dietilacetamida y 1,6 g de cloruro de
litio. El dope se deja en reposo a la temperatura ambien-
5 te durante una semana o más durante cuyo tiempo se sepa-
ra en dos capas o fases fluídas de volumen aproximadamen-
te igual, de las cuales la superior es isótropa y la in-
ferior anisótropa (es decir, para la capa inferior $T > 70$,
determinada por el método aquí descrito). Se aislan las
10 capas y la capa inferior anisótropa se extruye a la tem-
peratura ambiente a través de una hilera de un orificio
de 0,005 pulgadas (0,127 mm) de diámetro, en un baño de
agua mantenido a 21°C . El filamento resultante se arro-
lla a 72 pies/minuto (22 m/minuto). Después de haber su-
15 mergido en agua el filamento y haberlo secado, presente
las siguientes propiedades: T/E/Mi (muestra descrudada)
4,6/4,8/198; el ángulo de orientación es $43,9^{\circ}$ (Método
Tres). Cuando este filamento se pasa sobre un perno a
 425°C , los valores T/E/Mi (muestra descrudada) se convier-
20 ten en 3,1/1,3/274; el ángulo de orientación es 28° (Mé-
todo Tres).

Las propiedades físicas y la composición de cada
una de las capas anteriores se encuentran en la siguien-
te Tabla VI. A menos que se indique lo contrario, las
25 determinaciones se han realizado a $25-26^{\circ}\text{C}$.



JUN 1974

1

TABLA VI

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

De una forma similar a la antes descrita, se prepara otro dope para hilatura, es decir 5 g de polímero en 50 ml de la mezcla de amida y sal. Se deja el dope en reposo durante una semana aproximadamente, después de lo cual se sacude para combinar las capas en un dope turbio que no es ópticamente transparente; $T > 50$ determinado por el método aquí descrito. Este dope se extruye inmediatamente a la temperatura ambiente a través de una hilera de dos orificios, cada uno de ellos de 0,005 pulgadas (0,0127 cm) de diámetro, en un baño de agua mantenido a 23°C. Los filamentos se arrollan entre 32 y 44 pies/minuto (9,8 y 13,5 m/minuto). Después de haber sumergido los filamentos en agua y secado, presentan las siguientes propiedades: T/E/Mi (muestra descrudada): 4,1/2,7/223; el ángulo de orientación es 38,9° (Método Tres).

15

20

EJEMPLO 56

Este ejemplo ilustra la preparación de un dope para hilatura birrefringente de poli(p-fenilentereftala-

25

300172



JUN 1969

1 mida) que contiene una mezcla de fases anisótropa e
isótropa.

5 A una solución de 31,08 g (0,287 moles) de
p-fenilendiamina en una mezcla de 360 ml de hexametil-
fosforamida y 180 ml de N-metilpirrolidona-2 se añaden
3,36 g de ácido p-aminobenzoico, empleando un baño de
agua refrigerante. A esta solución enfriada se añaden
60,90 g (0,300 moles) de cloruro de tereftaloilo. La
mezcla de reacción se agita durante la noche y después
10 se combina con agua en una mezcladora para precipitar el
polímero. El producto se lava con agua y se seca en una
estufa de vacío a 65°C. Después el producto se combina
con acetona en una mezcladora, se filtra la mezcla y el
producto se recoge y se seca a 65°C en una estufa de va-
15 cío. Se obtiene poli(p-fenilentereftalamida) con rendi-
miento cuantitativo ($\eta_{inh} = 1,32$).

20 Se prepara un dope conteniendo 7,96 % en peso
de polímero y 1,24 % en peso de sal, combinando primero
18 g de poli(p-fenilentereftalamida) (preparada anterior-
mente), 160 ml de hexametilfosforamida, 40 ml de N-metil-
pirrolidona-2 y 2,8 g de cloruro de litio. Se mezclan los
ingredientes con un agitador de disco de cizalla y se
enfrian en un baño de agua y hielo. Después de permane-
cer en reposo durante la noche, con enfriamiento, se pro-
duce una pasta homogénea, lisa, que fluye libremente. Es-
25

368172



1 ta última se calienta a 60°C para producir un dope fluí-
do (ligeramente turbio cuando se deja en reposo sin ca-
lentar), que presenta opalescencia por agitación. Cuando
se calienta este dope a unos 35°C para hacerlo fluído,
5 despolariza a la luz polarizada en un plano observada con
un microscopio polarizante, es decir, se observa un campo
brillante con el microscopio.

El aparato mediante el cual se preparan los fi-
lamentos de este dope está formado por una célula de so-
lución a la que se conecta un tubo en S que contiene una
10 hilera de 20 orificios en su extremo inferior (cada uno
de los orificios de la hilera es de 0,004 pulgadas,
0,01 cm, de diámetro). Después de verter el dope calien-
te (60°C) en la célula de solución, esta última y el tu-
bo en S se calientan con una pistola térmica hasta que
15 el dope comienza a fluir por los orificios de la hilera.
Entonces el aparato se coloca de forma que la hilera des-
cargue en dirección horizontal en un baño de agua mante-
nido a 60°C. El tubo en forma de S está parcialmente su-
20 mergido en el baño para contribuir a mantener caliente
el dope antes de la extrusión. El dope se extruye a una
presión de 20 psi (0,14 kg/cm²) y los filamentos resul-
tantes se arrollan en bobinas a 72 pies/minuto (22 m/minu-
to), teniendo cuidado de mantener los filamentos tirantes
25 en la cara de la hilera. Las bobinas se lavan en agua



1 fría durante varias horas antes de secarlas en aire a la
temperatura ambiente. Los filamentos de una de las bobinas
presentan las siguientes propiedades: T/E/Mi/Den
(muestra descrudada): 3,7/4,0/194/3,7; el ángulo de orien-
5 tación es 39° (Método Tres).

Cuando se repite el procedimiento antes citado,
con la variación de que los orificios de la hilera son
de 0,003 pulgadas (0,076 mm) de diámetro cada uno, se
obtienen filamentos de poli(p-fenilentereftalamida) con
10 las siguientes propiedades: T/E/Mi/Den (muestra descru-
dada): 3,2/3,2/219/2,54; el ángulo de orientación es
37,3° (Método Tres).

EJEMPLO 57

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

Se combinan 18 g de poli(p-fenilentereftalamida)
20 ($\eta_{inh} = 1,32$, preparada en el Ejemplo 56), 134 ml de
hexametilfosforamida, 66 ml de N-metilpirrolidona-2 y
2,8 g de cloruro de litio y se agita a -10°C durante
2-3 horas para producir una pasta espesa móvil que se
deja calentar lentamente hasta la temperatura ambiente.
25 Se produce un dope fluido por agitación continua del ma-



1 terial durante tres días; el dope presenta opalescencia
cuando se agita; $T = 46$, medida en la forma aquí descri-
ta.

5 El dope, que contiene 7,95 % en peso de políme-
ro y 1,24 % en peso de sal, se extruye a 20 psi (0,14
kg/cm²) a través de una hilera de 20 orificios, teniendo
cada uno de ellos un diámetro de 0,003 pulgadas (0,076 mm),
en un baño de agua mantenido a 26°C. Los filamentos re-
sultantes se arrollan a 36 pies/minuto (11 m/minuto) so-
10 bre bobinas que se lavan en agua fría durante 3 horas an-
tes de secarlas al aire a la temperatura ambiente. El hi-
lo de una de las bobinas presenta las siguientes propie-
dades: T/E/Mi/Den (muestra descrudada): 1,93/2,3/140/45,7;
el ángulo de orientación es 42,5° (Método Tres). Una
15 muestra de este hilo que ha sido pasada a 20 pies/minuto
(6,1 m/minuto) a través de un tubo lleno de nitrógeno de
1 pie (0,3 m) de longitud y calentada en el centro a
560°C, presenta las siguientes propiedades: T/E/Mi/Den
(muestra descrudada): 3,94/1/414/38,4; el ángulo de
20 orientación es 24° (Método Tres).

EJEMPLO 58

Este ejemplo ilustra la preparación in situ de
un dope anisótropo de poli(p-benzamida) en N,N,N',N'-
tetrametilurea.

25 Se añaden 400 g de hidrocloreuro de cloruro de



JUN 1954

1 p-aminobenzoilo a 2 litros de N,N,N',N'-tetrametilurea
conteniendo 2 g de ácido p-aminobenzoico, mantenidos
a 5°C. La mezcla de reacción se agita con refrigeración
externa durante unos 15 minutos, después se agita duran-
5 te 1,75 horas a la temperatura autógena y a continuación
se añaden 90 g de hidróxido de litio. La mezcla de reac-
ción se calienta a 125°C durante 3 minutos y después se
agita a la temperatura autógena durante 2 horas para pro-
ducir un dope que contiene 10,8 % de polímero (una mues-
10 tra de polímero aislado del dope presenta una viscosidad
inherente de 1,40). Este dope, conteniendo ahora alrede-
dor de 6 % de cloruro de litio, presenta un valor de
la transmitancia (T) de 57, medido en la forma aquí des-
crita.

15 Una poli(p-benzamida) aislada de un dope prepara-
do de forma similar, pero obtenido empleando solamente
0,35 g de ácido p-aminobenzoico, presenta una viscosidad
inherente de 1,65. Este dope presenta un valor de la
transmitancia (T) de 58, medido en la forma aquí descri-
ta.

20

EJEMPLO 59

25

Este ejemplo ilustra la preparación in situ de
un dope para hilatura anisótropo, no neutralizado, que
contiene poli(p-benzamida). En el dope final se encuen-
tran presentes dos moles de cloruro de hidrógeno por ca-



1 da mol de hidrocioruro de cloruro de p-aminobenzoilo uti-
lizado como monómero.

5 A 2 litros de N,N,N',N'-tetrametilurea a los que
se han agregado 0,92 g de ácido p-aminobenzoico, enfria-
dos a la temperatura del hielo, se añaden 256 g de hidro-
cloruro de cloruro de p-aminobenzoilo. La mezcla de reac-
ción se agita a la temperatura del baño durante unos 55
minutos para producir un dope viscoso. Se interrumpe la
agitación y el dope, que contiene alrededor del 11 % en
10 peso de polímero, se deja en reposo durante la noche a
la temperatura ambiente en atmósfera de nitrógeno antes
de extruirlo en fibras. Una muestra de poli(p-benzamida)
aislada del dope presenta una viscosidad inherente de
1,1. El dope presenta un valor de la transmitancia (T)
de 55, medido en la forma aquí descrita.

EJEMPLO 60

Este ejemplo ilustra la preparación de un dope ani-
sótropo constituido por un copolímero al azar de poli(p-
benzamida/m-benzamida) (95/5) en una mezcla de N,N-dime-
tilacetamida/cloruro de litio (95/5).

20 A 150 ml de N,N,N',N'-tetrametilurea, agitada y
enfriada en un baño de hielo, se añade una mezcla de
28,5 g de hidrocioruro de cloruro de p-aminobenzoilo y
1,5 g de hidrocioruro de cloruro de m-aminobenzoilo, a lo
largo de 15 minutos. La mezcla de reacción se enfría en
25

368172



1 hielo y se agita durante 1 hora y después se agita duran-
te 1,5 horas a la temperatura ambiente para producir un
dope agitable. Al cabo de 20 horas a la temperatura am-
biente aparece un gel transparente. El gel se combina con
5 agua en una mezcladora para precipitar el copolímero. El
producto se aísla, se lava y se seca dando 15,5 g de po-
li(p-benzamida/m-benzamida) (95/5), $\eta_{inh} = 1,12$.

Se prepara un dope conteniendo alrededor de 10 %
en peso de copolímero, añadiendo una cantidad suficiente
de la copoliámida antes preparada a una mezcla de N,N-
10 dimetilacetamida/cloruro de litio (95/5 en peso). Se
agitan los ingredientes y se calienta a 100°C durante
10-15 minutos, después se agitan a la temperatura ambien-
te hasta que se forma un dope exento de polímero sin di-
15 solver. El dope presenta un valor de la transmitancia (T)
de 11, medido a la temperatura ambiente en la forma aquí
descrita.

EJEMPLO 61

Este ejemplo ilustra la preparación in situ de
20 dopes para hilatura anisótropos de poli(p-benzamida),
empleando carbonato de litio para neutralizar el dope.

A 200 g de hidrocloreuro de cloruro de p-aminoben-
zoiilo se añaden 1310 g de N,N,N',N'-tetrametilurea a unos
7°C. Esta mezcla de reacción se agita durante unos 15 mi-
25 nutos a la temperatura ambiente. Después de un total de



1 unos 80 minutos (con agitación) la temperatura de la
mezcla de reacción llega a 40°C. La mezcla se agita
durante 28 minutos más a 40°C y después se agita rápi-
damente, durante cuyo tiempo la transparencia disminu-
5 ye y se añade carbonato de litio en dos porciones (50 g,
28 g) y la mezcla se conserva a 85°C. A continuación se
añaden 2 g de ácido p-aminobenzoico en 30 ml de N,N,N',N'-
tetrametilurea, seguido de 140 g más de N,N,N',N'-tetra-
metilurea. La mezcla de reacción se calienta a unos 80-
10 90° mediante un baño de aceite a 130°C y se eliminan al-
rededor de 225 g de líquido sometiendo la mezcla calien-
te a vacío. Se añaden 72 g adicionales de N,N,N',N'-te-
trametilurea y la mezcla de reacción se calienta a 120°C
durante 4 días y se centrifuga para separar el Li_2CO_3
15 que no ha reaccionado. La mezcla de reacción se concen-
tra para producir un dope que contiene alrededor de 9,5 %
en peso de poli(p-benzamida) que presenta una viscosidad
inherente de 1,74. Este dope presenta un valor de la
transmitancia (T) de 21, medida a la temperatura ambien-
20 te en la forma aquí descrita.

EJEMPLO 62

25 Este ejemplo ilustra además métodos de (1) prepa-
ración de poli(p-benzamida) útil en la formación de los
dopes de este invento y (2) preparación de los dopes re-
lacionados.

300172



PARTE A

1 Se añaden de una sola vez 450 g de hidrocioruro
de cloruro de p-aminobenzoilo a 2200 ml de N,N,N',N'-
5 tetrametilurea, previamente enfriada en hielo, para
formar instantáneamente una solución. Esta solución se
agita a la temperatura del 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 ca-
lienta ligeramente y forma lentamente un gel sólido. Se
10 deja que el gel permanezca en reposo durante la noche,
después de lo cual se lava dos veces con agua corriente
y una vez con alcohol 2B en una mezcladora, (el gel se
divide en 3 porciones para estas operaciones de lavado).
La poliamida aislada se seca a 80° en una estufa de va-
cío en atmósfera de nitrógeno; $\eta_{inh} = 1,83$. La muestra
15 se desmenuza en un molino de bolas durante 3 días.

Cuando se repite esta síntesis, con la excepción
de que el gel se deja en reposo solamente 2 horas des-
pués de la formación, la poliamida aislada presenta una
20 viscosidad inherente de 1,74. Una síntesis similar pro-
duce un polímero que presenta una viscosidad inherente
de 1,53 y una relación de alturas de picos de 0,75.

PARTE B

25 En una mezcla de 250 ml de N,N-dimetilacetamida
y 15 g de cloruro de litio se introducen 30 g de poli-

368172



1 (p-benzamida) ($\eta_{inh} = 1,5$; preparada en la Parte A;
alrededor de la mitad del polímero está desmenuzada
en un molino de bolas). La mezcla contiene 10,8 % en pe-
so de la poliamida y 5,4 % en peso de la sal. El hin-
5 chamiento se produce instantáneamente. La masa hinchada
se calienta a 100°C para producir un dope adecuado para
hilatura.

PARTE C

10 En una mezcla de 200 ml de N,N-dimetilisobutirami-
da y 13 g de cloruro de litio se introducen, a la tempe-
ratura ambiente, 20 g de poli(p-benzamida) ($\eta_{inh} = 1,39$,
preparada por el método general de la Parte A). Los ingre-
dientes combinados, conteniendo 9,4 % en peso de la po-
liamida y 6,1 % en peso de la sal, se agitan a la tempe-
15 ratura 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 a continua-
ción se dejan calentar a la temperatura ambiente durante
la noche, en reposo. Después los ingredientes se calien-
tan a 110°C y se mantienen a esa temperatura durante
20 unas 2 horas para formar una composición muy viscosa. La
composición se congela como antes y se deja calentar y
reposar durante el fin de semana. A continuación los in-
gredientes se calientan con agitación en un baño mante-
nido a 100°C para producir un dope viscoso espeso.
25

300172



1969

1

PARTE D

Se prepara un dope para hilatura añadiendo 15 g de poli(p-benzamida) ($\eta_{inh} = 1,20$, desmenuzada en un molino de bolas, preparada por el procedimiento general de la Parte A) a una mezcla de 148 ml de N-metilcaprolactama y 7 g de cloruro de litio, a la temperatura 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 hinchamiento. La masa hinchada se enfría primero sobre una mezcla de dióxido de carbono sólido y acetona y después se calienta a 110°C para producir un dope.

5

10

PARTE E

Se disuelven 10 g de cloruro de litio a 55°C en 200 ml de N-metilpirrolidona-2 seca. A la solución se añaden a 100°C, con intensa agitación, 20 g de poli(p-benzamida) ($\eta_{inh} = 1,6$; preparada por el procedimiento general de la Parte A). La mezcla contiene 8,9 % en peso de la poliamida y 4,4 % en peso de la sal. En 1 hora aproximadamente se produce una composición viscosa. Se agita durante la noche a 100°C para producir un dope que fluye libremente.

15

20

PARTE F

Se añaden 40 g de hidrocloreto de cloruro de p-aminobenzoilo a 200 ml de N,N'-dimetiletlenurea, a la

25



1 temperatura del hielo, para formar una solución trans-
parente. Se retira el baño refrigerante al cabo de 20
minutos, cuando se ha formado una masa espesa. Transcu-
rrida 1 hora, se agregan 10 g de hidróxido de litio y
5 la mezcla se calienta a 110°C para producir de nuevo
una composición transparente y fácilmente agitable. Una
mezcla del polímero, precipitada por adición de agua,
tiene una viscosidad inherente de 1,36. Esta composición
contiene alrededor de 9,7 % en peso de la poliamida y
10 alrededor de 6,9 % en peso de cloruro de litio.

Todas las muestras de poli(p-benzamida) homopo-
limérica de las Partes A a F, ambas inclusive, ilustran
la composición preferida para uso en los dopes y/o fi-
bras de este invento, es decir, cada uno de los políme-
ros tiene una RHP inferior a 0,86 aproximadamente y sa-
tisface el Ensayo de Sedimentación.

EJEMPLO 63

En la siguiente Tabla VII se dan los datos de-
terminados por los procedimientos previamente descritos
20 sobre varios dopes anisótropos de este invento que con-
tienen poli(p-benzamida). La columna titulada "Fuente"
indica la Parte específica del Ejemplo 62 en la que se
ha preparado el dope o bien una Parte del Ejemplo 62 cu-
yo procedimiento general ha sido empleado para la prepa-
ración del dope. El símbolo "T" es utilizado para el va-
25



1

lor obtenido a partir de la expresión

$$2(I_{+}^{S'}/I_{-}^{S'} - I_{+}^{C'}/I_{-}^{C'}) \times 100$$

TABLA VII

Anisotropía de los dopes

5

Artículo	Fuente Ej. 62	Poli(p-benzamida)		Amida o urea	% en peso de LiCl en la com posición	T ^{***}
		η_{inh}	% en la com posición			
1	F	1,28	8,2	a	4,9	42
2	D	1,26	8,7	b	2,5	68
3	C	1,39	9,4	c	6,1	64
4	B [*]	1,18	7,4	d	4,6	4,2
5	B [*]	1,18	8,2	d	4,6	29
6	E	1,10	8,0	e	6,0	21
7	E	1,10	8,0	e	4,0	47
8	E	1,18	12,7	d	5,1	68
9	B [*]	1,18	16,7	d	5,0	68
10	B [*]	1,18	13,8	d	4,3	78

10

15

Leyenda

Notas al pie

20

- a = N,N'-dimetiletilenurea
- b = N-metilcaprolactama
- c = N,N-dimetilisobutiramida
- d = N,N-dimetilacetamida
- e = N-metilpirrolidona-2

- * polímero disuelto a la temperatura ambiente
- *** todas las medidas han sido realizadas a la temperatura ambiente.

25

368172



JUN 1969

EJEMPLO 64

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

Se prepara poli(p-benzamida) aislada con una viscosidad inherente de 1,18 por el procedimiento general descrito en el Ejemplo 62-A. Se preparan dopes por los procedimientos generales antes señalados, combinando la poliamida, N,N-dimetilacetamida (conteniendo alrededor de 0,2 a 2 % de agua) y el cloruro de litio en diversas concentraciones, a la temperatura ambiente, mediante agitación a gran velocidad (3000 a 4000 rpm) con una paleta en espiral dentada de 0,25 pulgadas (0,635 cm) de diámetro en un tubo de 2 mililitros, 0,375 pulgadas (0,952 cm) de diámetro, sin calefacción externa. Las pequeñas cantidades de partículas que resistan a la disolución se machacan a mano, en caso necesario. Se examinan varias muestras de dopes a diversas concentraciones prensando cada muestra en una capa delgada entre un portaobjetos y un cubreobjetos de microscopio. Estas placas se observan entre polarizadores cruzados con o sin aumento para determinar si los dopes contienen una fase isótropa única, una fase anisótropa única o una emulsión de ambas fases. También se determina de esta forma la presencia de cualquier partícula sólida de poliamida en la muestra de dope.

300472



1969

1 Los resultados de esta evaluación están indica-
dos en el diagrama de fases de la Figura 1. Aparecen
cinco regiones. La Region (1) es completamente isótropa,
estando el polímero totalmente disuelto en la misma. La
5 Región (2) es parcialmente anisótropa; unas regiones mi-
croscópicas despolarizan a la luz polarizada en un plano.
La Región (3) es completamente anisótropa. La Región (4)
es también completamente anisótropa pero contiene poli-
amida sólida en partículas. La línea entre las Regiones
10 (3) y (4) representa el contenido máximo en poliamida,
es decir, cuando el contenido en poliamida aumenta por
encima de este punto, el dope se vuelve sobresaturado,
conteniendo poliamida sólida. La Región (5) es completa-
mente isótropa pero contiene partículas sólidas de poli-
15 amida.

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

20 Los dopes denominados isótropos (Región 1) son
claros y transparentes y aparecen como un campo oscuro
sin estructura cuando se observan entre polarizadores
cruzados (como se ha descrito anteriormente) con o sin
aumento.

25 Los dopes denominados parcialmente anisótropos
(Región 2) son emulsiones de fases isótropas y anisó-



JUN 1953

1 tropas. A concentraciones de poliamida más bajas, la
fase continua es isótropa; a concentraciones de poli-
amida más altas, la fase continua es anisótropa. Estos
dopes tienen un aspecto turbio, con frecuencia presen-
5 tan opalescencia por agitación y pueden ser separados
por centrifugación (o en algunos casos, por gravedad).
Cuando la fase continua es isótropa, las porciones mi-
croscópicas birrefringentes de estos dopes aparecen co-
mo una multiplicidad de zonas brillantes de tamaño y
10 forma variables contra un campo oscuro cuando se observan
con aumento (por ejemplo, 400X) entre polarizadores cru-
zados (como se ha descrito anteriormente). Cuando la
fase continua es anisótropa, las porciones isótropas de
éstos dopes aparecen como una multiplicidad de pequeñas
15 zonas oscuras contra un fondo brillante cuando se obser-
van con aumento (por ejemplo, 400X) entre polarizadores
cruzados (como se describe anteriormente).

Los dopes denominados completamente anisótropos
(Región 3) cuando se observan entre polarizadores cru-
zados (como se ha descrito anteriormente) con aumento
20 (por ejemplo, 400X), aparecen como un campo brillante
con direcciones variables de birrefringencia. Con fre-
cuencia se observan unas líneas filiformes, caracterís-
ticas de las mesofases nemáticas. El campo está despo-
larizado a aumentos pequeños o nulos. Cuando se deja
25



1 en reposo, el dope en masa frecuentemente se vuelve
transparente y se hace traslúcido solamente mientras
fluye.

5 Los dopes dentro de las Regiones (4) y (5) son
similares a los dopes de las Regiones (3) y (1), res-
pectivamente, pero además contienen poliamida sólida en
partículas. Sin aumento, estos dopes pueden ser indis-
tinguibles de las emulsiones de la Región (2). Sin em-
bargo, a grandes aumentos (por ejemplo 790X) el mate-
10 rial en partículas de estos dopes aparecen en forma an-
gular y no es fluido. La naturaleza no fluída de los
mismos puede observarse por el hecho de que este mate-
rial no fluye cuando se aplica una presión sobre el cu-
breobjetos.

15 Las Regiones (2) y (3) son dopes altamente pre-
feridos. Las propiedades tal que extruídas de las fi-
bras producidas a partir de estos dopes anisótropos son
generalmente superiores a las de las producidas a par-
tir de otros dopes similares que son isotropos o menos
anisótropos, como ilustra el siguiente ejemplo.

20

EJEMPLO 65

En este ejemplo se comparan las propiedades de
una fibra tal que extruída, preparada a partir de un
dope altamente anisótropo, con las de una fibra prepa-
rada a partir de un dope que es ligeramente anisótropo.

25



JUN 1963

1 Se prepara un dope de poli(p-benzamida) en
N,N-dimetilacetamida a partir de hidrocioruro de clo-
ruro de p-aminobenzoilo, empleando carbonato de litio,
por los procedimientos generales antes indicados. El
5 dope resultante ($\eta_{inh} = 2,36$) se centrifuga en una
ultracentrífuga Beckman "L" a 50.000 rpm, empleando
un rotor Ti 50 durante 21,5 horas. Se separan las dos
capas líquidas y se extruyen separadamente a través de
una hilera de un orificio de 0,004 pulgadas (0,01 cm)
10 en un baño coagulante de agua mantenido a 60-75°C, pa-
ra producir filamentos que, después de secos, presentan
las siguientes propiedades de tracción:

A partir de la capa superior, ligeramente ani-
sótropa, T/E/Mi/Den = 1,2/9,0/64/22,5.

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

EJEMPLO 66

Este ejemplo (Tabla VIII) ilustra (1) el efec-
to del medio de amida o urea particular y (2) contrasta
la eficacia de los cloruros de litio y de calcio en la
20 preparación de los dopes anisótropos de poli(p-benza-
mida) de este invento, cada uno de los cuales tiene el
contenido máximo en polímero posible para los sistemas
específicos evaluados. La tabla indica también el poder
disolvente relativo de los sistemas a base de cloruro
25



1 cálcico en comparación con el de los sistemas a base
de cloruro de litio. Como indica la tabla, el cloruro
de litio es generalmente mejor.

5 Se prepara poli(p-benzamida) aislada con una
viscosidad inherente de 0,7 aproximadamente, por los
procedimientos generales indicados en el Ejemplo 62. Se
preparan unos dopes de cada uno de los medios de amida
o de urea conteniendo alrededor de 4-9 % en peso de clo-
10 ruro de litio o de cloruro cálcico, añadiendo poliamida
hasta que se alcanza el máximo contenido en poliamida.
Se añade la sal en una cantidad tal que permita la pro-
porción máxima de poliamida en el medio de amida o urea
particular. Estos datos se encuentran en la Tabla VIII.

15

20

25

368172



UN 1005

1

TABLA VIII, Parte 1

	Concentración máxima de po- límico (% en peso)	Concentración de cloruro de litio (% en peso)	
<u>Medio de amida o urea</u>			
<u>Amidas acíclicas</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
	N,N-dimetilmetoxiacetamida	11	5,1
10	N,N-dietilacetamida	22	5,0
<u>Amidas cíclicas</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</u>			
	N-acetilpirrolidona	17	5,4
	N-acetilpiperidina	14	3,8
20	<u>Ureas cíclicas</u>		
	N,N'-dimetiletilenurea	19	5,0
	N,N'-dimetilpropilenurea	18	5,1

25

306172



TABLA VIII, Parte 2a*

	Concentra- ción máxi- ma de po- limero	Concen- tración de clo- ruro cálcico (% en peso)	Sistema de clo- ruro cálcico frente al sis- tema de cloru- ro de litio
<u>Medio de amida o urea</u>	<u>(% en peso)</u>	<u>(% en peso)</u>	
<u>Amidas acíclicas</u>			
N,N-dimetilacetamida	11,4	8,0	A
<u>Amidas cíclicas</u>			
N-metilpirrolidona-2	19	7,6	D
N-metilpiperidona-2	14	8,7	C
N-etilpirrolidona-2	17	6,4	A
<u>Aminas cíclicas acetiladas</u>			
N-acetilpirrolidina	17	5,1	B
N-acetilpiperidina	15	7,7	B

* Leyenda

- A - Menos efectivo - Diferencia <10 % > 5 %
- B - Igualmente efectivo - Dentro del 3 % entre sí.
- C - Ligeramente más efectivo - Diferencia <5 % > 3 %
- D - Más efectivo - Diferencia <10 % > 5 %

25

368172



1069

1 EJEMPLO 67

Este ejemplo ilustra la preparación de copolímeros de poli(p-fenilentereftalamida) y poli(p-fenilenoisofaltalamida), dopes de este copolímero y fibras del mismo. Se contrastan las propiedades de las fibras entre productos de dopes anisótropos e isotropos.

5 Preparación del copolímero: Se añade de una sola vez cloruro de isoftaloilo (sublimado) a una solución de 10 5,40 g (0,050 moles) de p-fenilendiamina en una mezcla de 65 ml de hexametilfosforamida y 35 ml de N-metil-2-pirrolidona contenida en un calderín de 500 ml para la fabricación de resinas, provisto de un agitador neumático y un tubo desecador de cloruro cálcico. La mezcla se 15 agita durante 2 minutos y se añade de una sola vez cloruro de tereftaloilo en polvo (sublimado), con intensa agitación. La temperatura de la mezcla de reacción es moderada con un baño de agua fría (por ejemplo, 20°C). La agitación se prosigue hasta que se obtiene una masa 20 que no se puede agitar. La mezcla se deja en reposo durante toda la noche a la temperatura ambiente y después se combina con agua y se agita a gran velocidad en una mezcladora de 1 galón (3,785 litros). El polímero se lava tres veces con agua agitándolo en una mezcladora y 25 se aísla por filtración a través de un embudo Buchner

308172



JUN 1958

1 de vidrio sinterizado y poro grosero. El polímero se
seca durante la noche en una estufa de vacío a unos 70°C.
Los rendimientos de polímero se encuentran en la Tabla IX,
así como las viscosidades inherentes medidas en una solu-
5 ción de 125 mg de polímero en 25,0 ml de ácido sulfúrico
al 95-98 % en peso.

TABLA IX

<u>Copolí- mero</u>	<u>Cloruro de isof- taloilo (I)</u>	<u>Cloruro de te- reftaloilo (T)</u>	<u>Rendi- miento</u>	<u>η_{inh}</u>	<u>T/I</u>
10 A	0,51 g, 0,0025 mo- les	9,65 g, 0,0475 moles	11,5 g	4,48	95/5
B	1,02 g, 0,005 mo- les	9,14 g, 0,045 moles	11,2 g	3,84	90/10
C	1,53 g, 0,0075 mo- les	8,63 g, 0,0425 moles	11,4 g	3,22	85/15
15 D	2,04 g, 0,010 mo- les	8,12 g, 0,0400 moles	11,7 g	1,69	80/20

Preparación de un dope anisótropo a partir del Po-
límero A: Una mezcla de 5,0 g de Polímero A (de la Ta-
bla IX) y 45,0 g de ácido sulfúrico fumante (0,8 % de
20 SO₃ libre) se mezcla en condiciones anhidras con un agi-
tador de paletas impulsado mecánicamente en un matraz
de fondo redondo de 200 ml, mientras se enfría con un
baño de agua y hielo. La mezcla se continúa agitando du-
rante toda la noche, durante cuyo tiempo el baño refri-
gerante se deja calentar a la temperatura ambiente. El
25 dope resultante, muy viscoso, presenta opalescencia por

368172



- 9 JUN 1968

1 . agitación y despolariza a la luz polarizada en un plano.

5 Preparación de fibras a partir del Polímero A por hilatura en mojado: El dope para hilatura preparado anteriormente se centrifuga para eliminar los gases atrapados. Después se extruye mediante una jeringa impulsada mecánicamente a través de una hilera de metal precioso de 0,010 pulgadas (0,025 cm) de espesor con 20 orificios de 0,003 pulgadas (0,0076 cm) de diámetro, en un baño acuoso a 25°C. El baño de agua tiene una anchura de 2 pulgadas (5,1 cm) aproximadamente y una profundidad de 1 pulgada (2,54 cm) aproximadamente. Después de atravesar el

10 baño durante unos 2,5 pies (0,75 m), el hilo se saca del agua formando un ángulo de unos 45° y se pasa a un dispositivo de arrollamiento impulsado eléctricamente. El hilo se recoge en una bobina perforada a 22 pies/minuto (7,22 m/minuto). Después se lava en agua corriente fría durante varias horas (por ejemplo, 3 horas) y se seca al aire a la temperatura ambiente. Los filamentos presentan baja cristalinidad y un ángulo de orientación de 35°, medido en un diagrama de rayos X de ángulo ancho. Los filamentos presentan los siguientes valores T/E/Mi/Den:

15 7,7/11,3/195/4,22.

20

25 Preparación de un dope isótropo a partir del Polímero D: Una mezcla de 5,0 g de Polímero D (véase Tabla IX) y 45,0 g de ácido sulfúrico fumante (0,8 % de



UN 1969

1 SO₃ libre) se mezcla en condiciones anhidras con un agi-
tador de paletas impulsado mecánicamente en un matraz
de fondo redondo de 200 ml, mientras se enfría con un
baño de agua y hielo. La mezcla se continúa agitando du-
5 rante toda la noche, durante cuyo tiempo se deja calen-
tar el baño de refrigeración a la temperatura ambiente.
El dope resultante es viscoso, transparente e isótropo.

Preparación de fibras a partir del Polímero D por
hilatura en mojado: El dope para hilatura preparado an-
10 terriormente se centrifuga para eliminar los gases atra-
pados. Después se extruye mediante una jeringa impulsa-
da mecánicamente a través de una hilera de metal precio-
so de 0,010 pulgadas (0,025 cm) de espesor con 20 orifi-
cios de 0,03 pulgadas (0,0076 cm) de diámetro, en un
15 baño acuoso a 25°C. El baño de agua tiene una anchura de
unas 2 pulgadas (5,1 cm) y una profundidad de 1 pulgada
(2,54 cm) aproximadamente. Después de pasar a través del,
baño durante unos 2,5 pies (0,76 m) el hilo se saca del
agua formando un ángulo de 45° y se pasa a un dispositi-
20 vo de arrollamiento impulsado eléctricamente. El hilo se
recoge en una bobina perforada a 18 pies/minuto (5,9 m/mi-
nuto). Después se lava en agua corriente fría durante
varias horas (por ejemplo, 3 horas) y se seca al aire a
la temperatura ambiente. Los filamentos presentan poca
25 cristalinidad y un ángulo de orientación de 55° medido



JUN 1960

1 en un diagrama de rayos X de ángulo ancho. Los filamentos presentan los siguientes valores T/E/Mi/Den: 2,4/25,1/82/5,68.

EJEMPLO 68

5 Este ejemplo ilustra la preparación de fibras a partir de un dope anisótropo constituido por poli(p,p'-fenilenbenzamida) y ácido fluorsulfónico.

10 Se disuelven 28 g en total de poli(p,p'-fenilenbenzamida) de una viscosidad inherente de 2,0 aproximadamente (en ácido sulfúrico al 99,8 % en peso, C = 0,5 %) en 102 ml de ácido fluorsulfónico comercial para formar un dope anisótropo opaco, de color gris oscuro, que presenta una marcada opalescencia por agitación. La totalidad de este dope, excepto unos 5 ml, se vierte en una

15 célula de hilatura "Inconel" de 1,870 pulgadas (4,75 cm) de diámetro interno y 4,625 pulgadas (11,7 cm) de profundidad. El dope se hila a través de una hilera de platino de 100 orificios, cada uno de ellos con un diámetro de 0,0025 pulgadas (0,0635 mm), ejerciendo una presión mecánica de 190 a 330 psi (13,4 a 23,2 kg/cm²) sobre un pistón situado encima del dope para hilatura.

20 La fibra se extruye en agua a 5-10°C y después de un recorrido de unos 140 cm en este baño, se arrolla a una velocidad de 45-70 pies/minuto (14,7-22,6 m/minuto). La

25 fibra se lava en agua corriente sobre la bobina durante



1960

1 el arrollamiento y durante 16 horas después. A continua-
ción la fibra se seca al aire sobre la bobina durante
1,5 horas y se procesa estirándola 1,14X a una veloci-
dad de 25 pies/minuto (8,2 m/minuto) en un tubo (Dispo-
5 sitivo C) calentado a 635°C. Las propiedades del hilo
son T/E/Mi = 3,70/1,2/402; el ángulo de orientación es
21°.

EJEMPLO 69

10 Este ejemplo ilustra la preparación de fibras a
partir de un dope anisótropo constituido por poli(p-fe-
nilen-p,p'-bifenildicarboxamida), ácido fluorsulfónico
y HF.

15 Se prepara un dope isótropo disolviendo 13 g de
poli(p-fenilen-p,p'-difenildicarboxamida) ($\eta_{inh} = 2,2$)
en 40 ml de HF anhidro a 0°C. Este dope se enfría durante
la noche a -80°C. Después se calienta de nuevo a 0° y se
añaden 20 ml de ácido fluorsulfónico comercial. El dope
se calienta a la temperatura ambiente en atmósfera de
20 nitrógeno para permitir la evaporación de la mayor parte
del HF. Al siguiente día se agregan 5 ml adicionales de
ácido fluorsulfónico. Se obtiene un dope anisótropo, vis-
coso y opalescente por agitación; este último está cons-
tituido por unos 25 ml de ácido fluorsulfónico, 5 ml de
HF y 13 g de polímero. Los 25 ml de dope viscoso y opa-
25 co presentan opalescencia por agitación. El dope se



JUN 1964

1 extruye en filamentos empleando el aparato descrito en
el Ejemplo anterior, mediante la aplicación de 430 a
500 psi (30,5 a 35,2 kg/cm²) de presión mecánica sobre
un pistón situado encima del dope. Los filamentos se hi-
5 lan en mojado en agua a 9-11°C y después de un recorri-
do de 140 cm en el agua y alrededor de 5 cm en agua de
hielo (de la que se sacan los filamentos mediante una
guía en cola de cerda que forma 90° con la dirección del
hilo) se arrollan a una velocidad de 60 pies/minuto
10 (19,7 m/minuto). Los filamentos se lavan con agua co-
rriente sobre la bobina y durante 4 días más. Los fila-
mentos se estiran 1,12X a una velocidad de 25 pies/minu-
to (8,2 m/minuto) pasando los filamentos mojados a tra-
vés de un tubo (Dispositivo C) calentado a 550°C. Los
15 filamentos tienen unas propiedades de tracción medias
de T/E/Mi/Den = 3,2/7,2/141/2 antes del estiraje y
5,4/1,2/508 después de estirados.

EJEMPLO 70

Este ejemplo ilustra la preparación de poli(3,3'-
20 dimetil-4,4'-bifenilentereftalamida), poli(3,3'-dimeto-
xi-4,4'-bifenilentereftalamida), poli(3,3'-dimetoxi-
4,4'-bifenilen-4,4'-bifenildicarboxamida) y dopes ani-
sótropos de las mismas con oleum.

PARTE A

25 Preparación del polímero: Se emplea el procedi-



JUN 1969

1 miento del Ejemplo 49, a excepción de que se utilizan
2,12 g de 3,3'-dimetilbencidina como diamina. El dióxido
de carbono sólido refrigerante se retira a los 15 mi-
5 nutos y a los 30 minutos se forma un precipitado. Al ca-
bo de 2 horas se interrumpe la agitación y la mezcla se
deja en reposo durante 16 horas más. El polímero lavado
y seco pesa 3,39 g y tiene una viscosidad inherente de
2,11.

10 Preparación del dope: Se disuelven en condicio-
nes anhidras 2,0 g del polímero en 8,0 ml de ácido sul-
fúrico al 100,95 %, agitando lentamente durante 48 horas
para formar un dope anisótropo que presenta opalescencia
por agitación.

PARTE B

15 Preparación del polímero: Se utiliza el procedi-
miento de la Parte A, anterior, con la excepción de que
se emplea 2,44 g y 3,3'-dimetoxibencidina como diamina.
La agitación se prosigue durante 2 horas, durante cuyo
tiempo el sistema se vuelve muy viscoso y después se
20 forma un precipitado. La mezcla se deja en reposo duran-
te 16 horas a la temperatura ambiente. El polímero lava-
do y seco pesa 3,9 g y tiene una viscosidad inherente
de 0,99.

25 Preparación del dope: Se disuelven 2,0 g del po-
límero en condiciones anhidras, en 8,0 ml de ácido sul-



JUN 1968

1 fúrico al 100,95 %, agitando lentamente durante 24 ho-
ras. Se forma una solución isótropa transparente. La
adición de 0,2 g de polímero y su disolución produce un
dope liso, viscoso y anisótropo, que presenta un alto
5 grado de opalescencia por agitación.

PARTE C

Preparación del polímero: Se utiliza el procedi-
miento de la Parte A con las siguientes excepciones: Se
emplean 2,44 g de 3,3'-dimetoxibencidina como diamina y
10 se agregan 2,79 g de cloruro de 4,4'-bibenzoilo en forma
de sólido finamente dividido. El dióxido de carbono sólido
refrigerante se retira a los 15 minutos y al cabo de
20 minutos la mezcla es viscosa pero lechosa. Se interrum-
pe la agitación a las 2 horas y la mezcla se deja en re-
15 poso durante 48 horas más. El polímero lavado y seco pe-
sa 4,4 g y tiene una viscosidad inherente de 1,43.

Preparación del dope: Se disuelven en condiciones
anhídras 2,0 g de polímero en 8,0 ml de ácido sulfúrico
al 100,95 %, agitando lentamente durante 24 horas. Se
20 forma una solución isótropa transparente. La adición de
0,2 g de polímero y su disolución produce un dope ani-
sótropo, viscoso y liso, que presenta un alto grado de
opalescencia por agitación.

En otra preparación para dope, se agita en condi-
25 ciones anhídras, durante 24 horas a la temperatura am-



JAN 1960

1 biente, 2,0 g de una muestra de polímero preparado de
forma similar ($\eta_{inh} = 1,67$) con 18 ml de ácido meta-
nosulfónico de calidad técnica (contenido en agua,
0,30 %; índice de refracción, $n_D^{20} = 1,4293$). El do-
5 pe viscoso resultante es anisótropo; presenta opales-
cencia por agitación y despolariza a la luz polarizada
en un plano cuando se observa a través de polarizadores
cruzados.

EJEMPLO 71

10 Este ejemplo ilustra la preparación de poli(3-
metil-p-benzamida) y de dopes anisótropos de la misma
con oleum. Se indican los valores DDA para los dopes.

Preparación del polímero: Un calderín de 500 ml
para la fabricación de resinas, provisto de un agitador
del tipo de batidor de huevos, un tubo desecador de
15 cloruro cálcico y un tubo de entrada de nitrógeno, se
flamea con un mechero Bunsen y se lava simultáneamente
con nitrógeno. El calderín se cierra herméticamente y
se introduce en una caja seca. Se pesan en la caja seca
20 24,728 g (0,12 moles) de hidrocloreto de cloruro de
3-metil-4-aminobenzóilo y se transfieren al calderín.
Se saca este último de la caja seca, se vuelve a conec-
tar con el motor agitador y con el conducto de nitrógeno
y se enfría en un baño de hielo.

25 Se vierten rápidamente 140 ml de tetrametilurea



1 fría sobre hidrocioruro de cloruro de 3-metil-4-amino-
benzoilo que se agita a gran velocidad. La solución re-
sultante, seguida en breve de precipitación, se agita
durante 1 hora a unos 5°C y durante 4 horas a unos 25°C.
5 Entonces la mezcla se enfría en dióxido de carbono sólido
y se añaden 8,868 g (0,12 moles) de carbonato de li-
tio. Este último se agita durante media hora mientras
se enfría en dióxido de carbono sólido y durante 1 hora
a unos 25°C. La mezcla se deja en reposo durante 63 ho-
ras a unos 25°C. Se combina la mezcla con agua, se agita
10 en una mezcladora y se filtra. El precipitado se lava
tres veces con agua, una vez con acetona y una vez con
alcohol agitándola en una mezcladora y filtrando después
de cada lavado. El polímero se seca durante 16 horas a
15 80°C en una estufa de vacío con corriente de nitrógeno.
El rendimiento es 100 %, $\eta_{inh} = 0,88$.

Preparación del dope: Se combinan 1,0 g del polí-
mero anterior con 5,66 g de ácido sulfúrico al 100,81 %
(3,6 % de SO₃ libre) en un tubo de ensayo y se agita con
enfriamiento hasta que se produce la disolución. Este do-
pe anisótropo contiene 15 % en peso de polímero; DDA =
20 80,6.

Se combinan 1,0 g del polímero anterior con 5,66 g
de ácido sulfúrico al 100,14 % (0,65 % de SO₃ libre) en
un tubo de ensayo y se agita con refrigeración hasta que
25



JUN 15 1955

1 se produce la disolución. Este dope anisótropo contiene
15 % en peso de polímero; DDA = 92,2.

Se combinan 10,0 g del polímero anterior con
48,82 g de ácido sulfúrico al 100,95 % (4,25 % de SO₃ li-
5 bre) en un tubo de ensayo y se agita con enfriamiento
hasta que se produce la disolución. Este dope anisótropo
contiene 17 % en peso de polímero.

EJEMPLO 72

Este ejemplo ilustra la preparación de poli(p-
10 fenilentereftalamida), junto con dopes anisótropos con
oleum y fibras de la misma. Se da el valor DDA para el
dope.

A una solución de 43,2 g (0,4 moles) de p-feni-
lendiamina disueltos en 480 ml de hexametilfosforamida
15 seca y 240 ml de N-metilpirrolidona-2 seca contenidos en
una mezcladora se añaden, con agitación, 81,2 g (0,4 mo-
les) de cloruro de tereftaloilo finamente dividido. Se
forma un gel en unos 20 segundos. Al cabo de 20 minutos
se descompone el gel y se lava tres veces con agua, dos
20 veces con alcohol y dos veces con acetona dando 93 g de
polímero secado al aire de $\eta_{inh} = 3,13$. Se preparan de
forma similar varias muestras de polímero de viscosidad
irherente ligeramente superior y ligeramente inferior pa-
ra dar un polímero de $\eta_{inh} = 3,16$.

25 Se disuelven 30 g del polímero mezclado a la tem-



1 peratura ambiente en 270 g de ácido sulfúrico al 100,4 %
para dar una composición fluida que contiene 10 % de po-
límico en peso. Se demuestra que es anisótropo por el va-
lor de su grado de despolarización (DDA) de 93,6.

5 El dope a la temperatura ambiente se extruye a
una presión de 865 psi (60,7 kg/cm²) a través de una hi-
lera de 60 orificios, cada uno de ellos de 0,0025 pulga-
das (0,635 mm) de diámetro, en un baño de agua mantenido
a 4°C. Los filamentos se arrollan a 21 pies/minuto (6,8 m/
10 minuto). Presentan las siguientes propiedades de tracción
del filamento después de haber sido secados: T/E/Mi/Den =
7,0/10,7/197/4,9.

EJEMPLO 73

15 Este ejemplo ilustra las determinaciones de las
relaciones entre las fases anisótropa e isotropa para los
dopes de HF, FSO₃H y ClSO₃H, preparados a partir de diver-
sos polímeros y copolímeros útiles en este invento. Se in-
dica una determinación específica para un sistema y los
resultados reunidos (obtenidos de forma análoga pero sin
20 determinaciones de la viscosidad) se tabulan para los demás
sistemas.

PARTE A

25 De los datos presentados a continuación y remi-
tiéndose a la Figura II, se observa que existe una dis-
continuidad en la pendiente de la curva que representa la



JUN 1 1955

1 viscosidad de un dope en función de la concentración de
polímero, en el caso de dopes representativos de este
invento que contienen poli(p-benzamida) en HF. La pen-
diente de la curva cambia cuando la concentración de
5 polímero en el dope llega hasta al 14 % en peso aproxi-
madamente (es decir, a la concentración crítica). A
concentraciones de polímero más bajas, el dope es trans-
parente e isótropo. No obstante, cuando se añade más
polímero por encima del punto crítico, se produce una
10 segunda fase que se hace visible a $15 \pm 0,5$ % y que es
de viscosidad menor y opalescente por agitación y opaca.
Esta fase anisótropa se separa de la fase transparente
original de gran viscosidad.

Los datos relativos a las observaciones anteriores
15 se recogen de la siguiente forma. Se preparan dos dopes
de poli(p-benzamida) en HF combinando muestras del polí-
mero con HF en un tubo de ensayo polialomérico [1,5 pulga-
das (3,82 cm) de diámetro x 4 pulgadas (10,2 cm) de pro-
fundidad; casi transparente], provisto de una tapa de hi-
drocarburo fluorado Teflon[®] TFE a través de la cual se
20 prolonga el huso de un viscosímetro hasta el dope o en un
frasco de polietileno de alrededor de 1,75 pulgadas
(4,45 cm) de diámetro x 4,25 pulgadas (10,8 cm) de pro-
fundidad, provisto de una tapa a través de la cual se
25 extiende el huso de un viscosímetro. Se mantiene una tem-

368172



JUN 1960

1 peratura constante de 0°C empleando un baño externo de
 hielo y agua. La viscosidad del dope agitado se mide
 con un viscosímetro Brookfield Synchro-Electric (Modelo
 RV, producto de la Brookfield Engineering Laboratories,
5 Inc., Staughton, Mass.), empleando unos husos nº 4 y nº 6
 obtenidos del fabricante antes citado. Los cálculos de
 la viscosidad se realizan a diferentes concentraciones
 relacionando las lecturas de la esfera del viscosímetro
 (obtenidas con varias posiciones del huso con veloci-
10 dades establecidas del mismo y, por lo tanto con veloci-
 dades determinadas de cizalla) con las figuras tabuladas
 proporcionadas en el "Brookfield Factor Finder". A medi-
 da que se agrega más polímero, aumenta la viscosidad de
 la disolución hasta que se mide un valor máximo de unos
15 3600 poises cuando se encuentra presente en el tubo 13,4 %
 (en peso) de polímero. Cuando en el tubo hay $20 \pm 1,0$ %
 (en peso) de polímero desaparece completamente la fase
 transparente original y solamente es visible la fase ani-
 sótropa. La fase anisótropa (1) despolariza el plano de
20 la luz polarizada cuando se observa a través de polariza-
 dores cruzados en un microscopio, (2) es muy opalescente
 por agitación cuando se agita y (3) es tixotrópica.

 Los datos específicos obtenidos en estas determina-
 ciones se encuentran a continuación en la Tabla X-A:

25

300172



1

TABLA X-A

Dope nº 1 (empleando 58 ml de HF anhidro; $\eta_{inh} = 3,9$)

5

<u>Gramos de polímero/ % en peso de polí- mero</u>	<u>Posicion del huso/ lectura en la es- fera del huso</u>	<u>Viscosidades cal- culadas del dope en poises</u>
3/4,9 %	50 [*] /11,5	46
5/7,9 %	10 [*] /55,5	110
7/10,8 %	0,5 [*] /21,5	860
9/13,4 %	1 ^{**} /36	3600
14/19,4 %	1 ^{**} /2,0	200

10

Dope nº 2 (empleando 90 ml de HF anhidro y el mismo polí-
mero que en el Dope nº 1)

15

4/4,2 %	100 [*] /10,5	2,1
6/6,2 %	50 [*] /48	19
8/8,1 %	20 [*] /90	90
10/10,0 %	1 [*] /51	1020
12/11,8 %	0,5 [*] /44	1760
14/13,5 %	2,5 ^{**} /80	3200
16/15,1 %	1 ^{**} /28	2800
19/17,5 %	1 ^{**} /17	1700
21/18,9 %	1 ^{**} /8	800
22/19,6 %	1 ^{**} /4	400
24/21,0 %	1 ^{**} /3	300

20

* VR, empleando el huso nº 4

** VR, empleando el huso nº 6

25



1 Cuando se representa la viscosidad en función de
la concentración de polímero en la Figura II (representando
ambas series de resultados en una curva, estando representados
los valores del dope nº 1 por X y los
5 valores del dope nº 2 por puntos), se observa que el punto
crítico se produce alrededor del 14 % en peso de polímero.
La viscosidad final de 200-400 pises es alrededor del 4-6 %
de la viscosidad en masa más elevada, medida o determinada
en la Figura II a partir de la viscosidad en el punto de
10 discontinuidad de la curva.
(Nota: Las determinaciones de viscosidad anteriores se realizan
con un sistema de viscosímetro-huso sin calibrar en vasijas
que no tienen las dimensiones óptimas; aunque las determinaciones
de las viscosidades relativas de los dopes son precisas, los
15 valores absolutos no son necesariamente correctos).

PARTE B

 Aplicando los procedimientos antes descritos, se obtienen
los datos presentados en la siguiente Tabla X-B para los
20 sistemas indicados. En el caso de los sistemas de la Tabla
X-B las reducciones de viscosidad (semejantes a las indicadas
anteriormente) son observadas cualitativamente cuando cada
dope dado cambia de la fase isotropa a la fase anisótropa
a medida que aumenta la concentración de polímero en el
25 dope. Como antes, los dopes

366172



1 anisótropos son opalescentes por agitación a simple vista
y despolarizan a la luz polarizada en un plano cuando
se observa con un microscopio a través de polarizado-
res cruzados. En la Tabla X-B la columna titulada "po-
5 límero del" indica un ejemplo cuyo procedimiento general
puede ser empleado para preparar el polímero o copolímero
dados cuyos datos está siendo evaluados por los procedi-
mientos de este ejemplo. Las viscosidades inherentes se
presentan entre paréntesis para cada polímero o copolí-
10 mero.

15

20

25



1

TABLA X-B

	<u>Dopes anisótrupos e isótrupos</u>		<u>Relaciones de fase</u>	
	<u>Polímero del</u>	<u>Disolvente</u>	<u>A^a</u>	<u>B^a</u>
	Ej. 1 ($\eta_{inh} = 4,0$)	HF	13 %	20-21 %
5	Ej.62-A ($\eta_{inh} = 2,86$)	FSO ₃ H	9 %	12-13 %
	Ej.62-A ($\eta_{inh} = 3,9$)	HF	15±0,5 %	19 %
	Ej.62-A ($\eta_{inh} = 2,86$)	HF	17 %	18-19 %
	Ej.62-A ($\eta_{inh} = 3,9$)	FSO ₃ H	8 %	10 %
	Ej.28 ($\eta_{inh} = 2,0$)	FSO ₃ H	11-12 %	14-15 %
10	Ej.27 ($\eta_{inh} = 1,55$)	FSO ₃ H	9 %	15 % ^b
	Ej.1 ($\eta_{inh} = 3,4$)	FSO ₃ H	7-8 %	9-10 %
	Ej.62-A ($\eta_{inh} = 2,86$)	ClSO ₃ H	8 %	10 %
	Ej.1 ($\eta_{inh} = 3,4$)	ClSO ₃ H	7 %	9 %
	Ej. 28 ($\eta_{inh} \sim 2,0$)	ClSO ₃ H	9 %	-
15	Ej. 23 ($\eta_{inh} = 3,2$) ^{c-1}	FSO ₃ H	9 %	11 %
	Ej. 23 ($\eta_{inh} = 3,5$) ^{c-2}	FSO ₃ H	8 %	10 %
	Ej. 23 ($\eta_{inh} = 3,2$) ^{c-1}	ClSO ₃ H	9 %	10 %
	Ej. 23 ($\eta_{inh} = 3,5$) ^{c-2}	ClSO ₃ H	8 %	10 %

Leyenda

20

(a) A - Concentración del polímero en el dope a la que aparece la opalescencia visible o una segunda fase (anisótropa). B = Concentración del polímero a la que solamente es visible una fase única (anisótropa)

(b) Forma al parecer dos fases anisótropas: una alrededor del 15 % y otra a 19-20 % en peso.

25

(c-1) Relación molar de $-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$ / $-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$ = 50/50

300172



1 (c-2) Relación molar de $-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$ / $-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$ =
90/10.

EJEMPLO 74

5 Este ejemplo ilustra los efectos de los siguientes parámetros: (1) fuerza del ácido y concentración del polímero, (2) viscosidad inherente del polímero y (3) sales agregadas a los dopes anisótropos con ácido sulfúrico y oleum de este invento que contienen poli(p-benzamida) y poli(p-fenilentereftalamida).
10

Fuerza del ácido y concentración del polímero: Los resultados de los estudios de solubilidad de la poli(p-benzamida) en ácido sulfúrico y oleum se encuentran tabulados en las Tablas XI y XII. Los valores de la solubilidad se obtienen de la siguiente forma: Se agrega un exceso del polímero al ácido u oleum contenido en un matraz de fondo redondo, provisto de un cojinete de vidrio pulido y una varilla en cuyo extremo se encuentra un agitador de paletas de hidrocarburo fluorado Teflon[®] TFE. La temperatura del contenido del matraz se modera con un baño de agua a la temperatura ambiente. Se añade ácido u oleum en porciones después de largos periodos de agitación (por ejemplo, 2-16 horas) y se determinan visualmente las concentraciones máximas como el punto en el que ya no puede observarse ningún sólido. Se agregan otras porciones de
15
20
25



1 ácido u oleum a los dopes anisótropos líquidos, opales-
centes por agitación, hasta que el dope se vuelve visual-
mente transparente. La concentración de polímero presente
5 cuando el dope se vuelve visualmente transparente se con-
sidera el punto de concentración crítica. Los datos indi-
cados se refieren a muestras de poli(p-benzamida) con
unas viscosidades inherentes de 2,72 y 1,53.

TABLA XI

Solubilidad de poli(p-benzamida) ($\eta_{inh} = 2,72$)^a en ácido

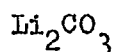
10

sulfúrico

<u>H₂SO₄</u> <u>%</u>	<u>Solubilidad</u> <u>máxima^b</u>	<u>Punto crítico^c</u>
96,3	4,5	ninguno
97,3	7,14	id.
15 99,2	10,3	8,67
100,5	12,7	8,67
102,3	14,4	8,55
104,5	14,5	8,76

20

a) Preparada en N,N-dimetilacetamida y neutralizada con



b) Determinada visualmente como la concentración (en % en
peso de polímero) a la que no se observan partículas só-
lidas.

25

c) Porcentaje en peso del polímero en el dope.

1 TABLA XII

Solubilidad de poli(p-benzamida) ($\eta_{inh} = 1,53$) en ácido
sulfúrico

5	<u>H₂SO₄</u> <u>%</u>	<u>Solubilidad</u> <u>máxima ^a</u>	<u>Punto crítico ^b</u>
	95,9	6,7 %	-
	99,2	11	9,68
	100,5	15,5	9,60

10 a) Determinada visualmente como la concentración (en % en peso de polímero) a la que no se observan partículas sólidas.

b) Porcentaje en peso de polímero en el dope.

15 Empleando los datos de las Tablas anteriores, pueden trazarse los diagramas de fase descritos en la Figura IV.

20 Los datos obtenidos en determinaciones similares para una muestra de poli(p-fenilentereftalamida) de viscosidad inherente 3,32 están tabulados en la Tabla XIII. En la Figura V se muestra un diagrama de fases obtenido a partir de estos datos.

25

368172

1

TABLA XIII

Solubilidad de poli(p-fenilentereftalamida) ($\eta_{inh} = 3,32$)
en ácido sulfúrico

5	<u>H₂SO₄</u> <u>%</u>	<u>Solubilidad</u> <u>máxima</u> ^a	<u>Punto crítico</u> ^b
	97,3	4,6	-
	99,2	7,8	-
	100,5	11,7	8,65

10 a) Determinada visualmente como concentración (en % del polímero) a la que no se observan partículas sólidas.

b) Porcentaje en peso de polímero en el dope.

15 Viscosidad inherente del polímero: Puede esperarse que la concentración crítica para un polímero dado en un ácido dado varíe con el peso molecular (o viscosidad inherente presentada) del polímero. En la Tabla XIV se presentan los datos para muestras de poli(p-fenilentereftalamida) de distintas viscosidades inherentes. El procedimiento utilizado para obtener estos datos es el siguiente: Se disuelve completamente una cantidad suficiente y conocida de polímero. Los dopes anisótropos resultantes se valoran después (mientras se agitan con una espátula) con el mismo ácido u oleum hasta que son visualmente transparentes cuando se someten a una acción de cizalla. Este método puede requerir desde varios días a varias semanas para disolver

20

25 el polímero, debido a la gran viscosidad del dope. En ge-

360172



1969

1 neral, el método es más satisfactorio para los polímeros
cuya viscosidad inherente es inferior a 3,5.

TABLA XIV

Puntos críticos (o concentraciones) de poli(p-fenilenteref-
5 talamida) en ácido sulfúrico al 100,2 %

<u>η_{inh} del</u> <u>polímero</u>	<u>Concentración crítica</u> ^a
1,24	10,81 %
2,23	9,47
10 2,64	9,52
2,70	9,13
2,76	8,92
2,80	8,95
3,06	8,77
15 3,37	8,39

a) Porcentaje en peso del polímero en el dope.

En la Tabla XV se presenta una información similar
para poli(p-benzamida). Los valores de esta Tabla muestran
20 una tendencia hacia concentraciones críticas más bajas a
medida que aumenta la viscosidad inherente del polímero. Los
datos de las Tablas XIV y XV están ilustrados en las Figu-
ras VI y VII, respectivamente.

25

368172



TABLA XV

Puntos críticos (o concentraciones) de poli(p-benzamida)
en ácido sulfúrico

	η_{inh} del polímero	H ₂ SO ₄ %	Concentración crítica ^a
5	1,67	99,5	9,88 %
	1,67	100,3	9,55
	1,75	99,7	9,74
10	1,75	100,5	8,57
	1,75	100,5	~ 10,00
	2,16	100,2	9,67
	2,66	100,2	9,22
	2,76	100,2	9,30
15	2,76	100,3	9,69

a) Porcentaje en peso de polímero en el dope.

Sales agregadas: La adición de sales hace que los dopes con oleum de (I) poli(p-fenilentereftalamida) ($\eta_{inh} = 2,80$) y (II) poli(p-benzamida) ($\eta_{inh} = 2,72$) se convierten en un sólido informe después de haber agregado una cantidad dada de sal. La cantidad de sal necesaria para formar el sólido informe se encuentra en la Tabla XVI para los dopes que contienen inicialmente 3,0 g del polímero y 27,0 g de ácido sulfúrico al 100,2 %.

25



19

1

TABLA XVIRelaciones de solidificación del dope con sales

	<u>Polímero en el dope</u>	<u>Sal</u>	<u>Cantidad de sal para que aparezca un sólido informe</u>
5	I	Na_2HPO_4	0,6 g
	II	Na_2HPO_4	0,8 g
	I	KOAc ^a	0,6 g
	II	Na_2SO_4	0,8 g

10

a) Acetato potásico.

Las sales se agregan por incrementos de 0,2 g. Los dopes permanecen fluidos y presentan opalescencia por agitación cuando están en presencia de cantidades de sales menores que las indicadas en la Tabla.

15

EJEMPLO 75

Este ejemplo ilustra el efecto de la temperatura y del porcentaje en peso de polímero sobre los puntos de concentración crítica de poli(p-benzamida) y poli(p-fenil-lentereftalamida).

20

Se prepara de forma similar a la descrita previamente una poli(p-benzamida) con una viscosidad inherente de alrededor de 2,72. Se preparan unos dopes de diversas concentraciones, a saber, 9,2, 10,0 y 12,0 % en ácido sulfúrico al 99,5 % en peso, a la temperatura ambiente. Todos estos dopes son anisótropos a esta temperatura. A

25

medida que aumenta gradualmente la temperatura, las tres

360172



1 muestras de dope se convierten en dopes esencialmente isó-
tropos a 29°C, 53°C y 77°C, respectivamente.

5 Se prepara poli(p-fenilentereftalamida) con una
viscosidad inherente alrededor de 3,16, de forma similar
a la descrita anteriormente. Se preparan dopes de diferen-
tes concentraciones, a saber, 9,2, 10,0 y 12,0 % en ácido
sulfúrico al 100,3 % en peso, a la temperatura ambiente.
Todos estos dopes son anisótropos a esta temperatura. A
medida que aumenta gradualmente la temperatura, las tres
10 muestras de dope se convierten en dopes esencialmente isó-
tropos a 41°C, 67°C y 109°C, respectivamente.

Los puntos en los que cada una de las muestras an-
teriores se convierten en un dope esencialmente isotrópico
representan el punto de concentración crítica en volumen
para cada uno de ellos. Como indica el Ejemplo, este punto
15 para un polímero/medio líquido particular depende de la
temperatura del dope y del porcentaje en peso de polímero
presente.

EJEMPLO 76

20 Este ejemplo ilustra la preparación de poli(2-
cloro-1,4-fenilentereftalamida), un dope anisótropo para
hilatura en N,N-dimetilacetamida/cloruro de litio y fibras
de elevado módulo obtenidas a partir del mismo.

Preparación del polímero: Se agregan de una sola
25 vez 95,0 g (0,468 moles) de cloruro de tereftaloilo pul-



1 verizado a una solución enfriada (3°C aproximadamen-
te) de 71,4 g (0,502 moles) de 2-cloro-1,4-fenilendia-
mina en 2000 ml de N,N-dimetilacetamida; la mezcla se
5 agita a gran velocidad mientras se enfría con un ba-
ño de agua y hielo. Al cabo de 1 a 2 minutos aproxima-
damente la mezcla se vuelve opalescente por agitación.
Diez minutos después de la adición de cloruro de teref-
taloilo, se añaden de una sola vez 37,0 g (0,501 moles)
de carbonato de litio pulverizado, con refrigeración su-
10 ficiente para mantener la temperatura a menos de unos
 10°C . Después de continuar agitando durante unos 5 mi-
nutos, se añade cloruro de tereftaloilo en polvo en
pequeñas cantidades, hasta que la mezcla resulta bas-
tante espesa. Se retira el baño refrigerante y se deja
15 que el dope se caliente a la temperatura ambiente, en
cuyo momento se añade más cloruro de tereftaloilo en
polvo, a lo largo de un periodo de algunos minutos
(por ejemplo, 5 minutos) en pequeños incrementos hasta
que se ha añadido un máximo de 0,500 moles de cloruro
de tereftaloilo en total o hasta que el dope deja de
20 fluir. Generalmente se emplea una cantidad más peque-
ña (por ejemplo, 0,490 moles) para mantener en todos
los momentos un dope fluído. Después el dope se deja
en reposo a la temperatura ambiente durante algunas ho-
ras (por ejemplo, 12 horas), durante cuyo tiempo se
25



1 vuelve algo más fluido. Se combina una pequeña porción
del dope con agua y se agita en una mezcladora a gran
velocidad. El polímero se recoge por filtración a tra-
vés de un embudo de vidrio de poro grosero. El políme-
5 ro seco se seca en una estufa de vacío a unos 70°C. La
viscosidad inherente medida en una solución al 0,5 % (pe-
so/volumen) en ácido sulfúrico al 95-98 % en peso va-
le 2,79. El dope se combina con otro preparado de for-
ma similar y se utiliza directamente para la producción
10 de hilos. El dope presenta opalescencia por agitación
y despolariza a la luz polarizada.

Preparación de fibras por hilatura en mojado: El
dope para hilatura preparado anteriormente se extruye
a una velocidad de unos 4 ml/minuto a través de una hi-
15 lera de metal precioso con 580 orificios de 0,003 pul-
gadas (0,0076 cm) de diámetro en un baño acuoso coagu-
lante mantenido a unos 15°C. El baño tiene una anchu-
ra de unas 12 pulgadas (30,48 cm), una profundidad de
4,5 pulgadas (10,8 cm) y una longitud de 5,5 pies (1,676
20 m). El haz de filamentos se estira a través del baño y
se saca del mismo formando un ángulo de 45° aproxima-
damente hasta un dispositivo de arrollamiento impulsado
eléctricamente. El hilo se recoge a 144 pies/minuto
(43,89 m/minuto), se lava en agua fría corriente duran-
25 te algunas horas (por ejemplo, 3 horas) y despues se



1 seca al aire a la temperatura ambiente. Los filamen-
tos secos presentan poca cristalinidad y un ángulo de
orientación de 30° , medido en un diagrama de rayos X
de ángulo ancho. Un hilo retorcido a tres vueltas por
5 pulgada (1,2 v/cm) presenta los siguientes valores
T/E/Mi/Den: 11,4/5,6/379/555.

Tratamiento térmico: El hilo preparado anterior-
mente se pasa a 15 pies/minuto (4,572 m/minuto) a tra-
vés de un tubo lleno de nitrógeno (Dispositivo B), el
10 sistema se calienta a 450°C y se recoge a 15,75 pies/mi-
nuto (4,801 m/minuto). Los filamentos resultantes pre-
sentan una gran cristalinidad y un ángulo de orientación
de 12° , medido en un diagrama de rayos X de ángulo an-
cho. Un trozo de hilo de 10 pulgadas (25,4 cm), retorcido
15 a razón de tres vueltas por pulgada (1,2 v/cm) pre-
senta los siguientes valores T/E/Mi/Den: 11,9/1,4/875/
493 y el hilo presenta una velocidad sónica de 7,84 km/se-
gundo.

EJEMPLO 77

20 Este ejemplo ilustra la preparación de poli(2-me-
til-1,4-fenilenteréftalamida), un dope anisótropo para
hilatura en hexametilfosforamida/N-metil-2-pirrolido-
na/cloruro de litio y fibras de módulo elevado obtenidas
a partir del mismo.

25 Preparación del polímero: Se agregan de una sola



1 vez 10,15 g (0,05 moles) de cloruro de tereftaloilo
pulverizado a una suspensión enfriada en agua y hielo
de 9,75 g (0,05 moles) de dihidrocloruro de 2-metil-
5 1,4-fenilendiamina en 56 ml de hexametilfosforamida y
112 ml de N-metil-2-pirrolidona y la mezcla se agita
a gran velocidad. La mezcla se vuelve transparente en
1 minuto y lentamente se hace más viscosa. Al cabo de
2,5 horas aproximadamente, se añaden 7,4 g de Li_2CO_3
para dar, después de agitación intensa, un dope anisó-
10 tropo con la consistencia de una grasa pesada. El dope
despolariza a la luz polarizada. Se separa una pequeña
porción del dope y se trabaja con agua, secando en una
estufa de vacío a 70°C . La viscosidad inherente es
4,46 en ácido sulfúrico al 95-98 % en peso. El dope se
15 deja en reposo a la temperatura ambiente durante 4 días
y después se emplea para hilatura.

Preparación de fibras por hilatura en mojado: El
dope para hilatura se extruye a una velocidad de unos
2,0 ml/minuto a través de una hilera metálica con 100
20 orificios de 0,0025 pulgadas (0,0064 cm) de diámetro,
en un baño acuoso, coagulante mantenido a 17°C . El baño
tiene una anchura de unas 16 pulgadas (40 cm), una pro-
fundidad de 5,5 pulgadas (14 cm) y una longitud de 37
pulgadas (94 cm). El haz de filamentos se estira a tra-
25 vés del baño coagulante y después se saca del mismo



1 formando un ángulo de unos 45° hasta un dispositivo
de arrollamiento impulsado eléctricamente. Los fila-
mentos se recogen a 23 pies/minuto (7,015 m/minuto),
se lavan en agua fría durante varios días y se secan
5 al aire a la temperatura ambiente. Los filamentos se-
cos presentan poca cristalinidad y un ángulo de orien-
tación de 50° aproximadamente, medido en un diagrama de
rayos X de ángulo ancho. Los filamentos presentan los
siguientes valores T/E/Mi/Den: 9,74/10,2/287/1,64.

10 Otra porción del dope se extruye a razón de 0,9
ml/minuto aproximadamente a través de una hilera de
metal precioso que contiene 20 orificios de 0,002 pul-
gadas (0,0051 cm) de diámetro, en un baño de isopropa-
nol mantenido a 24°C . El baño tiene una anchura de
15 unas 2 pulgadas (5,1 cm), una profundidad de 1 pulga-
da (2,54 cm) aproximadamente y una longitud de 2,0
pies (0,61 m) aproximadamente. El hilo se estira a
través del baño coagulante y después se saca del mis-
mo formando un ángulo de unos 45° y se pasa a un dis-
positivo arrollador impulsado eléctricamente. El hilo
20 se recoge a 35 pies/minuto (10,68 m/minuto), se lava
en agua corriente fría durante varios días y se seca
al aire a la temperatura ambiente. Los filamentos se-
cos presentan poca cristalinidad y un ángulo de orien-
tación de unos 40° , medido en un diagrama de rayos X
25



1 de ángulo ancho. Los filamentos presentan los siguientes valores T/E/Mi/Den: 9,0/8,6/265/1,82.

5 Tratamiento térmico: El hilo preparado anteriormente (en el baño coagulante de isopropanol) se pasa a 25 pies/minuto (7,62 m/minuto) a través de un tubo lleno de nitrógeno (Dispositivo B) calentado a 450°C y se recoge a 26,3 pies/minuto (8,02 m/minuto); la relación de estiraje es 1,05X. Los filamentos resultantes presentan una cristalinidad media y un ángulo de orientación
10 de 20°, medido en un diagrama de rayos X de ángulo ancho. Los filamentos presentan los siguientes valores T/E/Mi/Den: 8,53/2,1/448/1,809 y una velocidad sónica de 7,27 km/segundo.

EJEMPLO 78

15 Este ejemplo ilustra la preparación de un dope anisótropo de poli(2-nitro-1,4-fenilentereftalamida) en una mezcla de hexametilfosforamida, N-metil-2-pirrolidona y cloruro de litio.

20 Preparación del dope: Se agregan de una sola vez 6,09 g (0,030 moles) de cloruro de tereftaloilo en polvo a una solución de 4,59 g (0,030 moles) de 2-nitro-1,4-fenilendiamira en 45 ml de N-metil-2-pirrolidona y 25 ml de hexametilfosforamida y se agita rápidamente mientras se enfría con un baño de agua y hielo. El dope se vuelve
25 opalescente por agitación al cabo de algunos minutos

368172



1 (por ejemplo, 2 minutos) y después de unas 3 horas se
añaden 2,22 g (0,030 moles) de Li_2CO_3 para dar un dope
opalescente por agitación que despolariza a la luz en-
tre polarizadores cruzados.

5 Una muestra del polímero aislado tiene una vis-
cosidad inherente de 0,86.

EJEMPLO 79

10 Este ejemplo ilustra la preparación de poli(3,3'-
dicloro-4,4'-bifenilentereftalamida) a partir de 3,3'-
diclorobencidina y cloruro de tereftaloilo y las fibras
de la misma.

15 Preparación del polímero: En un calderín de resi-
na de 500 ml, provisto de un agitador de disco, un con-
ducto de nitrógeno y una salida tapada con un tubo de-
secador, se introducen 250 ml de hexametilfosforamida,
250 ml de N-metilpirrolidona-2 y 25,3 g de 3,3'-dicloro-
bencidina. Después de haberse formado una solución, la
vasija se enfría con un lecho de dióxido de carbono só-
lido y se añade, con agitación, 20,3 g de cloruro de
20 tereftaloilo. Inicialmente se forma una solución trans-
parente, pero pronto se convierte en una suspensión que
continúa siendo agitable. El baño de refrigeración se re-
tira al cabo de 15 minutos; transcurrida 1 hora, se añ-
den 14,8 g de carbonato de litio en polvo. La agitación
25 se prosigue durante 1 hora aproximadamente, en cuyo mo-



1 mento la mezcla deja de ser agitable con este equipo.
La vasija cerrada y su contenido se deja en reposo a
la temperatura ambiente durante unas 16 horas. El po-
límero se aísla por precipitación en agua, se lava a
5 fondo con agua y se seca en una estufa de vacío. El ren-
dimiento es de 38,92 g y la viscosidad inherente del
polímero es 1,69.

Preparación de un dope y una fibra: Se disuel-
ven 10 g del polímero anterior en 100 g de ácido sul-
fúrico concentrado (95-98 %) para formar un dope trans-
10 parente y viscoso a unos 45°C. A 26°C, el dope se vuel-
ve rígido y opaco. Se extruye el dope desde una célula
caliente a través de una hilera con 20 orificios de
0,003 pulgadas (0,076 mm) de diámetro, en un baño de
15 agua mantenido a 45°C. Los filamentos se arrollan a
72 pies/minuto (22 m/minuto). El hilo se sumerge sobre
bobinas perforadas en dos aguas destiladas durante un
total de 24 horas y después se seca al aire. Los fila-
mentos tal que extruídos presentan entonces las si-
20 guientes propiedades de tracción: T/E/Mi/Den: 1,8/32,3/
68,8/3,3; la velocidad sónica es de 2,71 km/segundo.
Después de haber sido extendidos 1,75X, estirandolos
lentamente a mano sobre una barra caliente a 300°C
[superficie de contacto, 0,5 pulgadas (1,27 cm)], los
25 filamentos presentan las siguientes propiedades: T/E/Mi/
Den: 2,07/0,6/326/6,3; A.O. = 12° y cristalinidad media.



1 Después de estirar el hilo tal que extruido en la forma descrita con la diferencia de que la barra se encuentra a 400°C, se observan las siguientes propiedades del filamento: T/E/Mi/Den: 3,35/0,9/372/5,9; A.O. = 12° y
5 gran cristalinidad.

EJEMPLO 80

Este ejemplo ilustra la preparación de una fibra de elevado módulo de poli(cloro-p-fenilentereftalamida) ordenada.

10 Preparación de N,N'-bis(4-nitro-2-clorofenil)-tereftalamida: En un matraz de fondo redondo de tres bocas y 1 litro de capacidad, provisto de un agitador, entrada de nitrógeno y tubo desecador, se prepara una solución de 52,56 g (0,3 moles) de 4-nitro-2-cloroanilina (recristalizada en agua) en 250 ml de hexaetilfosforamida destilada. La solución se enfría con un baño de hielo y se agregan 30,45 g (0,15 moles) de cloruro de tereftaloilo en pequeñas porciones, a lo largo de un periodo de 1½ horas. Una vez completada la adición,
15 se retira el baño de hielo. Se forma un precipitado en 4 horas y la suspensión resultante se agita durante 20 horas. Transcurrido este periodo, se agrega 1 litro de agua para precipitar el producto. El polvo amarillo pálido se filtra y se lava dos veces con agua caliente en
20 una mezcladora. Después de secar a 80°C en una estufa de
25



1 vacío, se obtienen 68,2 g (95 % del rendimiento teórico) de producto, p.f. 339°C (determinado por análisis térmico diferencial).

5 El espectro infrarrojo presenta absorción de carbonilo a 5,87 μ , y absorción de NO₂ y ϕ -Cl.

Preparación de N,N'-bis(4-amino-2-clorofenil)tereftalamida: Se reducen 40 g del compuesto dinitrado anterior en 320 ml de N,N-dimetilacetamida, empleando níquel Raney como catalizador a 100°C e hidrógeno a 900 psi (63,2 kg/cm²), a lo largo de un periodo de 3 horas. La solución resultante se calienta a 100°C, se filtra para separar el catalizador en suspensión y se trata con agua a 90-95° hasta el punto de turbidez. Al enfriar se separa un precipitado fino. Este se recoge, se lava
10 dos veces con agua caliente y se seca en una estufa de vacío a menos de 100°C. El rendimiento de diamina es 26,4 g, p.f. 261°C. El espectro infrarrojo presenta absorción de carbonilo a 6,05 micras, absorción de amina y concuerda con la estructura esperada.
15

20 Análisis para C₂₀H₁₆N₄O₂Cl₂:
Calculado: C, 57,84; H, 3,88; N, 13,49
Encontrado: C, 58,92; H, 3,83; N, 13,37.

Preparación de fibras de elevado módulo de una poli(cloro-p-fenilentereftalamida) ordenada: En un calderín de resina de 500 ml, provisto de un agitador del
25



1968

1 tipo de cesta impulsado por aire, una entrada de nitró-
geno y un tubo desecador, se introducen 6,23 g (0,015
moles) de N,N'-bis(4-amino-2-clorofenil)tereftalamida,
1,25 g de cloruro de litio y 120 ml de N,N-dimetilaceta-
5 mida. La solución se enfría con un baño de hielo mojado
durante 15 minutos y después se añaden 274 g (0,0135 mo-
les) de cloruro de tereftaloilo. La mezcla resultante se
agita rápidamente. Al cabo de 5 minutos se añaden 1,11 g
de carbonato de litio. Transcurridos 5 minutos más, la
10 mezcla de reacción aparece como una solución ligeramente
viscosa y birrefringente por cizalla. Se agregan 0,25 g
adicionales de cloruro de tereftaloilo en pequeñas por-
ciones y se deja reaccionar hasta que la mezcla de reac-
ción aparece como un gel blando. La solución se agita
15 durante toda la noche y después de varios días de reposo
forma una solución que tiene la propiedad de despolari-
zar a la luz cuando se observa entre polarizadores cru-
zados. Se precipita en agua una pequeña porción de la
solución y el polímero sólido que resulta se lava varias
20 veces con agua y acetona y después se seca en una estufa
de vacío. El polímero tiene una viscosidad inherente de
3,25.

El dope preparado anteriormente se centrifuga
para eliminar las burbujas de aire y después se extruye
25 a través de una hilera de 60 orificios, cada uno de ellos



1 de 0,002 pulgadas (0,05 mm) de diámetro, en un baño de
agua a 10°C. Los filamentos se arrollan a una veloci-
dad de 50 pies/minuto (15,2 m/minuto) y se lavan en agua
destilada durante la noche. Después de secar el hilo en
5 aire a la temperatura ambiente, se observan las siguien-
tes propiedades del filamento: T/E/Mi/Den = 10,6/6,6/
343/1,49; ángulo de orientación = 32°. La velocidad só-
nica observada es 5,91 km/segundo, medida a una tensión
de 0,1 g/denier.

10 El hilo se trata térmicamente pasándolo a una ve-
locidad de entrada de 25 pies/minuto (7,6 m/minuto) a
través de un tubo (Dispositivo A) calentado a 437°C; el
hilo se estira 1,06X mientras pasa a través del tubo.
15 Entonces los filamentos presentan las siguientes propie-
dades: T/E/Mi/Den = 13,3/1,9/763/1,36; ángulo de orien-
tación = 13°.

EJEMPLO 81

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

25 En un calderín de resina de 1 litro, provisto de
un agitador del tipo de cesta, impulsado por aire, una
entrada de nitrógeno y un tubo desecador, se introducen
17,70 g (0,10 moles) de 2,6-dicloro-p-fenilendiamina



1963

1 y 410 ml de N,N-dimetilacetamida. La solución se enfría
con un baño de hielo mojado durante 15 minutos, después
de lo cual se agregan 20,30 g (0,10 moles) de cloruro
de tereftaloilo pulverizado, mientras se agita rápida-
5 mente la solución. Al cabo de 20 minutos se retira el
baño de hielo y se sustituye por un baño de agua mante-
nido a la temperatura ambiente. La viscosidad de la so-
lución aumenta gradualmente. Después de 3 días de repo-
so, la mezcla de reacción forma una solución transparente
10 te y muy viscosa. Se precipita una muestra del polímero
de la mezcla de reacción combinando una parte de la
misma con agua. El polímero sólido se lava varias veces
con agua y una vez con acetona, después de lo cual se
seca en una estufa de vacío; $\eta_{inh} = 3,77$. Se agregan
15 7,39 g (0,10 moles) de carbonato de litio al resto de
la mezcla de reacción transparente, con agitación. Se
forma un gel que no se puede agitar. El polímero se pre-
cipita combinando la mezcla de reacción con agua. El
20 polímero se lava varias veces con agua y finalmente
con acetona. Se seca el polímero en una estufa de va-
cío; $\eta_{inh} = 3,84$.

Se prepara un dope para hilatura combinando
23,9 g de la poliamida preparada anteriormente y 75 ml
25 de ácido sulfúrico concentrado (100,2 %) en un calde-



1969

1 rín de resina provisto de doble pared y se agita la
mezcla con un agitador del tipo de disco de cizalla
hasta que se forma un dope opalescente por agitación,
de color rosáceo, liso. Este dope despolariza a la
5 luz polarizada en un plano cuando se observa entre po-
larizadores cruzados. El dope se centrifuga y después
se extruye mediante un pistón movido por aceite a tra-
vés de una hilera de 20 orificios, cada uno de ellos
de 0,003 pulgadas (0,076 mm) de diámetro, en un baño
10 de agua mantenido a 4°C. Los filamentos se arrollan a
una velocidad de 6,5 pies/minuto (1,98 m/minuto) y se
lavan en agua destilada corriente durante toda la no-
che. Después de secarlos al aire a la temperatura am-
biente, los filamentos presentan las siguientes propie-
15 dades: T/E/Mi/Den. = 8,73/5,6/241/3,16; ángulo de orien-
tación = 31°; velocidad sónica = 5,31 km/segundo.

Una muestra del hilo se trata térmicamente pa-
sándola a una velocidad de entrada de 25 pies/minuto
(7,7 m/minuto) a través de un tubo (Dispositivo A) ca-
20 lentado a 450°C; el hilo se estira 1,05X mientras se
pasa a través del tubo. Los filamentos presentan las
siguientes propiedades de tracción: T/E/Mi/Den: 14,6/
3,5/490/2,65; el ángulo de orientación es 15°, los fi-
lamentos tienen una gran cristalinidad y la velocidad
25



1964

1 sónica es de 7,27 km/segundo.

EJEMPLO 82

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

10 Se separa una solución de 17,28 g (0,162 moles) de p-fenilendiamina en 120 ml de hexametilfosforamida y 240 ml de N-metilpirrolidona-2 en un calderín de resina de 1 litro, empleando agitación mecánica. Sobre ésta se añaden 43,52 g (0,162 moles) de cloruro de 2,5-diclorotereftaloilo, empleando un baño de agua como refrigerante. Rápidamente el contenido del calderín se vuelve extraordinariamente viscoso y el polímero precipita en un minuto aproximadamente. La mezcla de reacción se agita con una espátula para dar un polvo mojado que se deja en reposo durante la noche. Después el polvo se agita con agua en una mezcladora y el producto resultante se aísla, se lava y se seca en una estufa de vacío a 70°C, obteniéndose 49,5 g de poli(p-fenilen-2,5-diclorotereftalamida), $\eta_{inh} = 1,59$.

20 Se prepara un dope para hilatura combinando 3,5 g de la poliamida preparada anteriormente con 46,5 g de ácido sulfúrico concentrado (99,5 %), empleando un agitador de paletas para la mezcla. Este dope se extruye a través de una hilera de 60 orificios, cada uno de

25



1 ellos de 0,002 pulgadas (0,05 mm) de diámetro, en un
baño de agua mantenido a 8°C. Los filamentos resultan-
tes se arrojan a una velocidad de 25 pies/minuto
(7,6 m/minuto) y se lavan sobre la bobina en agua corrien-
5 te fría durante toda la noche. Después de haber secado
el hilo al aire a la temperatura ambiente, una muestra
de filamento tomada de la bobina presentan las siguien-
tes propiedades: T/E/Mi/Den: 2,40/24,4/85,3/1,6. Los fi-
lamentos presentan poca cristalinidad y trazas de orien-
10 tación. El hilo es tratado térmicamente pasándolo a una
velocidad de entrada de 25 pies/minuto (7,6 m/minuto) a
través de un tubo (Dispositivo A) calentado a 305°C; el
hilo es estirado 1,3X mientras pasa a través del tubo.
De nuevo se pasa el hilo a la misma velocidad a través
15 del mismo tubo (ahora calentado a 502°C) sin ser estira-
do. Los filamentos presentan las siguientes propieda-
des: T/E/Mi/Den = 7,36/2,4/385/0,93, el ángulo de orien-
tación es 24° y los filamentos presentan una gran cris-
talinidad.

20

EJEMPLO 83

25

Este ejemplo ilustra el porcentaje de cristali-
tos alineados dentro de un ángulo igual a la mitad del
ángulo de orientación del eje de la fibra para muestras
particulares de polímero tal que extruido, procedentes
de algunos de los ejemplos anteriores. La línea de in-

38172



1960

1 tensidad del diagrama de difracción de la fibra de cada una de estas muestras no es necesariamente una curva de Gauss.

5 El ángulo de orientación de cada una de las siguientes muestras tal que extruídas se determina empleando el Método Uno, previamente descrito y el porcentaje de cristalitos se determina también en la forma descrita anteriormente. La diferencia, en caso de que haya alguna, en el valor del ángulo de orientación establecido, es debida al mayor grado de precisión del Método Uno, en comparación con los valores del Método Tres establecidos en los ejemplos anteriores. Los valores del ángulo de orientación y del porcentaje de cristalitos se encuentran en la siguiente tabla (Tabla XVII).

10 Como la tabla indica en todos los casos, más del 50 % aproximadamente de los cristalitos están alineados dentro de la mitad del ángulo de orientación.

15

20

25

38172



JUN 1969

1

TABLA XVII

	<u>Ejemplo</u>	<u>A.O.</u>	<u>% de cristalitos alineados</u>
	2	29°	65 %
	6	30°	70 %
5	14	33°	68 %
	16	24°	64 %
	18	24°	65 %
	20	25°	66 %
	23B	28°	71 %
10	40	20°	56 %
	46	24°	66 %
	76	24°	68 %
	81	25°	76 %

15

20

25

368172

31 AG



1

REIVINDICACIONES

5

10

15

20

25

1.- Un método de fabricación de fibras de un polímero constituido esencialmente por lo menos por un tipo de homopoliamida o copoliamida distribuida al azar, aromática y carbocíclica, con enlaces prolongadores de cadena de cada núcleo aromático que son coaxiales o paralelos y dirigidos en sentidos opuestos, estando caracterizada la orientación de dichas fibras por un ángulo de orientación inferior a unos 45º, teniendo dichas fibras un módulo inicial de unos 200 gpd como mínimo, cuyo método consiste en preparar un dope constituido esencialmente por:

(I) un polímero que comprende fundamentalmente por lo menos un tipo de homopoliamida o copoliamida aromática carbocíclica, con enlaces prolongadores de cadena en cada núcleo aromático que son coaxiales o paralelos y están dirigidos en sentidos opuestos y

(II) por lo menos un medio líquido seleccionado entre el grupo formado por:

(A) amidas y ureas seleccionadas entre el grupo formado por:

N,N-dimetilacetamida, N,N-dimetilpropionamida,
N,N-dimetilbutiramida, N,N-dimetilisobutiramida,
N,N-dimetilmetoxiacetamida, N,N-diethylacetamida,
N-metilpirrolidona-2, N-metilpiperidona-2,
N-metilcaprolactama, N-etilpirrolidona-2,



- 1 N-acetilpirrolidina, N-acetilpiperidina,
 N,N'-dimetiletilenurea, N,N'-dimetilpropilenurea,
 hexametilfosforamida y N,N,N', N'-tetrametilurea,
 (B) ácido sulfúrico concentrado,
 (C) ácido fluorhídrico y
 (D) ácidos clorosulfónico, fluorsulfónico o metanosul-
 fónico,

e hilar dicho dope por métodos convencionales y opcionalmen-
 te fijar térmicamente las fibras.

- 10 2.- Un método según la Reivindicación 1, en el que
 el medio líquido de dicho dope, es una amida, una urea o -
 una mezcla de ambas conteniendo una sal seleccionada entre
 el grupo formado por cloruro de litio y cloruro cálcico.

- 15 3.- Un método según la Reivindicación 1, en el que
 el medio líquido de dicho dope es ácido sulfúrico concentra-
 do (superior al 98% en peso aproximadamente), que puede -
 contener SO_3 libre.

- 20 4.- Un método según la Reivindicación 1, en el que
 la concentración del citado polímero constituye por lo me-
 nos alrededor del 5% del peso de dicho dope.

- 5.- Un método según la Reivindicación 1, en el que
 la concentración polímera en el dope se encuentra por enci-
 ma del punto de concentración crítica y es opcionalmente -
 anisotrópica.

- 25 6.- Un método según la Reivindicación 1, en el que



1 la fibra tiene una tenacidad de unos 5 gpd como mínimo.

5 7.- Un método según la Reivindicación 6, en el -
que la orientación de dicha fibra, se caracteriza además
por una velocidad sónica de unos 4,0 km/segundo como mí-
nimo.

8.- Un método según la Reivindicación 7, en el que
dicho ángulo de orientación es inferior a unos 35° y dicha
velocidad sónica es de unos 6,0 km/segundo como mínimo.

10 9.- Un método según la reivindicación 8 en el que
las fibras son termofijadas y dicha velocidad sónica en la
fibra es de unos 7,0 km/segundo como mínimo.

10.- Un método según la Reivindicación 8, en el que
dicho ángulo de orientación de la fibra es inferior a unos
25°.

15 11.- Un método según la Reivindicación 8, en el que
dicho módulo inicial de la fibra es de unos 300 gpd como -
mínimo.

20 12.- Un método según la reivindicación 8 en el que
dicho módulo inicial de la fibra es de unos 400 gpd como mí-
nimo.

25 13.- Un método según la Reivindicación 5, para la
fabricación de una fibra tal que extruída de polímero cons-
tituído esencialmente por lo menos por un tipo de homopolia
mida o copoliamida aromática carbocíclica, con enlaces pro-
longadores de cadena de cada núcleo aromático que son coaxia



1 les o paralelos y están dirigidos en sentidos opuestos,
estando caracterizada la orientación de dicha fibra por
un ángulo de orientación menor de unos 45º y teniendo di-
cha fibra una tenacidad de unos 5 gpd como mínimo sin -
5 termofijado.

14.- Un método según la Reivindicación 13, en el
que la fibra tiene un alargamiento del 5% como mínimo -
aproximadamente.

10 15.- Un método según la Reivindicación 14, en el
que dicha orientación de la fibra se caracteriza además
por una velocidad sónica de 4,0 km/segundo como mínimo,
aproximadamente.

16.- Se reivindica por último, como objeto sobre
el que ha de recaer la Patente de Invención que se soli-
15 cita: "UN METODO DE FABRICACION DE FIBRAS".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente Memoria descriptiva, que consta de doscientas -
ochenta y nueve páginas mecanografiadas y dibujos que se
acompañan.

20

Madrid, 9 de junio de 1.969

BERNARDO UNGRIA

p.p.

25

368172

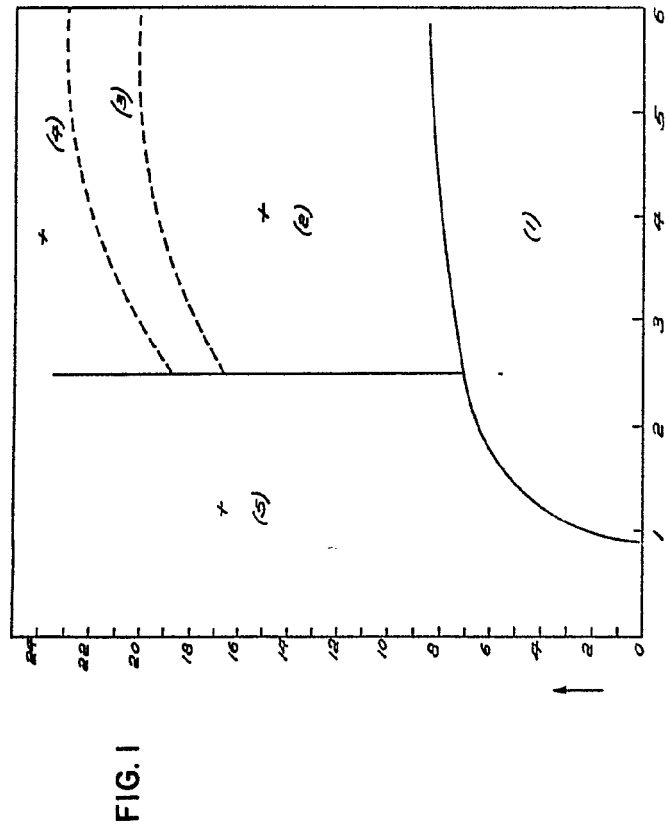


FIG. 1

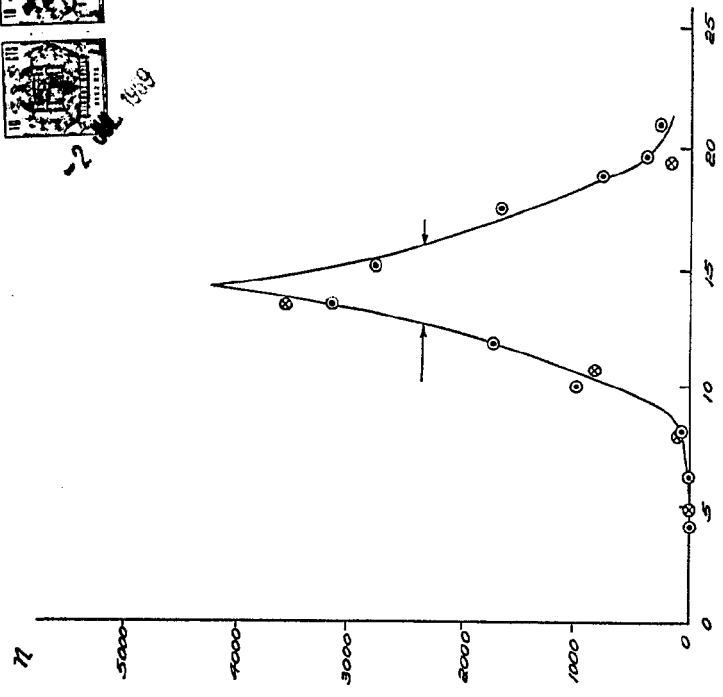


FIG. 2

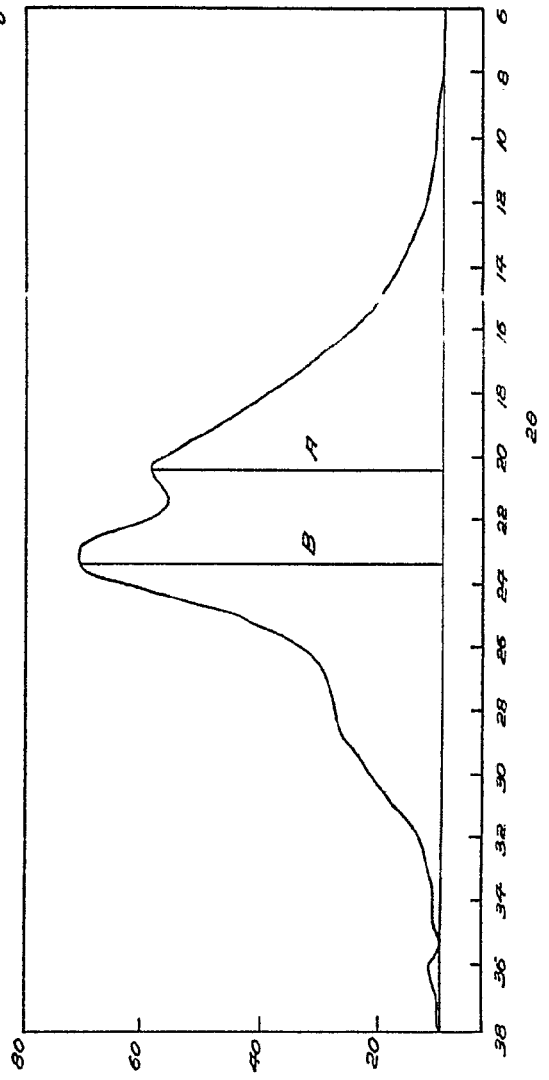
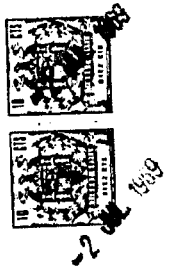
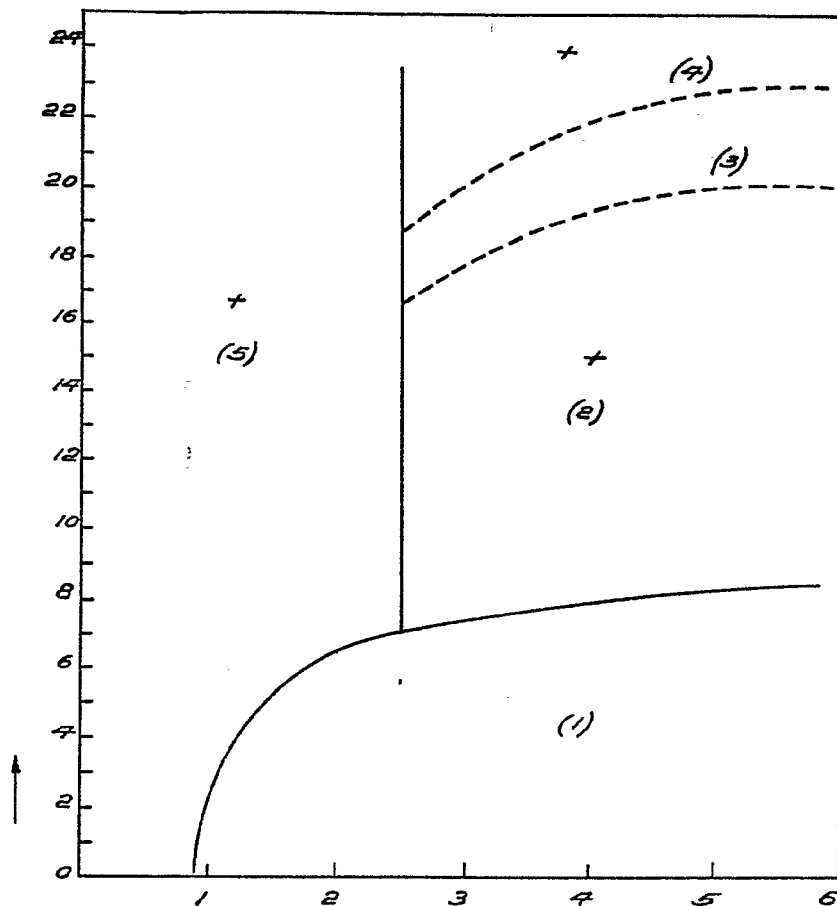


FIG. 3

MADRID, DE LA UNIVERSIDAD DE BERNARDO UNICIA

1970

FIG. 1



FIG

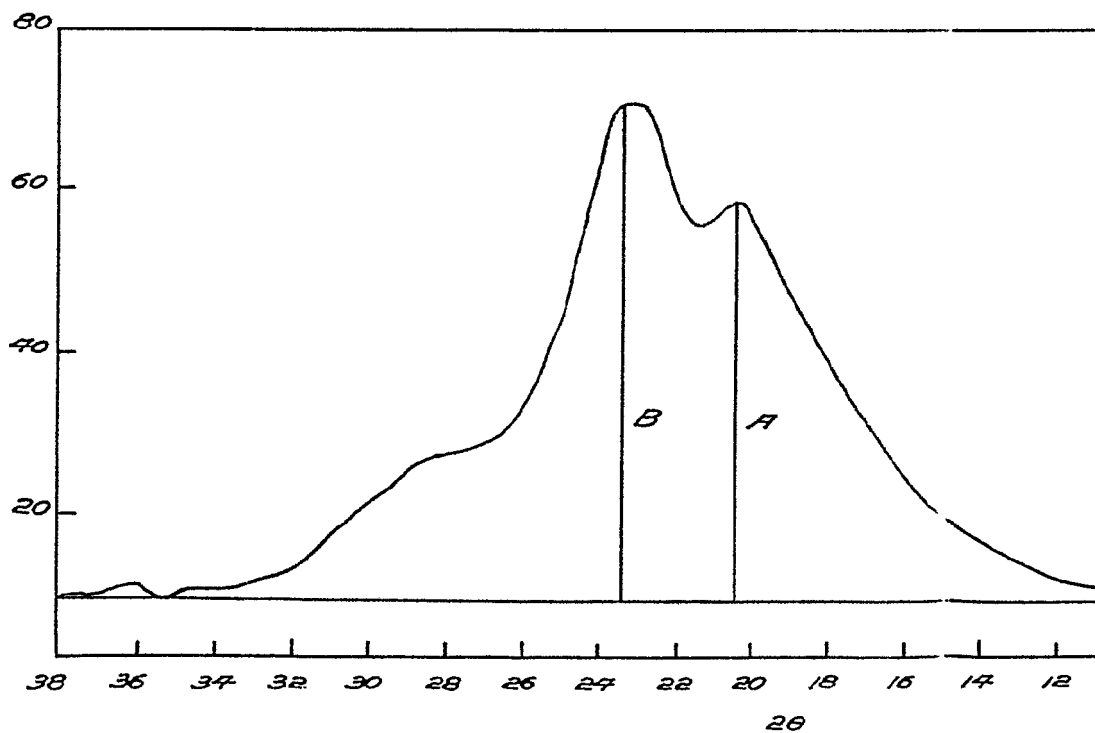


FIG. 2

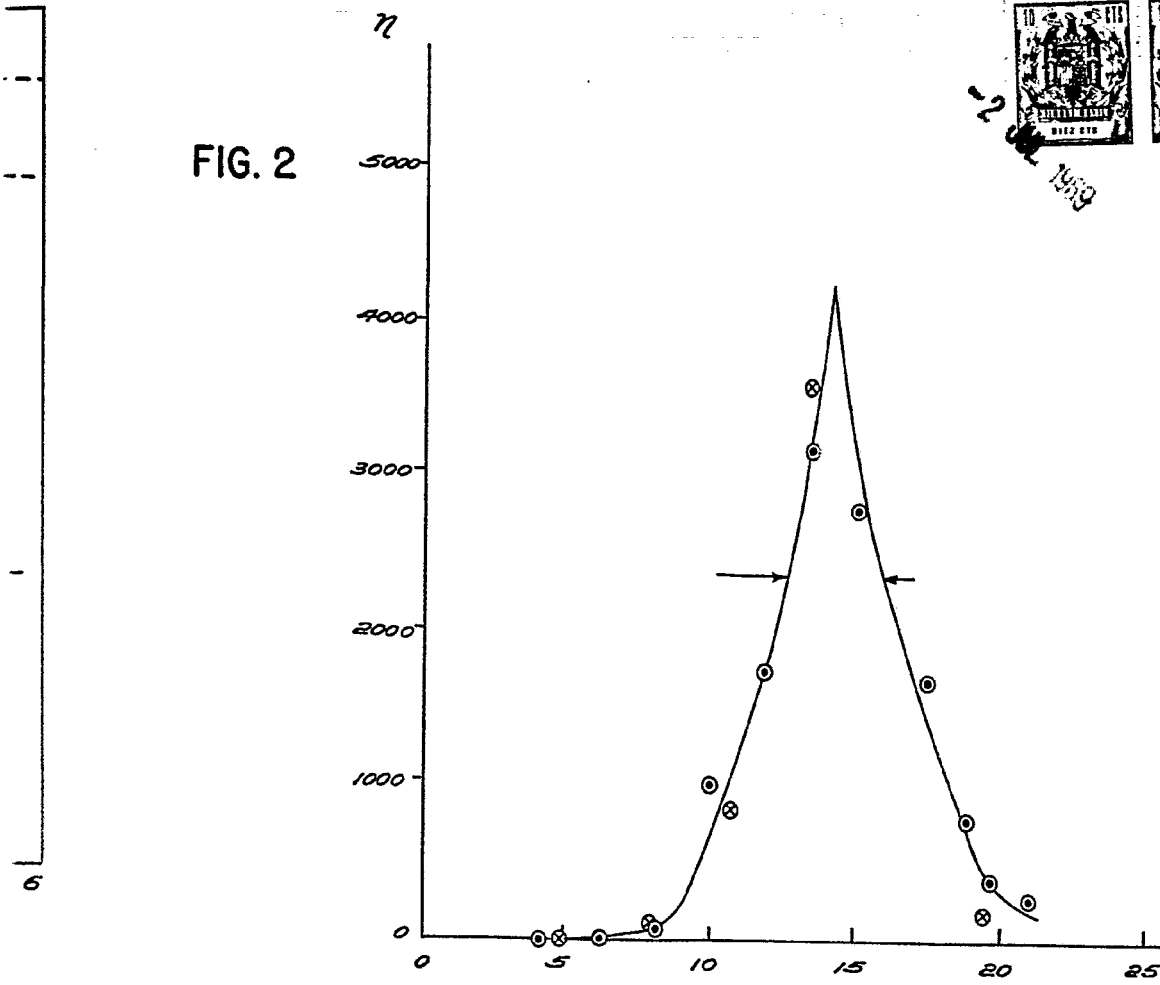
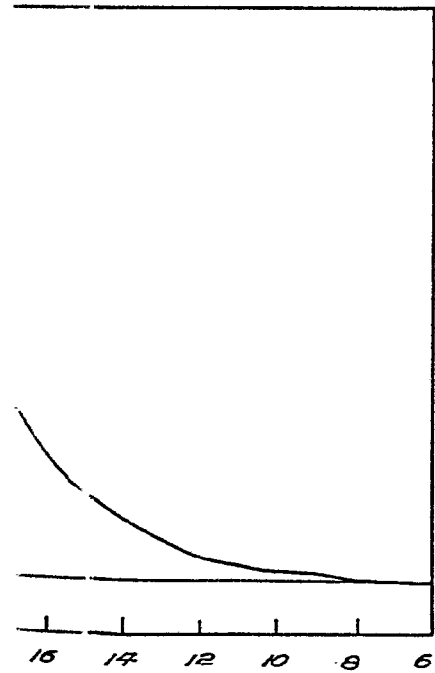


FIG. 3



ENCUENRA VARIABLE
 MADRID, DE _____ DE 19__
 BERNARDO UNGRIA



FIG. 4

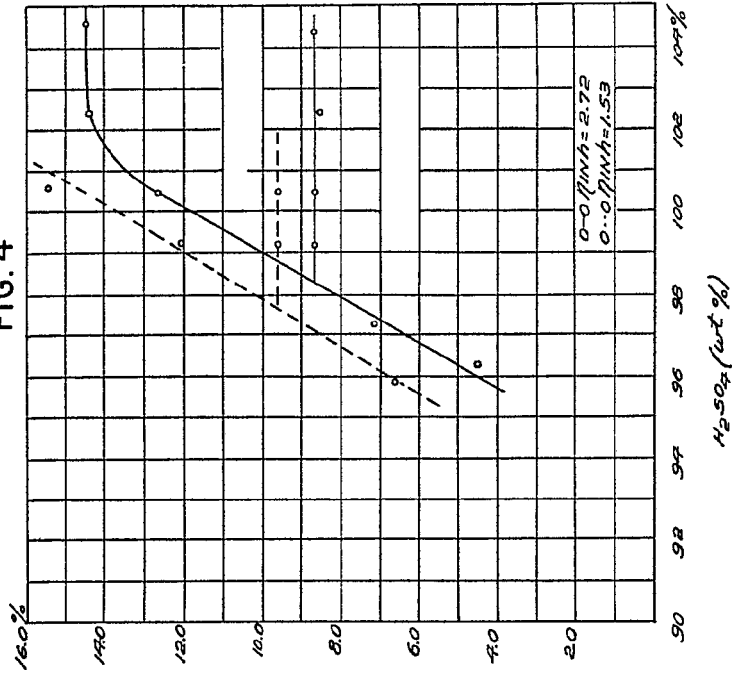
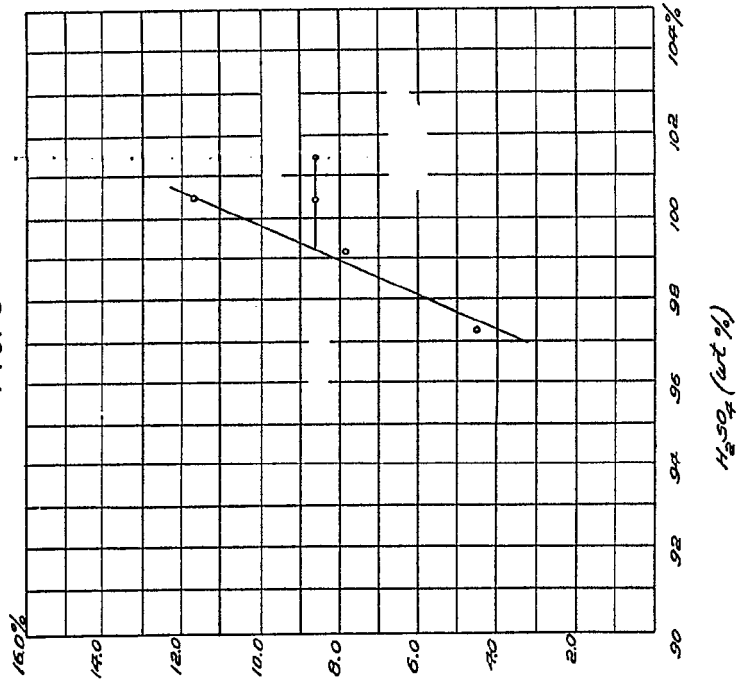
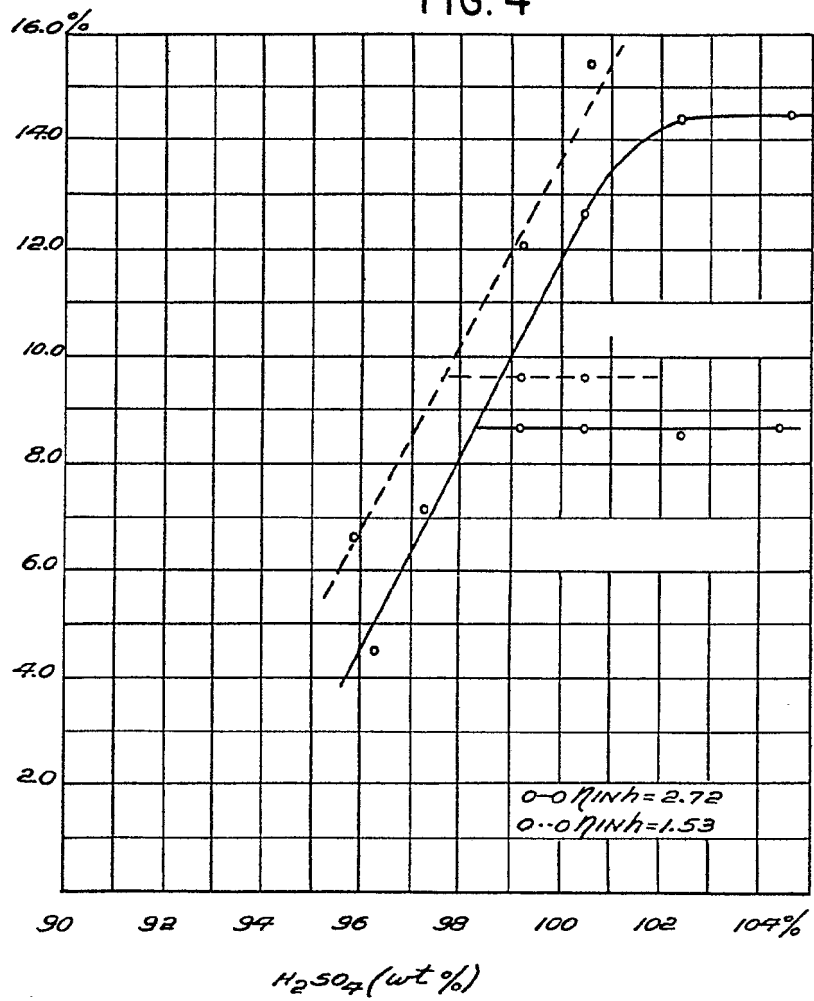


FIG. 5



MADRID, SPAIN
 BEHAVIOR OF UNBLENDED
 P. 5
 107
 100

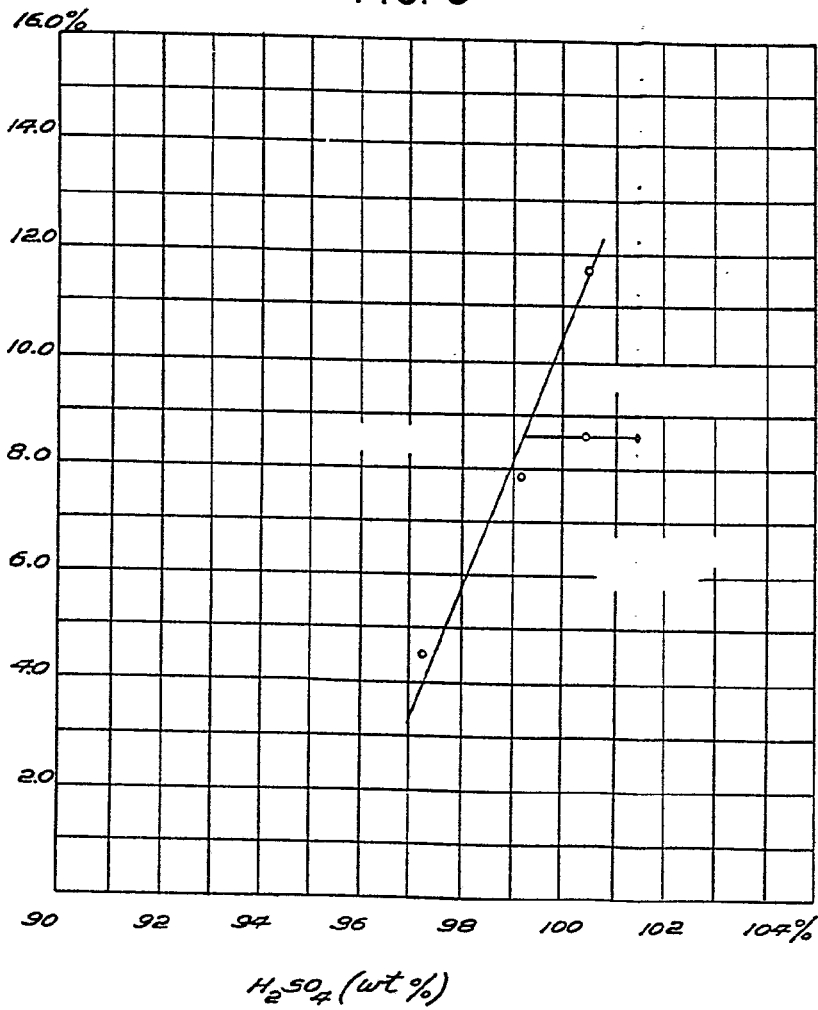
FIG. 4





1969

FIG. 5



MADRID, JUNIO 21 1969
BERNARDO UNGRIF
P. R.

POOR
QUALITY

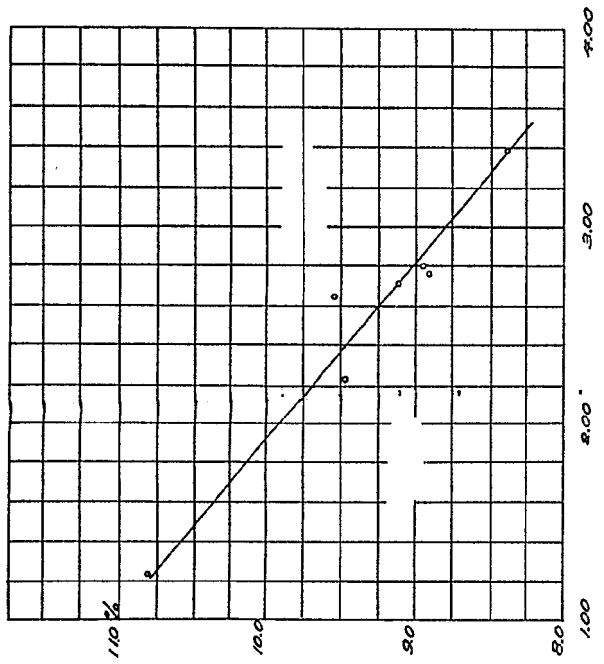


FIG. 6

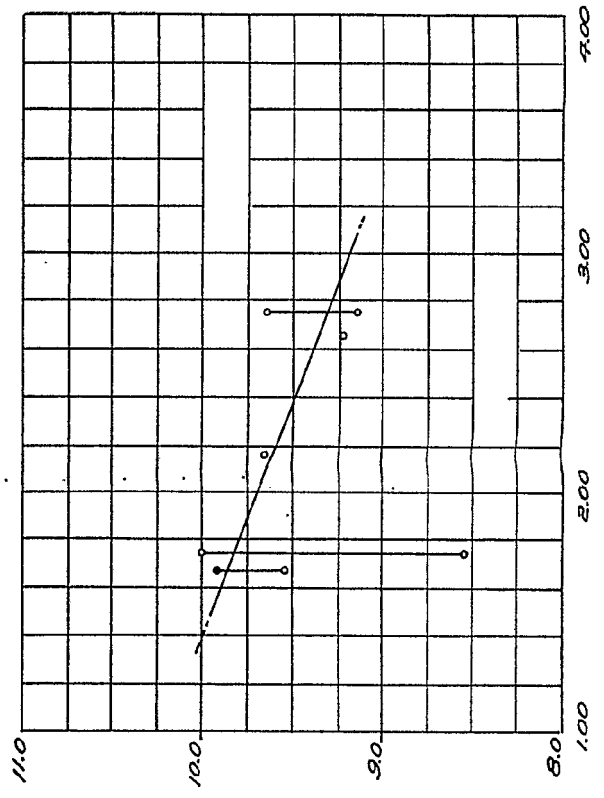


FIG. 7

ESTUDIO VARIABLE
 MADRID, 10. 1000 10. 1000
 BERNARDO UNGRUA
 P. P.

1000

FIG. 6

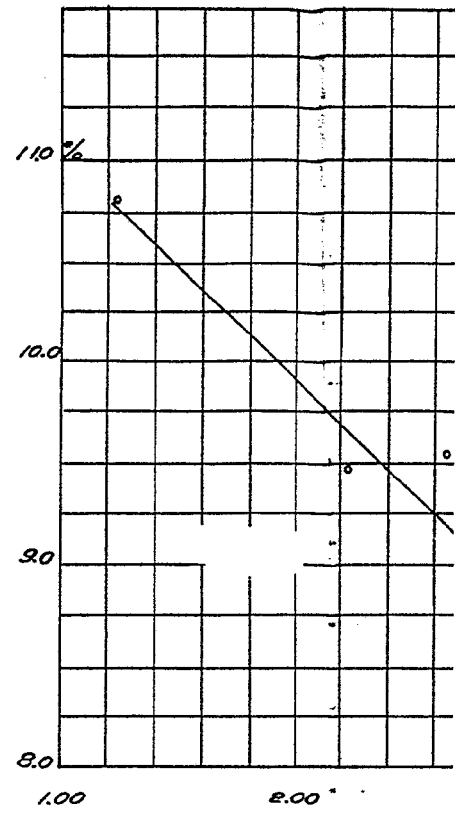
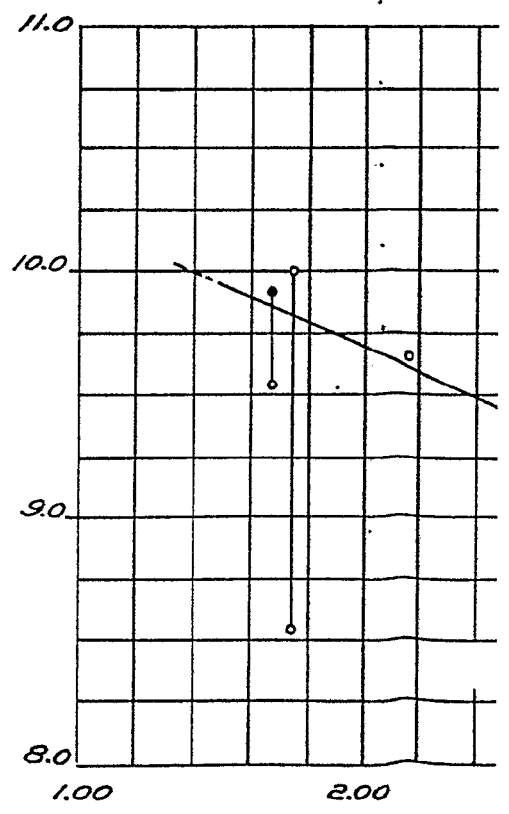
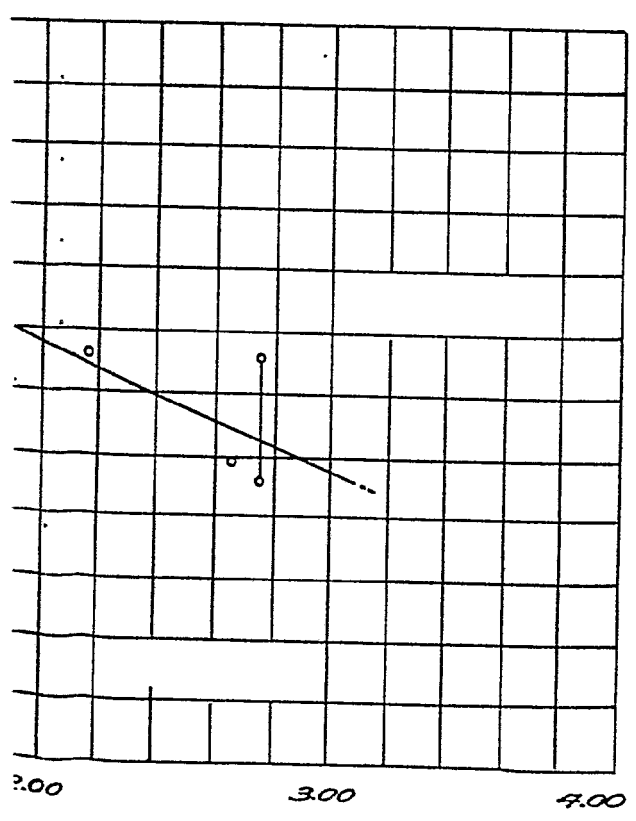
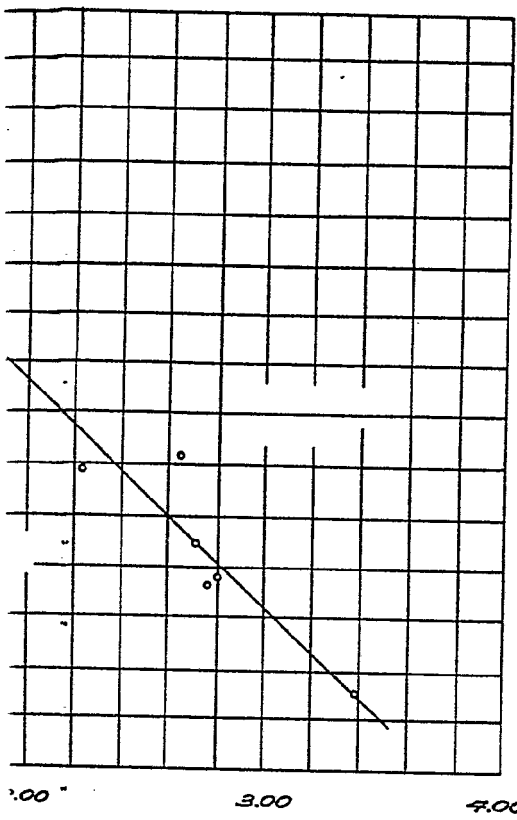


FIG. 7





ESCALA VARIABLE
 MADRID, 1959
 BERNARDO UNGRIA
 P. P.

[Handwritten signature]

**POOR
 QUALITY**

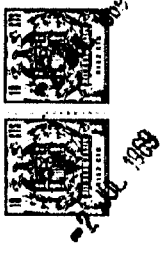


FIG. 8

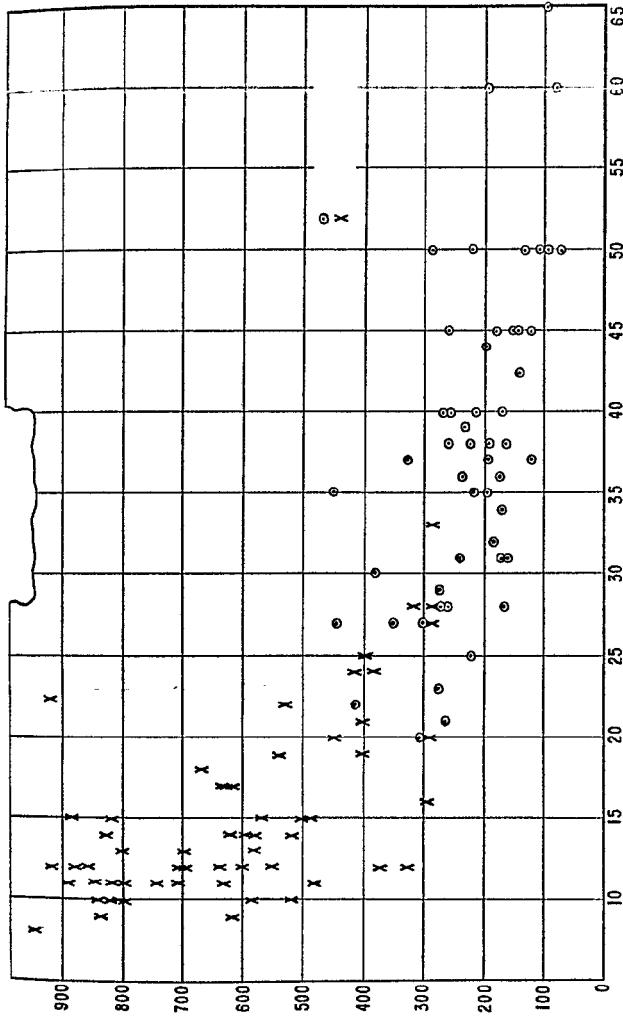
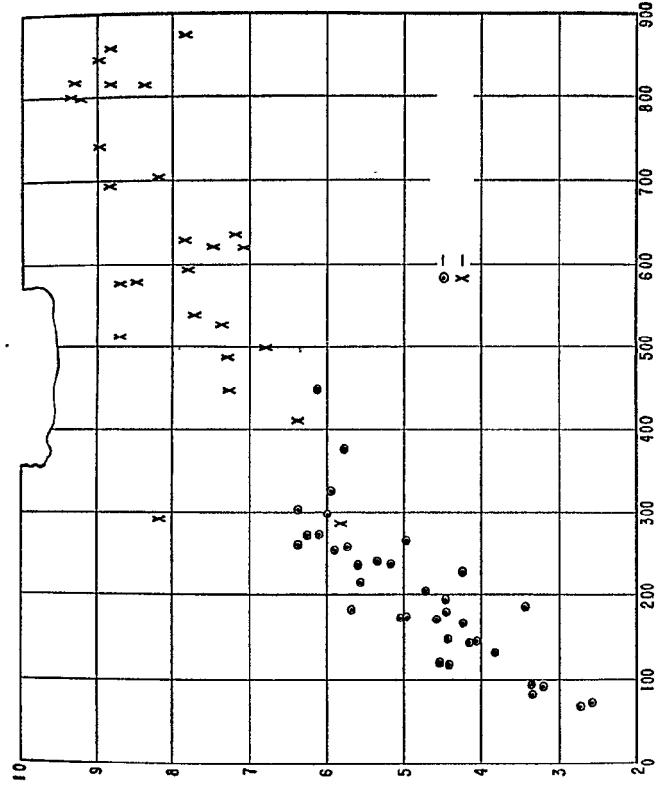
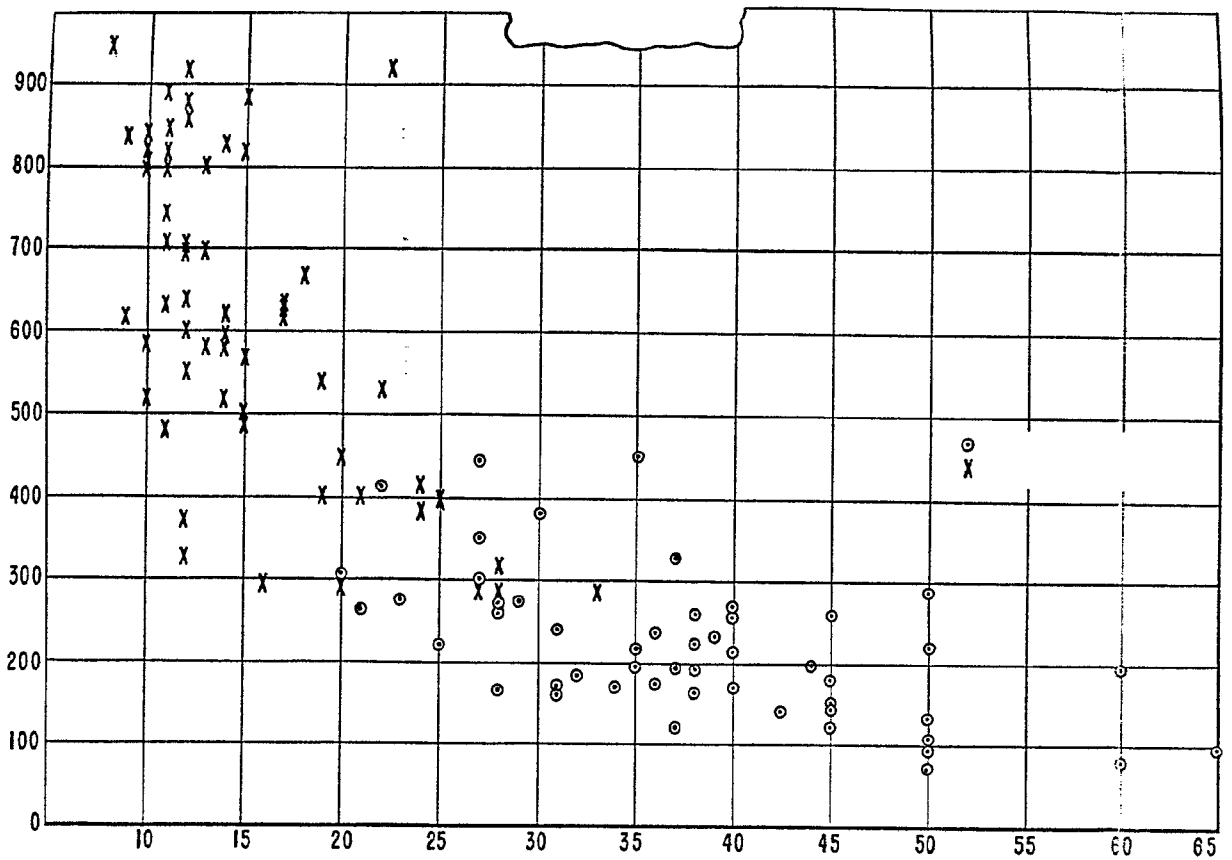


FIG. 9



MADRID, DE 1918.
BERNARDO UNGRIA
P. P.

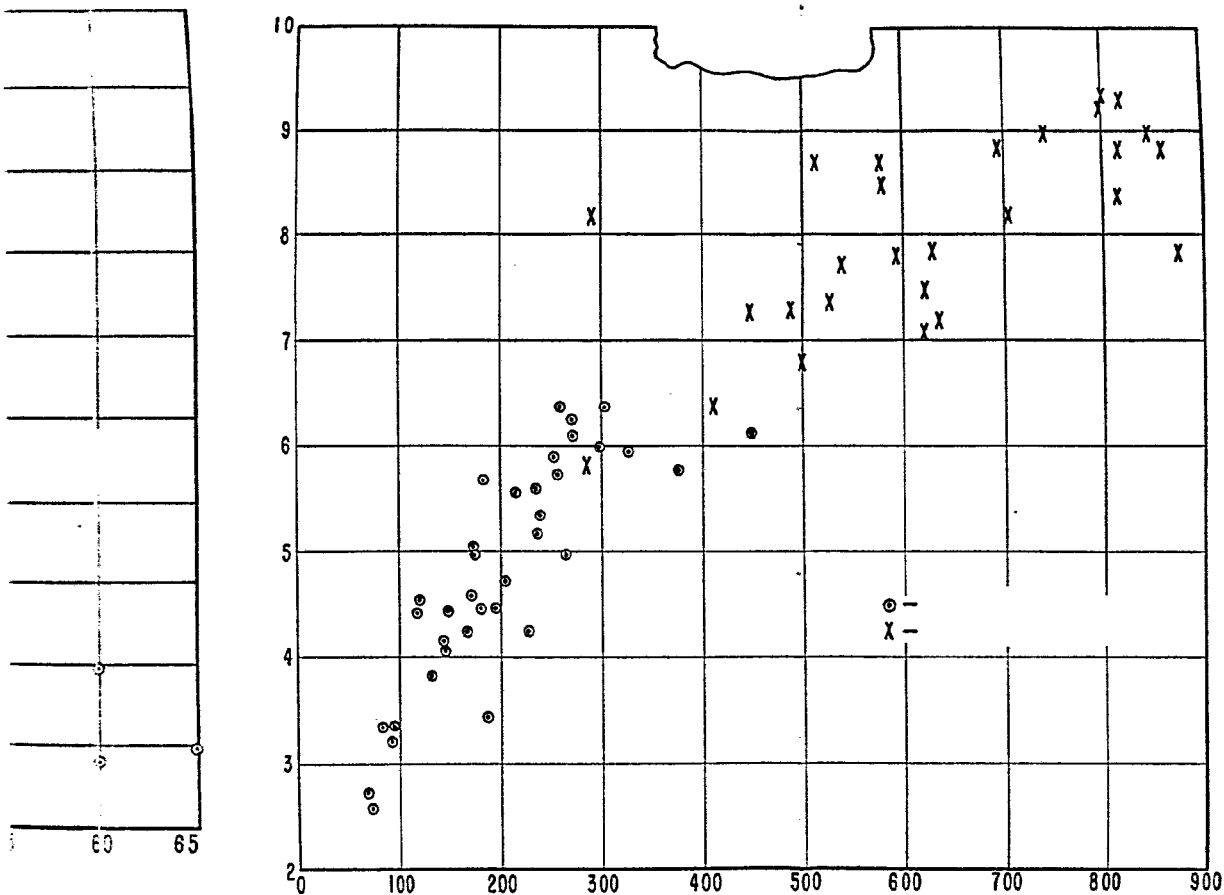
FIG. 8





27 JUL 1969

FIG. 9



MADRID, DE JUNIO DE 1969.
 BERNARDO UNGRÍA
 P. P.

[Handwritten signature]