



ESPAÑA

437549

19 ES	11 NUMERO 21 437.549	10 A1
	22 FECHA DE PRESENTACION 9-5-75	

PATENTE DE INVENCION

10 PRIORIDADES:	22 FECHA	23 PAIS
21 NUMERO		
468.690	10-5-74	ESTADOS UNIDOS
468.695	10-5-74	ESTADOS UNIDOS
468.697	10-5-74	ESTADOS UNIDOS

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08G	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION

UN PROCEDIMIENTO PARA LA MANUFACTURA DE ARTICULOS DE POLIESTER CON FIGURADOS.

71 SOLICITANTE (S)

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

WILMINGTON, Delaware, Estados Unidos.

72 INVENTOR (ES)

Hohn Raymond Schaeffgen; Robert Ralph Luise; Jacob John Kleinschuster; Terry Carl Pletcher, todo ellos de nacionalidad estadounidense.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU

POOR
QUALITY

1 Esta invención se refiere a nuevos poliésteres sinté-
ticos y más especialmente en forma de filamentos, que se pre-
paran por hilatura de fundidos de poliésteres sintéticos de
este tipo que poseen propiedades útiles, v.g. gran resis-
5 tencia mecánica, que los hacen especialmente interesantes
para uso como filamentos industriales, por ejemplo para el
reforzamiento de neumáticos y para otros usos como artícu-
los configurados.

 La preparación de filamentos de poliéster sintético
10 ha sido realizada comercialmente durante muchos años. Los
principios básicos de formación de polímeros lineales total-
mente sintéticos fueron descritos por W.H. Carothers hace
más de 40 años y después siguió la preparación comercial de
filamentos de nylon por hilatura por fusión. La preparación
15 de filamentos de poli(tereftalato de etileno) fué descrita
por primera vez por Whinfield y Dickson y la preparación co-
mercial de poliésteres por hilatura por fusión ha seguido
esencialmente estos mismos descubrimientos. Para algunos fi-
nes, es ventajoso disponer de filamentos de resistencia ex-
20 traordinariamente alta. La resistencia es la propiedad de
máxima importancia en la mayoría de los hilos industriales,
por ejemplo para uso como hilos para neumáticos aunque tam-
bién otras propiedades pueden ser importantes. Ha sido posi-
ble mejorar la tenacidad de los filamentos de poli(tereftalato
25 de etileno) por estirado.

1 La manufactura de poliésteres comerciales típicos
adecuados para uso como hilos de neumáticos ha sido descri
ta por Riggert, Modern Textiles, Noviembre 1971, 21-24. Una
característica importante de este proceso de manufactura des
5 crito por Riggert es la necesidad de utilizar poli(terefta-
lato de etileno) de elevado peso molecular y mantener en un
bajo nivel la pre-orientación del poli(tereftalato de etileno)
recién hilado, es decir, hasta que la solidificación y atenua
ción del filamento es completa. Así, es importante retrasar
10 el sometimiento del filamento del poli(tereftalato de etile-
no) en solidificación a la tensión de estirado hasta que se
ha completado esta fase y solamente entonces estirar el fila-
mento solidificado para inducir una orientación y aumentar
su resistencia. Por esta razón, si se requieren filamentos de
15 poli(tereftalato de etileno) de gran resistencia, el poli(te-
reftalato de etileno) de alto peso molecular es hilado en
una zona caliente para retrasar la orientación. Además, pa-
ra evitar la degradación a las altas temperaturas necesarias
para reducir la viscosidad del fundido y permitir la extru-
20 sión, el polímero se calienta primero a una temperatura más
baja y después se pasa a través de un filtro especial que
conduce a los orificios de hilatura para aumentar la tempera
tura (convirtiendo la energía mecánica en energía térmica)
a la deseable para hilar a través de los orificios y formar
25 filamentos.

1 Sin embargo, hasta ahora no ha resultado práctico
comercialmente obtener filamentos industriales de poli(tereftalato de etileno) de tenacidad muy superior a 10 g/denier.

5 Sería interesante proporcionar filamentos de poliéster sintético con propiedades de resistencia superiores. Es importante que la temperatura de fluidez de cualquier filamento de este tipo sea suficientemente alta para evitar pérdidas de resistencia en operación y durante la transformación y, por lo tanto, sería interesante que estos poliésteres tuvieran una temperatura de fluidez de 200°C como mínimo, preferiblemente de 250°C como mínimo; el término "temperatura de fluidez", en el sentido utilizado aquí, se explica con más detalle más adelante. También es importante poder
10 preparar los filamentos de poliéster por hilatura por fusión, de forma que es conveniente que el punto de fusión del poliéster no sea tan alto que haga impracticable la hilatura por fusión.

15 Ahora hemos encontrado, de acuerdo con esta invención, que es posible preparar poliésteres útiles por policondensación de fenoles dihidricos y ácidos dicarboxílicos aromáticos o cicloalifáticos, para formar polímeros con temperaturas de fluidez de 200°C como mínimo, preferiblemente de 250°C como mínimo y con la propiedad de formar un fundido anisotrópico a partir del cual pueden hilarse por fusión filamentos
20
25

1 orientados.

Por lo tanto, de acuerdo con esta invención, se proporcionan nuevos poliésteres que comprenden restos de uno o más fenoles dihidricos y uno o más ácidos dicarboxílicos aromáticos y/o cicloalifáticos, con una temperatura de fluidez de 200°C como mínimo y que son capaces de formar un fundido anisotrópico a partir del cual pueden hilarse por fusión filamentos orientados, con la condición de que están excluidos:

- 5
- 10 (1) los homopolíesteres preparados a partir de un ácido dicarboxílico que contiene dos anillos unidos por una cadena de 4 o más átomos de carbono;
- (2) los homopolíesteres preparados a partir de un ácido dicarboxílico asimétrico y un fenol dihidrico asimétrico y
- 15 (3) los copolíesteres preparados a partir de sustancias reaccionantes de las cuales el 75 % en moles o más son los ácidos dicarboxílicos y los fenoles dihidricos asimétricos citados en (2).

20 Por "ácido dicarboxílico aromático" entendemos que cada grupo carboxi está unido a un núcleo aromático, como en el ácido tereftálico y por "ácido dicarboxílico cicloalifático" entendemos que cada grupo carboxi está unido a un anillo cicloalifático, como en el ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico; por "fenol dihidrico" entendemos que cada grupo hidrox

25 xi está unido a un núcleo aromático como en la hidroquinona.

1 Estas definiciones incluyen los compuestos donde los grupos
carboxi o hidroxí están unidos a núcleos diferentes de un
sistema cíclico condensado como en el ácido 2,6-naftalendi-
carboxílico o a anillos diferentes que están separados por
5 un ligando directo, como en los compuestos 4,4'-bifeniléní-
cos o por un radical bivalente adecuado como en el éter
bis(4-hidroxifenílico), sobreentendiéndose que la condición
(1) debe ser cumplida; esta condición será explicada después
con más detalle.

10 En contraste con los filamentos hilados por fusión de
poliésteres industriales, es decir, de gran resistencia, prin-
cipalmente poli(tereftalato de etileno), que son hilados en
filamentos en los que las moléculas de polímero inmediatamen-
te quedan dispuestas al azar, es decir, sin orientar, y que
15 requieren ser estirados para inducir la orientación de las
moléculas de poliéster, estos nuevos poliésteres pueden ser
hilados por fusión en forma de filamentos orientados siempre
que sean sometidos a una tensión suficiente cuando salen del
orificio de hilatura, siendo generalmente suficiente un fac-
tor de e s t i r a d o en hilatura de 10. Se cree que esta posi-
20 bilidad de hilar por fusión filamentos orientados es el resul-
tado del carácter único de los fundidos anisotrópicos a par-
tir de los cuales se hilan por fusión los filamentos; se cree
que el carácter anisotrópico del fundido es el resultado del
25 hecho de que las moléculas de poliéster se encuentran en for-

1 ma de cadena extendida y están orientadas en dominios loca-
les del fundido y que estos dominios locales son orientados
durante la extrusión y que esta orientación persiste des-
pués. Generalmente se prefiere hilar y arrollar a veloci-
5 des muy altas por razones económicas y estas velocidades en
la práctica dan unos factores de estirado en hilatura muy
superiores a 10. A estas velocidades de hilatura, creemos
que las variaciones en el factor de estirado en hilatura
no introducen diferencias significativas en la orientación
10 del filamento (que conducirían a las correspondientes diferen-
cias en tenacidad de los filamentos resultantes). Esto con-
trasta con la experiencia que se tiene de los poliésteres
anteriores, como el poli(tereftalato de etileno), donde las
variaciones en el factor de estirado en hilatura pueden pro-
15 ducir diferencias significativas en los filamentos, resultan-
tes a no ser que sean compensadas.

Los poliésteres preferidos de acuerdo con esta inven-
ción poseen la característica de que sus filamentos son capa-
ces de experimentar un tratamiento térmico de acuerdo con el
20 procedimiento de nuestra solicitud de patente estadounidense
(Luise) presentada simultáneamente con ésta, con objeto de me-
jorar significativamente sus propiedades, especialmente su te-
nacidad, por lo menos en un 50 % y preferiblemente varias
veces.

25 Anteriormente se ha sugerido, por ejemplo por Rowland

1 Hill, "Fibres From Synthetic Polymers", Elsevier Publishing
Company, 1953, que, aunque cuanto mayor sea el peso molecu-
lar de un polímero mayor debe ser teóricamente la tenacidad
de sus filamentos, en la práctica las propiedades de los fi-
5 lamentos de poliéster anteriores tienden a hacerse constantes
a medida que aumenta el peso molecular. No ha resultado prác-
tico emplear poliésteres de peso molecular extraordinariamen-
te alto para la fabricación de filamentos debido a su gran
viscosidad del fundido, descrita en la patente estadouniden-
10 se 3.216.187 y las dificultades de transformación resulta-
tes, en combinación con la tendencia de estos poliésteres
de la técnica anterior a degradarse a las altas temperaturas
que han sido necesarias para obtener un fundido extruible.
Por lo tanto, siempre ha habido en la práctica un peso mole-
15 cular óptimo por encima del cual no ha resultado práctico ob-
tener filamentos de poliéster de mayor tenacidad. Anteriormen-
te no había sido posible, después de hilar los filamentos de
poliéster comercial, v.g. poli(tereftalato de etileno), a
partir de un fundido de viscosidad y peso molecular adecua-
20 dos, aumentar la tenacidad significativamente mediante el
aumento del peso molecular del polímero en forma filamentosa.
Aunque ha sido posible aumentar el peso molecular de los fi-
lamentos de poli(tereftalato de etileno) después de la hilatu-
ra, la tenacidad no ha aumentado significativamente. Se cree
25 que el efecto de este calentamiento ha consistido generalmen

1 te en aumentar el plegado de las cadenas moleculares de poli(tereftalato de etileno) y disminuir la orientación, como ha sido mencionado por Wilson, Polymer, Vol. 15, 277-282, Mayo 1974.

5 Por el contrario, sin embargo, ahora es posible, empleando los poliésteres de esta invención, hilar en filamentos un polímero de viscosidad del fundido adecuada y, después, aumentar su tenacidad por calentamiento. El aumento de tenacidad ha ido acompañado de un aumento del peso molecular y con frecuencia de un aumento de la orientación. Se cree que, con la combinación correcta de flexibilidad y rigidez en la cadena molecular de manera que el polímero forme un fundido anisotrópico, el calentamiento de las fibras tal como resultan de la hilatura aumenta el peso molecular de las moléculas al mismo tiempo que mantiene o aumenta el orden total y la orientación en lugar de permitir el plegado de las cadenas moleculares como aparentemente ocurre en el poli(tereftalato de etileno). Es importante que el poliéster tenga una temperatura de fluidez suficientemente alta para permitir este tratamiento térmico. También es importante realizar el tratamiento térmico mientras todavía es posible una nueva polimerización, porque el acabado terminal de las moléculas (v.g. por oxidación) parece afectar adversamente a la posibilidad de este tratamiento térmico. Preferimos
25 tratar térmicamente los filamentos a una temperatura tan

1 alta como sea posible, es decir, lo más próxima posible a
la temperatura de fluidez y en la práctica dentro de unos
20°C por debajo de la temperatura de fluidez. Si este trata-
5 miento térmico tuviera que ser aplicado al poli(tereftalato
de etileno), la tenacidad disminuiría rápidamente como ha
demostrado Wilson (ibid.). Las temperaturas del tratamiento
térmico comercial para muchos de los poliésteres preferidos
de esta invención se espera que se encuentren por encima del
10 punto de fusión del poli(tereftalato de etileno), v.g. en el
intervalo de 280 a 320°C.

Una característica importante de esta invención es
que ahora es posible hilar por fusión filamentos de poliés-
ter que pueden ser tratados térmicamente para que presenten
tenacidades superiores a 10 g/denier. Se prefieren estos
15 poliésteres, especialmente los que proporcionan filamentos
que pueden tener tenacidades considerablemente mayores, v.g.
de 15 g/denier como mínimo y los que tienen por lo menos
una tenacidad de 20 g/denier.

Se observará que el tratamiento térmico con frecuen-
20 cia aumenta el módulo así como la tenacidad de los filamen-
tos. Los poliésteres preferidos de esta invención son aque-
llos que son capaces de proporcionar filamentos que pueden
ser tratados para obtener un módulo de 100 g/denier como
25 mínimo y especialmente aquellos que pueden dar un módulo de
300 g/denier como mínimo, que es comparable al del vidrio.

1 Esta invención será descrita primero en relación
con los homopoliésteres de esta invención, debido a su sen-
cillez química y después explicaremos cómo la composición
de los poliésteres puede ser modificada para obtener copo-
5 liésteres predominantemente a partir de fenoles dihidricos
y ácidos dicarboxílicos aromáticos o cicloalifáticos que
presentan las mismas características esenciales y útiles.

10 Hemos preparado los siguientes homopoliésteres de
acuerdo con esta invención y, por lo tanto, los presentamos
en forma de ejemplo tabulado para simplificar su compren-
sión y evitar repeticiones. Las condiciones de polimeriza-
ción son convencionales, como se indica más adelante, y la
15 importancia de la invención reside en las sorprendentes pro-
piedades de los artículos configurados, especialmente los
filamentos orientados, que pueden ser obtenidas a partir
de los fundidos de estos polímeros, teniendo estos fundidos
además las características comunes de ser anisotrópicos y
de fundir en un intervalo que es útil comercialmente. Las
20 condiciones de hilatura por fusión son convencionales a
excepción de que, en todos los ejemplos dados aquí, las fi-
bras orientadas se hilan sometiendo los filamentos emergen-
tes a un factor de estirado en hilatura superior a 10. Los
métodos de ensayo se describen más adelante.

25 Los grupos R_1 en el Ejemplo 1 son anillos de 1,4-fe-
nileno clorados (A y B), bromados (C) y metilados (D y E) y

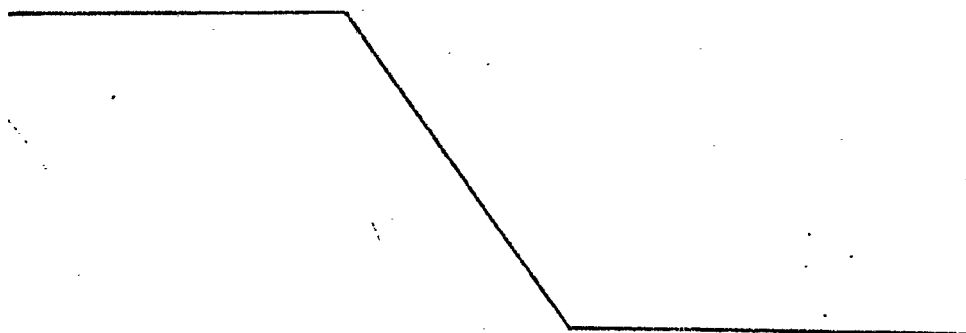
1 se obtienen haciendo reaccionar, respectivamente, el corres-
pondiente diacetato de 1,4-fenileno clorado, bromado y meti-
lado, en proporciones equimoleculares, con el ácido dicar-
boxílico apropiado que proporciona los grupos R_2 . Se utili-
5 zan reactivos mono-sustituídos puros para garantizar que
los polímeros resultantes son homopolímeros y no copolíme-
ros que contienen una pequeña cantidad de reactivo diclora-
do, por ejemplo. Las sustancias reaccionantes se hacen reac-
cionar convencionalmente, por ejemplo en un tubo de fusión
10 polimérica con una rama lateral, un tubo de salida de nitró-
geno o gas inerte, un microadaptador, un agitador y un tubo
de recogida del destilado. Las condiciones de polimerización
son las indicadas, por ejemplo, para el Ejemplo 1A, el reaco-
tor y su contenido se calientan con agitación primero a
15 283°C durante una hora (60 minutos) en presencia de acetato
sódico anhidro (catalizador), siendo destilado el ácido acé-
tico sub-producto y después a 283°C durante 10 minutos bajo
una presión (reducida) de 0,2 mm Hg y finalmente a 305°C
durante 25 minutos, bajo la misma presión de 0,2 mm Hg, des-
20 pués de lo cual el fundido anisotrópico resultante se en-
fría y el polímero se aísla y se encuentra que tiene una vis-
cosidad inherente de 3,4 (empleando el disolvente 2). Las
sustancias reaccionantes se agitan generalmente con un agi-
tador mecánico, especialmente en la primera fase y/o hacien-
25 do pasar nitrógeno o un gas inerte a su través y/o haciendo

1 pasar el subproducto que se forma y destila, especialmente
a presión reducida. En general no es necesario un cataliza-
dor y también se utiliza solamente en los Ejemplos 5D (tri
óxido de antimonio) y 8D y 10A (acetato sódico) dados más
5 adelante.

Bajo el título "Polimerización" se dan la temperatu-
ra (o intervalo de temperaturas) y el tiempo o tiempos de
calefacción, v.g. primero a 283^o C durante 60 minutos en el
Ejemplo 1A, mientras que la presión (mm Hg) se da solamente
10 si difiere de la presión atmosférica. La viscosidad inheren-
te (η) se mide sobre el polímero resultante, a no ser que
mediante el símbolo (F) se indique que la medida se ha rea-
lizado sobre el filamento; el método y el disolvente son
los indicados más adelante; el término "insol" indica que
15 la viscosidad inherente no pudo ser medida porque el polí-
mero no se disolvía en el disolvente o disolventes probados,
aunque puede resultar posible la disolución en otro u otros
disolventes.

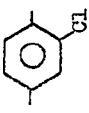

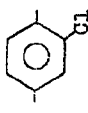
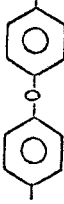
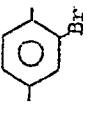

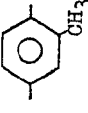
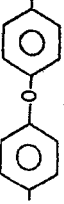
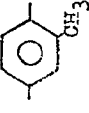
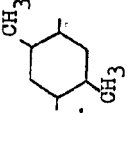
20

25



1

EJEMPLO 1

Homopolímeros de unidad periódica $[-O-R_1-O-C(=O)-R_2-C(=O)-]$						
Artículo	R ₁	R ₂	Polimerización, °C/min/mm	n _{D,20}	Temperatura de fluidez, °C	Temperatura de la hilera, °C
5			283/60, 283/10/0,2, 305/25/0,2	3,4 (2)	328	316-322
10			290-326/41, 326-339/ 19/21	0,51 (2)	321	350
15			255/55, 283/30, 305/15, 305/15/0,8-1,2	2,8 (1)	299	306
			265-279/10, 279-283/20, 280-310/10, 310/22, 310/5/3	0,54 (1)	346	322-328
20			283/30, 305/8, 305/40/21	(F) 2,85 (2)	> 225	300

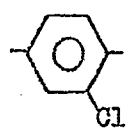
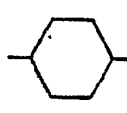
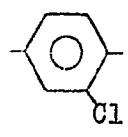
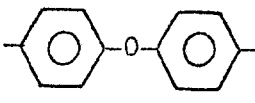
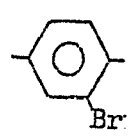
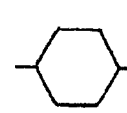
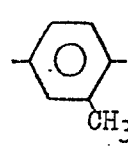
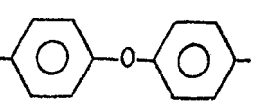
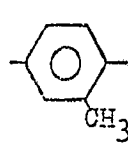
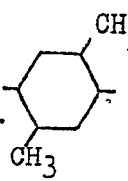
- 14 -

25

1

EJEMPLO 1

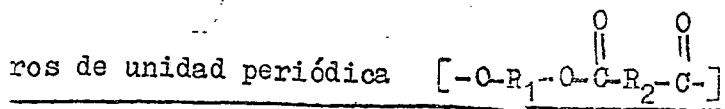
Homopolímeros de unidad periódica $[-O-R_1-\overset{O}{\parallel}{C}-]$

5	Artículo	R_1	R_2	Polimerización, °C/min/mm	η_{inh}
	A			283/60, 283/10/0,2, 305/25/0,2	3,4 (2)
10	B			290-326/41, 326-339/ 19/1	0,51 (2)
	C			255/55, 283/30, 305/15, 305/15/0,8-1,2	2,8 (1)
15	D			265-279/10, 279-283/20, 0,54 (1) 280-310/10, 310/22, 310/5/3	
20	E			283/30, 305/8, 305/40/1	(F) 2,85 (2)

- 14 -

25

EJEMPLO 1



Polimerización, °C/min/mm	η_{inh}	Temperatura de fluidez, °C	Temperatura de la hilera, °C
283/60, 283/10/0,2, 305/25/0,2	3,4 (2)	328	316-322
290-326/41, 326-339/ 19/1	0,51 (2)	321	350
255/55, 283/30, 305/15, 305/15/0,8-1,2	2,8 (1)	299	306
265-279/10, 279-283/20, 280-310/10, 310/22, 310/5/3	0,54 (1)	346	322-328
283/30, 305/8, 305/40/<1	(F) 2,85 (2) > 225		300

- 14 -

1

EJEMPLO 1 (continuación)

Artículo	Propiedades tal como hilado T/E/M1 - H/F - A0° (arco°)	Tratamiento térmico, C/horas	Propiedades después del tratamiento térmico T/E/M1 - H/F - A0° (arco°)
A	4,7/2,1/174 - F - 11(18)	170/1,-230/1, 260/2, 290/0,75 (a)	7,1(2) - 11/2,8/249 - F - 11(18)
B	2,6/3,4/142 - H - 16(20,2)	25 → 310/0,7, 310/4(b)	1,6(2) - 16/3,3/321 - H - 11(20,0)
C	2,7/2,2/150 - F - 12(20,6)	215/2, 255/1,5(a)	- - - 6/8/6,9/111 - F - 14(14,7)
D	2,9/5,7/101 - F - 35(18,9)	283/0,5, 300/1, 310/0,7(b)	insol (1)
E	5/3,1/189 - F - 17(17,7)	300/4-5(b)	- - - 12/4,7/248 - F

5

10

15

20

25

-15-

1

EJEMPLO 1 (continuación)

Artí culo	Propiedades tal como hilado T/E/Mi - H/F - AO ^o (arco ^o)	Tratamiento térmico, °C/horas	Pro priedades
5	A 4,7/2,1/174 - F - 11(18)	170/1,-230/1, 260/2, 290/0,75 (a)	7,1
	B 2,6/3,4/142 - H - 16(20,2)	25 → 310/0,7, 310/4(b)	1,6
	C 2,7/2,2/150 - F - 12(20,6)	215/2, 255/1,5(a)	-
10	D 2,9/5,7/101 - F - 35(18,9)	283/0,5, 300/1, 310/0,7(b)	inso (1)
	E 5/3,1/189 - F - 17(17,7)	300/4-5(b)	-

15

20

25

-15-

EJEMPLO 1 (continuación)

Código	Tratamiento térmico, °C/horas	Propiedades después del tratamiento térmico $\eta_{inh} - T/E/Mi - H/F - AO^\circ$ (arco $^\circ$)
	170/1, 230/1, 260/2, 290/0,75 (a)	7,1(2) - 11/2,8/249 - F - 11(18)
2)	25 → 310/0,7, 310/4(b)	1,6(2) - 16/3,3/321 - H - 11(20,0)
5)	215/2, 255/1,5(a)	- - 6/8/6,9/111 - F - 14(14,7)
9)	283/0,5, 300/1, 310/0,7(b) 300/4-5(b)	insol (1) - 9,8/4,5/169 - F - 20(19,2) - - 12/4,7/248 - F

-15-

1 El tratamiento térmico se realiza utilizando las
siguientes técnicas, indicadas por la letra apropiada:

5 (a) Se suspende una madeja de hilo en una estufa ba-
rrida con una corriente continua de nitrógeno. La estufa
y la muestra se calientan pasando por el ciclo indicado
de temperatura/tiempo;

10 (b) Se arrolla el hilo sobre una bobina perforada,
que primero ha sido cubierta con una guata aislante cerá-
mica para formar una superficie blanda resistente al ca-
lor que cede bajo pequeñas tensiones y se coloca en una
estufa y se trata como en (a);

15 (c) El hilo se apila sin apretar en un cesto metáli-
co perforado, que se coloca en una estufa y se trata como
en (a) o en un tubo de vidrio que se calienta a través del
ciclo de temperatura/tiempo con paso continuo de nitrógeno
sobre los filamentos.

20 El ciclo de temperatura/tiempo está indicado en la
tabla; por ejemplo, en el Ejemplo 1A la estufa y la muestra
se calientan en nitrógeno a 170°C durante una hora, después
a 230°C durante una hora, luego a 260°C durante 2 horas y
finalmente a 290°C durante $3/4$ de hora. Generalmente, la tem-
peratura cambia tan rápidamente que la estufa y la muestra
se encuentran a la temperatura registrada prácticamente du-
rante todo el periodo indicado, pero los cambios de tempera-
25 tura menos rápidos se indican como sigue: una flecha, como

1 en el Ejemplo 1B (25 → 310/0,7), indica que la temperatura
cambia menos rápidamente, mientras que la palabra "a" como
en el Ejemplo 5C, más adelante (150 a 160/1,5) indica que
5 la temperatura se encuentra dentro del intervalo de tempera-
ra indicado con tendencia ascendente y mientras que un
guion, como en el Ejemplo 5A, más adelante (235-265/1,5)
indica que la temperatura cambia gradualmente durante los
10 a 30 minutos iniciales y después permanece a la tempera-
tura más alta durante el resto del periodo indicado. Se obser-
10 vará que la estufa se deja enfriar algunas veces y después
se vuelve a calentar, por ejemplo como en el Ejemplo 3A da-
do más adelante.

El tratamiento térmico generalmente transcurre más
rápidamente a medida que aumenta la temperatura dentro del
15 intervalo deseado, siendo habitualmente conveniente no ope-
rar a una temperatura tan alta que no sea posible volver a
arrollar el hilo debido a que se ha producido una fusión en-
tre los filamentos. Pueden surgir problemas a temperaturas
ligeramente más bajas debido a que los filamentos se adhie-
20 ren entre sí, pero es posible operar a estas temperaturas
si los filamentos son previamente revestidos con una delgada
capa de una sustancia inerte, v.g. talco finamente dividido,
grafito o alúmina y se han obtenido resultados útiles ope-
rando de esta forma, como se ha hecho en los Ejemplos 4D y
25 4G.

1 La purga continua con nitrógeno es extraordinaria-
mente importante. Se ha encontrado que la corriente de esca-
pe de nitrógeno contiene subproductos de polimerización, tal
como ácido acético a partir de un material inicial del tipo
5 de diacetato de 1,4-fenileno. Por lo tanto, se cree que el
tratamiento térmico produce una polimerización continua de
las moléculas del polímero sin afectar a la forma del artícu-
lo tratado, porque la temperatura se encuentra por debajo de
la temperatura de fluidez. Es importante que estos subprodu-
10 tos de polimerización sean eliminados del polímero para per-
mitir que se produzca la polimerización continua durante el
tratamiento térmico. En lugar del nitrógeno, pueden utili-
zarse otros gases que sean inertes frente al polímero bajo
las condiciones de tratamiento térmico empleadas. Una forma
15 conveniente de determinar cuando debe interrumpirse este tra-
tamiento térmico es examinar los gases de la corriente de
escape para determinar la presencia de dióxido de carbono u
otros productos de descomposición e interrumpir el tratamien-
to térmico apropiadamente. La longitud de los filamentos no
20 varía prácticamente durante el tratamiento térmico, en con-
traste con los poliésteres anteriores que suelen encogerse
significativamente cuando se calientan por debajo de su tem-
peratura de fluidez bajo condiciones similares.

25 Creemos que se obtendrían resultados similares con
algunos diácidos si el material de partida clorado pudiera

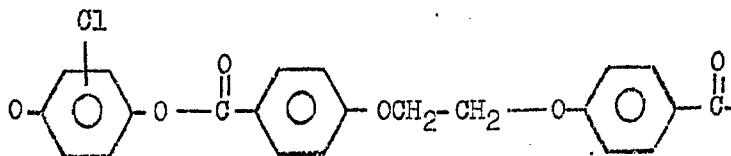
1 sustituirse por un diacetato de 1,4-fenileno fluorado, aunque
el sustituyente flúor es relativamente pequeño. El sustituyente
bromo dió un homopolímero cuyos filamentos no tenían
una resistencia especialmente alta y solamente se incluye para
5 demostrar que es posible utilizar un reactivo bromado para
obtener un polímero que forma un fundido anisotrópico a
partir del cual pueden hilarse por fusión filamentos orientados,
cuyos filamentos pueden ser tratados térmicamente para
aumentar su resistencia; se espera que será posible obtener
10 filamentos considerablemente más resistentes a partir de
copolímeros con sustituyentes bromo y el sustituyente bromo
puede comunicar otras interesantes propiedades tales como
resistencia a la llama. Esperamos que el sustituyente yodo
sea de un tamaño demasiado grande e inestable. Los sustituyentes
15 orgánicos mayores que el radical metilo, v.g. etilo y metoxi,
son demasiado grandes para uso con algunos diácidos pero se ha
encontrado que el etilo es satisfactorio en ciertas combinaciones.
El metilo es el sustituyente preferido más que el cloro cuando se
desea una estabilidad hidrolítica mayor; los materiales clorados,
20 sin embargo, pueden ser muy útiles.

Para evitar cualquier duda, no forman parte de esta invención los poliésteres cristalinos lineales, que contienen unidades periódicas de fórmula:

25

--

1



5 y las fibras, filmes y otros artículos configurados preparados a partir de estos poliésteres, como se indica en las Reivindicaciones 13 y 17, respectivamente, de la patente británica 989.552, estando descritos este poliéster y su fundido en el Ejemplo 14. En la patente británica 989.552

10 no se hace mención de ningún fundido anisotrópico. Es dudoso que el Ejemplo 14 contenga descripción suficiente para hacer posible la preparación de un poliéster que sea capaz de formar un fundido anisotrópico que pueda ser hilado en filamentos capaces de ser arrollados. Parece probable

15 que el polímero del Ejemplo 14 funde con descomposición. En el Ejemplo 14 no se menciona la preparación de ningún artículo configurado, como fibras, por hilatura por fusión. El poliéster del Ejemplo 14 es excluido porque es un homopolíester preparado a partir de un ácido dicarboxílico aromático

20 que contiene dos anillos aromáticos ligados por una cadena de 4 átomos. Como puede observarse después, este ácido aromático, v.g. el ácido etilendioxi-4,4'-dibenzoico, es un ingrediente útil en un copoliéster de acuerdo con esta invención, ya que el uso de este ácido, junto con un ácido más

25 rígido, como el ácido tereftálico, puede comunicar un grado

1 interesante de flexibilidad a una molécula de polímero que
de otra forma sería rígida. Cuando el homopolímero de la
fórmula anterior se hila por fusión, sin embargo, no hemos
5 podido obtener filamentos con unas tenacidades o módulos
tan altos como los que se pueden obtener con los copolíme-
ros de esta invención que están indicados en los Ejemplos
4A y B dados a continuación, incluso aunque los filamentos
sean hilados a partir de un fundido anisotrópico que habia-
mos preparado.

10 Análogamente, están excluidos los homopoliésteres
preparados a partir de un ácido dicarboxílico asimétrico y
un fenol dihidrico asimétrico, como los descritos en la pa-
tente británica 993.272, que está dirigida precisamente al
concepto de formación de un poliéster cristalino a partir
15 de ciertos grupos seleccionados de ácidos asimétricos con
dioles asimétricos. No todos los grupos reivindicados son
ilustrados y el alcance del concepto no queda claro ya que
los Ejemplos Comparativos A y B, de los que se asegura que
no forman poliésteres cristalinos, cumplen los requisitos
20 de las fórmulas dadas en las Reivindicaciones 1, 3 y 6. Sin
embargo, en los Ejemplos 1-3 y 5-10 se muestran homopoliés-
teres doblemente asimétricos cristalinos específicos. Tam-
bién se afirma que es posible incorporar a los poliésteres
doblemente asimétricos una proporción sustancial de un ter-
25 cer reactivo para formar un producto cristalino y los Ejem-

1 plos 4 y 11-16 muestran copoliésteres de un fenol dihidri-
co asimétrico en el que 50 moles por ciento o más del reaco-
tivo diácido es un ácido dicarboxílico asimétrico y el res-
to es un ácido dicarboxílico asimétrico. Hemos encontrado
5 que, cuando se utiliza un fenol dihidrico asimétrico, que
es el caso preferido, no es conveniente utilizar también un
ácido dicarboxílico asimétrico porque esto introduce un gra-
do indeseable de asimetría; esto conduce a dificultades, por
ejemplo en la hilatura de filamentos orientados y en la ob-
tención de fundidos. Ninguno de los homopolímeros de los
10 Ejemplos 1-3 y 5-10 fueron fundidos, incluso a temperaturas
de hasta 350°C. Aunque excluimos los copoliésteres, como en
los Ejemplos 11 y 14, preparados a partir de sustancias reaco-
nantes donde el 50 % en moles del ácido dicarboxílico es
15 asimétrico y el 100 % en moles del fenol dihidrico es asimé-
trico (es decir, el 75 % en moles de las sustancias reaccio-
nantes son asimétricas) como requiere la patente británica
993.272, sería evidentemente tolerable, aunque no preferido,
emplear cantidades menores de un segundo reactivo asimétrico,
20 tal como un ácido dicarboxílico aromático metilado, incluso
si la mayor parte de la totalidad del fenol dihidrico fuera
también asimétrico.

25 Las sustancias reaccionantes asimétricas preferidas
de acuerdo con esta invención son los fenoles dihidricos mo-
no-sustituídos mejor que los ácidos dicarboxílicos.

1 La característica estructural notable de los poliésteres de esta invención es que las unidades moleculares en las cadenas poliméricas son predominantemente estructuras cíclicas (aromáticas o cicloalifáticas). Sin embargo, 5 los homopolíesteres de estructuras totalmente cíclicas no sustituidas tienen un punto de fusión demasiado alto para ser útiles en general, v.g. para la hilatura por fusión, que es la razón por la cual no aparecen estos homopolíesteres en el Ejemplo 1. Creemos que es importante, para obtener los 10 fundidos anisotrópicos útiles de esta invención, disponer de la rigidez de una cadena constituida predominantemente por anillos aromáticos o cicloalifáticos al mismo tiempo que se reduce de forma controlada el punto de fusión hasta dentro del intervalo deseable para fines útiles. Hemos encontrado 15 que se puede conseguir este objetivo de un punto de fusión deseable, sin perder la característica de rigidez de estos poliésteres de compuestos cíclicos requerida para obtener la propiedad de la anisotropía en el fundido, modificando los homopolíesteres de estructura totalmente cíclica como 20 sigue:

- (1) sustitución limitada de las estructuras cíclicas, por ejemplo con átomos de cloro y bromo y grupos alquilo inferior, siendo esto último el caso preferido y/o
- (2) copolimerización limitada, es decir, empleando más de 25 un radical R_1 y/o más de un radical R_2 , siendo esto

1 último frecuentemente preferido y/o
(3) introducción de una flexibilidad limitada entre los
 anillos, por ejemplo mediante ligandos éter y/o cade-
 nas alifáticas de longitud limitada.

5 Esto será demostrado ahora en los siguientes ejem-
 plos de copolímeros que siguen esencialmente el mismo for-
 mato que en el Ejemplo 1:

 En los Ejemplos 2 y 3A-C, respectivamente, se des-
 criben copolímeros derivados de restos cloro-1,4-fenileno
10 y metil-1,4-fenileno con diferentes cantidades de éter bis(4-
 hidroxifenílico) y ácido tereftálico.

 Unas proporciones de 60 a 85 moles por ciento de
 ácido tereftálico dan buenos resultados, mientras que con
 proporciones considerablemente mayores o menores no se ob-
15 tienen fundidos anisotrópicos o no se obtienen filamentos
 tan buenos. En este caso, ambos homopolímeros son insatisfac-
 torios; por ejemplo, el homopoliéster obtenido a partir de
 diacetato de cloro-1,4-fenileno y ácido tereftálico funde
 con descomposición a más de 400°C y no puede ser hilado por
20 técnicas normales de hilatura por fusión y el homopoliéster
 procedente del diacetato de éter bis(4-hidroxifenílico) y
 ácido tereftálico análogamente tampoco funde dentro de un
 intervalo conveniente para los fines de la hilatura por
 fusión. Los Ejemplos 3D y 3E, respectivamente, describen co-
25 poliésteres similares obtenidos a partir de restos de metil-

1 1,4-fenileno con ácido tereftálico pero el otro resto de
fenol dihidrico procede de un diol naftalénico en lugar de
proceder del éter bis(4-hidroxifenílico).

5 El Ejemplo. 4 ilustra los copolímeros obtenidos a
partir de un diacetato de 1,4-fenileno sustituido con can-
tidades diversas de ácido tereftálico y otro ácido dicarbo-
xílico. El sustituyente en el anillo de 1,4-fenileno es un
átomo de cloro en los Ejemplos 4A-E mientras que en el Ejem-
plo 4G se emplea un material metilado y en el Ejemplo 4F se em-
10 plea un material dimetilado. El Ejemplo 4H se incluye simple-
mente para demostrar que puede utilizarse un material etila-
do pero la tenacidad de este material no es especialmente
interesante. Las tenacidades de los otros materiales prepara-
dos empleando ácido 2,6-naftilendicarboxílico son especial-
15 mente interesantes.

El Ejemplo 5 se refiere a copolímeros de ácido trans-
1,4-ciclohexanodicarboxílico con restos de más de un deriva-
do 1,4-fenilénico. Debe observarse que el Ejemplo 5A contiene
restos de tres derivados 1,4-fenilénicos diferentes. El Ejem-
20 plo 5C muestra un poliéster que contiene un ligando hidrocar-
bonado entre los anillos. El Ejemplo 5D se incluye para indi-
car el uso de un derivado 4,4'-bifenilénico tetrametilado;
aunque la tenacidad final no es especialmente impresionante,
este valor podría ser mejorado probablemente o podrían obte-
25 nerse filamentos de mayor tenacidad a partir de otros copo-

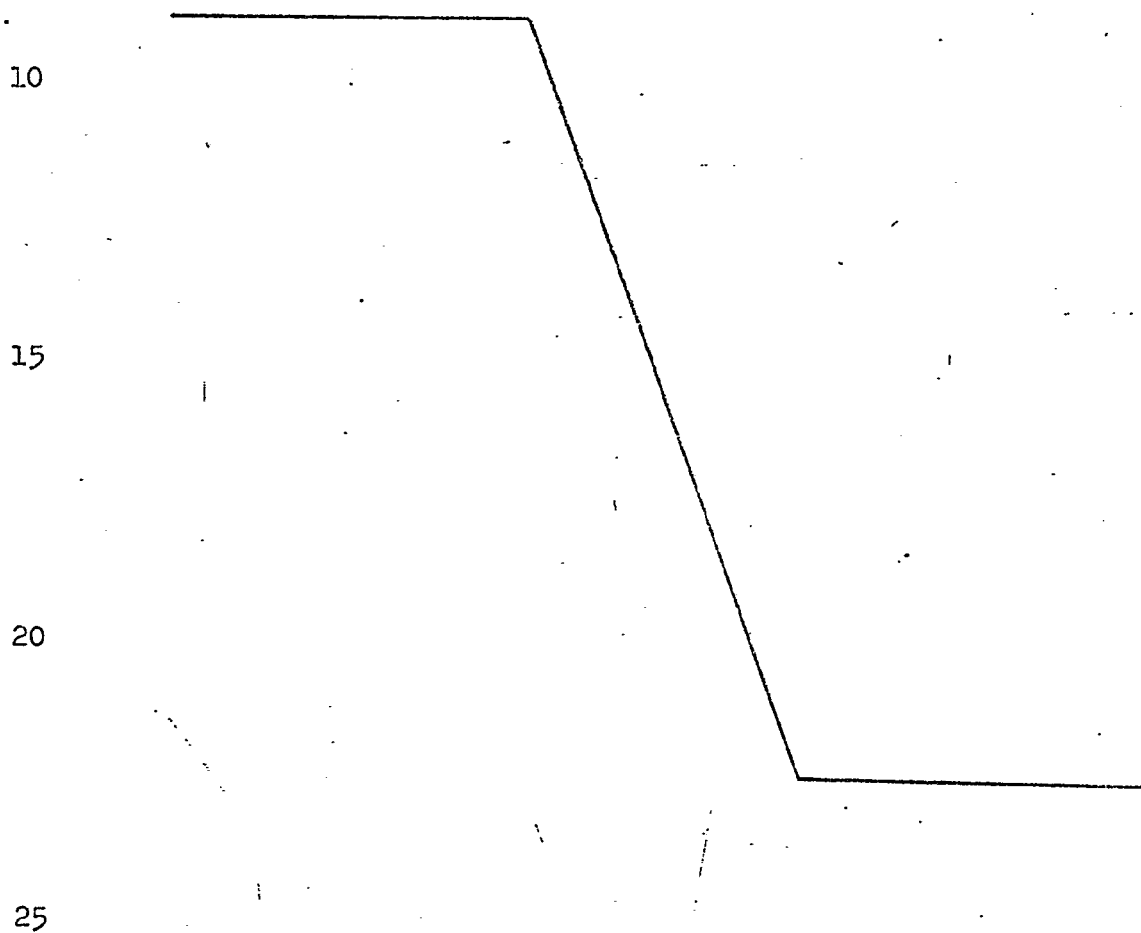
1 límeros conteniendo materiales tetrametilados.

El Ejemplo 6 se refiere a copoliésteres que son similares porque contienen restos de un anillo de cloro-1,4-fenileno procedente del fenol dihidrico y del ácido trans-1,4-ciclohexanodicarboxílico pero son diferentes en que contienen cantidades variables de otro ácido, a saber, el ácido isoftálico. Estos ejemplos también muestran la formación de fundidos anisotrópicos y filamentos útiles, obtenidos a partir de un poliéster que contiene un resto aromático sustituido en la posición meta, en pequeñas cantidades. Se cree que pueden obtenerse resultados útiles con hasta alrededor de 20 moles por ciento del ácido aromático sustituido en posición meta y, como se indica en el Ejemplo 3E, pueden obtenerse resultados útiles con un derivado naftalénico asimétrico, en proporciones de incluso hasta 30 moles por ciento del fenol dihidrico. Por lo tanto, pueden tolerarse cantidades minoritarias de estos materiales pero generalmente se prefiere emplear materiales tales como 1,4-fenileno, trans-1,4-ciclohexileno, compuestos con valencias 4,4' en sistemas multi-cíclicos y compuestos con sus valencias paralelas y opuestamente dirigidas en sistemas cíclicos condensados, tales como 2,6-naftileno, como se indica en los otros ejemplos.

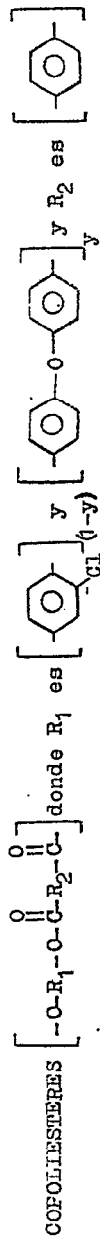
Los Ejemplos 7 y 8 se refieren a copolímeros que contienen restos de 1,4-fenilendiol y éter bis(carboxifenílico) clorados. El Ejemplo 7 muestra un poliéster que contiene

1 restos de otro fenol dihidrico, mientras que el Ejemplo 8 muestra los copoliésteres que contienen restos de otro ácido dicarboxílico.

5 El Ejemplo 9 se refiere a copoliésteres cuaternarios que contienen restos de más de un fenol dihidrico y más de un ácido dicarboxílico.



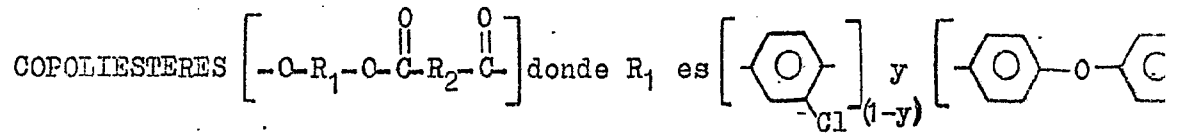
EJEMPLO 2



Artículo	y	Polimerización oC/min/mm	η_{inh}	Temperatura de fluidez, oC	Temperatura de la hilera, oC
A	0,15	265/98, 265-274/32, 274-330/15, 330/8/760-1,0, 330-335/30/0,9-1,0	1,16(4)	335	365-370
B	0,20	265/40, 278-280/30, 278-335/10, 335/30/0,2-0,8	1,63(4)	333	365-375
C	0,25	265-280/115, 280-340/45, 330-340/20/0,9-1,0	1,3 (4)	309	352
D	0,30	270-280/135, 280-320/25, 320-324/15/1-1,5	1,2 (4)	301	332-336
E	0,40	260-265/65, 275-280/77, 280-325/15, 325/34/0,7	1,0 (4)	337	370-382

1

EJEMPLO 2



5

Artículo	y	Polimerización °C/min/mm	η_{inh}	Temperatura fluidez,
A	0,15	265/98, 265-274/32, 274-330/15, 330/8/760-1,0, 330-335/30/0,9-1,0	1,16(4)	335
B	0,20	265/40, 278-280/30, 278-335/10, 335/30/0,2-0,8	1,63(4)	333
C	0,25	265-280/115, 280-340/45, 330-340/20/0,9-1,0	1,3 (4)	309
D	0,30	270-280/135, 280-320/25, 320-324/15/1-1,5	1,2 (4)	301
E	0,40	260-265/65, 275-280/77, 280-325/15, 325/34/0,7	1,0 (4)	337

10

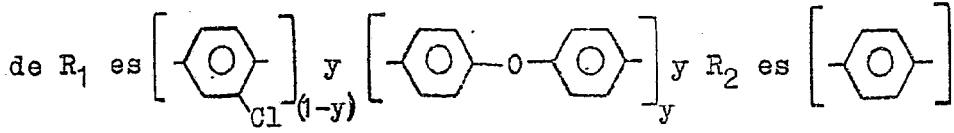
15

20

25

-28-

EJEMPLO 2



	η_{inh}	Temperatura de fluidez, °C	Temperatura de la hilera, °C
760-1,0,	1,16(4)	335	365-370
70,2-0,8	1,63(4)	333	365-375
40/45,	1,3 (4)	309	352
20/25,	1,2 (4)	301	332-336
0/77, 0,7	1,0 (4)	337	370-382

28-

EJEMPLO 2 (continuación)

Artí- culo	Propiedades tal como hilado		Tratamiento térmico, °C/horas	Propiedades después del tratamiento	
	T/E/MI - H/F - A0° (arco°)	T/E/MI - H/F - A0° (arco°)		T/E/MI - H/F - A0° (arco°)	T/E/MI - H/F - A0° (arco°)
A	2,6/0,8/405 - F - 13(17,7)	300/1, 310/1, 320/1, 330/1(b)	300/1, 310/1, 320/1, 330/1(b)	- 13/2,8/382 - H - 11(17,7)	- 11(17,7)
B	5,0/1,9/362 - F - 15(17,8)	295/1, 305/1, 315/1, 325/1(b)	295/1, 305/1, 315/1, 325/1(b)	- 14/3,4/337 - H - 11(17,8)	- 11(17,8)
C	5,0/2,4/275 - F - 30(18,0)	280/1, 290/1, 300/1, 310/1(b)	280/1, 290/1, 300/1, 310/1(b)	- 17/4,6/279 - H - 17(19,2)	- 17(19,2)
D	3,8/2,3/275 - F - 24(18,6)	280/1, 290/1, 300/1, 310/1(b)	280/1, 290/1, 300/1, 310/1(b)	- 20/5,3/246 - H - 20(19,2)	- 20(19,2)
E	3,0/2,8/151 - F - 45(19,4)	290/1, 300/1, 310/1, 320/1(b)	290/1, 300/1, 310/1, 320/1(b)	- 13/5,4/190 - H - 26(19,2)	- 26(19,2)

- 29 -

29

1

EJEMPLO 2 (continuación)

Artí culo	<u>Propiedades tal como hilado</u>		Tratamiento térmico, °C/horas	Prop <u>Min</u>
	T/E/Mi	H/F - A0° (arco°)		
5	A	2,6/0,8/405 - F - 13(17,7)	300/1, 310/1, 320/1, 330/1(b)	-
	B	5,0/1,9/362 - F - 15(17,8)	295/1, 305/1, 315/1, 325/1(b)	-
	C	5,0/2,4/275 - F - 30(18,0)	280/1, 290/1, 300/1, 310/1(b)	-
10	D	3,8/2,3/275 - F - 24(18,6)	280/1, 290/1, 300/1, 310/1(b)	-
	E	3,0/2,8/151 - F - 45(19,4)	290/1, 300/1, 310/1, 320/1(b)	-

15

20

25

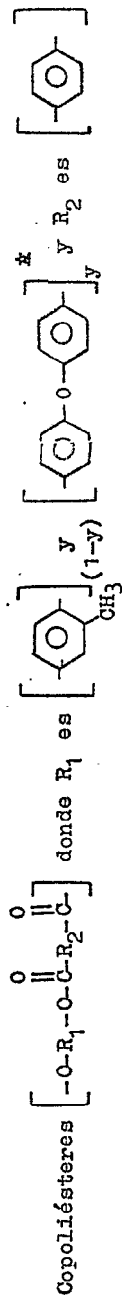
- 29 -

EJEMPLO 2 (continuación)

No	Tratamiento térmico, °C/horas	Propiedades después del tratamiento térmico			
		γ_{inh}	T/E/Mi	H/F	AO ² (arco ²)
	300/1, 310/1, 320/1, 330/1(b)	-	- 13/2,8/382	- H	- 11(17,7)
	295/1, 305/1, 315/1, 325/1(b)	-	- 14/3,4/337	- H	- 11(17,8)
	280/1, 290/1, 300/1, 310/1(b)	-	- 17/4,6/279	- H	- 17(19,2)
	280/1, 290/1, 300/1, 310/1(b)	-	- 20/5,3/246	- H	- 20(19,2)
	290/1, 300/1, 310/1, 320/1(b)	-	- 13/5,4/190	- H	- 26(19,2)

- 29 -

EJEMPLO 3



Artículo	y	Polimerización °C/min/mm	η_{inh}	Temperatura de fluidez, °C	Temperatura de la hilera, °C
A	0,15	265-270/67, 270-280/43, 280-336/34, 325-338/26/0,5	1,4(4)	327	340-342
B	0,30	265-280/60, 280-320/75, 320/35/10-15	0,85(4)	307	328-340
C	0,40	265-280/90, 280/30, 280-315/15, 315/35/0,9	1,2(4)	307	360
D ^A	0,30	265/35, 265-280/12, 280/20, 280-320/23, 320/20/0,6-0,7	2,0(4)	326	325-330
E ^A	0,30	235-275/15, 275/15, 275-280/60, 280/60, 280-315/30, 315-320/34-2	1,3(4)	298	300-318

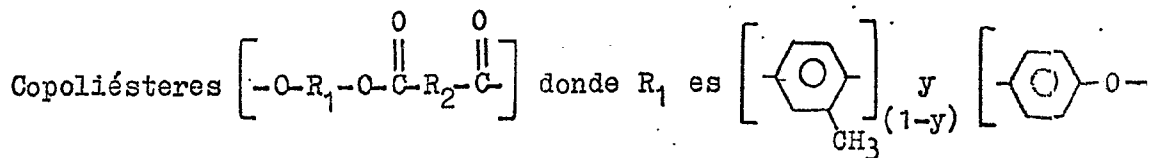
Notas - En lugar de $\left[\text{C}_6\text{H}_4-O-\text{C}_6\text{H}_4 \right]_{R_1}$ contiene $\left[\text{C}_6\text{H}_4 \right]_{R_1}$ en 3D y $\left[\text{C}_6\text{H}_4 \right]_{R_1}$ en 3E

-30-



1

EJEMPLO 3



5

Artí culo	y	Polimerización °C/min/mm	η_{inh}	Temper fluide
A	0,15	265-270/67, 270-280/43, 280-336/34, 325-338/26/0,5	1,4(4)	3
B	0,30	265-280/60, 280-320/75, 320/35/10-15	0,85(4)	3
10 C	0,40	265-280/90, 280/30, 280-315/15, 315/35/0,9	1,2 (4)	3
D*	0,30	265/35, 265-280/12, 280/20, 280-320/23, 320/20/0,6-0,7	2,0 (4)	3
E*	0,30	235-275/15, 275/15, 275-280/60, 280/60, 280-315/30, 315-320/35/4-2	1,3 (4)	2

15

* Notas - En lugar de $\left[\text{C}_6\text{H}_4-O-\text{C}_6\text{H}_4 \right]$ R_1 contiene $\left[\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4 \right]$ en

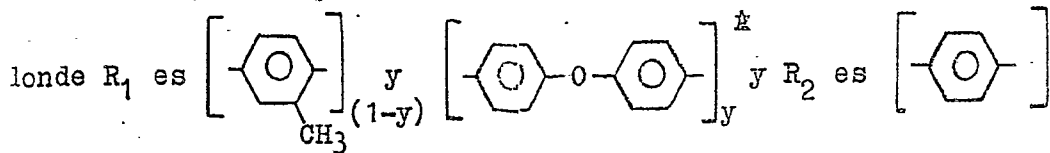
20

-30-

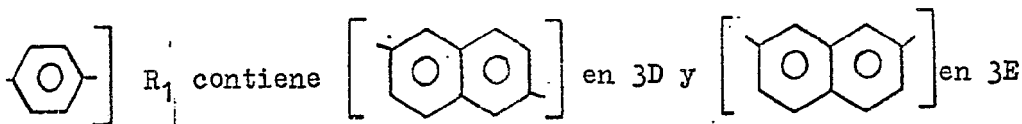
25

-30-

EJEMPLO 3



	η_{inh}	Temperatura de fluidez, °C	Temperatura de la hilera, °C
10-280/43, 15-338/26/0,5	1,4(4)	327	340-342
30-320/75,	0,85(4)	307	328-340
30/30, 15/35/0,9	1,2(4)	307	360
30/12, 20/23, 7	2,0(4)	326	325-330
75/15, 275-280/60, 15/30, 315-320/3/4-2	1,3(4)	298	300-318



- 30 -

- 30 -

EJEMPLO 3 (continuación)

Artículo	Propiedades tal como hilado		Tratamiento térmico, °C/horas	Propiedades después del tratamiento térmico	
	T/E/MI - H/F - A0° (arco°)	F - H - A0° (arco°)		T _{cl} inh	H/F - A0° (arco°)
A	3,5/1,4/261	F - 14(19,2)	(1) 280/1, 290/1, 300/1, 310/1, 315/0,5(b)	(1) 9,5/2,3/418	H - 12(19,3)
B	3,2/2,7/187	F - 35(18,8)	(2) como antes + 290/1, 300/1, 310/1, 320/1(b)	(2) 14/2,6/461	H - 12(19,5)
C	3,3/5,7/94	F - 48(19,3)	280/1, 290/1, 300/1 (b)	9,9/3,6/248	H - 22(19,3)
D	3,8/0,8/505	F - 17(19,2)	290/1, 300/1, 310, 1,25(b)	9,8/5,8/146	H - 30(19,3) muestras de 5" (127 mm)
E	2,7/1,8/212	H - 34(18,1)	280/1, 290/1, 300/1, 310/1(e)	12/2,1/553	H - 15(19,4)
			280/1, 290/1, 300/1, 310/1, 315/0,5(b)	9,5/3,8/261	H - 17(19,1)

-3/-

- 31 -

0268 8444

1

EJEMPLO 3 (continuación)

Artí culo	<u>Propiedades tal como hilado</u> T/E/Mi - H/F - A ^o (arco ^o)	<u>Tratamiento térmico,</u> °C/horas	Proc <u>η_d</u>
5	A 3,5/1,4/261 - F - 14(19,2)	(1) 280/1, 290/1, 300/1, 310/1, 315/0,5(b)	
		(2) como antes + 290/1, 300/1, 310/1, 320/1(b)	
	B 3,2/2,7/187 - F - 35(18,8)	280/1, 290/1, 300/1 (b)	
10	C 3,3/5,7/94 - F - 48(19,3)	290/1, 300/1, 310/1, 25(b)	
	D 3,8/0,8/505 - F - 17(19,2)	280/1, 290/1, 300/1, 310/1(c)	
	E 2,7/1,8/212 - H - 34(18,1)	280/1, 290/1, 300/1, 310/1, 315/0,5(b)	

15

20

25

- 31 -

- 31 -



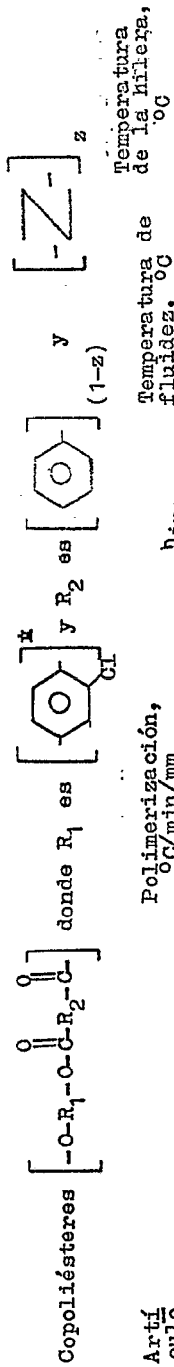
EJEMPLO 3 (continuación)

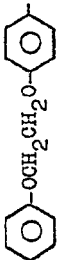
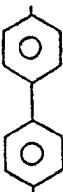
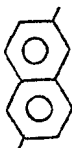
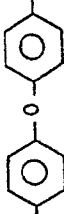
do	Tratamiento térmico, °C/horas	Propiedades después del trata- miento térmico	
		η_{inh}	-T/E/Mi - H/F - 40° (arco $^\circ$)
)	(1) 280/1, 290/1, 300/1, 310/1, 315/0,5(b)	-	(1) 9,5/2,3/418 - H - 12(19,3)
)	(2) como antes + 290/1, 300/1, 310/1, 320/1(b)	-	(2) 14/2,6/461. - H - 12(19,5)
)	280/1, 290/1, 300/1 (b)	-	9,9/3,6/248 - H - 22(19,3)
)	290/1, 300/1, 310/1, 25(b)	-	9,8/5,8/146 - H - 30(19,3) muestras de 5" (127 mm)
)	280/1, 290/1, 300/1, 310/1(c)	-	12/2,1/553 - H - 15(19,4)
)	280/1, 290/1, 300/1, 310/1, 315/0,5(b)	-	9,5/3,8/261 - H - 17(19,1)

-31-

1

EJEMPLO 4



Artículo	Z	X	Polimerización, °C/min/mm	η_{inh}	Temperatura de fluidez, °C	Temperatura de la muestra, °C
A		0,20	295-318/10, 317-321/85, 330-335/25, 332-335/33/0,2	Insol. (2)	325	330-334
B	"	0,30	303-315/3, 315-320/61, 315-325/60/0,1-0,5	Insol. (2)	299	318
C		0,30	340/42, 340/7/1,7	Insol. (2)	285	332
D		0,30	300/129, 330/39/25-380, 330/10/1,3-2,0	2,6(4)	302	325
E		0,30	275-300/38, 300/111, 300-325/21, 325/10, 325/18/633-1, 325/4/1	1,0(4)	289	328

10

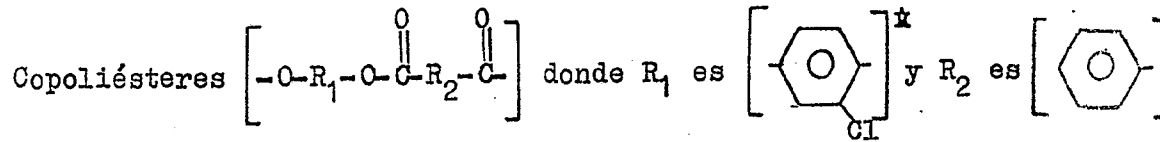
15

20

25

1

EJEMPLO 4



5

Artículo	Z	Z	Polimerización, °C/min/mm	η_{inl}
A		0,20	295-318/10, 317-321/85, 330-335/25, 332-335/33/0,2	Insol.(2)
B	"	0,30	303-315/3, 315-320/61, 315-325/60/0,1-0,5	Insol.(2)
C		0,30	340/42, 340/7/1,7	Insol.(2)
D		0,30	300/129, 330/39/25-380, 330/10/1,3-2,0	2,6(4)
E		0,30	275-300/38, 300/111, 300-325/21, 325/10, 325/18/633-1, 325/4/1	1,0(4)

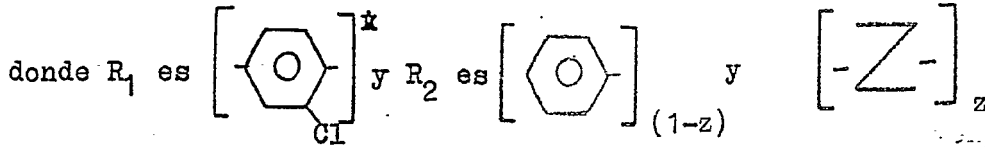
10

15




20

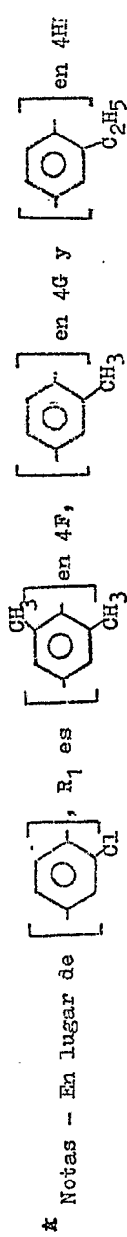
25

EJEMPLO 4



	Polimerización, °C/min/mm	η_{inl}	Temperatura de fluidez, °C	Temperatura de la hilera, °C
20	295-318/10, 317-321/85, 330-335/25, 332-335/33/0,2	Isol.(2)	325	330-334
30	303-315/3, 315-320/61, 315-325/60/0,1-0,5	Isol.(2)	299	318
30	340/42, 340/7/1,7	Isol.(2)	285	332
30	300/129, 330/39/25-380, 330/10/1,3-2,0	2,6(4)	302	325
30	275-300/38, 300/111, 300-325/21, 325/10, 325/18/633-1, 325/4/1	1,0(4)	289	328

Artículo	Z	Z	Polymerización, °C/min/mm	V_{inh}	Temperatura de fluidez, °C	Temperatura de la hilera, °C
P ^A		0,30	280-300/42, 300-320/27, 320-330/36, 330/23/0,25	1,6(1B)	306	380-395
G ^A		0,30	300/33, 315/63, 345/20/25-680, 345/35/0,8	2,8(4)	301	335
H ^A		0,30	280-300/5, 300-310/55, 310-330/8, 330/14/200, 330-340/20/0,3	2,0(4)	292	336-338



-33-

1

Artículo

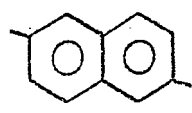
Z

Z

Polimerización,
°C/min/mm

η_{inh}

F^A



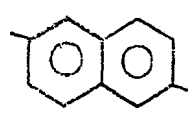
0,30

280-300/42, 300-320/27,
320-330/36, 330/23/0,25

1,6

5

G^A

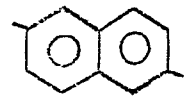


0,30

300/33, 315/63,
345/20/25-680, 345/35/0,8

2,8

H^A



0,30

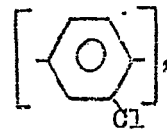
280-300/5, 300-310/55,
310-330/8, 330/14/<200,
330-340/20/0,3

2,0

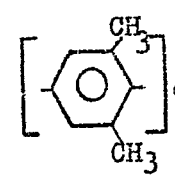
10

A

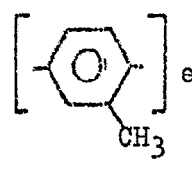
Notas - En lugar de



, R₁ es



en 4F,



15

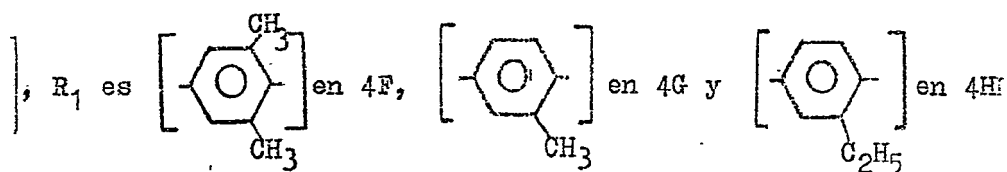
20

25

-33-

-33-

z	Polimerización, °C/min/mm	η_{inh}	Temperatura de fluidez, °C	Temperatura de la hilera, °C
0,30	280-300/42, 300-320/27, 320-330/36, 330/23/0,25	1,6(1B)	306	380-385
0,30	300/33, 315/63, 345/20/25-680, 345/35/0,8	2,8(4)	301	335
0,30	280-300/5, 300-310/55, 310-330/8, 330/14/<200, 330-340/20/0,3	2,0(4)	292	336-338



-33-

EJEMPLO 4 (continuación)

Artí- culo	Propiedades tal como hilado T/E/MI - H/F - AOV (arco)	Tratamiento térmico, °C/horas	Propiedades después del trata- miento térmico T/E/MI - H/F - AOV (arco)
A	3,6/1,1/398 - F - 13(18,0)	30→280/2,3, 280/4(a)	- 10/3,3/381 - F
B	7,7/2,5/433 - F - 19(18,8)	25→155/0,5; 155-175/0,5; 175/0,5, 175-220/1, 220/1, 220-270/0,5, 270-280/1,5, frío, 270-280(1), 280/1(b)	Insl. (2) 18/5,6/423 - F
C	3,9/0,8/518 - F - 18(18,3)	25-218/1, 218-246/1,3, 246-272/2, 75→294/0,5, 294/1,5(b)	- 9,5/2,3/472 - F
D	6,6/1,8/547 - H - 21(17,7)	14→260/2, 260/0,75, 260→280/0,3, 280/1,5, 280→290/0,1, 290/1,3(b)	- 30,4/4,7/527 - H - 18(22,3)
E	4,7/1,1/504 - H - 11(20,4)	25 → 260/0,6, 260/1,4, 260 → 270/0,3, 270/0,7, 270 → 300/0,4, 300/1,6(b)	- 15/2,5/528 - H - 9 (20,4)
F	4,9/1,6/418 - F - 35(16,4) muestras de 10" (254 mm)	25→300/0,7, 300-305/0,3, 305-315/0,8, 315-320/1, 320/1,3(c)	5,4 (4) 16/3,4/483 - F - 17(16,5) muestras de 10" (254 mm)

-34-

1

EJEMPLO 4 (continuación)

	<u>Artí culo</u>	<u>Propiedades tal como hilado</u> <u>T/E/Mi - H/F - A0° (arco°)</u>	<u>Tratamiento térmico,</u> <u>°C/horas</u>	<u>Pro</u> <u>ηi</u>
	A	3,6/1,1/398 - F - 13(18,0)	30→280/2,3, 280/4(a)	-
5	B	7,7/2,5/433 - F - 19(18,8)	25→155/0,5, 155-175/0,5, 175/0,5, 175-220/1, 220/1, 220-270/0,5, 270-280/1,5, frío, 270-280(1), 280/1(b)	Insl
	C	3,9/0,8/518 - F - 18(18,3)	25-218/1, 218-246/1,3, 246-272/2, 75→294/0,5, 294/1,5(b)	-
10	D	6,6/1,8/547 - H - 21(17,7)	14→260/2, 260/0,75, 260→280/0,3, 280/1,5, 280→290/0,1, 290/13(b)	-
	E	4,7/1,1/504 - H - 11(20,4)	25→260/0,6, 260/1,4, 260→270/0,3, 270/0,7, 270→300/0,4, 300/1,6(b)	-
15	F	4,9/1,6/418 - F - 35(16,4) muestras de 10" (254 mm)	25→300/0,7, 300-305/0,3, 305-315/0,8, 315-320/1, 320/1,3(c)	5,4

20

-34-

25

- 34 -

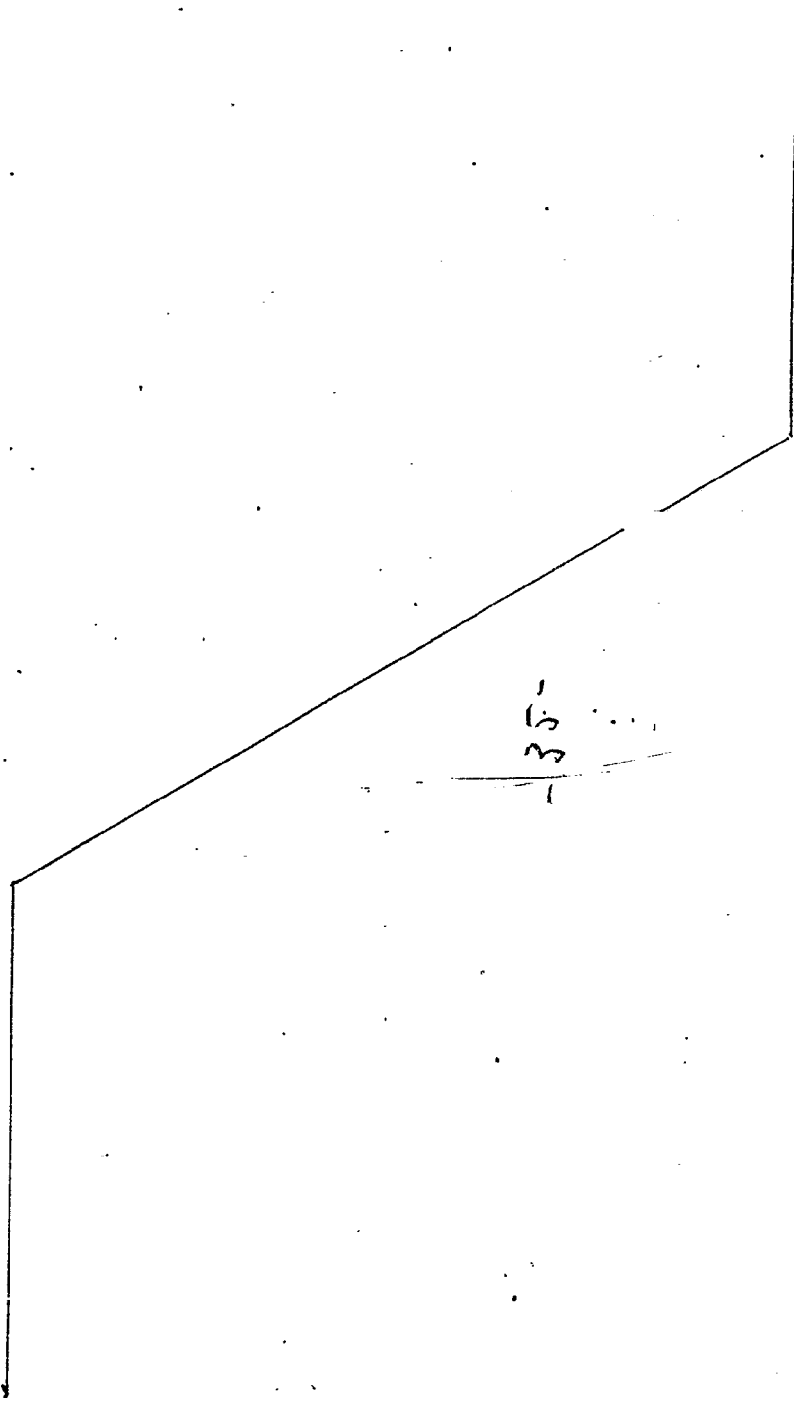
EJEMPLO 4 (continuación)

o	Tratamiento térmico, °C/horas	Propiedades después del trata- miento térmico <u>η_{inh} - T/E/Mi - H/F - AO^U (arco°)</u>
	30 → 280/2,3, 280/4(a)	- 10/3,3/381 - F
	25 → 155/0,5, 155-175/0,5, 175/0,5, 175-220/1, 220/1, 220-270/0,5, 270-280/1,5, frío, 270-280(1), 280/1(b)	Insl. (2) 18/5,6/423 - F
	25 → 218/1, 218-246/1,3, 246-272/2, 75 → 294/0,5, 294/1,5(b)	- 9,5/2,3/472 - F
	14 → 260/2, 260/0,75, 260 → 280/0,3, 280/1,5, 280 → 290/0,1, 290/13(b)	- 30,4/4,7/527 - H - 18(22,3)
	25 → 260/0,6, 260/1,4, 260 → 270/0,3, 270/0,7, 270 → 300/0,4, 300/1,6(b)	- 15/2,5/528 - H - 9 (20,4)
	25 → 300/0,7, 300-305/0,3, 305-315/0,8, 315-320/1, 320/1,3(c)	5,4 (4) 16/3,4/483 - F - 17(16,5) muestras de 10" (254 mm)

-34-

1.

Artículo	Propiedades tal como hilado T/E/Mi - H/F - A0° (arco)	Tratamiento térmico, C/horas	Propiedades después del tratamiento térmico Tinh - T/E/Mi - H/F - A0° (arco)
G	5,5/1,6/430 - H - 24(19,4)	295-300/4,5(e)	- 20/4,4/355 - H - 22(19,3)
H	3,2/0,8/470 - F - 25(19,5) muestras de 10" (254 mm)	235/1, 270/1,5, 280/4, 300/7,5(e)	- 12/3,9/366 - F



10

15

20

25

-35-

-35-

1.

<u>Artículo</u>	<u>Propiedades tal como hilado</u> <u>T/E/Mi - H/F - A0° (arco°)</u>	<u>Tratamiento térmico,</u> <u>°C/horas</u>
G	5,5/1,6/430 - H - 24(19,4)	295-300/4,5(c)
5	H 3,2/0,8/470 - F - 25(19,5) muestras de 10" (254 mm)	235/1, 270/1,5, 280/4, 300/7,5(c)

10

15

20

25

- 35 -

como hilado

γ° (arco $^{\circ}$)

Tratamiento térmico,
 $^{\circ}\text{C}/\text{horas}$

Propiedades después del trata-
miento térmico

$\eta_{\text{inh}} - \text{T/E/Mi} - \text{H/F} - \Delta Q^{\circ}$ (arco $^{\circ}$)

- 24(19,4)

295-300/4,5(c)

- 20/4,4/355 - H - 22(19,3)

- 25(19,5)

235/1, 270/1,5,

- 12/3,9/366 - F

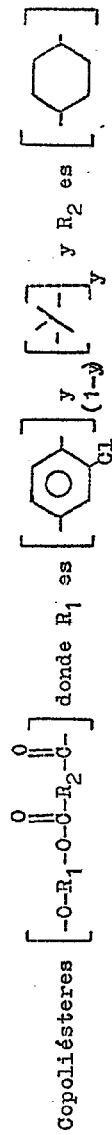
254 mm)

280/4, 300/7,5(c)

- 35 -

- 35 -

EJEMPLO 5



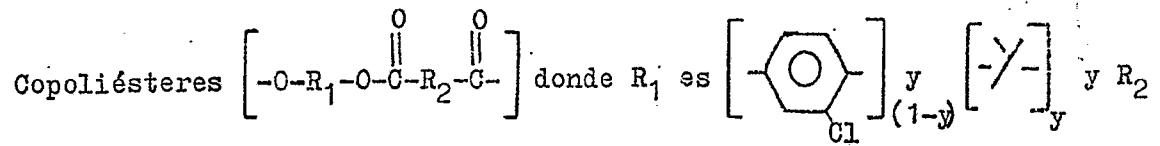
Artí- culo	Y	x	Polimerización, °C/min/mm	η_{inh}	Temperatura de fluidez, °C	Temperatura de la hilera, °C
A		0,05	260-290/20, 290/30, 290-315/10/1,0, 315/30/0,8-1,0	2,3(1)	299	302
B		0,05	283/60, 283/10/0,2, 305/25/0,2	3,6(3)	312	310
C		0,05	283/18, 283/4/0,7, 305/20/0,3	1,2(2)	305	305
D		0,10	255/19, 283/180, 283/127/0,1	2,4(1)	250	285

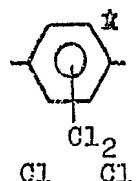
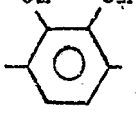
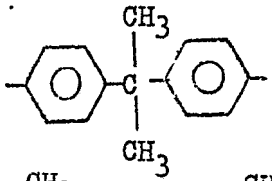
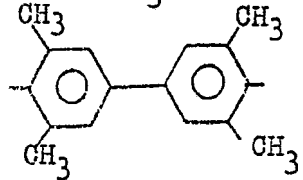
* Nota - En 5A, Y incluye 20 moles por ciento de 2,3-dicloro-1,4-fenileno y 80 moles por ciento de 2,5-dicloro-1,4-fenileno

-36-

1

EJEMPLO 5



Artículo	Y	y	Polimerización, °C/min/mm	η_{inh}
A		0,05	260-290/20, 290/30, 290-315/10/1,0, 315/30/0,8-1,0	2,3(1)
B		0,05	283/60, 283/10/0,2, 305/25/0,2	3,6(3)
C		0,05	283/18, 283/4/0,7, 305/20/0,3	1,2(2)
D		0,10	255/79, 283/180, 283/127/1	2,4(1)

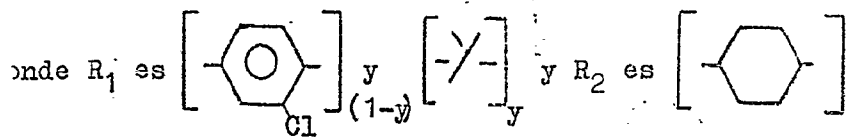
* Nota - En 5A, Y incluye 20 moles por ciento de 2,3-dicloro-1,4-fenileno
2,5-dicloro-1,4-fenileno

20

-36-

25

EJEMPLO 5



<u>Polimerización,</u> <u>°C/min/mm</u>	<u>η_{inh}</u>	<u>Temperatura</u> <u>de fluidez, °C</u>	<u>Temperatura de</u> <u>la hilera, °C</u>
260-290/20, 290/30, 290-315/10/1,0, 315/30/0,8-1,0	2,3(1)	299	302
283/60, 283/10/0,2, 305/25/0,2	3,6(3)	312	310
283/18, 283/4/0,7, 305/20/0,3	1,2(2)	305	305
255/79, 283/180, 283/127/1	2,4(1)	250	285

les por ciento de 2,3-dicloro-1,4-fenileno y 80 moles por ciento de
eno

-36-

EJEMPLO 5 (continuación)

Artif culo	Propiedades tal como hilado <u>H/E/MI - H/F - AO (arco)</u>	Tratamiento térmico, OC/horas	Propiedades después del trata miento térmico <u>H/E/MI - H/F - AO (arco)</u>
5	A 4,4/2,1/203 - F - 13(17,7)	25→230/1, 230-235/0,5, 235-265/1,5, 265-285/0,75, 285-305/0,75 (b)	9,9(2) - 20/3,3/403 - H - 11(17,8)
	B 6,3/2,4/236 - F - 11(17,7)	170/1, 230/1, 260/2, 290/0,75(a)	- - 15/3,4/291 - F
10	C 3,6/2,3/159 - F - 12(17,8)	150 a 160/1,5, 200 a 220/1,5, 250/2, enfriado a 150/0,5, recalentado a 270-280/1(a)	- - 13/4,2/264 - F - 11(18,0)
	D 3,3/2,3/192 - F - 17(18,9)	202/1, 222/1, 255/2(b)	- - 7,2/4,0/148 - F

- 37 -

1

EJEMPLO 5 (continuación)

<u>Artí culo</u>	<u>Propiedades tal como hilado</u> <u>T/E/Mi - H/F - AO^o (arco^o)</u>	<u>Tratamiento térmico,</u> <u>°C/horas</u>	P
5	A 4,4/2,1/203 - F - 13(17,7)	25→230/1, 230-235/0,5, 235-265/1,5, 265-285/0,75, 285-305/0,75(b)	9,
	B 6,3/2,4/236 - F - 11(17,7)	170/1, 230/1, 260/2, 290/0,75(a)	
10	C 3,6/2,3/159 - F - 12(17,8)	150 a 160/1,5, 200 a 220/1,5, 250/2, enfriado a 150/0,5, recalentado a 270-280/1(a)	
	D 3,3/2,3/192 - F - 17(18,9)	202/1, 222/1, 255/2(b)	

15

20

25

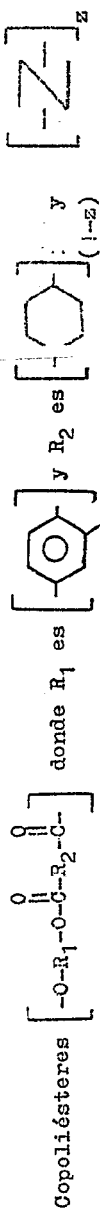
EJEMPLO 5 (continuación)



o. I	Tratamiento térmico, °C/horas	Propiedades después del trata miento térmico <u>Vinh - T/E/Al - H/F - AO' (arco)</u>
	25→230/1, 230-235/0,5, 235-265/1,5, 265-285/0,75, 285-305/0,75(b)	9,9(2) - 20/3,3/403 - H - 11(17,8)
	170/1, 230/1, 260/2, 290/0,75(a)	- - 15/3,4/291 - F
	150 a 160/1,5, 200 a 220/1,5, 250/2, enfriado a 150/0,5, recalentado a 270-280/1(a)	- - 13/4,2/264 - F - 11(18,0)
	202/1, 222/1, 255/2(b)	- - 7,2/4,0/148 - F

- 37 -

1

EJEMPLO 6



Artif culo	Z	Z	Polymerización, °C/min/mm	η_{inh}	Temperatura de fluidez, °C (1-Z)	Temperatura de hilera, °C
A		0,05	283/22, 305/15/1,5	2,1(2)	314	293
B		0,10	283/16, 305/20/0,2	1,8(1)	263	290

15

-38-

20

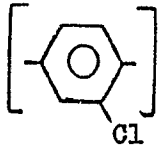
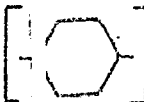
25

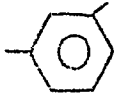
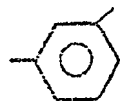
- 38 -

000000

1

EJEMPLO 6

Copoliésteres $\left[-O-R_1-O-\overset{O}{\parallel}C-R_2-\overset{O}{\parallel}C- \right]$ donde R_1 es  y R_2 es 

Artículo	Z	z	Polimerización, °C/min/mm	η_{inh}	Tempo fluíd
A		0,05	283/22, 305/15/1,5	2,1(2)	
B		0,10	283/16, 305/20/0,2	1,8(1)	

15

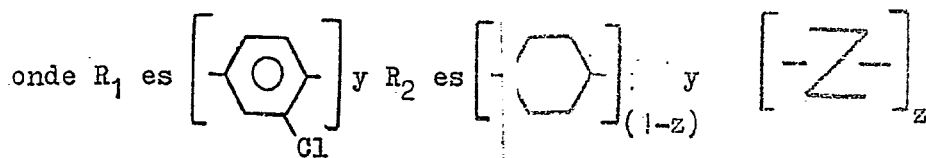
20

25

-38-

- 38 -

EJEMPLO 6



<u>imerización,</u> <u>G/min/mm</u>	<u>η_{inh}</u>	<u>Temperatura de</u> <u>fluidez, °C</u>	<u>Temperatura de la</u> <u>hilera, °C</u>
22, 305/15/1,5	2,1(2)	314	293
16, 305/20/0,2	1,8(1)	263	290

-38-

- 38 -

1

EJEMPLO 6 (continuación)

Artí- culo	Propiedades tal como hilado T/E/Hi - H/F - A0° (arco°)	Tratamiento térmico, °C/horas	Propiedades después del trata- miento térmico R _{inh} - T/E/Hi - H/F - A0° (arco°)
A	4,3/2,4/187 - F - 14(21)	140-150/0,3, 150→215/0,3, 215-220/1, 220-250/0,7, 250-270/2,3, enfriado, 50→300/0,3, 300/1,2(b)	- - 13/5,2/209 - F - 15(18)
B	3,2/2,5/171 - F - 17(18,0)	150 a 160/1,5; 200 a 220/1,5, 250/2, enfriado a 150/0,5; recalentado a 270-280/1(a)	- - 13/11/101 - F

5

10

15

20

25

6639

1

EJEMPLO 6 (continuación)

Artí culo	Propiedades tal como hilado T/E/Mi - H/E - A0° (arco°)	Tratamiento térmico, °C/horas
5	A 4,3/2,4/187 - F - 14(21)	140-150/0,3, 150→215/0,3, 215-220/1, 220-250/0,7, 250-270/2,3, enfriado, 50→300/0,3, 300/1,2(b)
	B 3,2/2,5/171 - F - 17(18,0)	150 a 160/1,5, 200 a 220/1,5, 250/2, enfriado a 150/0,5, recalentado a 270-280/1(a)

10

15

20

25

-39-

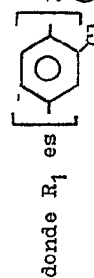
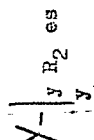
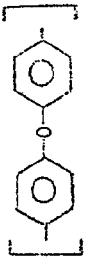
EJEMPLO 6 (continuación)

do)	Tratamiento térmico, °C/horas	Propiedades después del trata- miento térmico $\eta_{inh} - T/E/Mi - H/F - AO^{\circ}$ (arco ^o)
	140-150/0,3, 150→215/0,3, 215-220/1, 220-250/0,7, 250-270/2,3, enfriado, 50→300/0,3, 300/1,2(b)	- - 13/5,2/209 - F - 15(18)
	150 a 160/1,5, 200 a 220/1,5, 250/2, enfriado a 150/0,5, recalentado a 270-280/1(a)	- - 13/11/101 - F

-39-

1

EJEMPLO 7



Temperatura de fluidez, °C

η_{inh}

Polimerización, °C/min/mm

y

Artículo

5



0,10

275-282/75, 282/20/0,4, 0,9(1) frío, molienda hasta soplez, 275-280/30/0,4 sobre el sólido

316

350

10

15

20

25

-40-

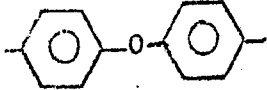
065-40-21

1

EJEMPLO 7



5

Artículo	Y	y	Polimerización, °C/min/mm	η_{inh}
A		0,10	276-282/75, 282/20/0,4, frío, molienda hasta so- lidez, 275-280/30/0,4 sobre el sólido	0,9(1)

10

15

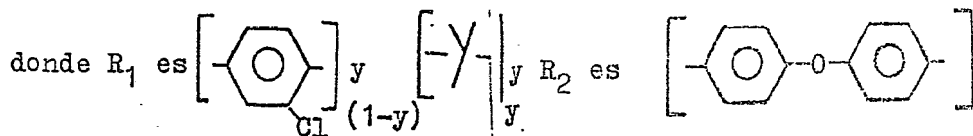
20

25

-40-

40

EJEMPLO 7



Polimerización,
°C/min/mm

η_{inh}

Temperatura de
fluidez, °C

Temperatura
de la hile-
ra, °C

276-282/75, 282/20/0,4, 0,9(1)
frío, molienda hasta so-
lidez, 275-280/30/0,4
sobre el sólido

316

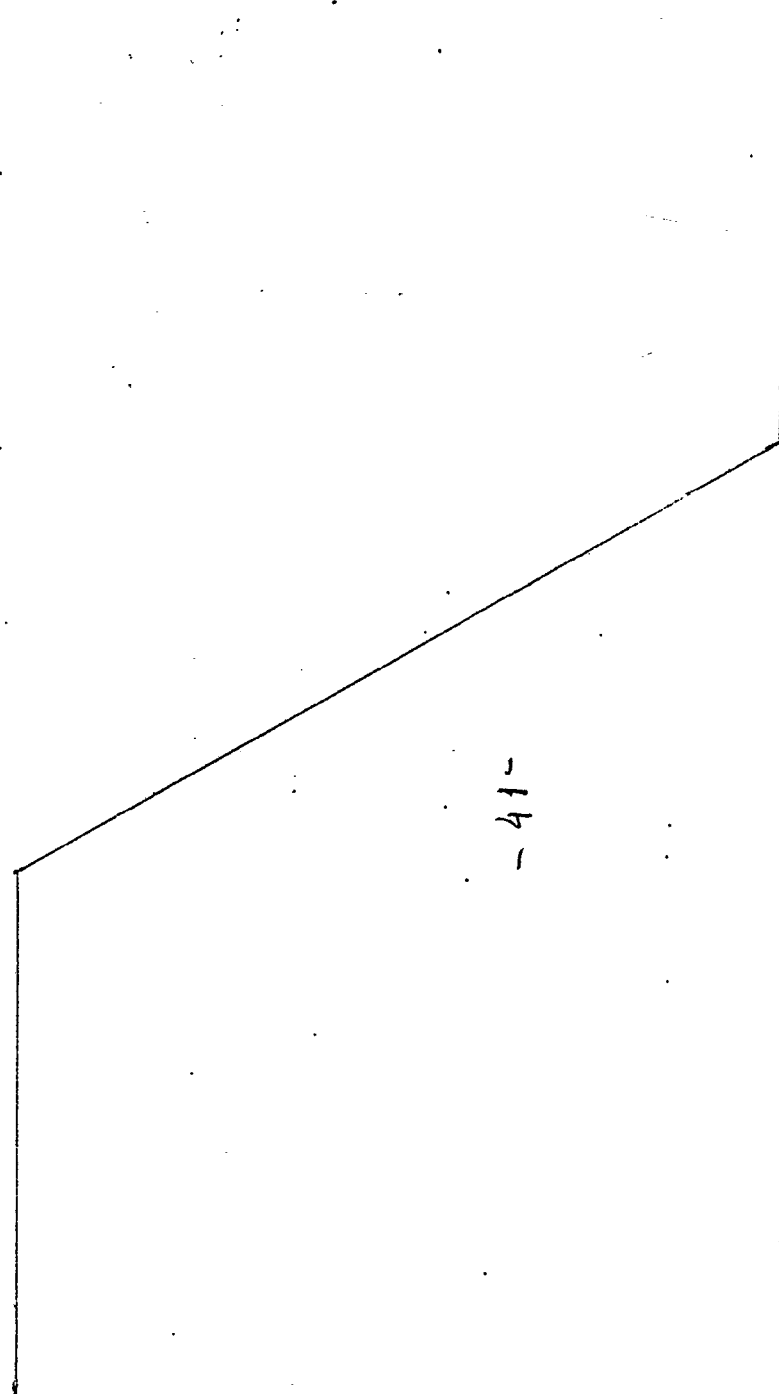
350

-40-

1

EJEMPLO 7 (continuación)

<u>Artí- culo</u>	<u>Propiedades tal como hilado T/E/Mi - H/E - A0° (arco°)</u>	<u>Tratamiento térmico, °C/horas</u>	<u>Propiedades después del tra- tamiento térmico Tinh - T/E/Mi - H/F - A0° (arco°)</u>
A	4,7/9,0/97 - F - 35(19,2)	300/1, 315/1, 325/1, 330/1 (b)	Insol.(1) - 14/11/102 - F - 11(17,4)



- 41 -

66 23

1

EJEMPLO 7 (continuación)

	<u>Propiedades tal como hilado</u>	<u>Tratamiento térmico,</u>	
<u>Artí</u>	<u>T/E/Mi - H/E - A0° (arco°)</u>	<u>°C/horas</u>	
<u>culo</u>			

5

A 4,7/9,0/97 - F - 35(19,2)

300/1, 315/1, 325/1,
330/1 (b)

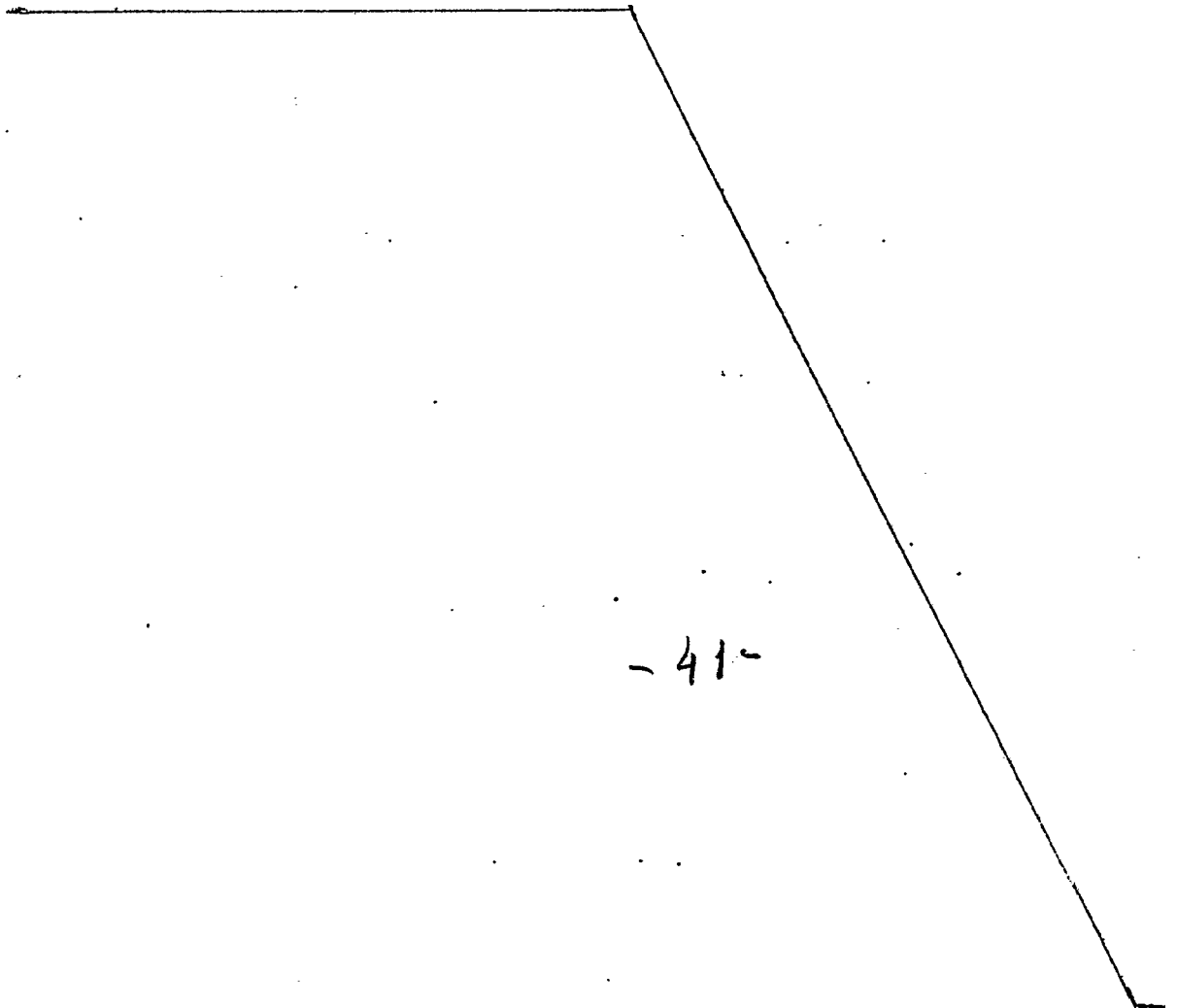
II

10

15

20

25



- 41 -

EJEMPLO 7 (continuación)

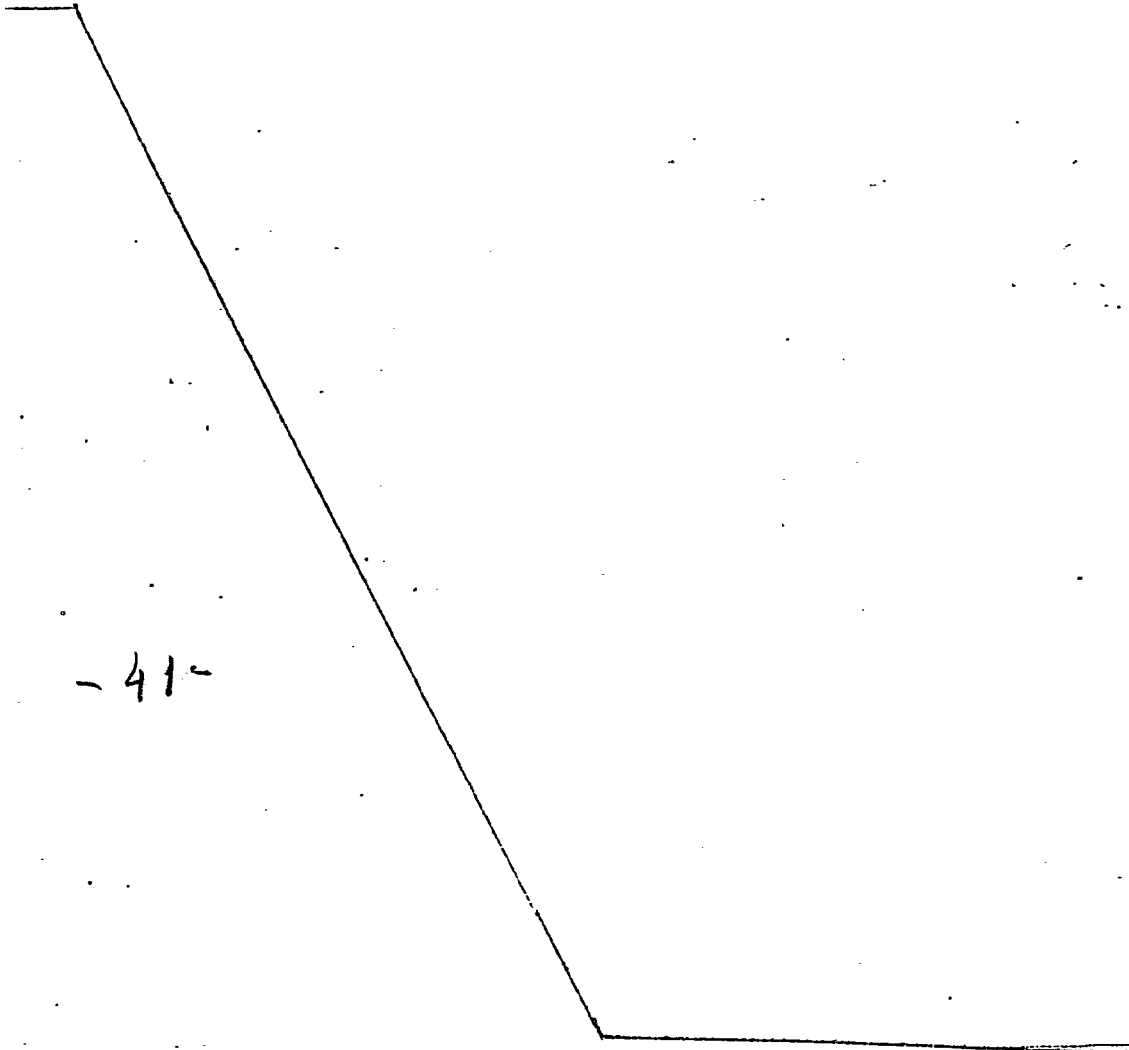
Tratamiento térmico,
°C/horas

300/1, 315/1, 325/1,
330/1 (b)

Propiedades después del tra-
tamiento térmico

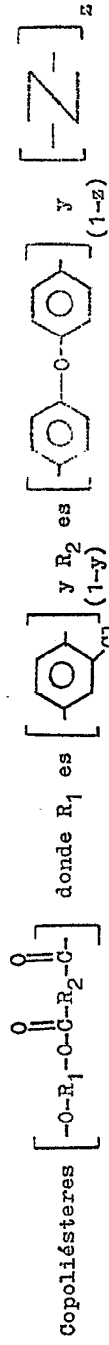
$\eta_{inh} - T/E/Mi - H/F - AO^{\circ} (\text{arco}^{\circ})$

Insol.(1) - 14/11/102 - F - 11(17,4)



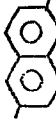


- 41 -

EJEMPLO 8

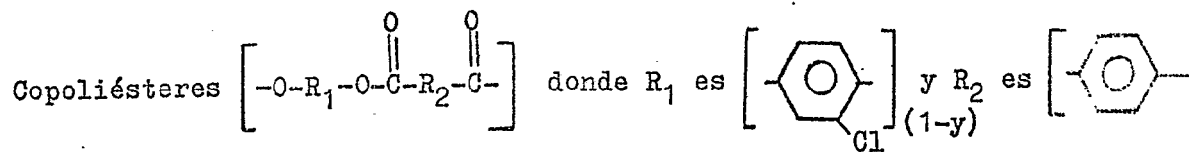





Artif. Polimerización, Temperatura de Temperatura de la
culo °C/min/mm °C/hinh °C/hilera, °C

A		0,20	293-317/72, 317-320/13/760-99, 319-320/6/99-52, 319/2/52-760	0,7(1B)	306	320
B		0,20	300/100, 300-320/7, 320/82, 320/36/52-198, 320/6/52	0,8(2)	305	320
C		0,20	300/95, 330/16/734-125	0,7(2)	304	312

1

EJEMPLO 8



Artículo	Z	z	Polimerización, °C/min/mm	η_{inh}	Temperatura fluidez, °
A		0,20	293-317/72, 317-320/13/760-99, 319-320/6/99-52, 319/2/52-760	0,7(1B)	306
B		0,20	300/100, 300-320/7, 320/82, 320/36/52-198, 320/6/52	0,8(2)	305
C		0,20	300/95, 330/16/734-125	0,7(2)	304

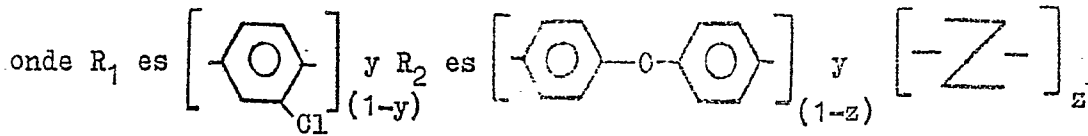
15

20

25

- 42 -

EJEMPLO 8



<u>rización,</u> <u>in/mm</u>	<u>η_{inh}</u>	<u>Temperatura de</u> <u>fluidez, °C</u>	<u>Temperatura de la</u> <u>hilera, °C</u>
72, 13/760-99, 6/99-52, 2-760	0,7(1B)	306	320
, 300-320/7, 320/36/52-198, 2	0,8(2)	305	320
330/16/734-125	0,7(2)	304	312

- 42 -

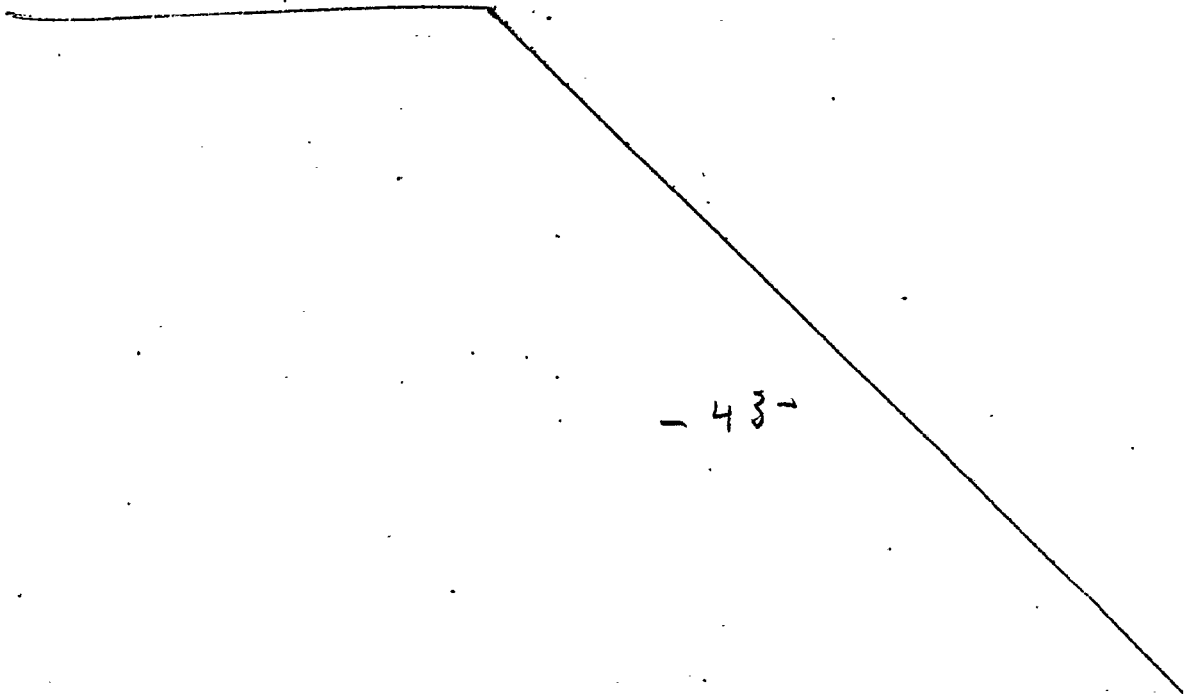
EJEMPLO 8 (continuación)

Artí- culo	Propiedades tal como hilado T/E/Mi - H/E - A0° (arco°)	Tratamiento térmico, °C/horas	Propiedades después del trata- miento térmico T/E/Mi - H/F - A0° (arco°)
1			
5	A 3,1/2,5/200 - H - 14(20,1)	255/1,25, 270/3(b)	1,4(2) - 10/4,5/185 - H - 11(20,0)
10	B 2,5/3,1/148 - H - 34(19)	250/1, enfriado a 25, 260/1, enfriado a 25, 270/1(b)	- - 15/5,9/142 - H -
15	C 2,9/7,1/100 - F - 45(18,6)	160/0,75, 200/0,75, 240/1, 270/1(b)	2,4(2) - 12/6,0/149 - H - 17(17,2)
20			
25			

1

EJEMPLO 8 (continuación)

Artí culo	<u>Propiedades tal como hilado</u> T/E/Mi - H/E - AO ^o (arco ^o)	<u>Tratamiento térmico,</u> <u>°C/horas</u>	Pr
5	A 3,1/2,5/200 - H - 14(20,1)	255/1,25, 270/3(b)	1,
	B 2,5/3,1/148 - H - 34(19)	250/1, enfriado a 25, 260/1, enfriado a 25, 270/1(b)	
10	C 2,9/7,1/100 - F - 45(18,6)	160/0,75, 200/0,75, 240/1, 270/1(b)	2,



15

20

25

- 43 -

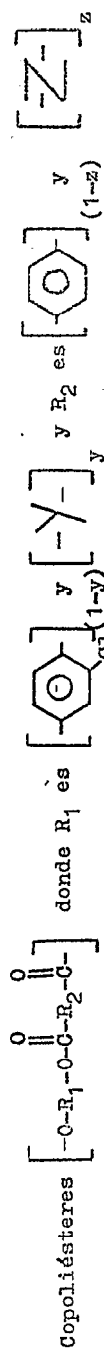
EJEMPLO 8 (continuación)



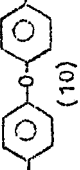
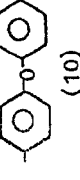
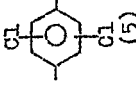

<u>Tratamiento térmico,</u> <u>°C/horas</u>	<u>Propiedades después del trata-</u> <u>miento térmico</u>
	<u>η_{inh} - T/E/Mi - H/F - $\bar{A}O^{\circ}$ (arco$^{\circ}$)</u>
255/1,25, 270/3(b)	1,4(2) - 10/4,5/185 - H - 11(20,0)
250/1, enfriado a 25, 260/1, enfriado a 25, 270/1(b)	- - 15/5,9/142 - H -
160/0,75, 200/0,75, 240/1, 270/1(b)	2,4(2) - 12/6,0/149 - H - 17(17,2)

- 43 -

1

EJEMPLO 9



Artí- culo	Y (y)	Z (z)	Polimerización, °C/min/mm	η _{inh}	Temperatura de fluidez, °C	Temperatu- ra de la hilera, °C
A	 (50)	 (50)	290-318/10, 318-324/60, 318-324/60/0,1	Insol. (2)	286	340
B	 (10)	 (10)	305/35, 305/30/1	Insol. (2)	339	346
C	 (5)	 (30)	295-320/6, 315-320/60, 315-322/60/0,1-0,5	Insol. (2)	299	318

15

20


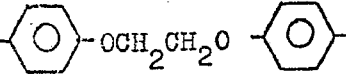
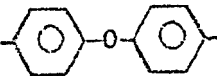
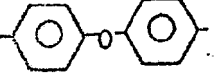

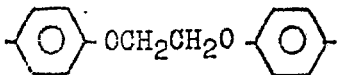
25

1

EJEMPLO 9

Copoliésteres $\left[-O-R_1-O-\overset{O}{\parallel}C-R_2-\overset{O}{\parallel}C- \right]$ donde R_1 es $\left[\text{C}_6\text{H}_4 \right]_{(1-y)}$ y $\left[-Y- \right]_y$ y R_2

5

Artículo	Y (y)	Z (z)	Polimerización, °C/min/mm	η_{inh}
A	 (50)	 (50)	290-318/10, 318-324/60, 318-324/60/0,1	Insol.
B	 (10)	 (10)	305/35, 305/30/1	Insol.
C	 (5)	 (30)	295-320/6, 315-320/60, 315-322/60/0,1-0,5	Insol.

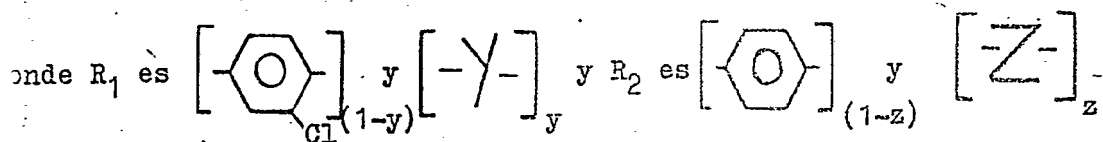
15



20

- 44 -

25

EJEMPLO 9



	Polimerización, °C/min/mm	η_{inh}	Temperatura de fluidez, °C	Temperatura de la hilera, °C
	290-318/10, 318-324/60, 318-324/60/0,1	Insol.(2)	286	340
	305/35, 305/30/1	Insol.(2)	339	346
	295-320/6, 315-320/60, 315-322/60/0,1-0,5	Insol.(2)	299	318

- 44 -

1

EJEMPLO 9 (continuación)

Propiedades después del tratamiento térmico
$T/E/Mi - H/F - AO^\circ$ (arco)

Propiedades tal como hilado
$T/E/Mi - H/F - AO^\circ$ (arco)

Tratamiento térmico, °C/horas

(1) 25 → 155/0,5, 155-175/1,5, 175-220/2, 220-274/1,5, 274-280/0,5(b)	(1) - - 9/3,2/352 - F
(2) como antes + 70 → 280/1 280/1(b)	(2) - - 11/3,7/398 - F
280/1,5, 300/3(a)	- - 17/3,8/432 - F
(1) 25 → 155/0,5, 155-175/1 175-220/2, 220-274/1,5, 274-280/0,5(b)	(1) - - 13/5,2/306 - F
(2) como antes + 70 → 280/1 280/1(b)	(2) - - 18/5,6/423 - F

A 5,5/2,2/357 - F - 15(19,5)	
B 2,8/0,8/393 - F - 14(20,4)	
C 1,7/2,5/433 - F - 19(18,8)	

5

10

15

20

25

-45-

1

EJEMPLO 9 (continuación)

<u>Artículo</u>	<u>Propiedades tal como hilado</u> <u>T/E/Mi - H/E - AO° (arco°)</u>	<u>Tratamiento térmico,</u> <u>°C/horas</u>	<u>Propi</u> <u>Lin</u>
5	A 5,5/2,2/357 - F - 15(19,5)	(1) 25 → 155/0,5, 155-175/1, 175-220/2, 220-274/1,5, 274-280/0,5(b) (2) como antes + 70 → 280/1, 280/1(b)	(1) - (2) -
	B 2,8/0,8/393 - F - 14(20,4)	280/1,5, 300/3(a)	-
10	C 7,7/2,5/433 - F - 19(18,8)	(1) 25 → 155/0,5, 155-175/1, 175-220/2, 220-274/1,5, 274-280/0,5(b) (2) como antes + 70 → 280/1, 280/1(b)	(1) - (2) -

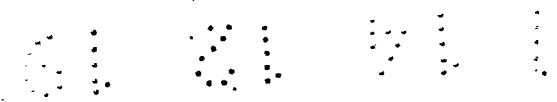
15

20

25

-45-

- 45 -



EJEMPLO 9 (continuación)

ido	Tratamiento térmico, °C/horas	Propiedades después del trata- miento térmico
)		$\eta_{inh} = T/E/Mi - H/F - AO^{\circ}$ (arco ^o)
)	(1) 25 → 155/0,5, 155-175/1,5, 175-220/2, 220-274/1,5, 274-280/0,5(b)	(1) - - 9/3,2/352 - F
	(2) como antes + 70 → 280/1 280/1(b)	(2) - - 11/3,7/398 - F
)	280/1,5, 300/3(a)	- - 17/3,8/432 - F
)	(1) 25 → 155/0,5, 155-175/1,5, 175-220/2, 220-274/1,5, 274-280/0,5(b)	(1) - - 13/5,2/306 - F
	(2) como antes + 70 → 280/1 280/1(b)	(2) - - 18/5,6/423 - F

-45-

1 En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

5 1. Un procedimiento para la manufactura de artículos de poliéster configurados, constituidos por poliésteres que contienen restos de uno o más fenoles dihidricos y de uno o más ácidos dicarboxílicos aromáticos y/o cicloalifáticos, con una temperatura de fluidez de 200°C como mínimo y capaces de formar un fundido anisotrópico a partir del cual pueden hilarse por fusión filamentos orientados, con la condición de que están excluidos:

- 10
- 15 (1) los homopolíesteres preparados a partir de un ácido dicarboxílico que contiene dos anillos unidos por una cadena de 4 o más átomos de carbono;
- (2) homopolíesteres preparados a partir de un ácido dicarboxílico asimétrico y un fenol dihidrico asimétrico y
- (3) copolíesteres preparados a partir de sustancias reaccionantes de las cuales 75 moles por ciento o más son los ácidos dicarboxílicos asimétricos y los fenoles dihidricos citados en (2);
- 20

cuyo procedimiento consiste en:

- 25 (A) hacer reaccionar uno o varios fenoles dihidricos y/o uno o varios derivados de los mismos con el ácido o los ácidos dicarboxílicos aromáticos y/o cicloalifáticos y/o derivados de los mismos, hasta que el polímero llega a

1

una viscosidad inherente de 0,3 como mínimo;

(B) formar un fundido anisotrópico con el poliéster obtenido en la etapa anterior;

5

(C) configurar el artículo deseado a partir del fundido anisotrópico de la etapa anterior.

10

2. Un procedimiento para la preparación de un artículo configurado según la Reivindicación 1 en forma de filamento, que consiste en hilar por fusión el fundido anisotrópico de la etapa (B) con un factor de estirado en hilatura de 10 como mínimo, con lo que se forma un filamento orientado.

3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el artículo se configura en forma de lámina.

15

4. Un procedimiento según la Reivindicación 3, donde la lámina es un filme.

5. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el artículo configurado adopta la forma de pieza moldeada.

20

6. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde los artículos configurados no tienen una temperatura de fluidez inferior a 200°C y están constituidos por poliésteres que presentan anisotropía en el ensayo termooptico (ETO) anteriormente descrito.

25

7. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones; donde los poliésteres son copo-

1

límeros.

8. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, donde los poliésteres contienen estructuras cíclicas sustituidas con cloro.

5

9. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 7, donde los poliésteres contienen estructuras cíclicas sustituidas con grupos alquilo inferior.

10

10. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 7, donde los poliésteres contienen estructuras cíclicas sustituidas con grupos metilo.

11. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 7, donde los poliésteres contienen estructuras cíclicas sustituidas con bromo.

15

12. Un procedimiento según la Reivindicación 2, donde los filamentos son susceptibles de tratamiento térmico para mejorar su tenacidad en un 50 % como mínimo.

20

13. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 8 a 11, donde la sustitución se encuentra solamente en el resto de un fenol dihidrico.

14. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita por UN PROCEDIMIENTO PARA LA MANUFACTURA DE ARTICULOS DE POLIESTER CONFIGURADOS.

25

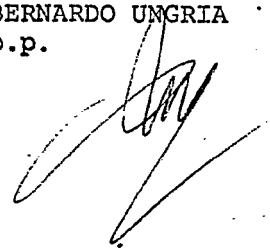
1

Todo conforme queda descrito en la presente memoria descriptiva que consta de cuarenta y nueve páginas mecanografiadas.

5

Madrid, 9 de Mayo de 1.975

BERNARDO UNGRIA
p.p.



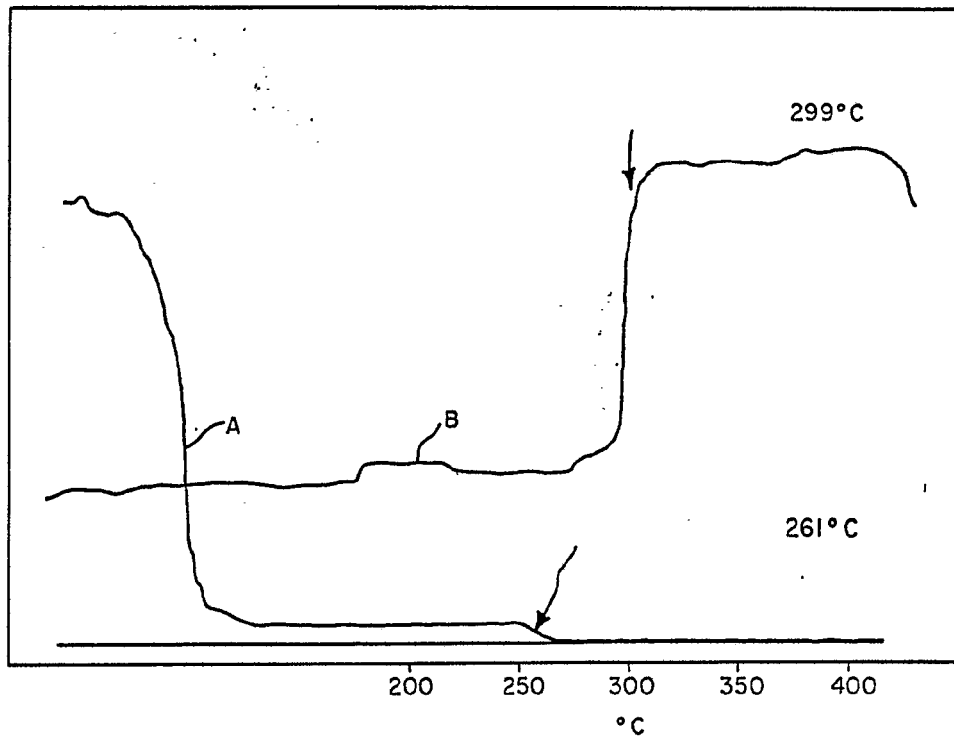
10

15

20

25





ESCALA VARIABLE
Madrid 9 de mayo de 1975
BERNARDO UNGRIA
P.P.