



MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

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

Domicilio: WILMINGTON, Delaware, Estados Unidos.

Enunciado: UN PROCEDIMIENTO PARA AUMENTAR LA

TENACIDAD DE UN ARTICULO CONFIGURADO.

Prioridades: de las solicitudes de patente estaacou-
nidenses.

Nº 468.690 del 10 de mayo 1.974.

Nº 468.695 del 10 de mayo 1.974.

Nº 468.697 del 10 de mayo 1.974.



1 Esta invención se refiere a mejoras relativas a artí-
culos configurados, especialmente filamentos sintéticos, más
especialmente filamentos que pueden ser preparados por hilatura
de fundidos de polímeros sintéticos y se dirige particularmen-
5 te a un procedimiento de tratamiento mediante el cual pueden
ser mejoradas las propiedades, especialmente la resistencia,
de estos filamentos y otros artículos configurados y a los
nuevos filamentos resultantes y otros artículos, que poseen
propiedades útiles, v.g. gran resistencia mecánica, que los
10 hace especialmente interesantes para uso como filamentos in-
dustriales, por ejemplo para el reforzamiento de neumáticos y
para otros usos como artículos configurados. La invención se-
rá descrita con más detalle en relación con artículos filamen-
tosos, sobreentendiéndose que es posible un tratamiento similar
15 para otros artículos configurados a partir de polímeros apro-
piados.

Los principios básicos de formación de polímeros li-
neales totalmente sintéticos fueron descritos por W.H. Carc-
thers hace más de 40 años y después siguió la preparación co-
20 mercial de filamentos de nylon por hilatura por fusión. La
preparación de filamentos de poli(tereftalato de etileno) fué
descrita por primera vez por Whinfield y Dickson y la prepara-
ción comercial de poliésteres por hilatura por fusión ha se-
guido esencialmente estos mismos descubrimientos. El procedi-
25 miento más conveniente y económico para formar filamentos a



1 partir de polímeros sintéticos ha sido la extrusión por fu-
sión, habitualmente denominada "hilatura por fusión", que
generalmente se prefiere sobre la hilatura a partir de so-
luciones. La necesidad de disolvente no solamente contribu-
5 ye al coste y a la complejidad del proceso de hilatura sino
que su uso con frecuencia ejerce un efecto adverso sobre las
propiedades de tracción de los filamentos resultantes, inclu-
so después de separar el disolvente. Para algunos fines,
es ventajoso disponer de filamentos de resistencia extraordi-
nariamente alta. La resistencia es la propiedad de máxima
10 importancia en la mayoría de los hilos industriales, por
ejemplo para uso como hilos para neumáticos aunque también
otras propiedades pueden ser importantes. Desde hace tiempo
ha sido posible mejorar la tenacidad de los filamentos de
15 nylon y poli(tereftalato de etileno) por estirado.

La manufactura de poliésteres comerciales típicos
adecuados para uso como hilos de neumáticos ha sido descrita
por Riggert, Modern Textiles, Noviembre 1971, 21-24. Una ca-
racterística importante de este proceso de manufactura des-
20 crito por Riggert es la necesidad de utilizar poli(tereftala-
to de etileno) de elevado peso molecular y mantener en un
bajo nivel la pre-orientación del poli(tereftalato de etile-
no) recién hilado, es decir, hasta que la solidificación y
atenuación del filamento es completa. Así, es importante re-
25 trasar el sometimiento del filamento del poli(tereftalato



1 de etileno) en solidificación a la tensión de estirado hasta
que se ha completado esta fase y solamente entonces estirar
el filamento solidificado para inducir una orientación y
aumentar su resistencia. Por esta razón, si se requieren
5 filamentos de poli(tereftalato de etileno) de gran resis-
tencia, el poli(tereftalato de etileno) de alto peso molecular
es hilado en una zona caliente para retrasar la orientación.
Además, para evitar la degradación a las altas temperaturas
necesarias para reducir la viscosidad del fundido y permitir
10 la extrusión, el polímero se calienta primero a una tempera-
tura más baja y después se pasa a través de un filtro espe-
cial que conduce a los orificios de hilatura para aumentar
la temperatura (convirtiendo la energía mecánica en energía
térmica) a la deseable para hilar a través de los orificios
15 y formar filamentos.

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

20 Hace relativamente poco tiempo, se han obtenido fila-
mentos de aramida mucho más resistentes en escala comercial
limitada; aunque estos filamentos de aramida son extraordina-
riamente resistentes y útiles, ha sido necesario prepararlos
por hilatura en solución, de manera que todavía resulta inte-
25 resante proporcionar filamentos resistentes a partir de po-



1 límeros sintéticos que puedan ser hilados por fusión. Para
este fin, es importante que el punto de fusión del políme-
ro de partida no sea tan alto que la hilatura por fusión
resulte impracticable. También es importante que la tempe-
5 ratura de fluidez del filamento sea suficientemente alta pa-
ra evitar pérdidas de resistencia en operación y durante la
transformación y, por lo tanto, sería interesante que estos
filamentos tuvieran una temperatura de fluidez de 200°C co-
mo mínimo, preferiblemente de 250°C como mínimo; el término
10 "temperatura de fluidez" en el sentido utilizado aquí, se
explica con más detalle más adelante.

En nuestra solicitud de patente copendiente (Schaeffgen
y colaboradores) se describen y reivindican nuevos poliésteres
que poseen propiedades extraordinariamente interesantes
y útiles, ya que forman fundidos anisotrópicos a partir de
15 los cuales pueden hilarse por fusión filamentos orientados.

La notable característica estructural de los poliésteres
de la solicitud de patente copendiente (Schaeffgen y co-
laboradores) es que las unidades moleculares en las cadenas
20 poliméricas son predominantemente estructuras cíclicas (aromá-
ticas o cicloalifáticas). Los homopolíesteres obtenidos a par-
tir de estructuras totalmente cíclicas sin sustituir tienen
un punto de fusión demasiado alto para ser útiles en general,
por ejemplo para la hilatura por fusión. Creemos que es im-
25 portante, para poder obtener fundidos anisotrópicos útiles,



1975

- 1 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 el intervalo deseado para fines útiles. Creemos que se
- 5 puede conseguir este objetivo de un punto de fusión adecuado sin perder la característica de rigidez de estos poliésteres de componentes cíclicos requerida para conseguir la propiedad de la anisotropía en el fundido, modificando como sigue los homopoliésteres de estructura totalmente cíclica:
- 10 (1) Sustitución limitada de las estructuras cíclicas, por ejemplo con átomos de cloro y bromo y grupos alquilo inferior, siendo estos últimos los preferidos; y/o
- (2) copolimerización limitada, es decir, empleando más de un radical R_1 y/o más de un radical R_2 , siendo con frecuencia preferido este último; y/o
- 15 (3) introducción de una flexibilidad limitada entre los anillos, v.g. mediante ligandos éter y/o cadenas alifáticas de longitud limitada.

 En contraste con los filamentos convencionales hilados por fusión de poliésteres industriales, es decir, de

20 gran resistencia, principalmente poli(tereftalato de etileno), que son hilados en filamentos en los que las moléculas de polímero inmediatamente quedan dispuestas al azar, es

 decir, sin orientar, y que requieren ser estirados para inducir la orientación de las moléculas de poliéster, estos

25



1 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 factor de estirado en hi-
5 latura de 10. Se cree que esta posibilidad de hilar por fu-
sión filamentos orientados es el resultado del carácter úni-
co de los fundidos anisotrópicos a partir de los cuales se
hilan por fusión los filamentos; se cree que el carácter ani-
sotrópico del fundido es el resultado del hecho de que las
10 moléculas de poliéster se encuentran en forma de cadena ex-
tendida y están orientadas en dominios locales del fundido
y que estos dominios locales son orientados durante la ex-
trusión y que esta orientación persiste después.

Anteriormente se ha sugerido, por ejemplo por Rowland
15 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-
lamentos de poliéster anteriores tienden a hacerse constan-
20 tes a medida que aumenta el peso molecular. No ha resultado
práctico emplear poliésteres de peso molecular extraordina-
riamente alto para la fabricación de filamentos debido a
su gran viscosidad del fundido, descrita en la patente es-
tadounidense 3.216.187 y las dificultades de transformación
25 resultantes, en combinación con la tendencia de estos poli-



10 JUN 1975

1 ésteres de la técnica anterior a degradarse a las altas tem-
peraturas que han sido necesarias para obtener un fundido
extruible. Por lo tanto, siempre ha habido en la práctica
un peso molecular óptimo por encima del cual no ha resulta-
5 do práctico obtener filamentos de poliéster de mayor tenaci-
dad. Anteriormente 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 adecuados, aumentar la tenacidad significativamen-
10 te mediante el aumento del peso molecular del polímero en
forma filamentososa. Aunque ha sido posible aumentar el peso
molecular de los filamentos de poli(tereftalato de etileno)
después de la hilatura, la tenacidad no ha aumentado signi-
ficativamente. Se cree que el efecto de este calentamiento
15 ha consistido generalmente en aumentar el plegado de las
cadenas moleculares de poli(tereftalato de etileno) y dis-
minuir la orientación, como ha sido mencionado por Wilson,
Polymer, Vol. 15, 277-282, Mayo 1974.

20 Por el contrario, sin embargo, hemos encontrado que
ahora es posible, de acuerdo con esta invención, hilar los
nuevos polímeros de acuerdo con nuestra solicitud de paten-
te copendiente (Schaeffgen y colaboradores) a partir de fun-
didos anisotrópicos de viscosidad del fundido adecuada y,
después, aumentar su tenacidad por calentamiento. El aumen-
25 to de tenacidad ha ido acompañado de un aumento del peso



1 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 políme-
 ro forme un fundido anisotrópico, el calentamiento de las
5 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 permi-
 tir el plegado de las cadenas moleculares como aparentemen-
 te ocurre en el poli(tereftalato de etileno). Es importan-
10 te que el poliéster tenga una temperatura de fluidez sufi-
 cientemente alta para permitir este tratamiento térmico. Tam-
 bién es importante realizar el tratamiento térmico mientras
 todavía es posible una nueva polimerización, porque el aca-
 bado terminal de las moléculas (v.g. por oxidación) parece
15 afectar adversamente a la posibilidad de este tratamiento
 térmico. Preferimos tratar técnicamente los filamentos a
 una temperatura tan alta como sea posible, es decir, lo más
 próxima posible a la temperatura de fluidez y en la prácti-
20 ca dentro de unos 20°C por debajo de la temperatura de
 fluidez. Si este tratamiento térmico tuviera que ser aplica-
 do al poli(tereftalato de etileno), la tenacidad disminu-
 ría rápidamente como ha demostrado Wilson (loc. cit.). Las
 temperaturas del tratamiento térmico comercial para muchos
25 de los poliésteres de partida preferidos se espera que se
 encuentren por encima del punto de fusión del poli(terefta-



1 lato de etileno), v.g. en el intervalo de 280 a 320°C.

La mejora de las propiedades de los nuevos poliés-
teres bajo las condiciones de tratamiento térmico es bastan-
te diferente de un termofijado o templado, tratamiento que
5 ha sido convencional para los filamentos anteriores hila-
dos por fusión, como nylon o poli(tereftalato de etileno),
con objeto de eliminar las tensiones en los filamentos. En
lugar de ello, ha resultado extraordinariamente sorprenden-
te que este tratamiento térmico pudiera producir una mejora
10 tan significativa en estas propiedades interesantes de los
filamentos hilados a partir de los fundidos anisotrópicos.

Después de realizar este descubrimiento, se ha en-
contrado posteriormente que hay polímeros sintéticos distin-
tos de estos nuevos poliésteres que también son capaces de
15 formar fundidos anisotrópicos a partir de los cuales pueden
ser hilados filamentos por fusión y también comparten esta
característica, es decir, hemos sido capaces de mejorar las
propiedades por tratamiento térmico de los filamentos des-
pués de su extrusión. Además, se cree que esta es una propie-
20 dad característica del propio polímero en forma de artículo
configurado, en lugar de ser debida al hecho de que ha sido
hilado por fusión.

Por lo tanto, de acuerdo con esta invención, se pro-
porciona un procedimiento que comprende la operación de so-
25 meter a tratamiento térmico un artículo que ha sido configu-

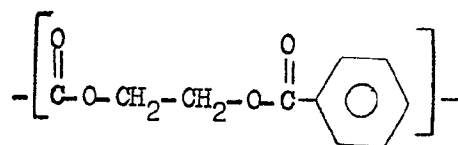


1 rado a partir de un polímero que es capaz de formar un fun-
 dido anisotrópico, con lo que su tenacidad se aumenta en
 un 50 % como mínimo. Preferiblemente, estos polímeros tie-
5 nen unas temperaturas de fluidez superiores a 200°C, espe-
 cialmente superiores a 250°C, siendo medidas estas tempera-
 turas de fluidez como se describe más adelante para los po-
 límeros de partida sometidos al tratamiento térmico, habién-
 dose observado que el filamento tratado puede tener una tem-
10 peratura de fluidez hasta 50°C más alta que la del polímero
 de partida.

 Para evitar cualquier duda, debe insistirse en que
 nuestro procedimiento es diferente de cualquier procedimien-
 to descrito en las patentes estadounidenses 3.778.410 y
15 3.804.805 que describen, respectivamente, un procedimiento
 para la preparación de un copoliéster final por reacción de
 un poliéster de partida con un ácido aciloxicarboxílico aro-
 mático y copoliésteres preparados a partir de poli(terefta-
 lato de etileno) y un ácido aciloxibenzoico y también des-
20 criben la hilatura por fusión convencional de fibras a par-
 tir de estos copoliésteres y posteriormente el estirado,
 termofijado y otras transformaciones de acuerdo con técni-
 cas que según se afirma eran muy conocidas, (columna 7,
 penúltimo párrafo de la patente estadounidense 3.778.410).
 Parece claro, v.g. por los Ejemplos 1 y 2 de dicha patente,
25 que el efecto del tratamiento de termofijado no es el de



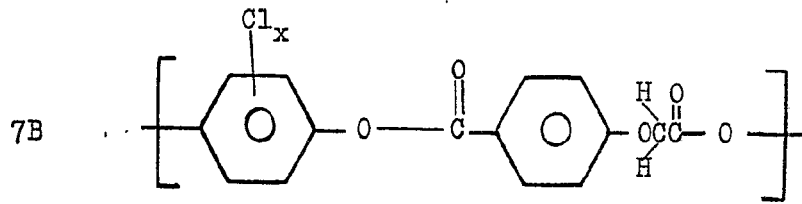
1 producir ningún aumento significativo de la tenacidad de
la fibra. Además, aunque hemos podido preparar fundidos
anisotrópicos a partir de estos copoliésteres, v.g. deriva-
dos de 60 moles por ciento de restos de ácido p-acetoxiben-
5 zoico y 40 moles por ciento de restos de poli(tereftalato
de etileno) como se describe en el Ejemplo 1 de esa paten-
te, y en algunas otras proporciones, v.g. 67 moles por cien-
to de los restos de ácido p-acetoxibenzoico, y hemos hila-
do filamentos orientados a partir de estos fundidos aniso-
trópicos, no hemos conseguido obtener un aumento significa-
10 tivo de la tenacidad sometiendo estos filamentos al trata-
miento térmico al contrario de lo que ocurre con los filamen-
tos indicados en nuestros ejemplos dados más adelante. No re-
sulta claro por que estos filamentos de la técnica anterior
15 no son materiales adecuados para el tratamiento térmico de
acuerdo con esta invención pero se cree que una razón puede
ser la cantidad significativamente grande de restos de poli-
(tereftalato de etileno) que contienen cantidades importan-
tes de ligandos etileno presentes en una unidad periódica
20 de fórmula:



25 Se observará que esta unidad periódica contiene
una cadena de 6 átomos no cíclicos y que no está predominan



1



5

Se observará que la cadena más larga entre los anillos en estas estructuras contiene 4 átomos de una cadena no cíclica y ésta se encuentra en 4A en un copolímero, es decir, no todas las unidades periódicas contienen este ligando largo flexible. Los poliésteres de partida preferidos para el tratamiento térmico de acuerdo con esta invención no contienen más de 4 átomos en una cadena no cíclica. Se observará que algunos radicales no cíclicos proporcionan menos flexibilidad que otros y que puede esperarse que el número máximo de átomos en la cadena varíe con la combinación global de flexibilidad y rigidez de la cadena de las moléculas. También se observará que las unidades periódicas están constituidas predominantemente por estructuras cíclicas. También es importante que los polímeros de partida sean capaces de experimentar una nueva polimerización por debajo de sus temperaturas de fluidez, mientras que los polímeros que han sido preparados por el procedimiento de fragmentación/construcción en dos etapas a partir de poli(tereftalato de etileno) y un ácido aciloxicarboxílico aromático no parecen ser capaces de esta nueva polimerización deseable

10

15

20

25



1 bajo tales condiciones. Los materiales poliméricos de par-
tí- tida preferidos se preparan por policondensación de feno-
les dihídricos con ácidos dicarboxílicos aromáticos y/o ci-
clo- alifáticos y después se someten al tratamiento térmico
5 antes de que se produzca el acabado terminal, v.g. por oxi-
dación. Si se desea, como se indica en el Ejemplo 10 de es-
ta patente, un ácido aciloxicarboxílico aromático puede ser
poli- condensado con el fenol o fenoles dihídricos y un ácido
o ácidos dicarboxílicos aromáticos y/o cicloalifáticos para
10 formar un copoliéster que se transforma en un artículo con-
figu- rado que es similarmente susceptible de tratamiento tér-
mico para mejorar su tenacidad de acuerdo con esta invención.
Tambi- én se observará que el procedimiento específico utiliza-
do para preparar los polímeros de la técnica anterior puede
15 estar relacionado con la incapacidad de sus filamentos para
refor- zarse bajo las condiciones de tratamiento térmico que
utili- zamos de acuerdo con esta invención, v.g. el hecho de
que el procedimiento produzca al parecer polímeros con unida-
des de poli(tereftalato de etileno) en sus cadenas o el hecho
20 de que el procedimiento produzca grupos terminales hidroxiali-
fáticos.

Las condiciones precisas del tratamiento térmico va-
rían con la especie de polímero que está siendo tratado y
serán ilustradas especialmente al hacer referencia a los fi-
25 lamentos de poliéster hilados a partir de fundidos anisotró-



1 picos y tal como se indica en los ejemplos dados más adelante.

5 El tratamiento térmico generalmente transcurre de una manera más expeditiva cuando la temperatura aumenta dentro del intervalo deseado, siendo habitualmente conveniente no operar a una temperatura tan alta que resulte impracticable volver a arrollar el hilo debido a que se ha producido fusión entre los filamentos. Pueden surgir problemas a temperaturas ligeramente más bajas debido a que los filamentos se adhieren 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 operando de esta forma, como hemos hecho en los Ejemplos 4D y 4G.

15 La purga continua con nitrógeno es extraordinariamente importante. Se ha encontrado que la corriente de escape de nitrógeno contiene subproductos de polimerización, como ácido acético procedente de un diacetato de partida del tipo de 1,4-fenileno. Así, se cree que el tratamiento térmico produce la polimerización continuada de las moléculas de polímeros sin afectar a la forma del artículo tratado, porque la temperatura está por debajo de la temperatura de fluidez. Es importante que estos subproductos de polimerización sean separados del polímero para permitir que se produzca la poli-



1 merización continuada durante el tratamiento térmico. Pueden
utilizarse en lugar de nitrógeno otros gases que sean iner-
tes frente al polímero bajo las condiciones de tratamiento
térmico o el calentamiento puede realizarse bajo presión re-
5 ducida para eliminar los subproductos. Una forma conveniente
de determinar cuando debe ser interrumpido el tratamiento tér-
mico es examinar la corriente gaseosa de escape para determi-
nar la presencia de dióxido de carbono y otros productos de
descomposición e interrumpir el tratamiento térmico adecua-
10 damente. La longitud de los filamentos no cambia esencialmen-
te durante el tratamiento térmico, en contraste con los poli-
ésteres de la técnica anterior, que suelen encogerse significa-
tivamente cuando se calientan por debajo de su temperatura de
fluidez bajo condiciones similares.

15 Preferiblemente, los filamentos son tratados térmica-
mente en un estado esencialmente relajado, es decir, preferi-
blemente los filamentos no deben ser tratados bajo una ten-
sión significativa. En la práctica, puede ser conveniente
termotrear los filamentos sobre una bobina, v.g. como en
20 algunos de los ejemplos dados aquí, donde los filamentos se
mantienen tensos bajo una ligera tensión pero son libres de
expandirse o contraerse ligeramente durante el tratamiento
térmico, debido a la superficie elástica de la bobina. Hemos
encontrado que los filamentos se rompen si se tratan térmica-
25 mente bajo una tensión importante en las condiciones prefe-



1 ridas, a saber, a una temperatura relativamente alta por de-
bajo de la temperatura de fluidez y generalmente dentro de
los 20°C por debajo de la temperatura de fluidez. Sin embar-
go, hemos encontrado que es practicable tratar térmicamente
5 bajo tensiones muy ligeras, estando limitada la tensión má-
xima operable por la resistencia de los filamentos bajo las
condiciones del tratamiento térmico, v.g. la temperatura y/o
el tiempo. Aunque los hilos pueden ser reforzados por tra-
tamiento térmico bajo ciertas tensiones ligeras (habitualmen-
te muy por debajo de 1 g/denier) no se obtiene ninguna ventaja
10 significativa en el aumento de la tenacidad.

Los filamentos deben ser orientados antes del trata-
miento térmico, es decir, deben tener un ángulo de orienta-
ción por rayos X inferior a unos 65°C. Generalmente se pre-
fiere tratar térmicamente los filamentos que ya tienen una
15 tenacidad de 1 gpd como mínimo.

Una característica importante de esta invención es
que ahora es posible hilar por fusión filamentos poliméri-
cos y después tratarlos térmicamente para comunicarles tena-
20 ciedades superiores a 10 g/denier. Los filamentos resultantes
son productos preferidos de esta invención, especialmente
los filamentos que presentan unas tenacidades significativa-
mente más altas, v.g. por lo menos 15 g/denier y aquéllos
que presentan unas tenacidades de por lo menos 20 g/denier.

25 Se observará que el tratamiento térmico con frecuen-



1 cia aumenta el módulo así como la tenacidad de los filamentos.
Los productos preferidos de esta invención son los filamentos
que tienen un módulo de 100 g/denier como mínimo y especial-
mente aquéllos que tienen un módulo de 300 g/denier como míni-
5 mo, que es comparable al del vidrio.

El procedimiento de esta invención será además descri-
to haciendo referencia especial a los siguientes ejemplos que,
por sencillez y comodidad, se presentan en forma tabulada.
La mayoría de los polímeros que son tratados térmicamente en
10 estos ejemplos son nuevos poliésteres que aparecen también
en los ejemplos de nuestra solicitud copendiente (Schaeffgen
y colaboradores) a la que remitimos para más detalles. Los po-
límeros adicionales térmicamente tratados en los siguientes
ejemplos son:

15 Ejemplo 1F - un homopolímero preparado a partir de
diacetato de cloro-1,4-fenileno y etilendioxi-bis(ácido 2,6-
dimetil-4-benzoico).

Ejemplo 7B y 7C - copoliésteres que comprenden restos
de mono- y di-cloro-1,4-fenilendioles y de ácido p-carboxife-
20 noxiacético (7B) y de ácido metilendioxi-4,4'-dibenzoico (7C).
Obsérvese que en 7B se obtienen buenos resultados a partir
de los poliésteres procedentes de un ácido dicarboxílico con
un grupo carboxi aromático y un grupo carboxi alifático sepa-
rado de un anillo por una cadena corta (-OCH₂-), es decir, la
25 cadena más larga entre los anillos de este polímero es



1

$(-\text{OCH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O})$ de la cual una gran proporción es un grupo éster.

5

Ejemplo 8D - un éster de tiol/oxígeno que comprende restos derivados de p-mercaptofenol, oxi-bis(4-ácido benzoi-
co) y ácido tereftalico.

10

El Ejemplo 10 muestra un copolímero que contiene 82 moles por ciento de restos de p-oxibenzoílo y 18 moles por ciento de restos de oxi-bis(1,4-fenilenoxi) y de tereftaloílo, siendo un caso de copoliéster que se obtiene haciendo reaccionar un ácido aciloxicarboxílico aromático con una combinación seleccionada entre derivados fenólicos dihidri-
cos y ácidos dicarboxílicos aromáticos y/o cicloalifáticos, citada anteriormente. Las condiciones de polimerización son convencionales, iguales a las indicadas en estas aplicaciones,
15 y la importancia de la invención reside en las sorprendentes propiedades de los artículos configurados, especialmente de los filamentos orientados, que pueden obtenerse a partir de los fundidos de estos polímeros, teniendo estos fundidos las características comunes de ser anisotrópicos y fundir en un
20 intervalo que es útil comercialmente. Las condiciones de hilatura por fusión son convencionales a excepción de que, en todos los ejemplos dados aquí, se hilan fibras orientadas so-
metiendo los filamentos emergentes a un factor de estirado en hilatura superior a 10. Los métodos de ensayo se describen
25 más adelante.



1 Los grupos R_1 en el Ejemplo 1 son anillos de 1,4-fe-
fenileno sustituidos con cloro (A y B), bromo (C) y metilo
(D y E) y se obtienen haciendo reaccionar, respectivamente,
el correspondiente diacetato de cloro-, bromo- y metil-1,4-
5 fenileno en proporciones equimoleculares con el ácido dicar-
boxílico apropiado que proporciona los grupos R_2 . Las sus-
tancias reaccionantes se hacen reaccionar convencionalmente,
v.g. en un tubo de fusión polimérica con una rama lateral, un
tubo de salida de nitrógeno o gas inerte, un microadaptador,
10 un agitador y un tubo de recogida del destilado. Las condi-
ciones de polimerización son las indicadas, por ejemplo, pa-
ra el Ejemplo 1A, el reactor y su contenido se calientan con
agitación primero a 283°C durante una hora (60 minutos) en
presencia de acetato sódico anhidro (catalizador), siendo
15 destilado el ácido acético subproducto 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 pre-
sión de 0,2 mm Hg, después de lo cual el fundido anisotrópi-
co resultante se enfría y el polímero se aísla y se encuen-
20 tra que tiene una viscosidad inherente de 3,4 (empleando el
disolvente 2). Las sustancias reaccionantes se agitan gene-
ralmente con un agitador mecánico, especialmente en la pri-
mera fase y/o haciendo pasar nitrógeno o un gas inerte a
su través y/o haciendo pasar el subproducto que se forma y
25 destila, especialmente a presión reducida. En general no es



1 necesario un catalizador y también se utiliza solamente en
los Ejemplos 5D (trióxido de antimonio) y 8D y 10A (acetato
sódico) dados más adelante.

5 Bajo el título "Polimerización" se dan la temperatu-
ra (o intervalo de temperaturas) y el tiempo o tiempos de ca-
lefacción, v.g. primero a 283°C durante 60 minutos en el
Ejemplo 1A, mientras que la presión(mm Hg) se da solamente
si difiere de la presión atmosférica. La viscosidad inheren-
te (η_{inh}) se mide sobre el polímero resultante, a no ser que
10 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 la vis-
cosidad inherente no pudo ser medida porque el polímero no
se disolvía en el disolvente o disolventes probados, aunque
15 puede resultar posible la disolución en otro u otros disol-
ventes.

El tratamiento térmico se realiza utilizando las si-
guientes técnicas, indicadas por la letra apropiada:

20 (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;

25 (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 calor



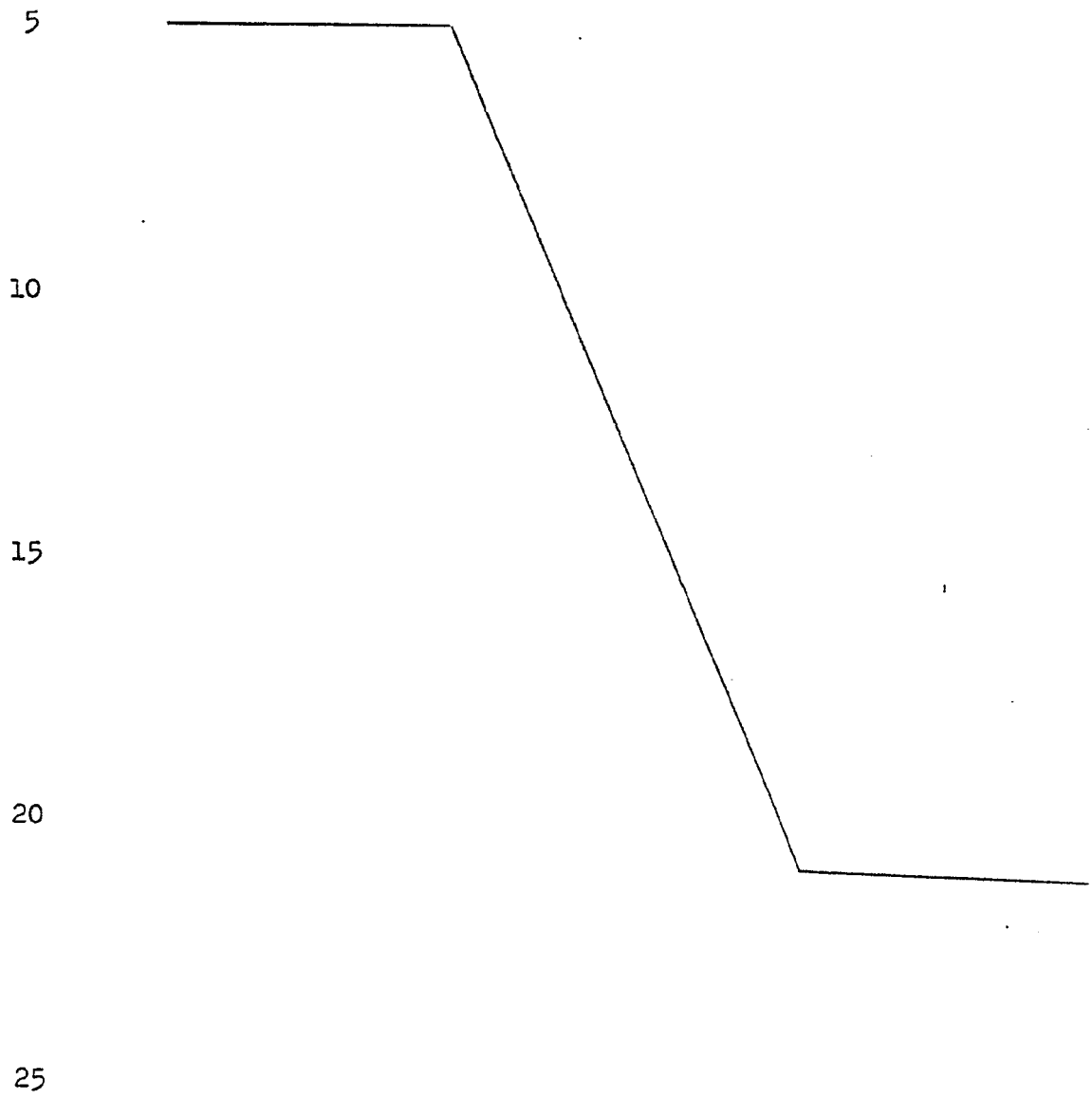
1 que cede bajo pequeñas tensiones y se coloca en una estu-
fa y se trata como en (a);

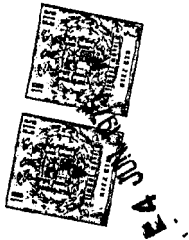
(c) El hilo se apila sin apretar en un cesto metáli-
co perforado, que se coloca en una estufa y se trata como
5 en (a) o en un tubo de vidrio que se calienta a través
del ciclo de temperatura/tiempo con paso continuo de ni-
trógeno sobre los filamentos.

El ciclo de temperatura/tiempo está indicado en las
tablas; por ejemplo, en el Ejemplo 1A la estufa y la muestra
10 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
temperatura cambia tan rápidamente que la estufa y la mues-
tra se encuentran a la temperatura registrada prácticamente
15 durante todo el periodo indicado, pero los cambios de tempe-
ratura menos rápidos se indican como sigue: una flecha, co-
mo en el Ejemplo 1B (25→310/0,7), indica que la temperatu-
ra cambia menos rápidamente, mientras que la palabra "a" co-
mo en el Ejemplo 5C (150 a 160/1,5) indica que la temperatura
20 se encuentra dentro del intervalo de temperatura indicado con
tendencia ascendente, mientras que un guion, como en el Ejem-
plo 5A (235-265/1,5) indica que la temperatura cambia gradual-
mente durante los 10 a 30 minutos iniciales y después perma-
nece a la temperatura más alta durante el resto del periodo
25 indicado. Se observará que la estufa se deja enfriar algunas



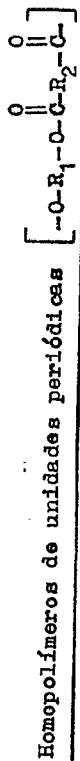
1 veces y después se vuelve a calentar, por ejemplo como en el Ejemplo 3A.





1

EJEMPLO 1



Artículo	R ₁	R ₂	Polymerización OC/min/mm	η_{inh}	Temperatura de fluidez, °C	Temperatura de la hilaza, °C
A			283/60, 283/10/0,2, 305/25/0,2	3,4(2)	328	316-322
B			290/326/41, 326-339/19/1	0,51(2)	321	350
C			255/55, 283/30, 305/15, 305/15/0,8-1,2	2,8(1)	299	306
D			265-279/10, 279-283/20, 280-310/10, 310/22, 310/5/3	0,54(1)	346	322-328

5

10

15

20

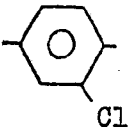

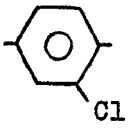
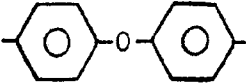
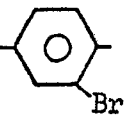
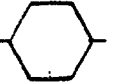
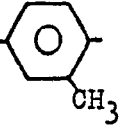
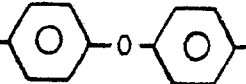
25

1

EJEMPLO 1

Homopolímeros de unidades periódicas $\left[-O-R_1-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R_2-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}- \right]$

5

<u>Artículo</u>	<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>Polimerización</u> °C/min/mm	
A			283/60, 283/10/0,2, 305/25/0,2	3,4(2)
B			290/326/41, 326-339/19/1	0,51(
C			255/55, 283/30, 305/15, 305/15/0,8-1,2	2,8(1
D			265-279/10, 279-283/20, 280-310/10, 310/22, 310/5/3	0,54(1

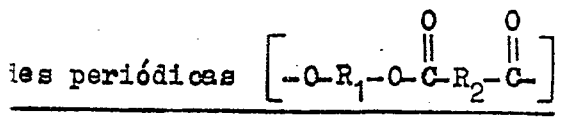
20



25

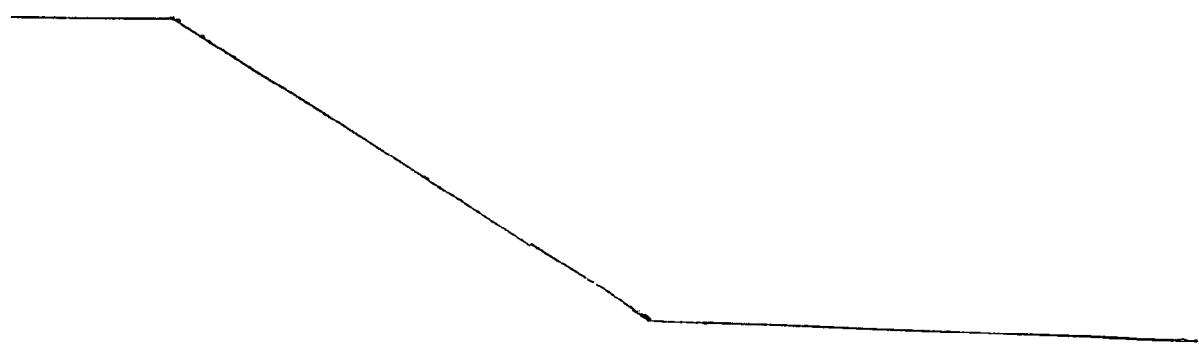


14 JUN 1971

EJEMPLO 1



	<u>Polimerización</u> °C/min/mm	<u>η_{inh}</u>	<u>Temperatura de</u> <u>fluidez, °C</u>	<u>Temperatura</u> <u>de la hilera, °C</u>
-	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





EJEMPLO 1 (continuación)

Artí- culo	R ₁	R ₂	Polymerización °C/min/mm	η_{inh}	Temperatura de fluidez, °C	Temperatura de la hilera, °C
5			283/30, 305/8, 305/40/<1	(F) 2,85(2)	>225	300
F			305-308/13, 295-298/59, 295-310/36/0,45- 0,01, 310-320/22/0,01	0,93(1)	284	290

1

5

10

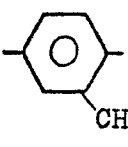
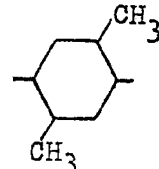
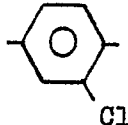
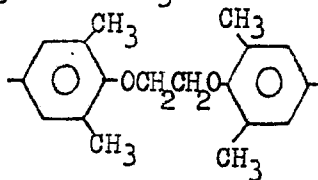
15

20

25

1

EJEMPLO 1 (continuación)

<u>Artículo</u>	<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>Polimerización</u> <u>°C/min/mm</u>	<u>η_{inh}</u>
5			283/30, 305/8, 305/40/<1	(F) 2,85(2)
10			305-308/13, 295-298/59, 295-310/36/0,45- 0,01, 310-320/22/0,01	0,93(1)

10

15

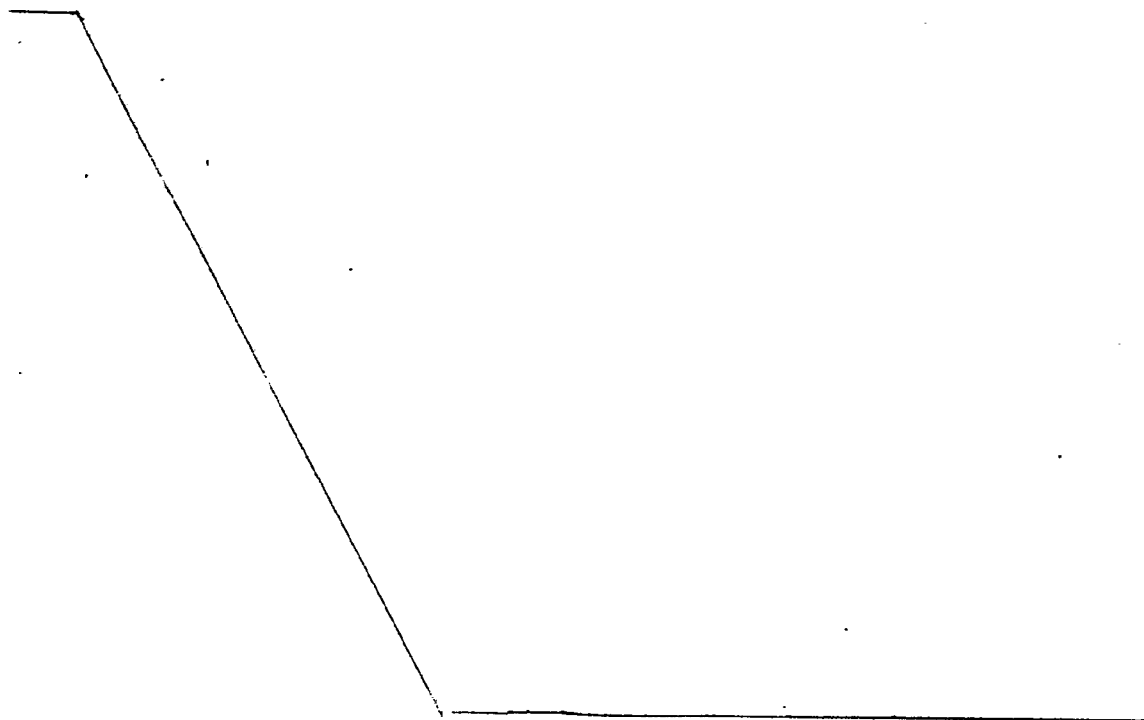
20

25



EJEMPLO 1 (continuación)

<u>Polimerización</u> <u>°C/min/mm</u>	<u>η_{inh}</u>	<u>Temperatura de</u> <u>fluidez, °C</u>	<u>Temperatura de</u> <u>la hilera, °C</u>
283/30, 305/8, 305/40/<1	(F) 2,85(2)	>225	300
305-308/13, 295-298/59, 295-310/36/0,45- 0,01, 310-320/22/0,01	0,93(1)	284	290





1

EJEMPLO 1 (continúa)

Artí- culo	Propiedades tal como hilado		Tratamiento térmico °C/hora	Propiedades después del tratamiento tér- mico	
	T/E/MI - H/F - AO° (arco°)	F - 11(18)		T/hh - T/E/MI - H/F - AO° (arco°)	F - 11(18)
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	3,5/5,2/121 - 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) - 9,8/4,5/169 - F - 20(19,2)	
E	5/3,1/189 - F - 17(17,7)		300/4-5(b)		12/4,7/248 - F
F	4,1/4,8/188 - F - 31(15,9)		150/0,5, 170/1, 220/1,25, 250/2, 260/1,25(a)		9,0/5,1/200 - F

10

15

20

25

1

EJEMPLO 1 (continuación)

Artí culo	Propiedades tal como hilado	Tratamiento térmico	Propiedad	
	T/E/Mi - H/F - $\Delta 0^\circ$ (arco $^\circ$)	$^\circ\text{C}/\text{hora}$	η_{inh} -	
5	A	4,7/2,1/174 - F - 11(18)	170/1, 230/1, 260/2, 290/0,75(a)	7,1(2) -
	B	3,5/5,2/121 - H - 16(20,2)	25 \rightarrow 310/0,7, 310/4(b)	1,6(2) -
	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)	Insol.(1) -
	E	5/3,1/189 - F - 17(17,7)	300/4-5(b)	-
15	F	4,1/4,8/188 - F - 31(15,9)	150/0,5, 170/1, 220/1,25, 250/2, 260/1,25(a)	-

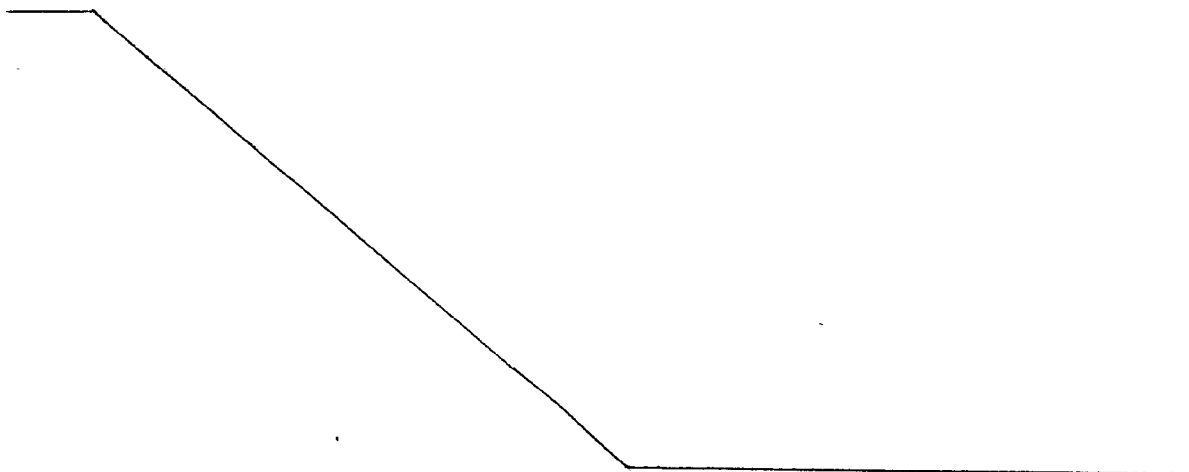
20

25



EJEMPLO 1 (continuación)

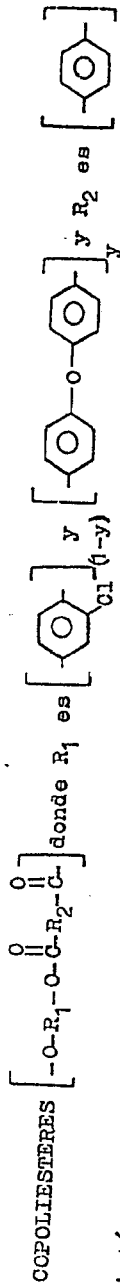
<u>ado</u>	<u>Tratamiento térmico</u>	<u>Propiedades después del tratamiento térmico</u>
<u>o)</u>	<u>°C/hora</u>	<u>$\eta_{inh} - T/E/Mi - H/F - AO^{\circ}$ (arco$^{\circ}$)</u>
	170/1, 230/1, 260/2, 290/0,75(a)	7,1(2) - 11/2,8/249 - F - 11(18)
)	25 → 310/0,7, 310/4(b)	1,6(2) - 16/3,3/321 - H - 11(20,0)
)	215/2, 255/1,5(a)	- 6,8/6,9/111 - F - 14(14,7)
)	283/0,5, 300/1, 310/0,7(b)	Insol.(1) - 9,8/4,5/169 - F - 20(19,2)
	300/4-5(b)	- - 12/4,7/248 - F
)	150/0,5, 170/1, 220/1,25, 250/2, 260/1,25(a)	- - 9,0/5,1/200 - F





1

EJEMPLO 2



Artí- culo	y	Polymerización °C/min/mm	η_{inh}	Temperatura de fluidez, °C	Temperatura de la hilera, °C
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

10

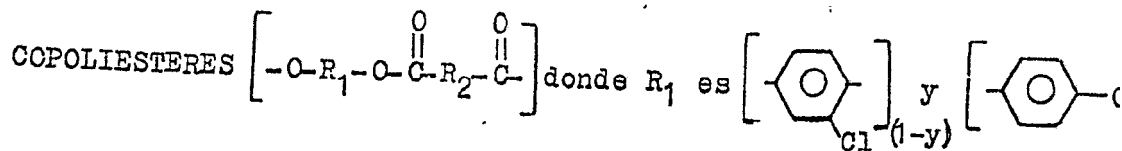
15

20

25

1

EJEMPLO 2

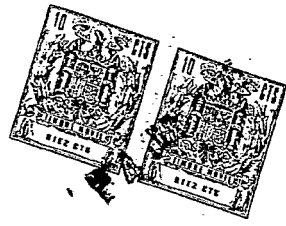


Artículo	y	Polimerización °C/min/mm	η_{inh}	Tem flu
A	0,15	265/98, 265-274/32, 274-330/15, 330/8/760-1,0, 330-335/30/0,9-1,0	1,16(4)	
B	0,20	265/40, 278-280/30, 278-335/10, 335/30/0,2-0,8	1,63(4)	
C	0,25	265-280/115, 280-340/45, 330-340/20/0,9-1,0	1,3 (4)	
D	0,30	270-280/135, 280-320/25, 320-324/15/1-1,5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

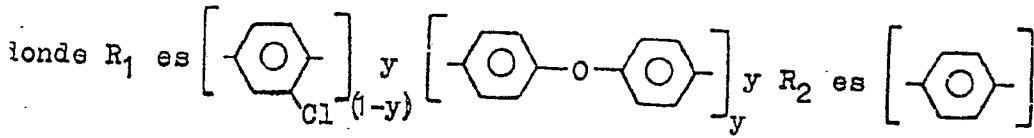
15

20

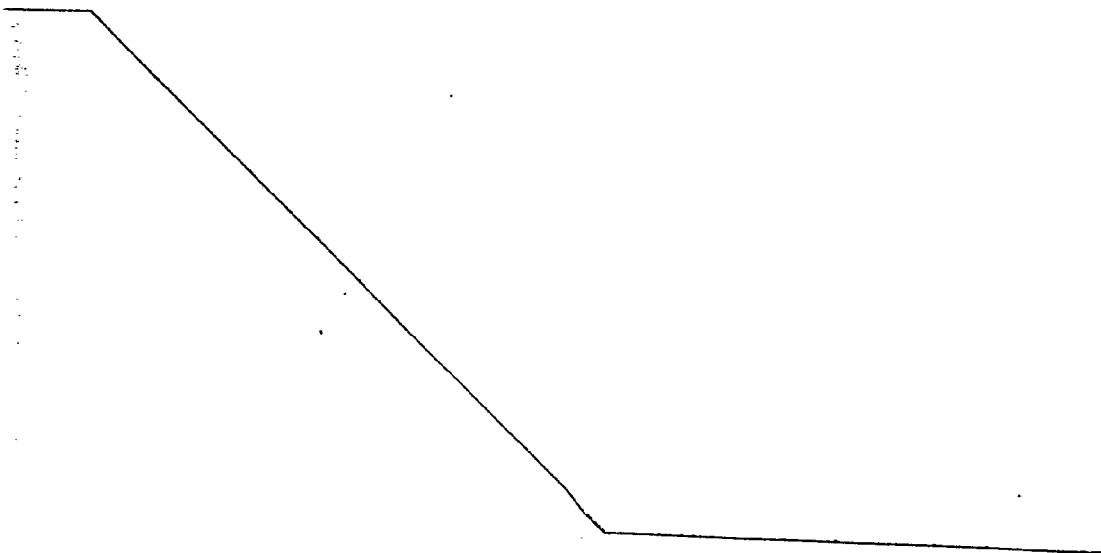
25



EJEMPLO 2



	η_{inh}	Temperatura de fluidez, °C	Temperatura de la hilera, °C
32, 8/760-1,0, 0	1,16(4)	335	365-370
30, 30/0,2-0,8	1,63(4)	333	365-375
-340/45, 0	1,3 (4)	309	352
-320/25;	1,2 (4)	301	332-336
280/77, 34/0,7	1,0 (4)	337	370-382





1

EJEMPLO 2 (continuación)

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

10

15

20

25

1

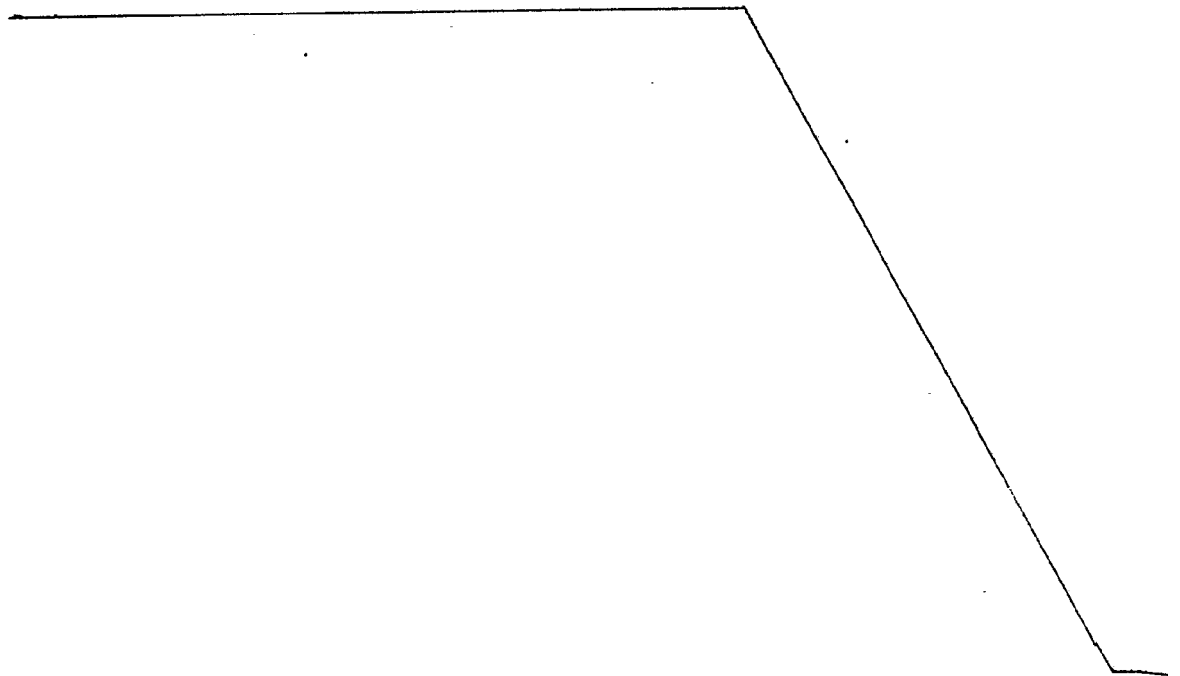
EJEMPLO 2 (continuación)

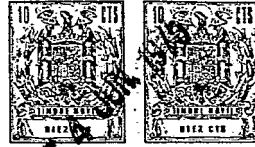
<u>Artí culo</u>	<u>Propiedades tal como hilado</u> T/E/Mi - H/F - A0° (arco°)	<u>Tratamiento térmico,</u> °C/horas	F
5	A 2,6/0,8/405 - F - 13(17,7)	300/1, 310/1, 320/1, 330/1(b)	-
	B 5,0/1,9/362 - F - 15(17,8)	295/1, 305/1, 315/1, 325/1(b)	-
	C 5,0/2,4/275 - F - 30(18,0)	280/1, 290/1, 300/1, 310/1(b)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

15

20

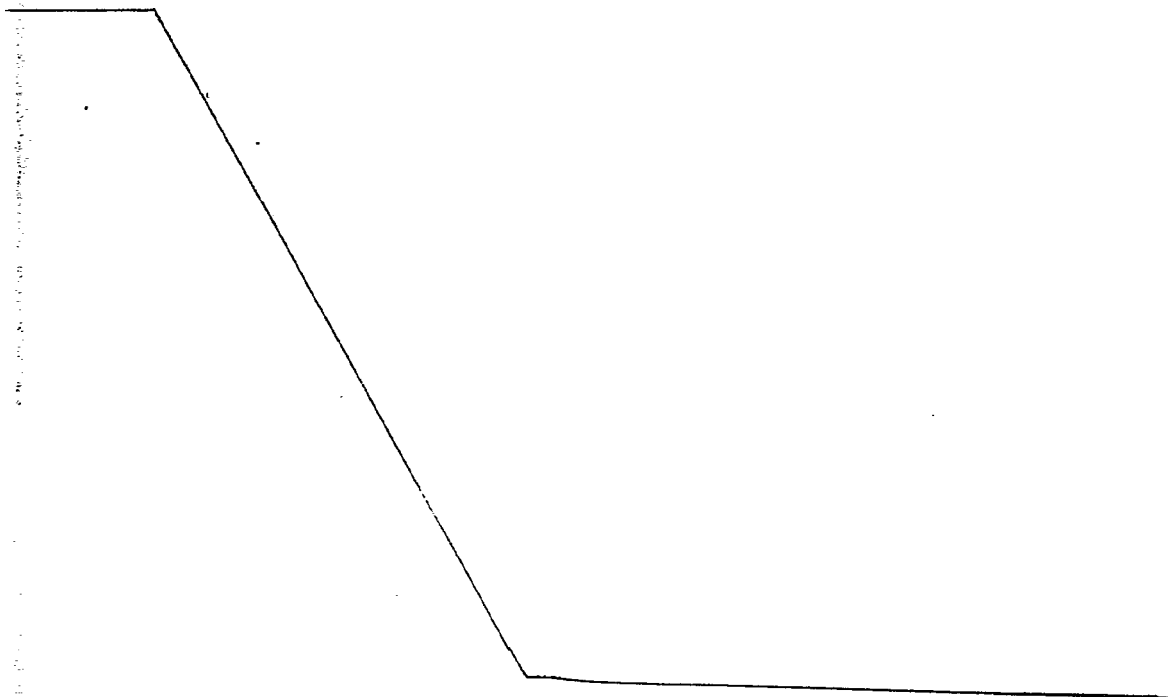
25





EJEMPLO 2 (continuación)

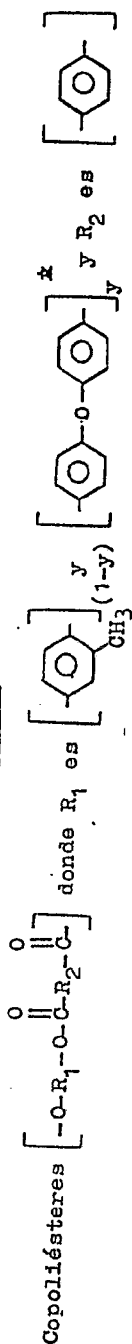
<u>lo</u> Tratamiento térmico, °C/horas	Propiedades después del tratamiento térmico $\eta_{inh} - T/E/Mi - H/F - ACO$ (arco°)
300/1, 310/1, 320/1, 330/1(b)	- - 13/2,8/382 - H - 11(17,7)
295/1, 305/1, 315/1, 325/1(b)	- - 14/3,4/337 - H - 11(17,8)
280/1, 290/1, 300/1, 310/1(b)	- - 17/4,6/279 - H - 17(19,2)
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)





1

EJEMPLO 3



Artículo	y	Polymerización °C/min/mm	η_{inh}	Temperatura de fluidez, °C	Temperatura de la hierra, °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 ^x	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 ^x	0,30	235-275/15, 275/15, 275-280/60, 280/60, 280-315/30, 315-320/32/4-2	1,3 (4)	298	300-318

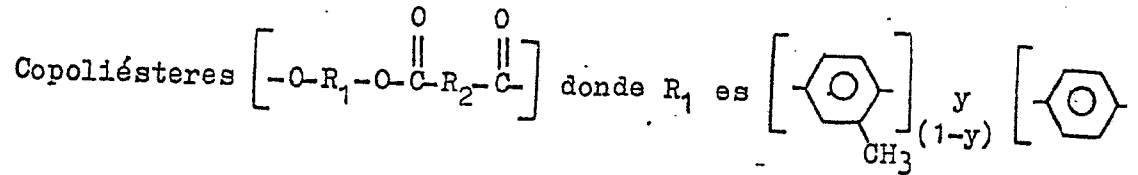
15

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

20

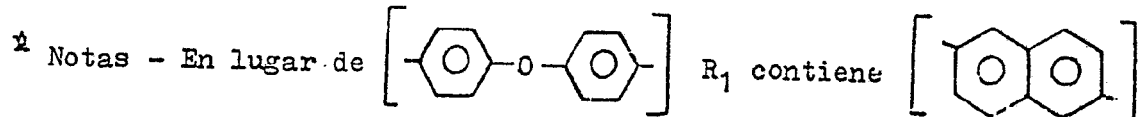
25

1

EJEMPLO 3

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

15

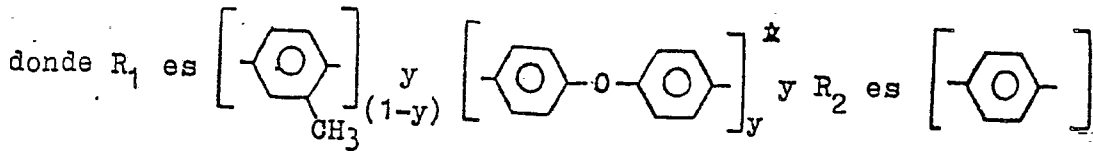


20

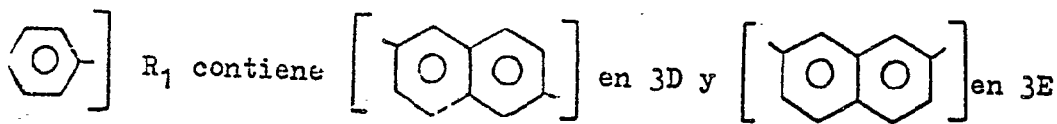
25



EJEMPLO 3



n	η_{inh}	Temperatura de fluidez, °C	Temperatura de la hilera, °C
70-280/43, 25-338/26/0,5	1,4 (4)	327	340-342
30-320/75,	0,85 (4)	307	328-340
30/30, 5/35/0,9	1,2 (4)	307	360
0/12, 0/23,	2,0 (4)	326	325-330
5/15, 275-280/60, 5/30, 315-320/35/4-2	1,3 (4)	298	300-318





1

EJEMPLO 3 (continuación)

Artí- culo	Propiedades tal como hilado		Tratamiento térmico, OC/horas	Propiedades después del trata- miento térmico	
	T/E/Mi - H/F - AOO (arco ^o)	F - F - AOO (arco ^o)		T/E/Mi - H/F - AOO (arco ^o)	H - H - AOO (arco ^o)
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)	

15

20

25

1

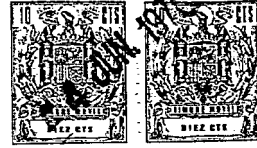
EJEMPLO 3 (continuación)

<u>Artí culo</u>	<u>Propiedades tal como hilado</u> T/E/Mi - H/F - A0° (arco°)	<u>Tratamiento térmico,</u> °C/horas
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/ 310/1, 320/1(b)
	B 3,2/2,7/187 - F - 35(18,8)	280/1, 290/1, 300/1(b)
	C 3,3/5,7/94 - F - 48(19,3)	290/1, 300/1, 310/1,25
10	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

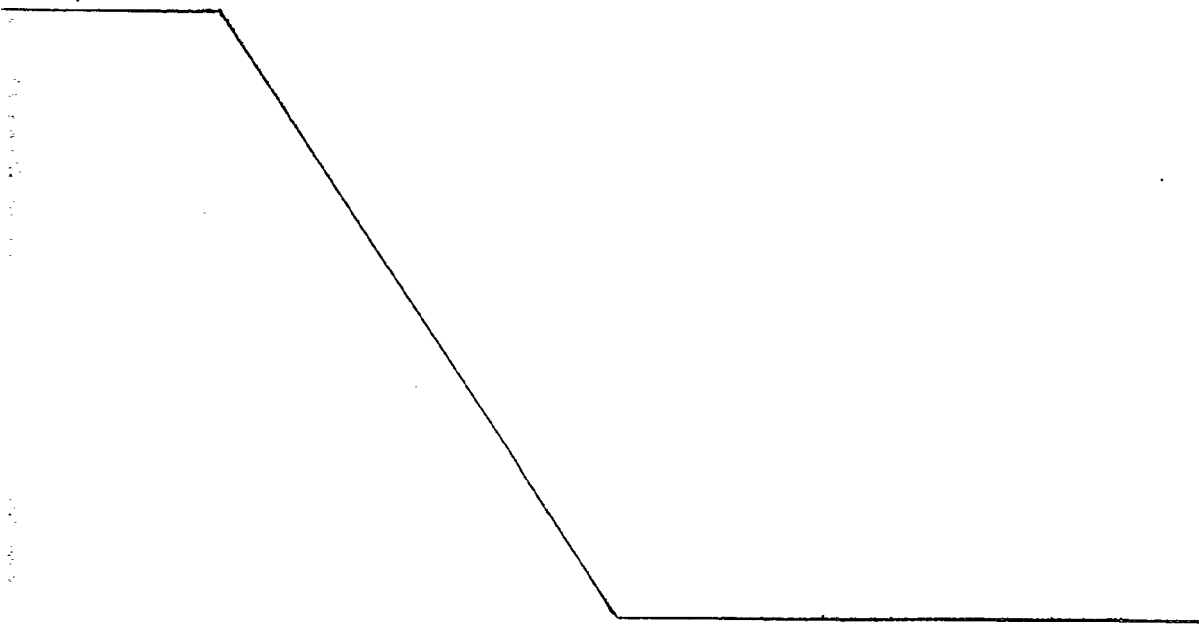
20

25



EJEMPLO 3 (continuación)

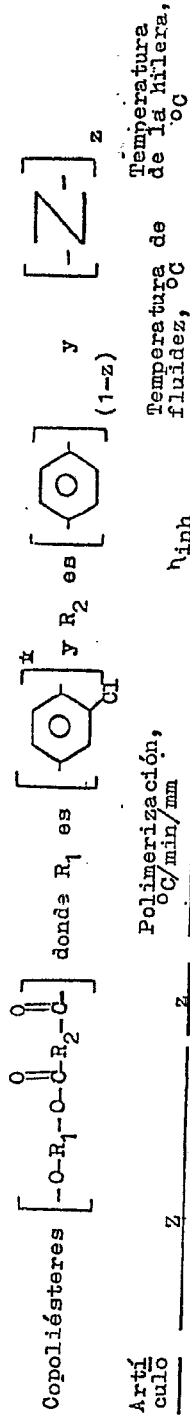
lo	Tratamiento térmico, °C/horas	Propiedades después del trata- miento térmico	
		η_{inh}	$-T/E/Mi - H/F - A\theta^\circ$ (arco $^\circ$)
	(1) 280/1, 290/1, 300/1, 310/1, 315/0,5(b)	-	(1) 9,5/2,3/418 - H - 12(19,3)
	(2) como antes + 290/1, 300/1, 310/1, 320/1(b)	-	(2) 14/2,6/461 - H - 12(19,5)
	280/1, 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)





1

EJEMPLO 4



5

10

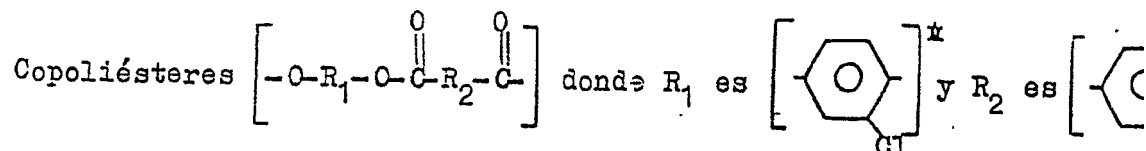
15

20

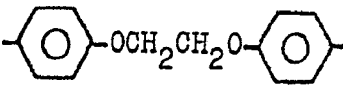
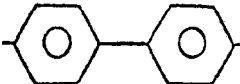

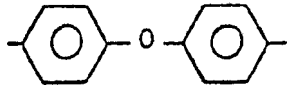
25

1

EJEMPLO 4

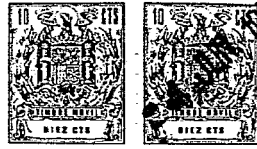


5

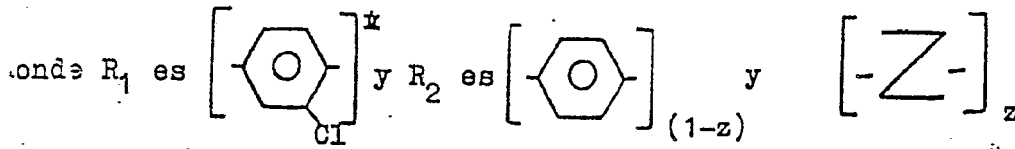
Artículo	Z	Z	Polimerización, °C/min/mm	η_{inh}
A		0,20	295-318/10, 317-321/85, 330-335/25, 332-335/33/0,2	Insol
B	"	0,30	303-315/3, 315-320/61, 315-325/60/0,1-0,5	Insol
C		0,30	340/42, 340/7/1,7	Insol
D		0,30	300/129, 330/39/25-380, 330/10/1,3-2,0	2,6(4
E		0,30	275-300/38, 300/111, 300-325/21, 325/10,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

20

25



EJEMPLO 4



Polimerización,
°C/min/mm

η_{inh}

Temperatura de
fluidez, °C

Temperatura
de la hilera,
°C

295-318/10, 317-321/85,
330-335/25, 332-335/33/0,2

Insol.(2)

325

330-334

303-315/3, 315-320/61,
315-325/60/0,1-0,5

Insol.(2)

299

318

340/42, 340/7/1,7

Insol.(2)

285

332

300/129, 330/39/25-380,
330/10/1,3-2,0

2,6(4)

302

325

275-300/38, 300/111,
300-325/21, 325/10,
325/18/633-1, 325/4/1

1,0(4)

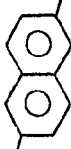
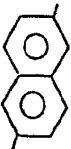
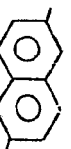
289

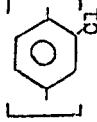
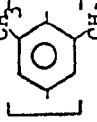
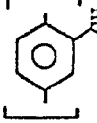
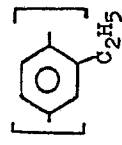
328



1

EJEMPLO 4 (continuación)

Artículo	Z	Z	Polymerización, °C/min/mm	η_{inh}	Temperatura de fluidez, °C	Temperatura de la hilera, °C
5		0,30	280-300/42, 300-320/27, 320-330/36, 330/23/0,25	1,6(1B)	306	380-385
10		0,30	300/33, 315/63, 345/20/25-680, 345/35/0,8	2,8(4)	301	335
15		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

* Notas - En lugar de ; R₁ es  en 4P,  en 4G y  en 4HI

20

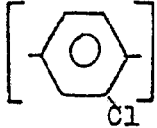
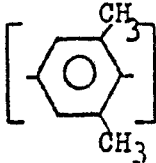
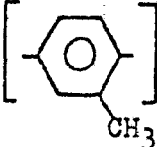
25

1

EJEMPLO 4 (continuación)

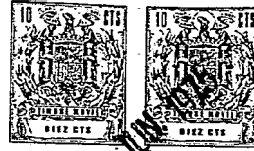
5	Artí culo	Z	z	Polimerización, °C/min/mm	η_{in}
	F*		0,30	280-300/42, 300-320/27, 320-330/36, 330/23/0,25	1,
10	G*		0,30	300/33, 315/63, 345/20/25-680, 345/35/0,8	2,
	H*		0,30	280-300/5, 300-310/55, 310-330/8, 330/14/<200, 330-340/20/0,3	2,

15

* Notas - En lugar de ; R₁ es  en 4P, 

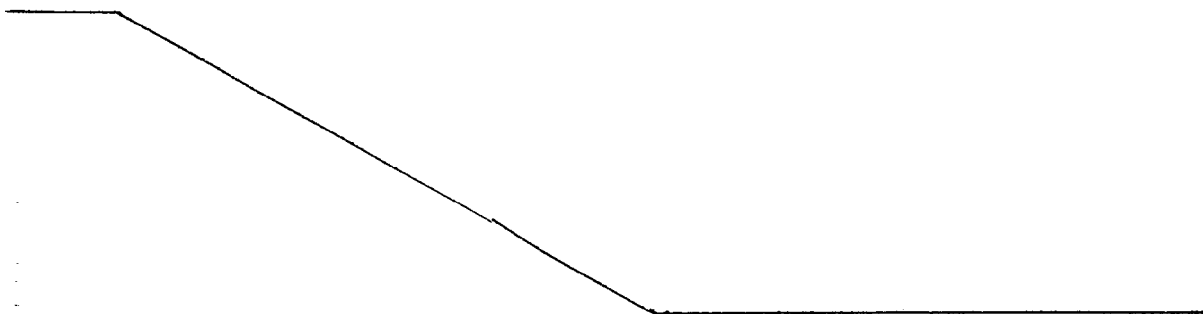
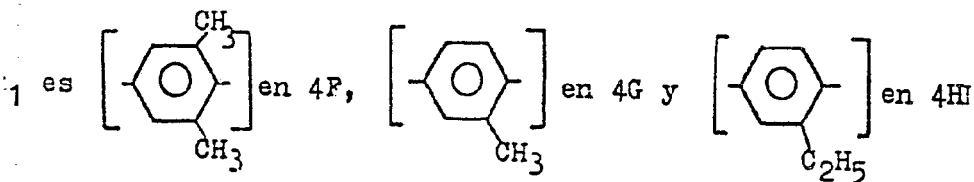
20

25



EJEMPLO 4 (continuación)

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





EJEMPLO 4 (continuación)

Artí- culo	Propiedades tal como hilado T/E/MI - H/F - AO (arco)	Tratamiento térmico, oc/horas	Propiedades después del trata- miento térmico T/E/MI - H/F - AO (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, fr ¹⁰ , 270-280(1), 280/1(a)	Insl. (2) 18/5,6/423 - F
C	3,9/0,8/518 - F - 18(18,3)	25-218/1, 218-242 246-272/2, 75 → 234, 235, 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, 290/13(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)

1

5

10

15

20

25

**POOR
QUALITY**

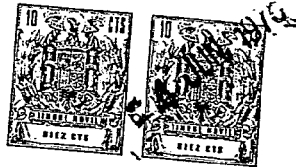
1

EJEMPLO 4 (continuación)

Artí culo	Propiedades tal como hilado <u>T/E/Mi - H/F - AO^o (arco^o)</u>	Tratamiento térmico, <u>°C/horas</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(1)
C	3,9/0,8/518 - F - 18(18,3)	25-218/1, 218-246/1, 246-272/2, 75→294/0,2, 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)

20

25



EJEMPLO 4 (continuación)

Tratamiento térmico, °C/horas	Propiedades después del trata- miento térmico <u>η_{inh} - T/E/Mi - H/F - AO^o (arco^o)</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(a)	Insl.(2) 18/5,6/423 - F
25-218/1, 218-246 246-272/2, 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)



EJEMPLO 4 (continuación)

Artí- culo	Propiedades tal como hilado T/E/Mi - H/F - A0° (arco°)	Tratamiento térmico, C/horas	Propiedades después del trata- miento térmico η _{inh} - T/E/Mi - H/F - A0° (arco°)
G	5,5/1,6/430 - H - 24(19,4)	295-300/4,5(c)	- 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(c)	- 12/3,9/366 - F

1

5

10

15

20

25

1

EJEMPLO 4 (continuación)

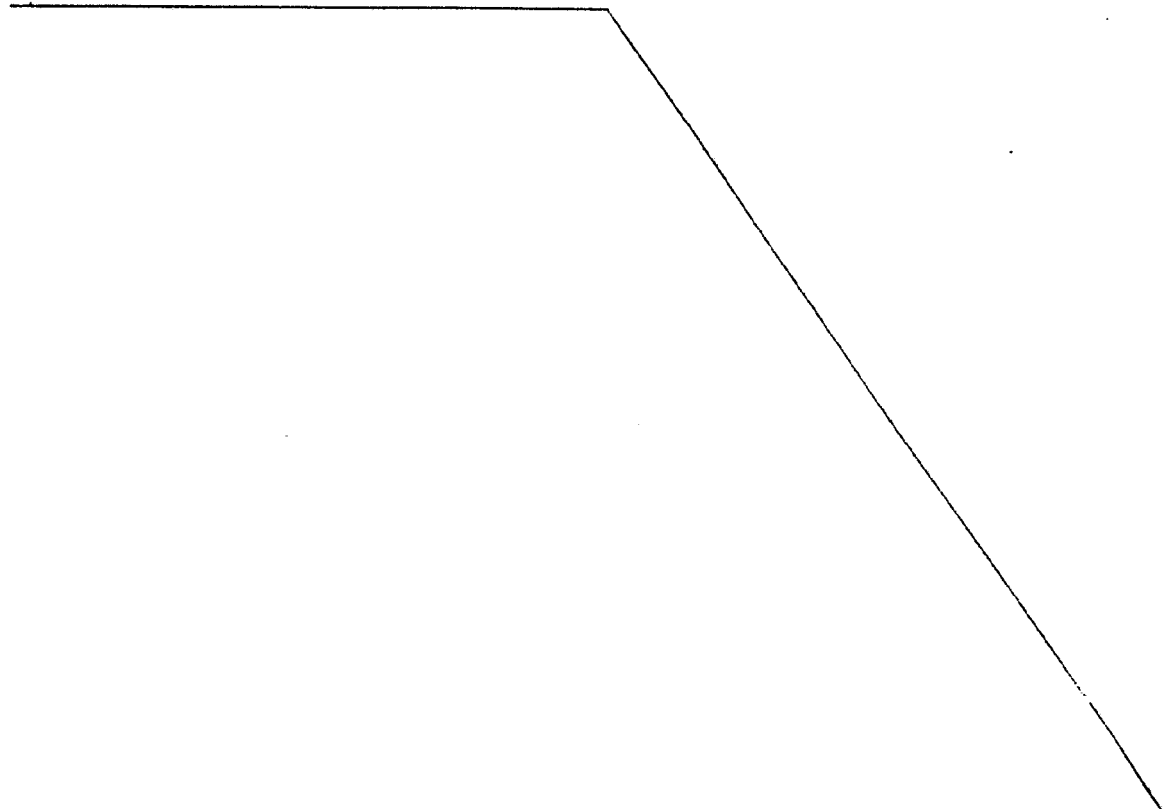
	<u>Propiedades tal como hilado</u>		<u>Pro</u>
<u>Artí</u>	<u>T/E/Mi - H/F - A0° (arco°)</u>	<u>Tratamiento térmico,</u>	<u>η_s</u>
<u>culo</u>		<u>°C/horas</u>	
5			
G	5,5/1,6/430 - H - 24(19,4)	295-300/4,5(c)	
H	3,2/0,8/470 - F - 25(19,5) muestras de 10" (254 mm)	235/1, 270/1,5, 280/4, 300/7,5(c)	

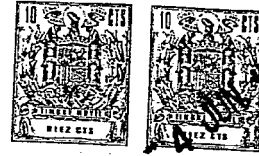
10

15

20

25





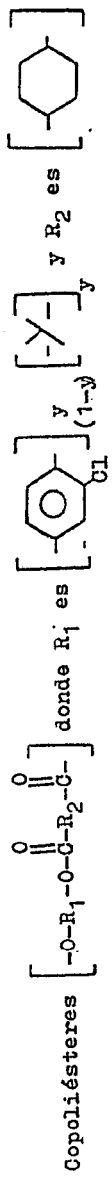
EJEMPLO 4 (continuación)

<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 - AQ° (arco°)</u>
295-300/4,5(c)	- 20/4,4/355 - H - 22(19,3)
235/1, 270/1,5, 280/4, 300/7,5(c)	- 12/3,9/366 - F



1

EJEMPLO 5



Temperatura de fundez, °C

η_{inh}

Polimerización, °C/min/mm

y

Artículo

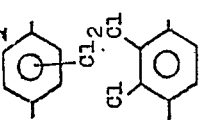
302

299

2,3(1)

260-290/20, 290/30,
290-315/10/1,0,
315/30/0,8-1,0

0,05



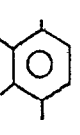
310

312

3,6(3)

283/60, 283/10/0,2,
305/25/0,2

0,05



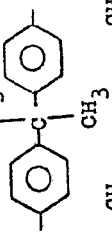
305

305

1,2(2)

283/18, 283/4/0,7,
305/20/0,3

0,05



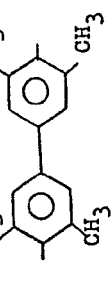
285

250

2,4(1)

255/79, 283/180,
283/127/0,1

0,10



* 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

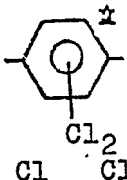
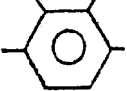
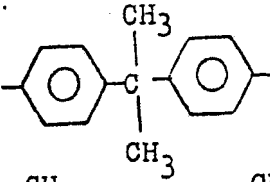
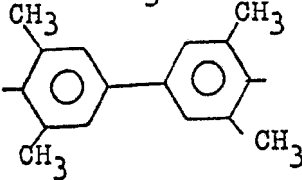
20

25

1

EJEMPLO 5

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

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)
10	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)
15	D		0,10	255/79, 283/180, 283/127/1	2,4(1)

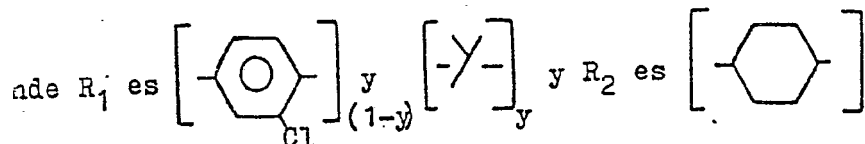
* Nota - En 5A, Y incluye 20 moles por ciento de 2,3-dicloro-1,4
2,5-dicloro-1,4-fenileno

20

25

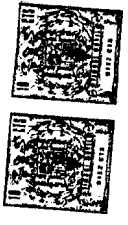


EJEMPLO 5



<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

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



EJEMPLO 5 (continuación)

Artí- culo	Propiedades tal como hilado $\frac{T/E/Mi}{H/F} - AO$ (arco)	Tratamiento térmico, OC/horas	Propiedades después del trata- miento térmico $\frac{T/E/Mi}{H/F} - AO$ (arco)
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
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

1

5

10

15

20

25

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>
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)
	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, 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

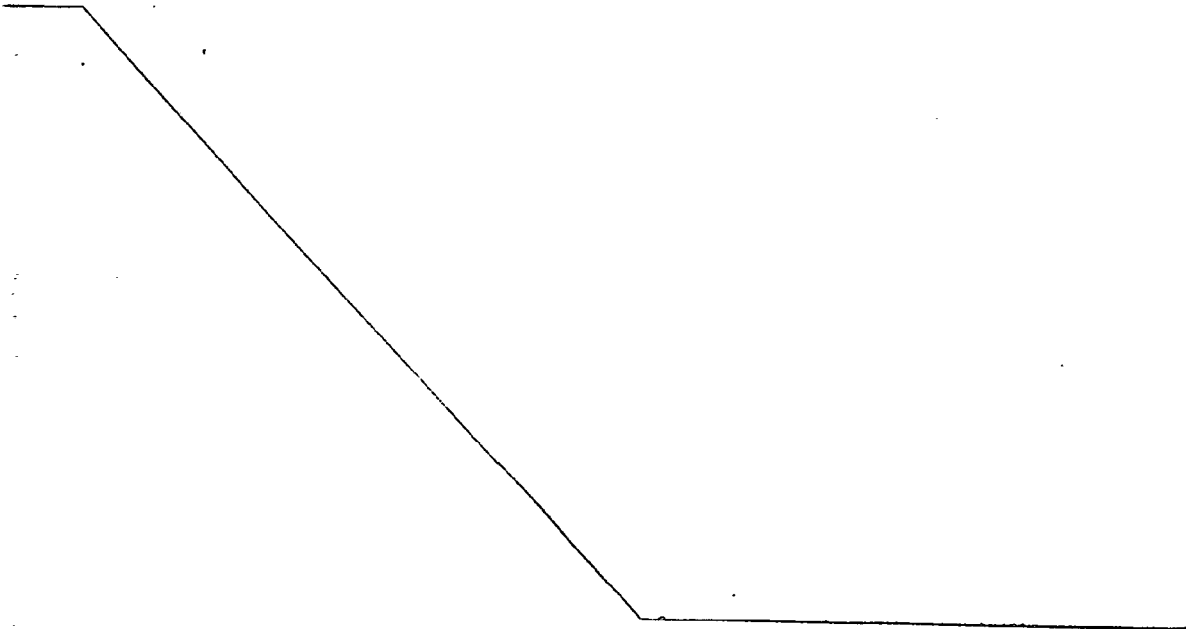
20

25



EJEMPLO 5 (continuación)

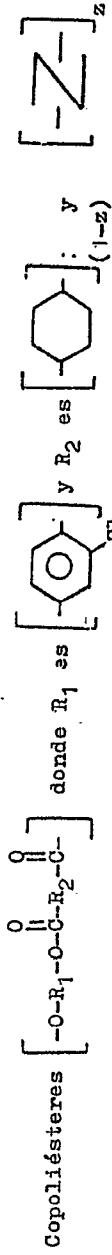
ado o)	Tratamiento térmico, °C/horas	Propiedades después del trata miento térmico $\eta_{inh} - T/E/Mi - H/F - AO' (arco)$
7)	25→230/1, 230-235/0,5, 235-265/1,5, 265-285/0,75, 285-305/0,75 (b)	9,9(2) - 20/3,3/403 - H - 11(17,8)
7)	170/1, 230/1, 260/2, 290/0,75(a)	- - 15/3,4/291 - F
3)	150 a 160/1,5, 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)
3)	202/1, 222/1, 255/2(b)	- - 7,2/4,0/148 - F





1

EJEMPLO 6



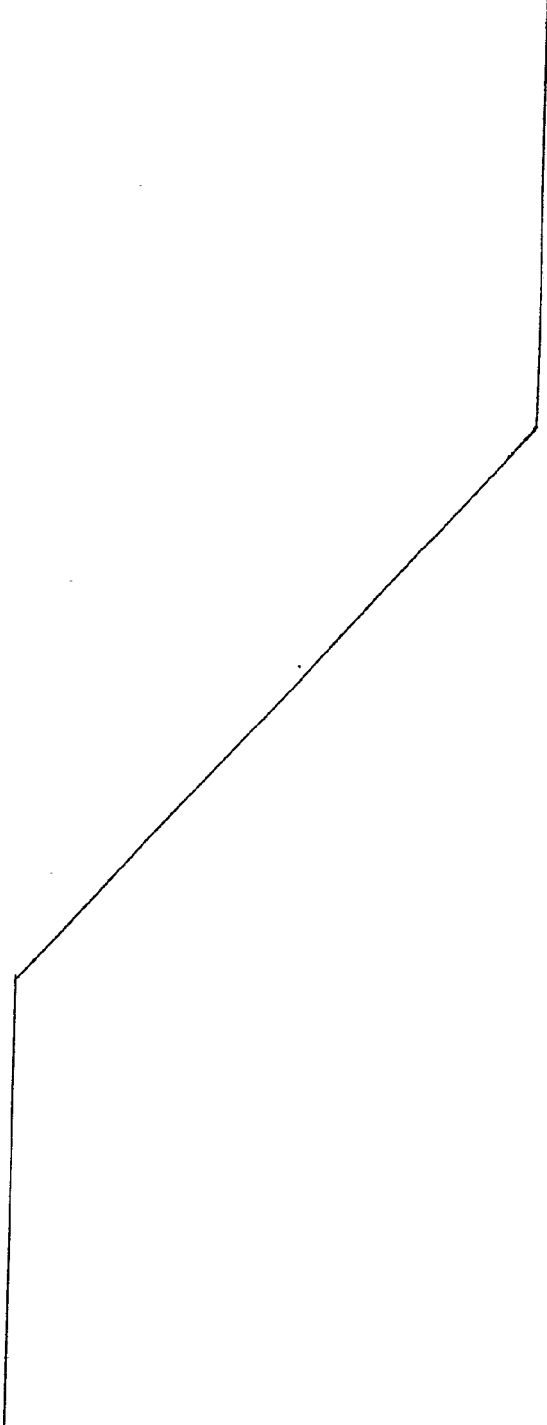
Artí- culo	Z	z	Polymerización, °C/min/mm	η_{inh}	Temperatura de fluidez, °C	Temperatura de la hilera, °C
A		0,05	283/22, 305/15/1,5	2,1(2)	314	293
B		0,10	283/16, 305/20/0,2	1,8(1)	263	290

10

15

20

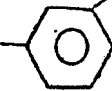
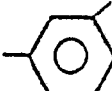
25



1

EJEMPLO 6

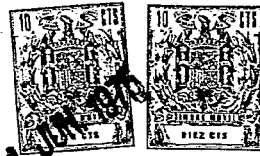
Copoliésteres $\left[-O-R_1-O-\overset{O}{\parallel}C-R_2-\overset{O}{\parallel}C- \right]$ donde R_1 es $\left[\text{C}_6\text{H}_4 \right]$ y R_2 es $\left[\text{C}_6\text{H}_4 \right]$

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

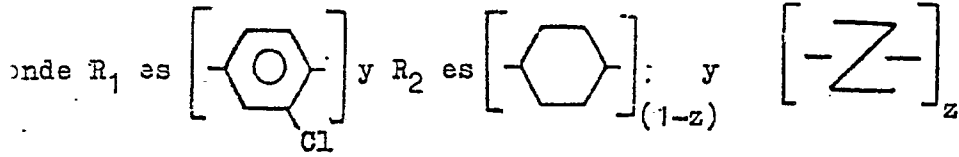
15

20

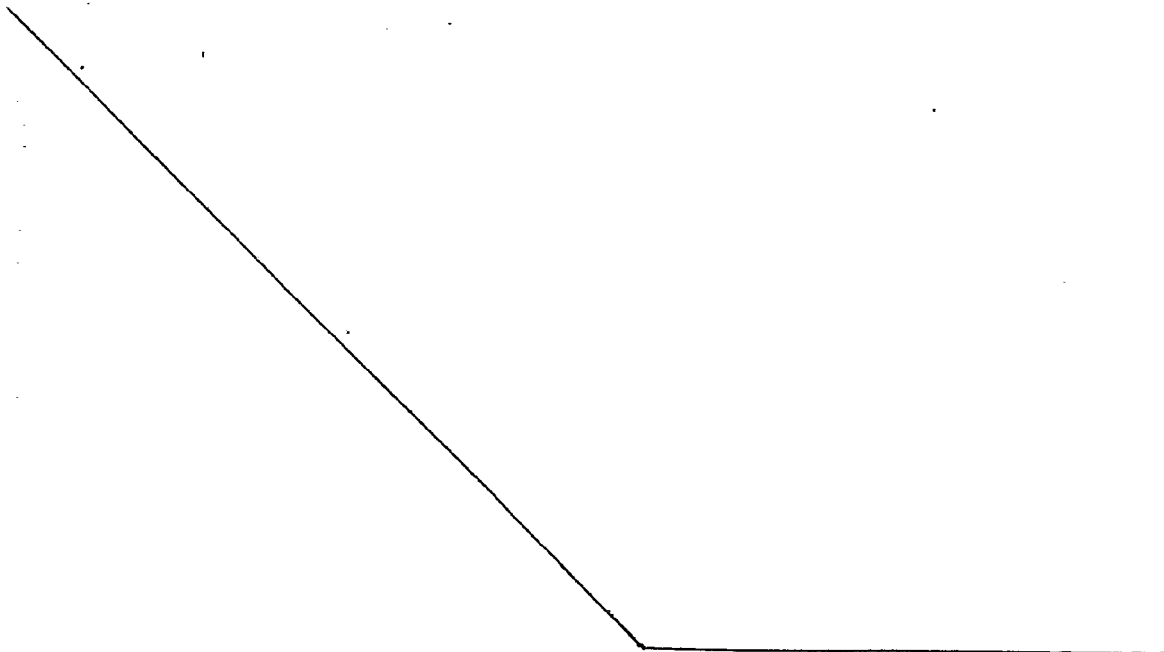
25



EJEMPLO 6



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





1

EJEMPLO 6 (continuación)

Artí- culo	Propiedades tal como hilado T/E/Mi - H/E - AO ^o (arco ^o)	Tratamiento térmico, °C/horas	Propiedades después del trata- miento térmico Tinh - T/E/Mi - H/F - AO ^o (arco ^o)
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

10

15

20

25

1

EJEMPLO 6 (continuación)

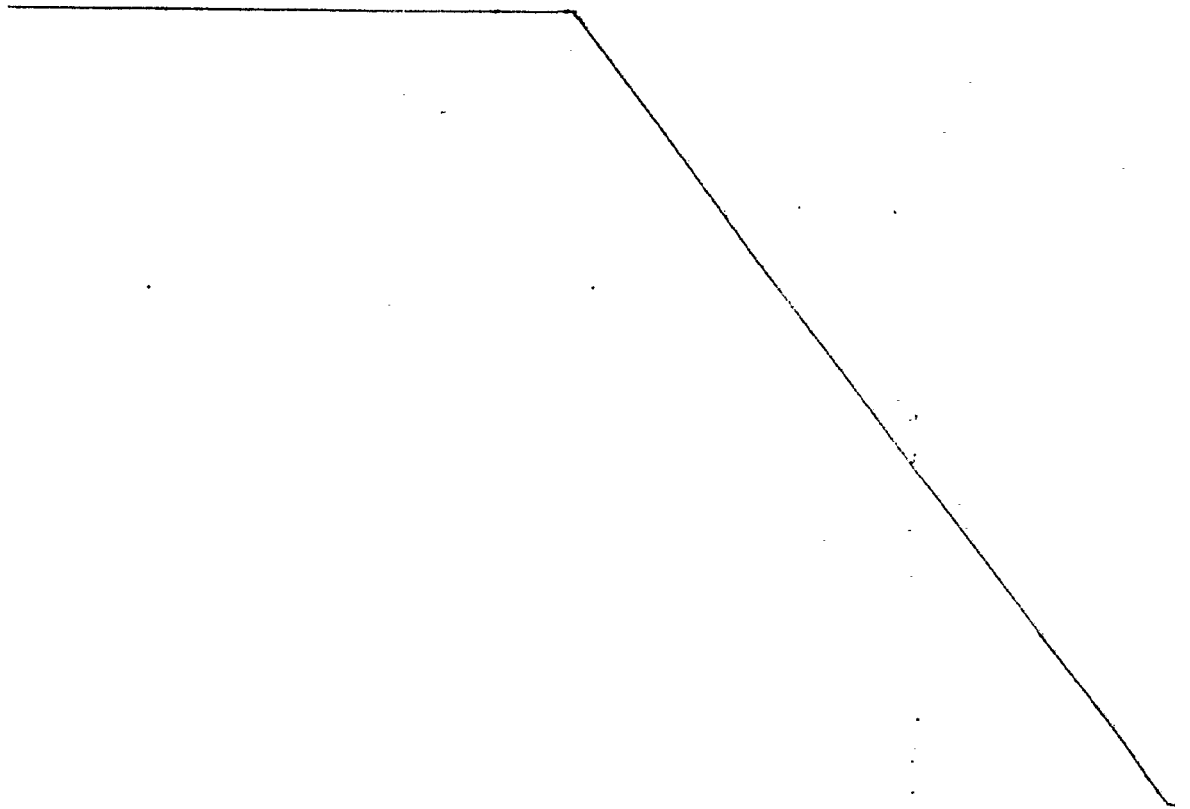
Artículo	Propiedades tal como hilado T/E/Mi - H/E - A0° (arco°)	Tratamiento térmico, °C/horas
5	A 4,3/2,4/187 - F - 14(21)	140-150/0,3, 150→215/0,3, 215-220/1, 220-250/0,7, 250-270/2,3, enfriado, 50→300/0,3, 300/1,2(b)
	B 3,2/2,5/171 - F - 17(18,0)	150 a 160/1,5, 200 a 220/1, 250/2, enfriado a 150/0,5,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

10

15

20

25





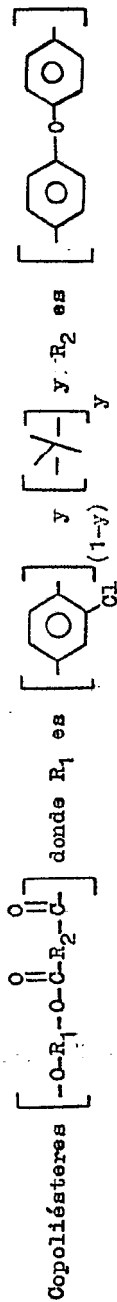
EJEMPLO 6 (continuación)

<u>Tratamiento térmico,</u> <u>°C/horas</u>	<u>Propiedades después del trata-</u> <u>miento térmico</u>
	<u>R_{inh} - T/E/Mi - H/F - AO^o (arco^o)</u>
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



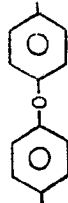
1

EJEMPLO 7



5

Artículo	Y	Y	Polymerización °C/min/mm	η_{inh}	Temperatura de fluidez, °C	Temperatura de la hilera, °C
----------	---	---	-----------------------------	--------------	-------------------------------	---------------------------------

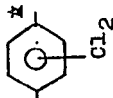


0,10 276/282/75, 282/20/0,4
enfriar, moler el sólido,
275-280/30/0,4 sobre el sólido

316

350

10

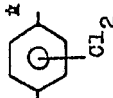


0,06 265-275/37, 265/50,
265-267/75/0,1-1,4

247

250

15



0,05 225-290/12, 290/303/9,
295-305/23,
295-307/60/0,15-0,35

271

300

* Notas - En 7B y 7C, Y es una mezcla de isómeros de dicloro-1,4-fenileno y, en lugar de



20

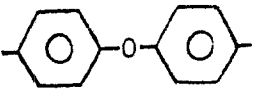
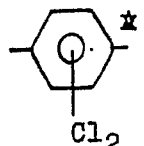
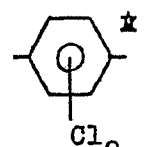
25

1

EJEMPLO 7

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

5

Artículo	Y	y	Polimerización °C/min/mm	η_{inh}	Tem flu
A		0,10	276/282/75, 282/20/0,4 enfriar, moler el sólido, 275-280/30/0,4 sobre el sólido	0,9(1)	
B*		0,06	265-275/37, 265/50, 265-267/75/0,1-1,4	0,60(1)	
C*		0,05	225-290/12, 290/303/9, 295-305/23, 295-307/60/0,15-0,35	Insol.(2)	

10

15

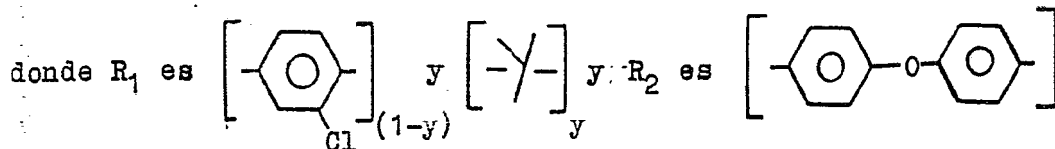
* Notas - En 7B y 7C, Y es una mezcla de isómeros de dicloro-1,4-fe
 $\left[\text{C}_6\text{H}_4 \right]$, R_2 en 7B es $\left[\text{C}_6\text{H}_4 \right]$ y en 7C es $\left[- \right]$

20

25

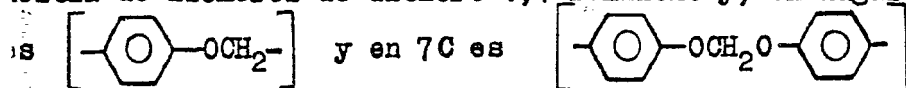


EJEMPLO 7



<u>Polimerización</u> <u>°C/min/mm</u>	<u>η_{inh}</u>	<u>Temperatura de</u> <u>fluidez, °C</u>	<u>Temperatura de la</u> <u>hilera, °C</u>
-282/75, 282/20/0,4 riar, molar el sólido 275-280/30/0,4 so-	0,9(1)	316	350
-275/37, 265/50, -267/75/0,1-1,4	0,60(1)	247	250
-290/12, 290/303/9, -305/23, -307/60/0,15-0,35	Insol.(2)	271	300

mezcla de isómeros de dicloro-1,4-fenileno y, en lugar de





EJEMPLO 7 (continuación)

Artículo	Propiedades tal como hilado T/E/MI - H/F - AO° (arco°)	Tratamiento térmico °C/hora	Propiedades después del tratamiento térmico T/E/MI - H/F - AO° (arco°)
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)
B	4,0/1,8/352 - F - 26(19,2)	150/0,5, 170/1, 220/1,25 (b)	1,0(5) -16/3,2/442 - F - 10(23,0)
C	1,5/3,3/87 - F - 65/18,4)	25 → 220/2, 220-250/3, 250-270/2(b)	- - 5,2/10/71 - F

1

5

10

15

20

25

1

EJEMPLO 7 (continuación)

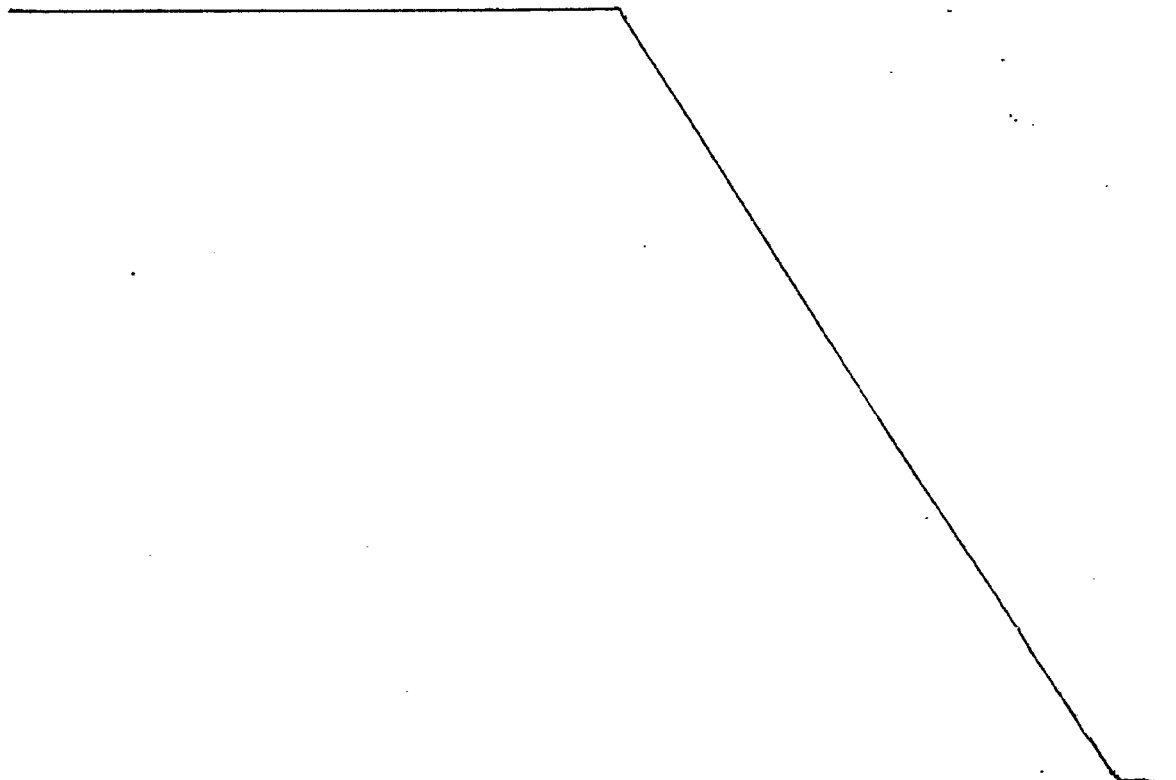
Artí culo	Propiedades tal como hilado	Tratamiento térmico	Propie
	T/E/Mi - H/F - A0°(arco°)	°C/hora	η_{inh} -
5	A 4,7/9,0/97 - F - 35(19,2)	300/1, 315/1, 325/1, 330/1 (b)	Insol(1)
	B 4,0/1,8/352 - F - 26(19,2)	150/0,5, 170/1, 220/1,25 (b)	1,0(5)
10	C 1,5/3,3/87 - F - 65/18,4)	25 → 220/2, 220-250/3, 250-270/2(b)	- -

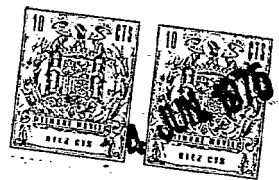
10

15

20

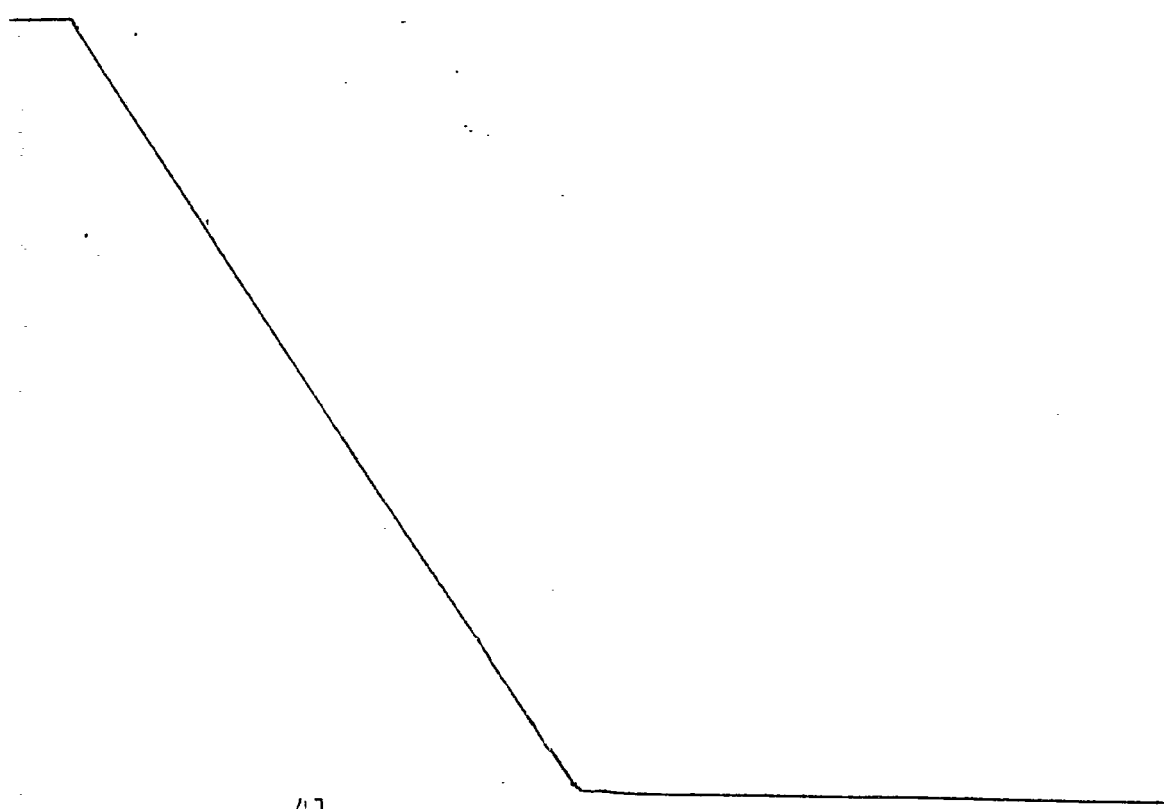
25





EJEMPLO 7 (continuación)

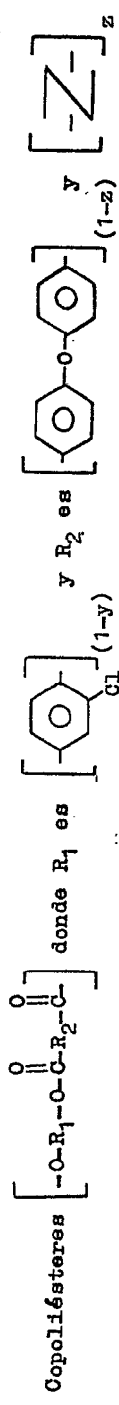
<u>do</u>	<u>Tratamiento térmico</u>	<u>Propiedades después del tratamiento térmico</u>
	<u>°C/hora</u>	<u>$\eta_{inh} - T/E/Mi - H/F - AO^\circ$ (arco^o)</u>
	300/1, 315/1, 325/1, 330/1 (b)	Insol(1)-14/11/102 - F - 11(17,4)
1)	150/0,5, 170/1, 220/1,25 (b)	1,0(5) -16/3,2/442 - F - 10(23,0)
	25 → 220/2, 220-250/3, 250-270/2(b)	- - 5,2/10/71 - F





1

EJEMPLO 8



Artículo Z z Polimerización η_{inh} Temperatura de fluidez, °C Temperatura de la hilera, °C

Artículo	Z	z	Polimerización °C/min/mm	η_{inh}	Temperatura de fluidez, °C	Temperatura de la 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
D*		0,30	255/30, 283/60, 283/5/0,75-0,9	0,9(6)	304	293

* Nota - En 8D, $\left[-O-R_1-O- \right]$ es $\left[-O-\text{C}_6\text{H}_4-S- \right]$ en lugar de $\left[-O-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})-O- \right]$

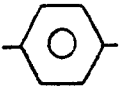
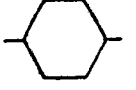
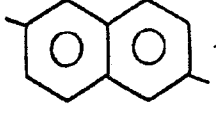
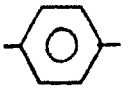
20

25

1

EJEMPLO 8

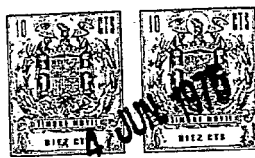
Copoliésteres $\left[-O-R_1-O-\overset{O}{\parallel}C-R_2-\overset{O}{\parallel}C- \right]$ donde R_1 es $\left[\text{C}_6\text{H}_4 \right]$ y R_2 es $\left[\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl}) \right]_{(1-y)}$

Artículo	Z	z	Polimerización °C/min/mm	η_{inh}	T f
A		0,20	293-317/72, 317-320/13/760-99, 319-320/6/99-52, 319/2/52-760	0,7(1B)	
B		0,20	300/100, 300-320/7, 320/82, 320/36/52-198, 320/6/52	0,8(2)	
C		0,20	300/95, 330/16/734-125	0,7(2)	
D*		0,30	255/30, 283/60, 283/5/0,75-0,9	0,9(6)	

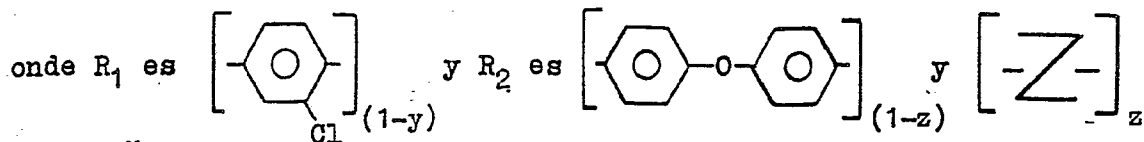
* Nota - En 8D, $\left[-O-R_1-O- \right]$ es $\left[-O-\text{C}_6\text{H}_4-S- \right]$ en lugar de $\left[-O-\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2- \right]$

20

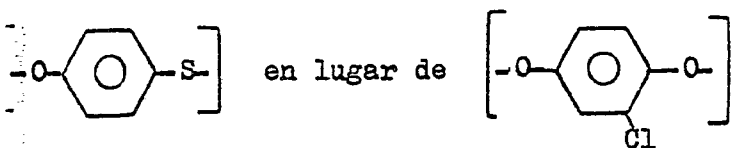
25



EJEMPLO 8



<u>Polimerización °C/min/mm</u>	<u>η_{inh}</u>	<u>Temperatura de fluidez, °C</u>	<u>Temperatura de la hilera, °C</u>
317/72, 320/13/760-99, 320/6/99-52, 2/52-760	0,7(1B)	306	320
100, 300-320/7, 82, 320/36/52-198, 6/52	0,8(2)	305	320
95, 330/16/734-125	0,7(2)	304	312
30, 283/60, 5/0,75-0,9	0,9(6)	304	293





1

EJEMPLO 8 (continuación)

<u>Artí- culo</u>	<u>Propiedades tal como hilado T/E/Mi - H/F - AO° (arco°)</u>	<u>Tratamiento térmico °C/hora</u>	<u>Propiedades después del trata- miento térmico Tinh - T/E/Mi - H/F - AO° (arco°)</u>
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)
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 -
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)
D	1, 4/5, 7/48 - H - 55(19, 2)	222/0, 5; 255/0, 5, 283/4(c)	- - 5, 3/4, 5/106 - H - 10(20, 2)

15

20

25

1

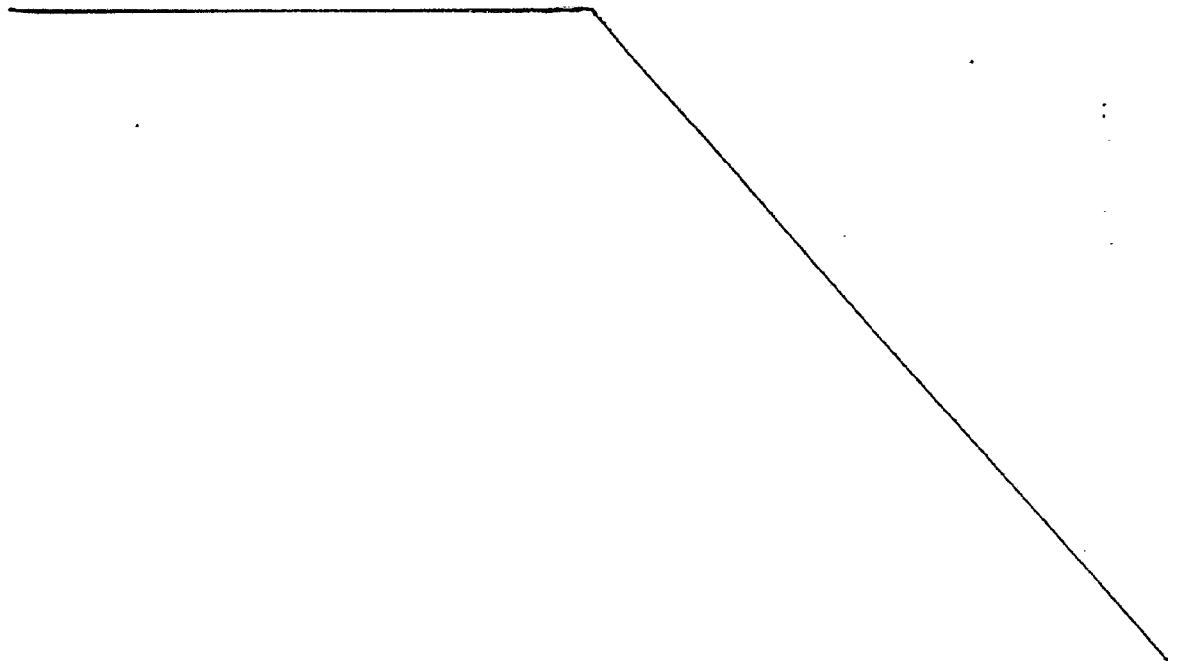
EJEMPLO 8 (continuación)

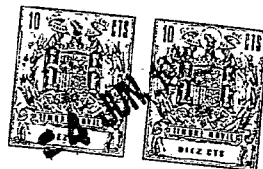
<u>Artí culo</u>	<u>Propiedades tal como hilado</u> <u>T/E/Mi - H/F - A0° (arco°)</u>	<u>Tratamiento térmico</u> <u>°C/hora</u>	
5	A 3,1/2,5/200 - H - 14(20,1)	255/1,25, 270/3(b)	1
	B 2,5/3,1/148 - H - 34(19)	250/1, enfriado a 25°, 260/1, enfriado a 25°, 270/1(b)	
10	C 2,9/7,1/100 - F - 45(18,6)	160/0,75, 200/0,75, 240/1, 270/1(b)	2,
	D 1,4/5,7/48 - H - 55(19,2)	222/0,5, 255/0,5, 283/4(c)	-

15

20

25





EJEMPLO 8 (continuación)

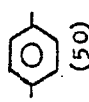
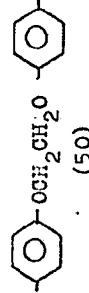
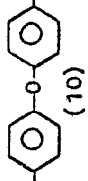
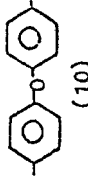

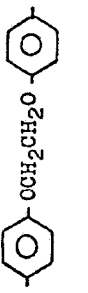
Estado	Tratamiento térmico °C/hora	Propiedades después del tratamiento térmico $\eta_{inh} - T/E/Mi - H/F - A0^\circ(\text{arco}^\circ)$
1)	255/1,25, 270/3(b)	1,4(2) - 10/4,5/185 - H - 11(20,0)
	250/1, enfriado a 25° 260/1, enfriado a 25° 270/1(b)	- - 15/5,9(142 - H -
6)	160/0,75, 200/0,75, 240/1, 270/1(b)	2,4(2) - 12/6,0/149 - H - 17(17,2)
)	222/0,5, 255/0,5, 283/4(c)	- - 5,3/4,5/106 - H - 10(20,2)



1

EJEMPLO 9

Copolísteres $\left[-O-R_1-O-C(=O)-R_2-C(=O)- \right]_y \left[-Y- \right]_y R_2 \text{ es } \left[\text{C}_6\text{H}_4 \right]_y \left[-Y- \right]_y R_2 \text{ es } \left[\text{C}_6\text{H}_4 \right]_y \left[-Z- \right]_z$ donde R_1 es $\left[\text{C}_6\text{H}_4 \right]_y \left[-Y- \right]_y R_2 \text{ es } \left[\text{C}_6\text{H}_4 \right]_y \left[-Z- \right]_z$

Artículo	Y (y)	Z (z)	Polimerización, °C/min/mm	Lineal	Temperatura de fluidez, °C	Temperatura de 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

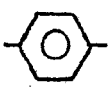


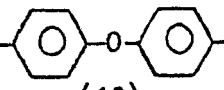
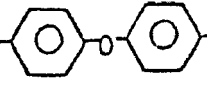
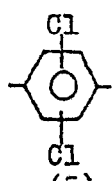


20

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 $\left[\text{C}_6\text{H}_4 \right]$ y $\left[-Y- \right]$,
 $\text{Cl}^{(1-y)}$

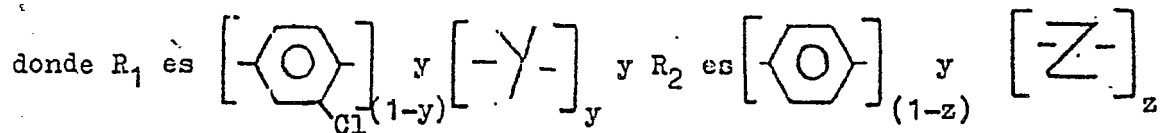
5	Artí culo	Y (y)	Z (z)	Polimerización, °C/min/mm	η_{sp}
	A	 (50)	 -OCH ₂ CH ₂ O-  (50)	290-318/10, 318-324/60, 318-324/60/0,1	Ir
10	B	 (10)	 (10)	305/35, 305/30/1	Ir
15	C	 (5)	 -OCH ₂ CH ₂ O-  (30)	295-320/6, 315-320/60, 315-322/60/0,1-0,5	Ir



20

25



EJEMPLO 9



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



1

EJEMPLO 9 (continuación)

Artículo	Propiedades tal como hilado		Tratamiento térmico, °C/horas	Propiedades después del tratamiento térmico	
	T/E/Mi - H/E - F - AO° (arco°)	T/E/Mi - H/F - AO° (arco°)		linh	T/E/Mi - H/F - AO° (arco°)
A	5,5/2,2/357 - F - 15(19,5)	(1) 25 → 155/0,5, 155-175/1, (1) - - 9/3,2/352 - F 175-220/2, 220-274/1,5, 274-280/0,5(b)	como antes + 70 → 280/1, (2) - - 11/3,7/398 - F 280/1(b)		
B	2,8/0,8/393 - F - 14(20,4)		280/1,5, 300/3(a)	- - 17/3,8/432 - F	
C	7,7/2,5/433 - F - 19(18,8)	(1) 25 → 155/0,5, 155-175/1, (1) - - 13/5,2/306 - F 175-220/2, 220-274/1,5, 274-280/0,5(b)	(2) como antes + 70 → 280/1, (2) - - 18/5,6/423 - F 280/1(b)		

10

15

20

25

1

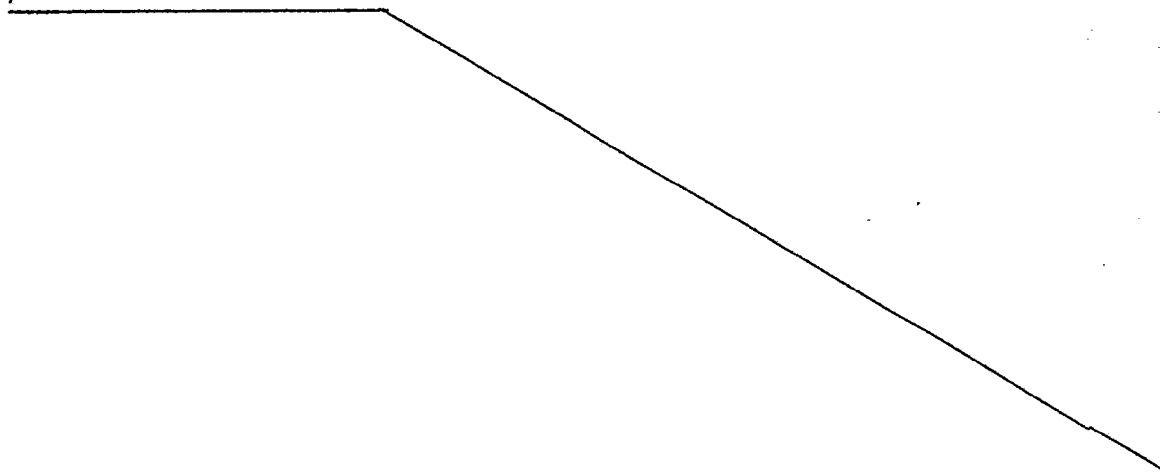
EJEMPLO 9 (continuación)

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

15

20

25





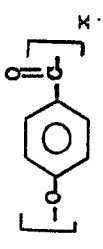
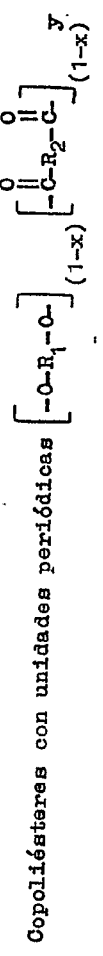
EJEMPLO 9 (continuación)

<u>Estado</u>	<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 - AO^o (arc^o)</u>
)	(1) 25 → 155/0,5, 155-175/1, 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



1

EJEMPLO 10



Artí- culo	R ₁	R ₂	x	Polidimerización °C/min/mm	Temperatura de fluidez, °C	Temperatura de la hilaera, °C
A			0,82	25-305/15, 305/15, 320/10, 320/10/0,5-1	316	330

EJEMPLO 10 (continuación)

Artí- culo	Propiedades tal como hilado T/E/MI. - H/F - A0° (arco°)	Tratamiento térmico °C/hora	Propiedades después del trata- miento térmico Tinh - T/E/MI. - H/F - A0° (arco°)
A	2,5/2,2/149 - F - 26(19,9)	270/0,5, 300/0,5, 310/1, 320/2,5(b)	4,4(4) - 9,1/6,9/75 - F - 26(19,5)

10

15

20

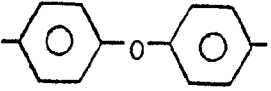
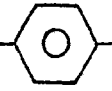
25

1

EJEMPLO 10

Copoliésteres con unidades periódicas $\left[-O-R_1-O- \right]_{(1-x)} \left[\begin{array}{c} O \\ || \\ -C-R_2-C- \\ || \\ O \end{array} \right]_{(1-x)}$

5

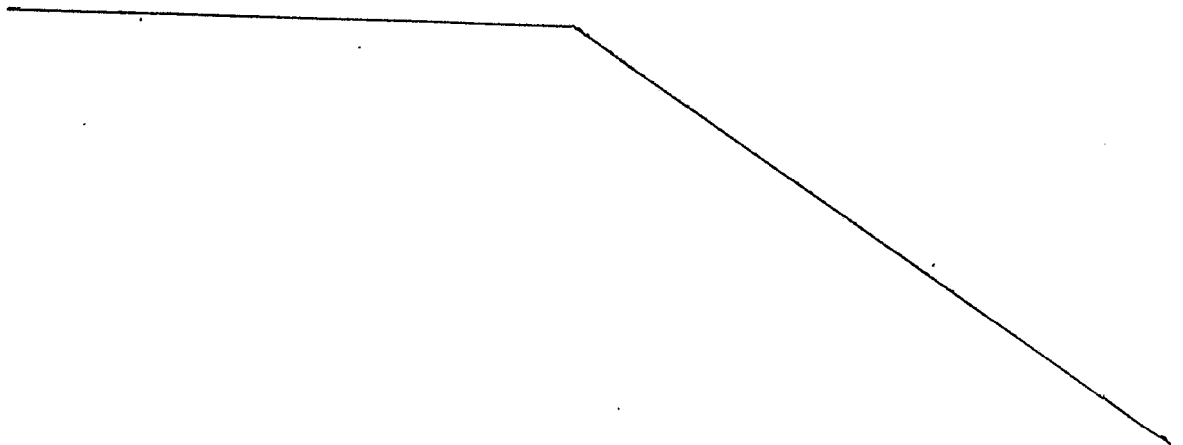
Artículo	R ₁	R ₂	x	Polimerización °C/min/mm
A			0,82	25-305/15, 305/15, 320/10, 320/10/0,5-1

EJEMPLO 10 (continuación)

10

Artículo	Propiedades tal como hilado T/E/Mi. - H/F - AO° (arco°)	Tratamiento térmico °C/hora
A	2,5/2,2/149 - F - 26(19,9)	270/0,5, 300/0,5, 310/1, 320/2,5(b)

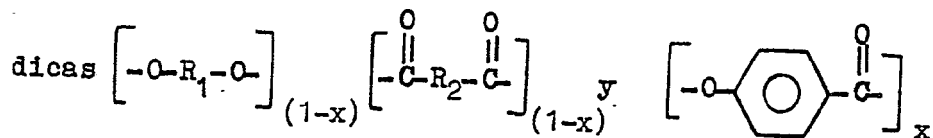
15



25



EJEMPLO 10



<u>x</u>	<u>Polimerización</u> <u>°C/min/mm</u>	<u>η_{inh}</u>	<u>Temperatura</u> <u>de fluidez,</u> <u>°C</u>	<u>Temperatu</u> <u>ra de la</u> <u>hiera, °C</u>
0,82	25-305/15, 305/15, 320/10, 320/10/0,5-1	1,6(2)	316	330

EJEMPLO 10 (continuación)

<u>lado</u> <u>o°)</u>	<u>Tratamiento térmico</u> <u>°C/hora</u>	<u>Propiedades después del trata-</u> <u>miento térmico</u>
		<u>$\eta_{inh} - T/E/Mi - H/F - \Delta O^\circ(\text{arco}^\circ)$</u>
,9)	270/0,5, 300/0,5, 310/1, 320/2,5(b)	4,4(4) - 9,1/6,9/75 - F - 26(19,5)



1 tileno, 4,4'-bifenileno o etilen-dioxi-di-1,4-fenile-
no o menos preferiblemente 1,3-fenileno, cloro- y/o
bromo-1,4-fenileno;

5 III - R₂ está constituido por 20-80 moles por ciento de
bis(4-fenilenoxi)etileno y 80-20 moles por ciento se-
leccionados entre 1,4-fenileno, 1,4-ciclohexileno y
4,4'-bifenileno y R₁ está constituido por 20-100 mo-
les por ciento seleccionados entre metil y cloro-1,4-
fenileno y hasta 80 moles por ciento de 1,4-fenileno;

10 IV - siendo el intervalo de los copolímeros indicados en
los Ejemplos 2 y 3, el siguiente: R₁ está constituí-
do por 85-60 moles por ciento, preferiblemente 70 mo-
les por ciento, de cloro- o metil-1,4-fenileno y 15-
40 moles por ciento, preferiblemente 30 moles por cien-
15 to, de éter oxi-bis(1,4-fenilénico) y R₂ es 1,4-fe-
nileno; y

 V - R₂ está constituido por 20-80 moles por ciento de 1,4-
fenileno y 80-20 moles por ciento de 4,4'-bifenileno
y/o 2,6-naftileno y/o 1,4'-ciclohexileno y/o oxi-bis-
20 (1,4-fenileno) y R₁ es cloro- o metil-1,4-fenileno o
menos preferiblemente bromo-1,4-fenileno.

 Del gran número de polímeros ilustrados resulta evi-
dente que son posibles muchas más variaciones y que pueden
ser tratados de acuerdo con la invención otros polímeros
25 distintos de los poliésteres, v.g. los tiol-ésteres. Aunque



1 probablemente las consideraciones comerciales dictarán una
preferencia de uso de sustancias reaccionantes relativamen-
te sencillas y/o baratas en combinaciones relativamente
simples, debe reconocerse que esta invención se basa en un
5 descubrimiento fundamental y es predecible que muchas com-
binaciones particulares que no han sido descritas exactamen-
te aquí también podrán ser tratadas térmicamente para mejo-
rar sus propiedades.

También se han tratado térmicamente de acuerdo con
10 esta invención los siguientes artículos además de fila-
mentos:

A - Una película resistente con un ángulo de orienta-
ción del borde de unos 20° se prepara a partir de un fundido
anisotrópico de poli(cloro-1,4-fenilen-trans-1,4-ciclohexa-
15 no-dicarboxilato) por extrusión en estado fundido a 303-310°C
en una extruidora Sterling a través de una ranura de las si-
guientes dimensiones: 3" x 3 mils (8 cm x 0,08 mm) sobre un
tambor de colada, enfriamiento en agua y arrollamiento. Des-
pués de un tratamiento térmico en una corriente de nitróge-
20 no a 170°C/3 horas, 230°C/16 horas, 260°C/22 horas, 285°C/
7 horas y 260°C/64 horas, la película enfriada tenía un es-
pesor de 0,04 mm y una resistencia a la tracción/alargamien-
to/módulo de 110.000 psi/3,5 %/2.950.000 psi (7700 kg/cm²/
3,5 %/207.000 kg/cm²).

25 B - Las barras moldeadas a partir de los poliésteres



1 de la invención han mostrado buenas propiedades de rigi -
dez, medida por el módulo de flexión (MF) y de tenacidad,
medida por la resistencia al impacto Izod con entalladu -
ra (nI); por ejemplo, unas barras de poli(cloro-1,4-feni -
5 len-1,4-ciclohexano-dicarboxilato) han presentado un MF
de 580.000 psi (41.000 kg/cm²) y un valor de la nI de
2,2 pies.libras/pulgada (12 kg.cm/cm) de entalladu -
ra.

10 Creemos que estas barras pueden ser tratadas
térmicamente siempre que se adopten las precauciones nece
sarias para separar los sub-productos de polimerización,
lo que plantea más problemas en los artículos masivos que
en el caso de los filamentos o películas, que son relati -
vamente delgados. Esperamos que, para algunos fines, pueda
15 resultar preferible el calentamiento interno, por ejemplo
por medios dieléctricos, para evitar que se polimerice pri -
mero la superficie del artículo y se cree una cubierta que
impida o evite la separación de los sub-productos.

20 Hemos tratado térmicamente barras de poli(clo -
ro-1,4-fenilen-tereftalato/2,6-naftalato) (70/30) para
aumentar la resistencia al impacto Izod con entalladura
en un 250 % aproximadamente.

25



1 Las características aquí citadas se midieron como
sigue:

Anisotropía óptica - ETO (Ensayo termo-óptico)

5 Es sabido que los materiales translúcidos ópticamen-
te anisótropos hacen que la luz polarizada sea transmiti-
da en sistemas ópticos equipados con polarizadores cruza-
dos mientras que la transmisión de luz debe ser teóricamen-
10 te cero para los materiales isotrópicos bajo las mismas
condiciones. El siguiente ensayo termo-óptico (ETO) utiliza
esta característica para identificar los poliésteres que
presentan anisotropía con un aparato que es esencialmente
similar al descrito por I. Kirshenbaum, R. B. Issacson y
15 W.C. Feist, Polymer Letters, 2, 897-901 (1964) pero utili-
zando unidades del aparato que nos han resultado asequi -
bles. Este procedimiento fué proyectado especialmente pa-
ra ensayar los poliésteres y puede requerir modificaciones
20 para otros polímeros.

El ensayo termo-óptico (ETO) requiere un microscopio
polarizante con una óptica exenta de tensiones y una extin-

25



1 ción suficientemente alta con los polarizadores cruzados
(90°) para ser capaz de dar la transmisión de fondo estable-
cida más adelante. Se utilizó un microscopio Leitz Dialux-
5 Pol para la determinación aquí indicada. Fué equipado con
polarizadores Polaroid, oculares binoculares y una placa de
calefacción. A la parte superior del tambor del microscopio
se fijó un fotodetector. El microscopio tenía 32 aumentos,
un objetivo que trabajaba a larga distancia y una placa
10 Roja I (utilizada solamente cuando se realizan observacio-
nes visuales con polarizadores cruzados; insertada formando
un ángulo de 45° con cada polarizador). La luz procedente
de una fuente luminosa se dirige a través del polarizador,
a través de la muestra situada sobre la placa de calefacción
y a través del analizador hasta el fotodetector o los ocula-
15 res. Una platina permite transferir la imagen de los ocula-
res al fotodetector. La placa de calefacción utilizada es
capaz de ser calentada a 500°C. Se empleó una placa de ca-
lefacción a vacío "Unitron" modelo MHS (Unitron Instrument
Co., 66 Needham St., Newton Highlands, Massachusetts 02161).
20 La señal del fotodetector es amplificada y alimentada al
eje Y de un registro X-Y. La respuesta del sistema a la in-
tensidad luminosa debe ser lineal y el error de la medida
debe estar dentro de ± 1 en el gráfico. La placa de calefac-
ción va provista de dos pares termoelectrónicos fijados. Uno
25 está conectado al eje X del registro X-Y para registrar la



1 temperatura de la placa y el otro a un controlador de tempe-
ratura programado. El microscopio se enfoca visualmente
(con los polarizadores cruzados) sobre una muestra de polí-
mero preparada y montada como se describe más adelante. La
5 muestra, pero no el cubreobjetos, se retira de la trayecto-
ria óptica. El analizador Polaroid del microscopio se reti-
ra de la trayectoria óptica, la platina se desplaza para
transferir la imagen al fotodetector y el sistema se ajus-
ta de manera que una desviación de toda la escala (18 cm
10 sobre el papel de gráfico empleado) sobre el eje Y del re-
gistro X-Y corresponde al 36 % de la señal del fotómetro.
Se registra el valor de la transmisión a fondo con los po-
larizadores cruzados (90°) y con el cubreobjetos pero no
con la muestra, en la trayectoria óptica. La transmisión de
15 fondo en el sistema utilizado debe ser independiente de la
temperatura y debe ser inferior a alrededor de 0,5 cm sobre
el papel de gráfico.

La muestra es preferiblemente una sección de 5μ mi-
crotomizada con una cuchilla de diamante de una viruta sóli-
da bien unida de polímero puro (por ejemplo como el preparado
20 en los ejemplos), montado en una resina epoxi. Un método me-
nos preferido, pero especialmente útil para los materiales de
bajo peso molecular que se quiebran cuando son microtomizados,
consiste en calentar sobre una placa caliente una muestra de
25 polímero finamente dividido sobre un cubreobjetos que descan-



1 sa sobre un porta de un microscopio. La temperatura de la
placa caliente (inicialmente alrededor de 10°C por encima
de la temperatura de fluidez del polímero) se aumenta has-
ta que el polímero exactamente se une formando una película
5 delgada cuyo espesor es esencialmente equivalente al de las
secciones microtomizadas, es decir, alrededor de $5\ \mu$.

La sección de la muestra se comprime plana entre cu-
breobjetos. Se retira un cubreobjetos y la muestra que permane-
ce sobre el otro se coloca (con el vidrio debajo) sobre la
10 placa de calefacción. Se mide la transmisión de fondo y la
muestra se coloca de manera que esencialmente toda la luz
interceptada por el fotodetector atraviese la muestra. Con
la muestra entre los polarizadores cruzados (90°) y bajo ni-
trógeno, se registra la intensidad luminosa y la temperatu-
15 ra sobre el registro X-Y a medida que la temperatura se ele-
va a una velocidad programada de unos $14^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ desde 25°
hasta 450°C . La temperatura de la muestra se obtiene a par-
tir de la temperatura registrada empleando una curva de ca-
libración adecuada.

20 El uso del ensayo ETO será descrito además haciendo
referencia al dibujo que acompaña a esta memoria en el que
se muestran los trazos de intensidad luminosa representados
en función de la temperatura para el poli(tereftalato de
25 etileno) que forma un fundido isotrópico (Curva A) en con-
traste con un poliéster que puede ser tratado térmicamente



1 de acuerdo con la invención, el poli(cloro-1,4-fenilen-trans-
1,4-ciclohexanodicarboxilato) que forma un fundido anisotró-
pico (Curva B).

5 La intensidad de la luz transmitida a través del anali-
zador cuando se colocan entre los polarizadores cruzados
(90°) unos fundidos isotrópicos (la muestra debe estar com-
pletamente fundida) es esencialmente la de la transmisión
de fondo (la obtenida cuando la muestra pero no el cubreobje-
tos está fuera del campo de visión con los polarizadores cru-
zados 90°). A medida que se forma el fundido, la intensidad
10 de la transmisión de la luz (1) es ya esencialmente la de
la transmisión de fondo o (2) disminuye hasta estos valores
desde un valor más alto como en la Curva A de la Figura, que
ilustra un trazo de intensidad del poli(tereftalato de etile-
no) que forma un fundido isotrópico.
15

Se considera que los polímeros que pueden ser tratados
de acuerdo con esta invención forman fundidos anisotrópicos
si, a medida que una muestra es calentada entre polarizadores
cruzados (90°) a temperaturas superiores a su temperatura de
20 fluidez, la intensidad de la luz transmitida en el registro
gráfico tiene una altura que es por lo menos dos veces la
altura del trazo de la transmisión de fondo y es por lo me-
nos 0,5 cm mayor que el trazo de la transmisión de fondo. A
medida que se forman estos fundidos, el valor (altura) del
25 trazo de la transmisión de la luz (1) es por lo menos 0,5 cm



1 mayor que la de la transmisión de fondo y es por lo menos
dos veces igual a la del fondo o (2) aumenta hasta ese
valor. La Curva B de la Figura es del tipo (2) e ilustra
el tipo de trazo de la intensidad habitualmente obtenida pa
5 ra los sistemas que forman fundidos anisotrópicos de acuerdo
con nuestra experiencia.

Los polímeros que pueden ser tratados térmicamente de
acuerdo con esta invención con frecuencia presentan anisotro-
pía óptica en todo el intervalo de temperatura ensayado, es
10 decir, desde la temperatura de fluidez hasta la temperatura
de descomposición del polímero o la temperatura máxima del
ensayo (450°C). Sin embargo, para algunos polímeros, partes
del fundido pueden volverse isotrópicas cuando el fundido
comienza a descomponerse térmicamente. Para otras especies,
15 el carácter del fundido puede cambiar completamente de anisotrópico a isotrópico al aumentar la temperatura.

η_{inh} (viscosidad inherente) - se determina como en
la patente estadounidense 3.827.998 pero con estos sistemas
disolventes (proporciones en volumen):

- 20 (1) 60 % de ácido trifluoracético/40 % de cloruro de metileno
tileno
(1B) 30 % de ácido trifluoracético/70 % de cloruro de metileno
tileno
(2) hidrato de 1,3-dicloro-1,1,3,3-tetrafluoracetona
25 (3) 50 % de disolvente (2)/50 % de percloroetileno



1 (4) p-clorofenol

(5) 15 % de ácido trifluoracético/35 % de cloruro de metileno/25 % de disolvente (2)/25 % de percloroetileno

(6) 50 % de disolvente (5)/50 % de disolvente (4).

5 El intervalo de viscosidades inherentes adecuadas dependerá en gran parte de la flexibilidad de las moléculas del polímero y las viscosidades inherentes solamente son pertinentes a los polímeros solubles. Pueden ser útiles, por ejemplo como revestimientos, los polímeros con una viscosidad inherente tan baja como 0,3. Para los polímeros solubles, las viscosidades inherentes debe ser en general inferiores a 4,0, para mayor facilidad de transformación. Como es sabido, unas viscosidades del fundido excesivamente altas producen problemas de transformación, v.g. en la hilatura por fusión de filamentos. Los filamentos insolubles que fluyen dentro de los intervalos indicados de temperatura de fluidez pueden resultar útiles comercialmente.

15 Temperatura de fluidez - Se trata de la temperatura a la cual fluye el polímero. A medida que aumenta la viscosidad del fundido, se manifiesta porque los bordes cortantes de una diminuta viruta de polímero de una fibra cortada se vuelven redondeados. La temperatura de fluidez es determinada por observación visual de la muestra sobre un cubreobjetos situado entre polarizadores cruzados (90°) sobre el sistema de placa de calefacción descrito aquí para el procedi-

20

25



1 miento ETO. Una velocidad de calefacción adecuada es habi-
tualmente de $14^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ pero, en algunos casos, cuando se
produce una rápida polimerización adicional, se emplea una
velocidad mayor, alrededor de $50^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$.

5 La temperatura de fluidez de cualquier muestra parti-
cular dependerá de su historia. Por ejemplo, algunas veces
los artículos configurados tienen temperaturas de fluidez
diferentes de la del polímero a partir del cual se ha con-
figurado el artículo; la calefacción paso a paso normalmente
10 eleva la temperatura de fluidez y permite elevar progresi-
vamente la temperatura del tratamiento térmico por encima de
la temperatura de fluidez inicial, como se indica en algu-
nos de los ejemplos.

15 Para ser transformables, los polímeros deben fluir a
temperaturas inferiores a aquéllas a las cuales se produce
una descomposición rápida, ya que de otra forma sería nece-
sario emplear plastificantes, disolventes u otras técnicas
para conseguir los artículos configurados deseados. Aunque
puede resultar práctico transformar algunos polímeros con
20 temperaturas de fluidez tan altas como 450°C , por ejemplo,
la temperatura de fluidez debe ser preferiblemente inferior
a 400°C , v.g. debe estar comprendida entre 200 y 370°C y
especialmente entre 250 y 350°C .

25 El factor de estirado en hilatura es la relación en-
tre la velocidad del hilo extruido (medida en el arrollamien



1 to) y la velocidad del fundido a través de la hilera, sien
do esta última el volumen fundido extruído por minuto di-
vidido por (la superficie transversal de cada orificio x el
número de orificios).

5 Propiedades del filamento - Estas se dan para los
filamentos tal como hilados y para los filamentos tratados
térmicamente. Las propiedades de tracción fueron medidas co-
mo en la patente estadounidense 3.827.998 y la "H" o "F"
indica si se han medido las propiedades de un hilo multifi-
10 lamentoso o de un filamento. AO° (arco^o) indica el ángulo
de orientación y (el arco específico 2θ) como en la patente
estadounidense 3.671.542 y fueron medidos por el método (2)
de dicha patente.

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

20

25



1

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para aumentar la tenacidad de un artículo configurado formado a partir de un polímero lineal sintético que es capaz de formar un fundido anisotrópico, donde el artículo configurado es sometido a tratamiento térmico de manera que su tenacidad es aumentada por lo menos en un 50 %.

5

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el polímero se forma por policondensación de los materiales de partida apropiados y se forma en un artículo configurado y se somete a tratamiento térmico antes de que se haya producido por otro medio algún acabado terminal significativo de las moléculas de polímero.

10

3. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 o 2, donde el artículo configurado es un filamento y el tratamiento térmico se prosigue hasta que la tenacidad es superior a 10 g/denier.

15

4. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 3, donde el tratamiento térmico se lleva a cabo a una temperatura comprendida dentro de los 20°C por debajo de la temperatura de fluidez del filamento.

20

5. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 4, donde el tratamiento térmico se lleva a cabo a una temperatura que se eleva progresivamente a medida que aumenta la temperatura de fluidez del artículo configurado.

25



- 1 6. Un procedimiento según cualquiera de las Reivind-
dicaciones 1 a 5, donde el artículo configurado, antes del
tratamiento térmico, tiene una temperatura de fluidez de
200°C como mínimo.
- 5 7. Un procedimiento según cualquiera de las pre-
cedentes reivindicaciones, donde el artículo configurado
es sometido a tratamiento térmico mientras se encuentra
en un estado esencialmente relajado.
8. Un procedimiento según cualquiera de las prece-
10 dentes reivindicaciones, donde el artículo configurado se
forma a partir de un fundido anisotrópico.
9. Un procedimiento según la Reivindicación 8, do-
de se hila un filamento a partir de un fundido anisotrópico
y después se somete al tratamiento térmico.
- 15 10. Un procedimiento según cualquiera de las pre-
cedentes reivindicaciones, donde el artículo configurado
es un filamento y el tratamiento térmico se realiza a una
temperatura que no es tan alta que resulte impracticable
para volver a arrollar el hilo debido a que se produzca una
20 fusión entre los filamentos.
11. Un procedimiento según cualquiera de las pre-
cedentes reivindicaciones, donde el polímero empleado es
un poliéster que comprende restos de uno o más fenoles di-
25 hídricos y de uno o más ácidos dicarboxílicos aromáticos



1 y/o cicloalifáticos, con una temperatura de fluidez de 200°C como mínimo y capaz de formar un fundido anisotrópico a partir del cual pueden hilarse por fusión filamentos orientados, con la condición de que están excluidos:

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

15 12. Un procedimiento según la Reivindicación 11, donde el poliéster comprende estructuras totalmente cíclicas en las que algunos de los anillos están sustituidos con átomos de cloro y/o bromo y/o grupos alquilo inferior.

13. Un procedimiento según la Reivindicación 12, donde la citada sustitución se produce sobre un anillo aromático.

20 14. Un procedimiento según la Reivindicación 13, donde la citada sustitución se produce sobre el resto de un fenol dihidrico.

25 15. Un procedimiento según las Reivindicaciones 11 a 14 en el que el poliéster está constituido predominantemente por estructuras cíclicas con ligandos éter entre los anillos.



4 JUN 1975

1 16. Un procedimiento según las Reivindicaciones 11 a
15, en el que el poliéster está constituido predominantemente
por estructuras cíclicas conteniendo cadenas que continen gru-
pos alifáticos entre los anillos.

5 17. Un procedimiento según las Reivindicaciones 11 a
16, en el que el poliéster es un copolímero.

18. Un procedimiento según las Reivindicaciones 11 a
17, en el que el poliéster contiene estructuras cíclicas sus-
tituídas con cloro.

10 19. Un procedimiento según las Reivindicaciones 11
17, en el que el poliéster contiene estructuras cíclicas sus-
tituídas con grupos alquilo inferior.

15 20. Un procedimiento según la Reivindicación 19, en
el que el poliéster contiene estructuras cíclicas sustituídas
con grupos metilo.

21. Un procedimiento según cualquiera de las Reivin-
dicaciones 11 a 17, en el que el poliéster contiene estructu-
ras cíclicas sustituídas con bromo.

20 22. Se reivindica por último como objeto sobre el que
ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN PRO-
CEDIMIENTO PARA AUMENTAR LA TENACIDAD DE UN ARTICULO CONFIGU-
RADO.

25



1 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente memoria descriptiva que consta de sesenta y cuatro
páginas mecanografiadas y dibujos que se acompañan.

5

Madrid, 9 mayo 1.975

BERNARDO UNGRIA

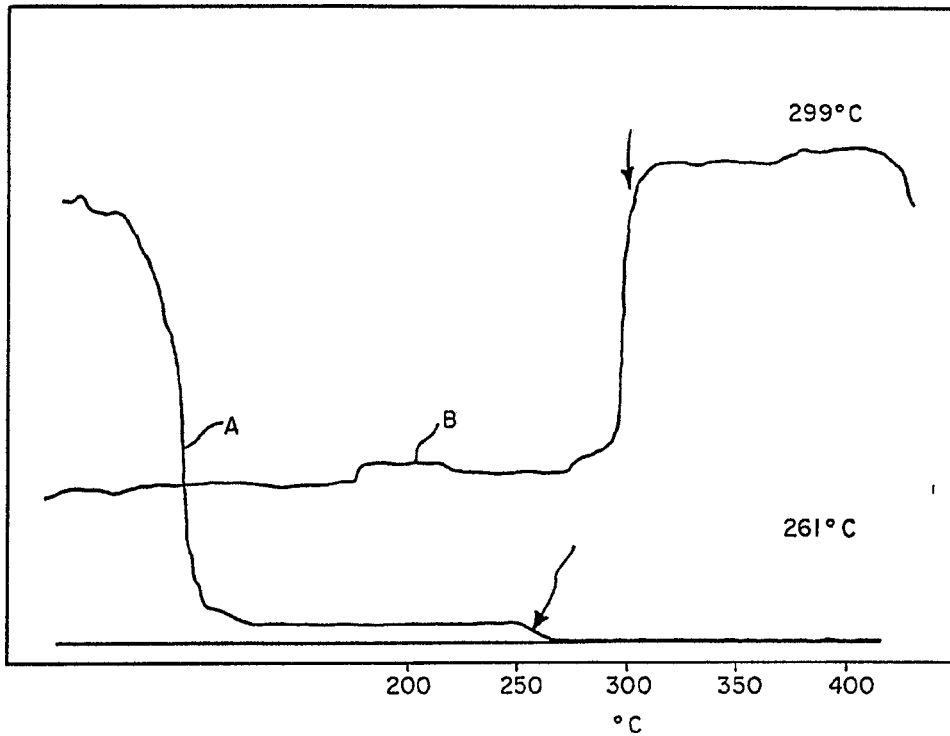
P.p.

10

15

20

25



ESCALA VARIABLE
Madrid, 9 mayo 1.975
BERNARDO UNGRIA

P.P. *[Signature]*