

PATENTE DE INVENCION

DT 3864.

437898

Int. Cl.: 6086

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE COPOLIAMIDAS ESTADISTICAS
U ORDENADAS.

Solicitante: RHONE-POULENC-TEXTILE, entidad francesa, residente en
5, Avenue Percier, 75008 PARIS, Francia.-

La invención se refiere a un procedimiento para preparar copoliámidas arilalifáticas capaces de formar composiciones conformables ópticamente anisotropas.

Se conocen ya las poliamidas aromáticas y poli-parabenzamidas respectivamente por las patentes americanas

5.

3.063.966 y 3.600.350, pero si en estos textos se reconocía su fermaestabilidad, ninguna propiedad óptica traduciendo una organización particular de sus soluciones estaba descrita.

5. Luego, las patentes americanas 3.673.143 y 3.671.542 describieron la obtención de composiciones ópticamente anisotropas a base de poliamidas aromáticas particulares que conducen a fibras con módulo de elasticidad inicial elevado respectivamente superior a 1.500 g/tex y 2.700 g/tex
10. para cada una de estas patentes. Pero, según estos dos textos, para obtener esta propiedad óptica particular de las soluciones o composiciones de hilado, estas poliamidas no deben contener más de un 10 % de unidades que no sean el segmento p-fenileno en la primera patente americana y los segmentos p-fenileno, bifenileno-4,4' y naftileno-1,5 ó -2,6 en
15. la segunda, así como sus derivados clorados. Además, mientras que la segunda patente solo prevé unidades aromáticas como otras unidades, la primera bien precisa que, cuando estas otras unidades no son aromáticas, por ejemplo alifáticas, no deben éstas exceder un 5 % del número total de unidades.
20. También se conoce por la patente francesa 2.134.582 como se hilan composiciones ópticamente anisotropas, sólidas a temperatura ordinaria, constituidas por un disolvente que puede ser el ácido sulfúrico o sus derivados clorados o fluorados y una poliamida conteniendo unidades seleccionadas entre
25. $\text{CO-R}_n\text{-CO-}$, -NH-R'-NH- y -CO-R''-NH- en las cuales un 95 % en moles del total de los radicales R, R' y R'' son radicales rígidos. Tales composiciones conducen a hilos presentando una tenacidad de al menos 162 g/tex.
30. En cambio, la patente americana 3.622.545 que des-

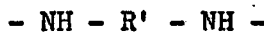
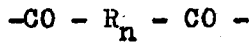
cribe copoliamidas arilalifáticas ordenadas y segmentadas cuyos radicales alifáticos presentan de 4 a 12 grupos metileno, la proporción en moles de los radicales alifáticos pudiéndolo variar de 1/26 a 1/6, muestra que la introducción de radicales alifáticos flexibles en un polímero con estructura rígida similar a los polímeros descritos en la solicitud francesa 2.134.582 conduce a polímeros que no parecen poseer las propiedades excepcionales de los polímeros rígidos. En efecto, según esta patente, un polímero a base de cloruro, clorhidrato de p-aminobenzoilo, p-fenilendiamina y cloruro de adipoilo conteniendo solo 4% de segmentos flexibles - $(CH_2)_4$ - en relación con el total de los radicales divalentes, a pesar de una viscosidad inherente de 1,72, conduce a hilos con propiedades muy malas pues, al salir del baño de coagulación, su tenacidad solo es de 19,8 g/tex y su módulo de elasticidad inicial solo es de 666 g/tex (ej. 10).

También C. Aubineau, R. Audebert y G. Champetier en el Bull de la Société Chimique de Francia (1970, nº 2, p. 533-539), estudiando la influencia de la sustitución de eslabones polimetileno por eslabones p-fenileno, concluyeron en una mejoración de las propiedades térmicas. Pero, según estos autores, estos polímeros cuya viscosidad inherente no excede 0,92 no presentan propiedades particulares, incluso en solución en el ácido sulfúrico y esto no obstante el isomorfismo de ciertos eslabones polimetileno con el eslabón p-fenileno.

Se ha encontrado ahora, cuando no se esperaba por lo dicho más arriba, que pueden obtenerse composiciones sulfúricas anisotropas por medio de copoliamidas particulares conteniendo menos de un 95% de segmentos rígidos.

La presente invención se refiere a composiciones conformables, sulfúricas, fluidas, ópticamente anisótropas a temperatura inferior a 100°C, a base de una copoliamida estadística u ordenada con viscosidad inherente de al menos 1, constituida por unidades:

5.



y eventualmente $-\text{CO} - \text{R}'' - \text{NH} -$, en las cuales al menos un 5 % y preferentemente de un 5 a un 35 % en moles del total de los radicales R, R' y R'' son radicales flexibles tetrametileno o butenileno, eventualmente sustituidos por uno o varios alcoiles inferiores o átomos de halógeno, el resto de los radicales R, R' y R'' siendo constituido por segmentos rígidos que pueden ser idénticos o diferentes, cuya mayoría seleccionase entre los segmentos p-fenileno, transcicloexileno-1,4, trans-trans-butadienileno-1,4, piridileno-2,5 y 1,4- $\begin{matrix} \diagup & & \diagdown \\ 2 & & 2 \end{matrix}$ -biciclooctileno o sus derivados sustituidos y n pudiendo ser 0 ó 1.

10.

15.

20.

La presente invención se refiere también a los hilos y fibras con buenas propiedades mecánicas obtenidas a partir de estas soluciones.

25.

La presente invención se refiere por fin al procedimiento para la obtención de las copoliamidas que pueden formar composiciones anisotropas, así como a estas copoliamidas.


30.



Por radicales rígidos se entienden:

1) los radicales rígidos simples, es decir los radicales carbocíclicos, aromáticos o heterocíclicos con un anillo único o con varios anillos condensados, el radical trans-1,4-cicloexileno, el radical 1,4- $\begin{matrix} \diagup & & \diagdown \\ 2 & & 2 \end{matrix}$ -biciclooctileno y los radica-

5. les vinileno $-\text{CH}=\text{CH}-$ y etinileno $-\text{C}=\text{C}-$, todos estos radicales siendo unidos al resto de la cadena por enlaces alargados, es decir coaxiales, como en el semento p-fenileno, o paralelos, como en el radical naftileno-1,5 y los radicales dispuestos en forma trans,

2) las series de radicales rígidos simples unidos entre sí por enlaces alargados y los radicales cíclicos ligados entre sí, por grupos azo $-\text{N}=\text{C}-$ o azoxi $-\text{N}=\text{O}-\text{N}-$.

10. Entre los radicales rígidos preferidos para la realización de la presente invención, pueden citarse los radicales =trans-ciclo-exileno-1,4, p-fenileno, naftileno-1,5 o -2,6, piridileno-2,5= , bifenileno-4,4', trans-trans-bicicloexileno-,4,4', bifenileno-,4,4'- trans-vinileno, bifenileno-4,4'-trans-etinileno, y 1,4- $\left[\begin{array}{c} 2,2 \\ 2,2 \end{array} \right]$ -biciclooctileno-. Pueden

15. citarse también como radicales rígidos los radicales trans-vinileno, etinileno, trans-trans-divinileno-2',2"-fenileno-1,4 $-\text{CH}=\text{CH}-$  $-\text{CH}=\text{CH}-$, trans-trans-butadienileno y trans-vinileno-fenileno-,2,4', pero estos radicales que pueden ser utilizados cuando forman el radical -R- de las unidades $-\text{CO}-\text{R}-\text{CO}-$ no pueden utilizarse sin embargo para los radicales R' y R" de las unidades $-\text{NH}-\text{R}'-\text{NH}-$ y $-\text{CO}-\text{R}''-\text{NH}-$, excepto el radical trans-vinileno fenileno que puede formar una unidad $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$  $-\text{NH}-$.

25. Como radicales flexibles específicos utilizables según la invención, pueden citarse los radicales tetrametileno, buten -1 ileno u buten -2 ileno.

30. Una parte de los radicales rígidos y/o de los radicales flexibles puede eventualmente sustituirse por uno o varios radicales alcoilos inferiores tales como metilo, etilo, isopropilo o por uno o varios átomos de halógeno, sin salir

del cuadro de la invención, es decir que los polímeros producidos a partir de esta conducen también a soluciones sulfúricas anisotropas.

5. Eventualmente también, una pequeña proporción de los grupos -NH- puede sustituirse por un radical alcoilo u arilo.

Los copolímeros formándose las composiciones anisotropas según la invención pueden ser estadísticos, ordenados o semi-ordenados.

10. Según el copolímero que se desea preparar, pueden utilizarse varios procedimientos de preparación.

15. Para la obtención de un copolímero estadístico, se hace reaccionar una mezcla de cloruros de un diácido con segmento flexible y de al menos un diácido con segmento rígido, sea solos en forma de dispersión o al estado fundido, sea en solución en un disolvente inerte tal como la tetrametilensulfona, el dioxano, el tetrahidrofurano, etc., con al menos una diamina con segmentos o estructura rígida en solución en un disolvente polar.

20. Para la obtención de un copolímero ordenado, se hace reaccionar un cloruro de diácido con segmento rígido solo o en solución como en el caso precedente, con una diamina preformada que puede presentar por ejemplo un segmento flexible y dos segmentos rígidos, aquí también en un disolvente polar, o al revés, un cloruro de diácido con segmento flexible con una diamina preformada que puede presentar varios segmentos rígidos, asociados por medio de grupos carboxamidas.
- 25.

30. Por fin, para la obtención de un copolímero semi-ordenado u estadístico se hace reaccionar un cloruro de diácido con segmento flexible o rígido u una mezcla de los dos, so-

5. los o en solución, con una diamina preformada que puede presentar un segmento flexible y dos segmentos rígidos o enteramente constituida por segmentos rígidos o una mezcla de tal diamina preformada y de una diamina simple preferentemente con segmentos rígidos, la o las diaminas estando en solución en un disolvente polar.

En los procedimientos citados más arriba puede sustituirse una parte de diamina y de cloruro de diácido por un cloruro, clorhidrato de amina-ácido.

10. Como disolvente polar utilizable para las policondensaciones descritas más arriba, pueden citarse la N-metilpirrolidona, la exametilfosfotriamida, la dimetilacetamida, la tetrametilurea o una mezcla binaria de estos productos.

15. La reacción se efectúa según las técnicas conocidas de policondensación en solución a baja temperatura, es decir, no excediendo 100°C, y generalmente inferior a la temperatura ordinaria, en un disolvente o mezcla disolvente prácticamente anhidra, es decir, conteniendo menos de 300 ppm de agua.

20. A diferencia de lo conocido hasta ahora para la preparación de polímeros rígidos, siempre efectuada en una mezcla de dos disolventes polares, la presencia de un derivado del ácido adípico entre los reactivos permite, según la naturaleza y las proporciones de los reactivos en presencia, que se haga la policondensación sea en un disolvente polar único, comercializado y barato como la N-metilpirrolidona o la dimetilacetamida, sea en una mezcla binaria pero a concentraciones más elevadas, lo que es económicamente ventajoso industrialmente.

25. El polímero así obtenido presenta una viscosidad inherente de al menos 1.

30.

5. Disuélvase entonces este polímero en un disolvente sulfúrico que puede ser el ácido sulfúrico mismo al 98 % por lo menos, o uno de sus derivados halogenados, tales como el ácido clorosulfúrico, el ácido fluorosulfúrico o las mezclas de estos ácidos. Si se desea, la concentración en ácido sulfúrico puede ser superior al 100%, pero es generalmente ventajoso no exceder esta concentración para evitar una degradación excesiva del polímero. El disolvente preferido es el ácido sulfúrico a una concentración vecina del 99,8%.
10. Para concentraciones en copolímero del 10 al 20% en peso, las composiciones sulfúricas así obtenidas son fluidas y ópticamente anisotropas a temperatura ordinaria o inferior a 100°C. Esto significa que presentan todas las características ópticas y reológicas conocidas y descritas hasta ahora únicamente para soluciones conteniendo poliamidas aromáticas rígidas del tipo poliparabenzamida o poliparafenilentereftalamida (el FR 2.010.753 y 2.134.582).
15. Asimismo, según las condiciones operatorias utilizadas, las composiciones según la presente invención pueden presentar varias texturas tal como, por ejemplo, una dispersión de fases ópticamente anisotropas en una solución isótropa o preferentemente un medio ópticamente homogéneo y esencialmente anisotropo, es decir birrefringente al examen microscópico en luz polarizada y al estado relajado.
20. Para la obtención de composiciones sulfúricas, fluidas, ópticamente anisotropas a temperatura ordinaria ó inferior a 100°C según la invención, pueden utilizarse copoliamidas en las cuales al menos 5% en moles del total de los radicales uniendo los varios grupos -CO-NH- son radicales flexibles tetrametileno o butenileno, los demás radicales siendo radicales rígidos.
25. Para la obtención de composiciones sulfúricas, fluidas, ópticamente anisotropas a temperatura ordinaria ó inferior a 100°C según la invención, pueden utilizarse copoliamidas en las cuales al menos 5% en moles del total de los radicales uniendo los varios grupos -CO-NH- son radicales flexibles tetrametileno o butenileno, los demás radicales siendo radicales rígidos.
30. Para la obtención de composiciones sulfúricas, fluidas, ópticamente anisotropas a temperatura ordinaria ó inferior a 100°C según la invención, pueden utilizarse copoliamidas en las cuales al menos 5% en moles del total de los radicales uniendo los varios grupos -CO-NH- son radicales flexibles tetrametileno o butenileno, los demás radicales siendo radicales rígidos.

dos, con tal, sin embargo, que la mayoría de estos radicales rígidos se elijan entre los segmentos p-fenileno, trans-ciclohexileno-1,4, trans-trans-butadienileno-1,4, piridileno-2,5 y 1,4- $\left[\begin{smallmatrix} 2,2,2 \end{smallmatrix} \right]$ -bíciclooctileno.

5. Es particularmente sorprendente que copoliamidas con esta proporción de radicales flexibles sean aptas a formar sistemas biótropos ópticamente organizados del tipo de los cristales líquidos, el arte anterior enseñando en conjunto que esta propiedad es específica de los polímeros o sistemas rígidos (poliamidas aromáticas en para, como indicado en la patente americana 3.671.542 col. 8, líneas 49-52, o estructura helicoidal de los polipeptidos).

10. Hemos de notar sin embargo que la proporción de radicales flexibles conduciendo a copoliamidas formando composiciones ópticamente anisotropas a temperatura inferior a 100°C puede variar según la naturaleza del producto inicial conteniendo el radical flexible y, para un mismo producto inicial con radical flexible, igualmente según la naturaleza de los demás constituyentes iniciales con radicales rígidos entrando en reacción en la policondensación.

15. Igualmente, en la preparación de copoliamidas estadísticas y semi-ordenadas, para naturalezas y proporciones dadas de los constituyentes iniciales, las condiciones de obtención de las composiciones ópticamente anisotropas varían según la microestructura de las copoliamidas formadas. Diferencias de micro-estructura pueden descubrirse fácilmente a partir de los espectros de absorción electrónica en ultravioleta. La micro-estructura de la copoliamida siendo directamente ligada con el modo operatorio utilizado en policondensación,

20. se determinaron por ensayos simples para cada copoliamida las

25.

30.

condiciones operatorias óptimas permitiendo la formación de composiciones sulfúricas ópticamente anisotropas.

5. Pueden extruirse luego las composiciones según la invención a temperatura vecina de la temperatura ordinaria incluso más elevada, a través de una hilera o ranura en un baño coagulante conteniendo un agente coagulante tal como agua o ácido sulfúrico diluido a baja temperatura. Pueden así formarse fibras, películas, membranas o fibrillas.

10. Los filamentos formados en el baño coagulante se enrollan luego a una velocidad hasta 12 veces la velocidad media de extrusión.

15. Los hilos así obtenidos directamente a su salida del baño de coagulación presentan muy buenas propiedades mecánicas. En efecto, su tenacidad siempre es superior a 20 g/tex, pero en general es del orden de 100 g/tex y puede llegar a 200 g/tex, sin haber sido sometidos los hilos a ningún estiraje o tratamiento térmico. Su módulo de elasticidad inicial siempre es superior a 600 g/tex, pero es generalmente superior a 2.000 g/tex y puede alcanzar o incluso exceder 4.000 g/tex.

20. Pueden también someterse los filamentos a un tratamiento térmico en el aire o bajo nitrógeno y bajo ligera tensión para mejorar aún más las características mecánicas de los artículos obtenidos.

25. Algunos de estos hilos presentan buenas propiedades textiles. En cambio, otros presentan características mecánicas, y en particular un módulo de elasticidad efectivo, similares a las del vidrio, lo que, dada la baja masa volúmica de estos hilos, conduce a módulos de elasticidad específicos claramente superiores a los del vidrio permitiendo así su utilización en todas las aplicaciones de las fibras de vidrio (en

30.

- particular en forma de materias compuestas), en donde el peso tiene mucha importancia. Pueden citarse por ejemplo las aplicaciones de materias compuestas en los artículos utilizados para el transporte y más particularmente el transporte aéreo y para los artículos de deportes y tiempo libre. Pueden citarse también los textiles de refuerzo en la industria del caucho, como la de los neumáticos y más particularmente de las cintas transportadoras, correas de transmisión, mangueras, etc., y los tejidos revestidos, en particular para contaniers y estructuras inchables. Puede citarse porque el empleo del hilo de coser para el cual se aprecian estos hilos por su alta tenacidad, su bajo alargamiento y la ausencia de punto de fusión permitiéndoles de resistir a los calentamientos debidos a roces cuando se cose a máquina.
5. La ventaja de polímeros según la invención es por consecuente de permitir la obtención de hilos con características muy extensas conduciendo a empleos extremadamente variados.
10. Además, la presencia de radicales flexibles en las copoliámidas según la invención facilita mucho su preparación y su obtención dada su mayor solubilidad, lo que permite efectuar la policondensación en un solo solvente polar simple y barato como la dimetilacetamida o la N-metilpirrolidona o en una mezcla de dos disolventes cuya concentración es más elevada. Este procedimiento es por consiguiente provechoso sea en el tipo de disolvente utilizado y su procedimiento de recuperación, sea en la concentración permitida en el caso de mezcla, así como en las materias primas iniciales, el ácido adipico siendo un producto industrial fácil de obtener.
15. Los ejemplos siguientes, en los cuales las partes y
- 20.
- 25.
- 30.

porcentajes, excepto indicación contraria, se dicen en peso se dan a título indicativo para ilustrar la invención sin limitarla.

5. En estos ejemplos, la viscosidad inherente se mide en una solución en el ácido sulfúrico prácticamente puro a 25°C cuya concentración es de 0,5 g de polímero en una solución de 100 ml.

10. Excepto indicación contraria, las características mecánicas de los hilos han sido medidas en un aparato Instron con una velocidad de alargamiento de 10%/min y al cabo de 24 h de acondicionamiento a 20°C ± 2 y 65% ± 2 de humedad relativa, a partir de 10 medidas individuales sobre cabo unitario para una muestra de 5 cm de largo.

15. La determinación del periodo de identidad a lo largo del eje \vec{c} de una unidad cristalina ha sido efectuada por difracción de rayos X por medio de una cámara de exposición del tipo Kienig, funcionando bajo vacío, y contrastada a partir de alfa cuarzo; la irradiación, proviniendo de un tubo con anti-cátodo de cobre, atraviesa un filtro de níquel, antes de llegar sobre la muestra de hilo, fijada sobre el porta-muestra, bajo una tensión de 90 mg/tex. La fotometría del cliché de la irradiación difractada, según las manchas meridianas, permite calcular el periodo de identidad a partir de la relación:

25.
$$L = \frac{n \lambda}{\sin \mu}$$

en la cual

L = periodo de identidad en angströms

n = orden de difracción

λ = longitud de onda de la irradiación, sea 15418 Angströms

30. μ = ángulo del radio difractado con el radio incidente.

5. Para cada muestra de hilo, se procede al establecimiento de varios clichés (determinaciones), cada cliché dando un valor medio del mediante la explotación de las manchas correspondientes a los varios ordenes de difracción. Los valores referidos de L en los ejemplos son a su vez los promedios de varios clichés.

10. A título de ejemplo, en las condiciones de examen, el periodo de identidad propio a la poli(p-fenilentereftalamida) se revela igual a $13,15 \pm 0,040$ A (valor medio de clichés, o determinaciones \pm estimación de la variación-tipo de este promedio).

Síntesis de la diamino-4,4'-adipánilida

15. 858 partes de p-nitro-anilina- técnica se disuelven en 2700 partes de N-metilpirrolidona anhidra (60 ppm H₂O), y se enfría la mezcla a 6°C. Se añaden en 3 horas 569 partes de cloruro de adipilo manteniendo la temperatura de la mezcla reaccional bajo 20°C mediante una refrigeración exterior. La suspensión espesa obtenida se calienta a 90°C y se filtra en caliente, el derivado dinitrado cristalizando por refrigeración. Después de filtración, lavado con metanol y secado, se obtienen así 1050 partes de un producto amarillo claro presentando las características siguientes:

Microanálisis

25. Calculado = C % 55,96 - H % = 4,70 - N % = 14,50 - O % = 24,84
Encontrado = C % 55,78 - H % : 4,85 - N % : 14,53 - O% : 25,10

Punto de fusión: 282°C (análisis térmico diferencial bajo nitrógeno; toma de ensayos = 10 mg; $\Delta\Theta/\Delta t$: 15°C/min).

30. Espectroscopia uV (ácido sulfúrico para análisis : cálida PROLATO[®]; Título = 95,6 %, ópticamente vacío en todo el espectro 200 - 400 nm).

λ_{max} : 288 nm; ϵ : $2,5 \cdot 10^4$.

La hidrogenación catalítica del previo derivado se realiza en medio dimetilformamida con una concentración de 16%, en presencia de níquel de Raney (5% en relación con el compuesto dinitrado) durante 1 hora, bajo una presión de hidrógeno inferior o igual a 40 bars y a una temperatura comprendida entre 95 y 135°C. Después de haber eliminado el catalizador y añadido agua hirviendo al filtrado mantenido a 100°C hasta el punto de turbiedad, la diamina cristaliza por refrigeración en anchas lentejuelas nacáreas. Después de un lavado con agua, seguido de un lavado con metanol y de un secado bajo vacío, se obtiene con un rendimiento de 93 %, una diamina pura presentando las características analíticas siguientes:

Microanálisis:

15. Calculado: C % : 66,24 - H %: 6,79 - N %: 17,17 - O % : 9,80
 Encontrado: C %: 66,10 - H %: 6,86 - N % : 17,24 - O % : 9,93
 Punto de fusión (análisis térmico diferencial $\Delta\theta/\Delta t$: 15°C/min): = 239°C.

Ejemplo 1 a 3

20. Se añade gradualmente una mezcla de cloruro de adipilo y de cloruro de tereftaloilo en solución a temperatura ordinaria en la tetrametilensulfona bajo fuerte agitación, a una solución de p-fenilendiamina en una mezcla de exametilfosfatriamida y N-metilpirrolidona en la proporción de 70/30 en peso.

Las condiciones operatorias son las siguientes:

Número de ejemplo	1	2	3
Segmentos adípico %	25	30	33

- solución de cloruros de ácidos:

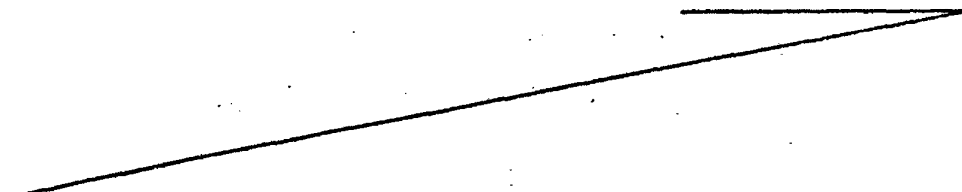
30. cloruro de adipilo (partes)	76,98	93,18	104,15
---------------------------------	-------	-------	--------

	. cloruro de tereftaloilo (partes)	85,39	68,91	57,76
	. cloruro de tetrametilensulfona (partes)	160	160	160
	- solución de amina:			
	. p-fenilendiamina (partes)	90,97	91,76	92,30
5.	. mezcla de exametilfosfotriamida y de N-metilpirrolidona (partes)	925	1.010	1.010
	. temperatura inicial	-13°C	-10°C	-10°C
	- policondensación:			
	. tiempo de añadimiento de los cloruros	20 mn	25 mn	25 mn
10.	. temperatura al terminar la adición de los cloruros	26°C	9°C	7°C
	. tiempo de reacción a temperatura ordinaria	1 h	1 h 30	1 h 40
	. viscosidad inherente	2,10	2,63	1,78

15. Disueltas en el ácido sulfúrico puro, las copoliamidas previas constituyen soluciones ópticamente anisotropas a temperatura ordinaria (20 - 25°C) para concentraciones vecinas de las mencionadas más abajo.

20. Estas soluciones se extruyen a través de una hilera de 30 orificios de 0,06 mm de diámetro situada a 5 mm por encima de la superficie del baño de coagulación constituido por agua a 5°C. El hilo pasa seguidamente dentro de un tubo vertical de 150 mm de largo, de 6 mm de diámetro interno cuyo orificio de entrada se encuentra a 28 mm debajo de la superficie del baño.

25. Las condiciones de hilado para cada uno de los ejemplos son las siguientes:



	<u>Ejemplo 1</u>	<u>Ejemplo 2</u>	<u>Ejemplo 3</u>
Concentración	16,3 %	17,7 %	19,5 %
Temperatura de extrusión	7°C	26°C	26°C
5. Velocidad de enrollamiento en m/min.	37	17	8
Relación velocidad de enrollamiento/velocidad media de extrusión	5,8	1,1	0,9

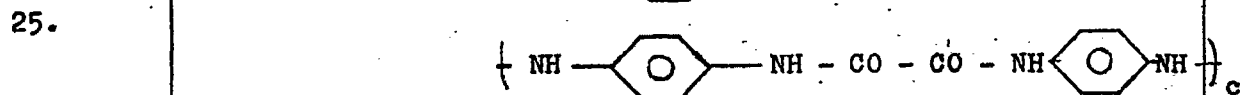
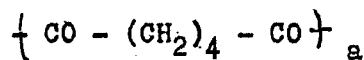
Las características mecánicas son las siguientes:

	<u>Ejemplo 1</u>	<u>Ejemplo 2</u>	<u>Ejemplo 3</u>
10. título en dtex	1,44	8,34	19,9
tenacidad en g/tex	48,2	42,2	23,6
alargamiento en %	9,4	15,4	30,8
15. módulo de elasticidad inicial en g/tex	1.580	1.025	600

El examen a los rayos X (y medidas) indica que el periodo de identidad propio al hilo del ejemplo 1 es igual a $13,31 \pm 0,09 \text{ \AA}$.

Ejemplo 4

20. Se prepara un polímero presentando las unidades de recurrencia siguientes:



en las cuales la proporción de segmentos flexibles : $a/(a+b+2c)$ (la última unidad conteniendo 2 segmentos rígidos) representa un 16,6%, añadiendo gradualmente una solución que contiene:

30. - cloruro de adipilo 28,13 partes

- cloruro de tereftaloilo 31,20 partes
- tetrametilensulfona 120 "

5. en una suspensión conteniendo 83,09 partes de diamino-4,4'-oxanilida y 26,06 partes de cloruro de litio en 1055 partes de una mezcla de exametilfosfortriamida y N-metil-pirrolidona en la proporción 70/30 en peso. La policondensación se efectúa a 20°C y el polímero obtenido presenta una viscosidad inherente de 3,15.

10. Se disuelve en el ácido sulfúrico puro al 99,85% y se obtienen soluciones ópticamente anisotropas para concentraciones superiores o iguales a 16,8%.

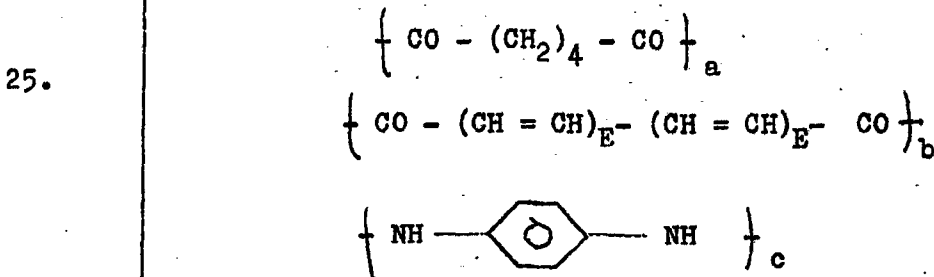
15. Una solución sulfúrica conteniendo 16,8% de esta terpoliamida ópticamente anisotropa se extruye a 25°C como en el ejemplo 1 con una velocidad de enrollamiento de 80 m/min y una relación $\frac{\text{velocidad de enrollamiento}}{\text{velocidad media de extrusión}} = 8,5 \times$.

Características mecánicas de los hilos obtenidos:

- título - 1,02 dtex
- tenacidad 101 g/tex
- alargamiento a la rotura 4,1 %
- 20. módulo de elasticidad inicial 3430 g/tex

Ejemplo 5

Se prepara una copoliámida presentando las unidades de recurrencia siguientes:



30. en las cuales la proporción de segmentos flexibles : $a/(a + b + c)$ representa 25 %.

5. Se añade a una solución refrigerada a -10°C conteniendo: 72,01 partes de p-fenilendiamina disueltas en 1000 partes de una mezcla 70/30 en peso de exametilfosfotriamida y de N-metilpirrolidona, en 40 minutos, una solución conteniendo 60,94 partes de cloruro de adipilo, 59,60 partes de cloruro de trans, trans-muconoilo y 120 partes de tetrametilensulfona, la temperatura de la mezcla reaccional siendo mantenida inferior a 13°C por refrigeración exterior. Una hora después de principiar la adición de los cloruros, la pasta viscosa roja naranjada obtenida se precipita por adición de agua; el polímero filtrado, lavado con agua, luego con metanol se seca bajo vacío a 80°C ; su viscosidad inherente es de 2,39.

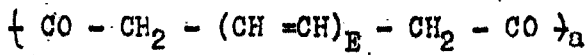
10. Una solución sulfúrica ópticamente anisótropa conteniendo 17,3 % de la previa copoliámidada disuelta en ácido sulfúrico puro (99,85%) se extruye a 22°C a través de una hilera de 300 orificios de 0,060 mm de diámetro inmersa en un baño de agua mantenida a 12°C .

15. - largo del trayecto de coagulación = 30 cm
- velocidad de enrollamiento = 2,5 m/min
20. - relación velocidad de enrollamiento/velocidad media de extrusión = 1,9.

- Después de lavar y secar en carrete, el hilo obtenido presenta las propiedades dinámicas siguientes:
25. - título 4,5 dtex
- tenacidad 23,4 g/tex
- alargamiento a la rotura: 17,7 %
- módulo de elasticidad inicial: 772 gTex.

Ejemplo 6

30. Se prepara una terpoliamida estadística presentando las unidades de recurrencia siguientes:



5. en las cuales: $a/(a+b+c)$ representan un 12,5 % de la manera siguiente:

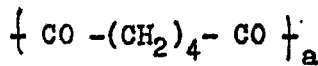
10. Se añade a una solución refrigerada a -10°C de 89,92 partes de p-fenilendiamina disueltas en 1000 partes de una mezcla de exametilfosfotriamida y N-metilpirrolidona (70-30 en peso), en 1 hora bajo fuerte agitación, una solución conteniendo 50,17 partes de cloruro de trans, β -dihidromuconilo, 112,54 partes de cloruro de tereftaloilo y 200 partes de tetrametilensulfona, la temperatura de la mezcla reaccional siendo mantenida inferior a 8°C . Después de precipitar, filtrar, lavar con agua y luego con metanol, se seca la copoliámida aislada bajo vacío a 80°C hasta peso constante. Su viscosidad inherente es de 2,45.

15. Disolvliendo esta copoliámida a 30°C en el ácido sulfúrico puro (99,85%), se obtiene con una concentración de 18% una solución muy viscosa y ópticamente anisotropa al examen microscopio en luz polarizada.

20. Ejemplos 7 y 8

Se preparan dos copoliámidas estadísticas presentando las unidades de recurrencia siguientes:

25.



30.



en las cuales: $a/(a+b+c)$ representan respectivamente un 10% y un 25% en las condiciones siguientes:

	<u>Ejemplo 7</u>	<u>Ejemplo 8</u>	
5.	- segmentos flexibles %	10 %	25 %
	- cloruro de adipoiló	11,21	29,42
	- cloruro de trans-exahidrotereftáloilo	50,7	33,27
	- tetrametilensulfona	140	79
	- p-fenilendiamina	33,10	34,76
	- mezcla de exametilfosfotriamida		
10.	y N-metilpirrolidona 70/30	735	543
	- temperatura inicial	-11°C	-10°C
	- tiempo de adición de los cloruros	25 mn	30 mn
	- temperatura al terminar la adición de los cloruros	- 6°C	+4°C
15.	- tiempo de reacción a temperatura ordinaria	90 mn	90 mn
	- viscosidad inherente obtenida	1,45	120

Con concentraciones ponderales superiores a 14 y 17% respectivamente, las dos copoliamidas constituyen soluciones sulfúricas lípidas y ópticamente anisotropas a temperatura ordinaria.

Una solución de la copoliamida del ejemplo 8, concentrada al 18,3% y disuelta en ácido sulfúrico al 99,8%, ópticamente anisotropa, se extruye a 22°C verticalmente en húmedo a través de una hilera de 30 orificios de 0,05 mm de diámetro emergida, situada a 5 mm por encima del baño de coagulación constituido por ácido sulfúrico al 30% a -10°C. El haz de filamentos pasa sobre un dedo fijo situado a 20 mm bajo la superficie del baño y sale del baño a 80 m/min después de un trayecto total en el baño de coagulación de 150 mm.

La relación velocidad de enrollamiento - velocidad media de extrusión es de 3,2.

Características mecánicas:

- 5. - título = 2,02 dtex
- tenacidad: 37 g/tex.
- alargamiento a la rotura: 5,7 %
- módulo de elasticidad inicial: 1185 g/tex.

10. También se extruye una solución ópticamente anisotropa de la copoliámidada del ejemplo 7, concentrada al 17,5% en ácido sulfúrico puro, a 25°C en condiciones similares, las únicas variantes del proceso siendo las siguientes:

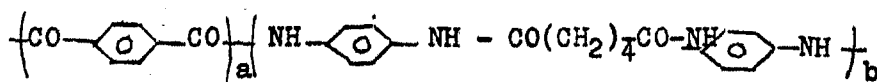
- 15. - Empleo de hileras de 30 orificios de 0,06 mm de diámetro.
- Baño de coagulación = agua a 50°C.
- Empleo de un tubo vertical de 150 mm de largo y 6 mm de diámetro interior, el orificio de entrada situándose a 30 mm de bajo de la superficie del agua.
- Velocidad de enrollamiento = 100 m/min correspondiendo a una relación velocidad de enrollamiento - velocidad media de extrusión = 5,7.

20. Características mecánicas

- título : 1,6 dtex
- tenacidad: 53,9 g/tex
- alargamiento a la rotura: 4,6 %
- módulo de elasticidad: 2310 g/tex.

25. Ejemplo 9

Se prepara una copoliámidada ordenada de fórmula:



30. en la cual la relación de los segmentos flexibles a la totali-

dad de los segmentos $b/(a+3b)$ (en cada unidad de índice b , hoy un segmento flexible de 3 segmentos) representa un 25%.

5. En 3380 partes de una mezcla 70/30 en peso de exametilfosfotriamida y de N-metilpirrolidona se disuelven por calentamiento a 40°C 100 partes de cloruro de litio y 489,6 partes de diamino 4,4'-adipánilida-trans enfriamiento a -15°C, se añaden de una vez y bajo muy fuerte agitación 304,5 partes de cloruro de tereftaloilo pulverulento. Al cabo de 7 minutos de reacción, la temperatura de la mezcla reaccional
10. viscosa obtenida llega a 16°C, sube luego progresivamente hasta 20°C y se mantiene esta temperatura bajo agitación durante 1 h 30. El polímero formado se recupera añadiendo agua filtrando, lavando y secando - su viscosidad inherente es de 1,84.
15. La previa copoliamida se puede preparar ventajosamente en condiciones similares, concentrada al 10%, utilizando únicamente la N-metilpirrolidona como disolvente de policondensación a baja temperatura - viscosidad inherente: 1,74.
20. 193 partes de esta copoliamida ordenada se disuelven a temperatura ordinaria en 807 partes de ácido sulfúrico puro, concentrado al 99,8% para formar una solución fluida presentando un brillo metálico plateado por agitación y ópticamente anisotropa (examen microscópico en luz polarizada). Esta solución se extruye a 28°C; la posición del hilado es similar
25. a la del ejemplo 1, pero la hilera consta de 100 orificios de 0,060 mm de diámetro. Después de un cambio de sentido al pasar sobre un dedo fijo, el hilo se enrolla a la velocidad de 80 m/min, lo que corresponde a una relación velocidad de enrollamiento - velocidad media de extrusión de 11,1. Tras un lavado y secado en carrete, el hilo así obtenido presenta las
- 30.

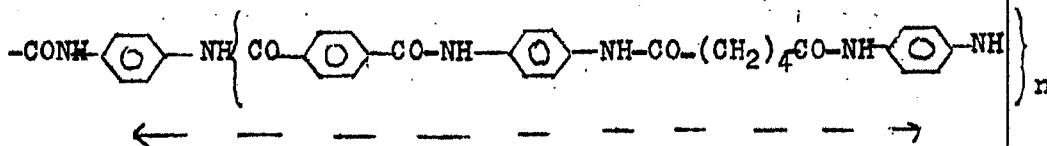
propiedades dinamométricas medias siguientes:

- título unitario: 0,89 dtex
- tenacidad: 97 g/tex
- alargamiento a la rotura: 6,9 %
- módulo de elasticidad inicial: 2085 g/tex.

5.

El examen a los rayos X indica que el módulo del eje C correspondiendo a la longitud L de la secuencia siguiente:

10.



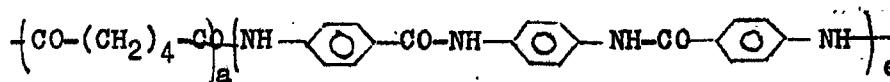
es igual a $26,82 \pm 0,10 \text{ \AA}$ (4 medidas - valor medio \pm estimación de la variación-tipo S).

15.

Ejemplo 10

Se prepara una copoliámidada ordenada de fórmula:

20.



conteniendo un 25 % de segmentos flexibles.

25.

En una mezcla disolvente conteniendo 700 partes de exametilfosfotriamida, 300 partes de N-metilpirrolidona y 16,7 partes de cloruro de litio anhidras, se disuelven a 100°C 136,58 partes de N,N'-p-fenileno bis (p-aminobenzamida). Después de enfriar a 12°C, se añaden en 30 minutos 72,17 partes de cloruro de adipilo a la suspensión de la diamina recristalizada, la temperatura de la mezcla reaccional siendo mantenida inferior a 22°C durante todo el tiempo de la adición. Al cabo de 16 horas de reposo a temperatura ordinaria,

30.

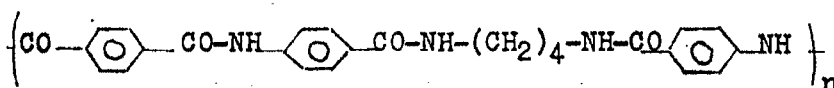
la mezcla viscosa obtenida se precipita en agua, el polímero recuperado, lavado y secado presentando una viscosidad inherente de 2,0.

5. Allende una concentración crítica de 17%, la previa copoliámida constituye una solución sulfúrica fluida ópticamente anisótropa a temperatura ambiente (25°C) y presentando un brillo metálico gris plateado por agitación a pequeña velocidad. Esta solución se puede hilar para la obtención de hilos y películas.

10. Ejemplo 11

El ejemplo comparativo siguiente permite de poner en relieve el carácter específico y inesperado de los resultados descritos previamente, indicando que una copoliámida ordenada presentando una estructura así como características viscosimétricas y geométricas similares a las de los ejemplos 9 y 10 no puede formar soluciones sulfúricas ópticamente anisótropas, líquidas a temperatura ordinaria.

20. Se prepara una copoliámida ordenada derivada de los ácidos tereftálico, p-aminobenzoico y de la tetrametilendiamina con la unidad repetitiva siguiente:



25. en la cual la proporción de segmentos flexibles representa el 25% del número total de segmentos.

30. Se disuelven a 60°C bajo nitrógeno seco, 47,5 partes de cloruro de litio anhidro y 228,48 partes de N,N'-tetrametileno bis(p-aminobenzamida) en una mezcla conteniendo 1106 partes de exametilfosfotriamida y 474 partes de N-metilpirro-

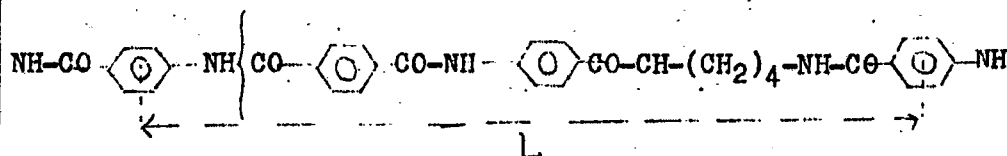
lidona (mezcla conteniendo 50 partes por millón de agua).

5. Tras refrigeración a -5°C , se introducen en 15 segundos bajo rápida agitación 142,12 partes de cloruro de tereftaloilo, la temperatura de la mezcla reaccional subiendo progresivamente a 29°C en 25 minutos. Al cabo de 12 horas de reposo a temperatura ordinaria, se recuperan por tratamiento y lavado con agua seguido de un secado a 120°C bajo vacío, 315 partes de la copoliámida cuya viscosidad inherente es de 1,82.

10. A partir de esta copoliámida no es posible obtener - como en previos ejemplos - soluciones sulfúricas líquidas y ópticamente anisotropas a temperatura ordinaria.

Quando se hila por vía convencional una solución sulfúrica isotropa y se examina a los rayos X, la longitud de la secuencia L

15.



20.

es igual a $26,03 \pm 0,02 \text{ \AA}$ (4 medidas).

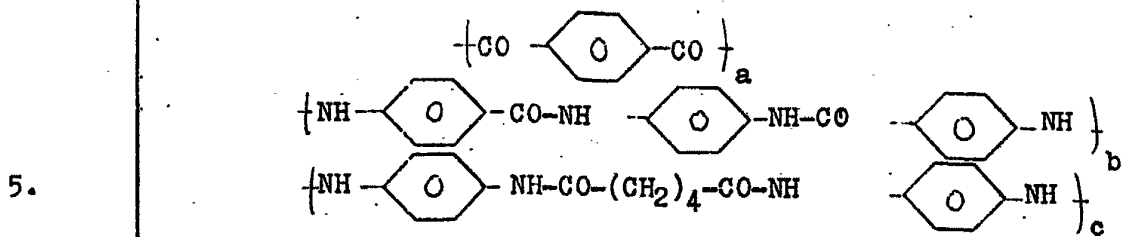
Así es que para los tres copoliámidas ordenadas de los ejemplos 9, 10 y 11, poseyendo estructuras y características vecinas, es posible modificar radicalmente la aptitud a la formación de soluciones sulfúricas líquidas y ópticamente anisotropas a temperatura ordinaria, por simple inversión de los dos grupos carboxamidas $-\text{CO}-\text{NH}-$ uniendo las secuencias tereftalanilidas a los radicales flexibles tetrametilenos $-(\text{CH}_2)_4$.

25.

Ejemplo 12

30.

Se prepara una copoliámida esencialmente estadística presentando las unidades de recurrencia siguientes:



en la cual la proporción de segmentos flexibles $c/(a+b+c)$ es del 1/8 a 12,5 %.

10. En una mezcla disolvente conteniendo 560 partes de exametilfosfotriamida, 560 partes de N-metilpirrolidona y 6,5 partes de cloruro de litio, se disuelven a 70°C bajo corriente de nitrógeno seco 26,7 partes de N-N'-p-fenileno bis(p-aminobenzamida) y 25,2 partes de diamino-4,4'-adipánilida.

15. Tras enfriamiento a 5°C, se añaden de una vez bajo fuerte agitación 31,3 partes de cloruro de tereftaloilo pulverulento. Al cabo de dos horas de agitación a temperatura ambiente, la mezcla viscosa obtenida se precipita en agua y el polímero filtrado, lavado y secado bajo vacío a 80°C presenta una viscosidad inherente de 2,60.

20.

Una composición sulfúrica fluida ópticamente anisotropa conteniendo 22,0% de este polímero extruyese en las condiciones siguientes:

- temperatura de extrusión: 24°C
- 25. - hilera: 25 orificios de 0,060 mm de diámetro situada a 5 mm por encima de un baño de agua a 5°C.
- velocidad de enrollamiento: 100 m/min, correspondiendo a un porcentaje de estirado hilera de 11,6 X.
- título: 0,99 dtex.
- 30. - tenacidad: 113,6 g/tex.

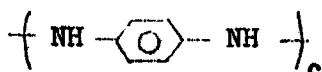
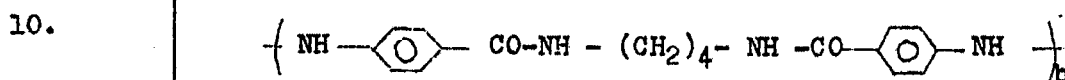
- alargamiento: 4,1%

- módulo de elasticidad inicial: 3795 g/tex.

Ejemplos 13 a 15

Policondensación

5. Se preparan tres copoliamidas esencialmente estadísticas presentando las unidades de recurrencia siguientes:



15. en las cuales la proporción de segmentos flexibles $b/(a+b+c)$ es respectivamente de 5%, 10% y 20%, a partir de N,N'-tetrametileno bis(p-aminobenzamida), p-fenilendiamina y cloruro de tereftaloilo, en las condiciones siguientes:

Ejemplo 13 Ejemplo 14 Ejemplo 15

20.	- proporción de segmentos flexibles	5 %	10 %	20 %
	- cloruro de tereftaloilo (partes)	1.015,13	304,54	203,03
	- N,N'-tetrametileno bis(p-aminobenzamida) (partes)	181,33	122,40	217,60
	- p-fenilendiamina (partes)	480,64	121,55	36,05
25.	- cloruro de litio (partes)	0	0	25
	- mezcla exametilfosfotriamida/ N-metilpirrolidona (en partes)	9.260 (65/35)	4.330 (50/50)	2.735 (65/35)
	composición: (exametilfosfotriamida/ N-metilpirrolidona)			
	- temperatura inicial	-11°C	0°C	0°C
30.	- tiempo de adición de cloruro	15 sec	15 sec	15 sec

	<u>Ejemplo 13</u>	<u>Ejemplo 14</u>	<u>Ejemplo 15</u>
- temperatura max.alcanzada	27°C	32°C	40°C
- tiempo de reacción a temperatura ambiente	12 h	12 h	12 h
- viscosidad inherente	4,86	3,95	2,93

5.

Hilado

Ejemplo 13

10.

Una solución conteniendo 191 partes de la copoliamida obtenida más arriba (ejemplo 13) y 809 partes de ácido sulfúrico puro, concentrado al 99,95%, se extruye a 78°C en las mismas condiciones que en el ejemplo 1, pero a través de una hilera de 100 orificios de 0,060 mm de diámetro y a una velocidad de enrollamiento de 200 m/min correspondiendo a una relación velocidad de enrollamiento/velocidad media de extrusión de 6,8 X. Tras lavado y secado a temperatura ordinaria en bobina, el hilo obtenido presenta las propiedades dinamométricas medias siguientes:

15.

- título unitario: 1,43 dtex
- alargamiento a la rotura: 4,9%
- tenacidad: 198 g/tex
- módulo de elasticidad inicial: 3380 g/tex.

20.

Ejemplo 14

25.

Una solución de la copoliamida del ejemplo 14, concentrada al 13,5%, en ácido sulfúrico puro, concentrado al 99,85%, es ópticamente anisotropa y se hila por vía húmeda (coagulación en ácido sulfúrico concentrado al 50%; temperatura: 24°C) para la obtención de películas delgadas, homogéneas y resistentes.

Ejemplo 15

30.

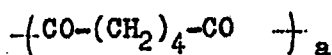
La copoliamida del ejemplo 15, concentrada al 21,0%,

mezclada con ácido sulfúrico puro constituye una pasta homogénea, maleable que forma por calentamiento a 60-65°C (temperatura de la placa calefactora) una solución fluida fuertemente anisotropa al examen en luz polarizada.

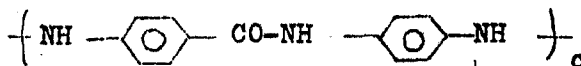
5. Estos ejemplos 13 a 15 indican que el fracaso del ejemplo 11 no es debido al empleo de N,N'-tetrametileno bis(p-aminobenzamida).

Ejemplo 16

10. Se prepara una copoliámida presentando las unidades de recurrencia siguientes:



15.



20.

en las cuales la proporción de segmentos flexibles $a/(a+b+c)$ es de 25%.

25.

Se disuelven 95,6 partes de diamino-4,4'-benzanilida y 13,5 partes de cloruro de litio en 1056 partes de una mezcla 70/30 en peso de exametilfosfotriamida y de N-metilpirrolidona. A la solución enfriada a -7°C se le añade en 50 minutos una mezcla líquida conteniendo 21,35 partes de cloruro de tereftaloilo, 57,74 partes de cloruro de adipilo y 67 partes de tetrametilsulfona anhidra, la temperatura de la mezcla reaccional siendo mantenida entre -3 y -7°C durante todo el tiempo de la adición. Al cabo de 2 horas de agitación a temperatura ordinaria, el polímero se precipita

30.

por adición de agua, se lava y se seca. Su viscosidad inherente es de 2,35.

5. Se disuelven a temperatura ordinaria 20,6 partes de este polímero seco en 79,4 partes de ácido sulfúrico concentrado al 99,8%. Tras degasificación bajo vacío la solución fluida ópticamente anisotropa así obtenida se extruye a 22°C por vía húmeda como en el ejemplo 1, pero a través de una hilera de 30 orificios de 0,050 mm de diámetro hallándose a 5 mm, por encima del baño de coagulación constituido por ácido sulfúrico concentrado al 30%, mantenido a -10°C.

10. El tubo vertical cilíndrico de 150 mm de largo presenta un diámetro interior de 6 mm, reducido a 3 mm a la salida, localizándose el orificio de entrada a 28 mm bajo la superficie del baño de coagulación, el líquido del baño fluyendo en la ausencia del hilo a una velocidad media estimada a 100 m/min.

- velocidad de enrollamiento: 80 m/min.

- relación velocidad de enrollamiento/velocidad media de extrusión: 7,6.

20. El hilo así obtenido presenta las propiedades dinámicas medias siguientes:

- título unitario: 0,97 dtex.

- tenacidad a seco: 83 g/tex.

- alargamiento a la rotura: 5,6%.

25. - módulo de elasticidad inicial: 2210 g/tex.

Otra muestra de hilo preparado en condiciones semejantes se trata térmicamente bajo nitrógeno haciéndolo pasar por un tubo de 2 m calentado a 320°C, la velocidad de entrada siendo de 5 m/min y la velocidad de enrollamiento de 5,20 m/min. Se obtienen las características mecánicas medias

30.

siguientes:

- título: 0,86 dtex
 - tenacidad: 121 g/tex.
 - alargamiento: 1,8%.
5. - módulo de elasticidad inicial: 5960 g/tex.

Ejemplo 17

- Se prepara en condiciones similares a las del ejemplo 16 una copoliámida derivada de la diamina 4,4'-tensanilida y de una mezcla equimolecular de los cloruros de adipilo y de tereftaloilo (lo que conduce a un 16,6% de segmentos flexibles), la temperatura inicial siendo de -8°C, el tiempo de la adición de la solución de los cloruros siendo de 40 mn y la temperatura de la mezcla reaccional al terminar de añadir siendo 0°C. La viscosidad inherente del polímero obtenido es de 2,65.
- 10.
- 15.

Una solución sulfúrica al 20,1% de este copolímero es ópticamente anisotropa y presenta un brillo metálico plateado por agitación a pequeña velocidad.

- Se extruye esta solución en condiciones idénticas a las describas en el ejemplo 16 pero con:
- 20.

- temperatura de extrusión: 25°C
- hilera de 30 orificios de 0,06 mm
- relación velocidad de enrollamiento/velocidad media de extrusión: 7,3.

25. Tras un lavado y un secado a temperatura ordinaria en carrete, el hilo obtenido presenta las propiedades dinámicas medias siguientes:

- título: 1,43 dtex.
 - tenacidad: 93 g/tex.
30. - alargamiento a la rotura: 4,3%.

- módulo de elasticidad inicial: 3140 g/tex.

Ejemplo 18

5. Una copoliámida derivada de la diamino-4,4'-benzani-
lida conteniendo 90% de ácido adípico en relación con el to-
tal de los diácidos utilizados (lo que corresponde a 30% de
segmentos flexibles) se prepara en condiciones idénticas sin
tetrametilensulfona, la mezcla de los cloruros siendo líquida
a temperatura ordinaria. Su viscosidad inherente es de 2,30.

10. Por disolución en ácido sulfúrico puro (al 99,85%)
se puede obtener a temperatura ordinaria (24°C) una solución
cuya viscosidad aparente disminuye de repente más allá de una
concentración de 17,7%, las características de anisotropía
óptica revelándose al examen microscópico en luz polarizada.

15. Una composición fluida a temperatura ambiente, concentrada
al 21,5% se extruye a temperatura ordinaria en agua a 5°C,
en condiciones similares a las del ejemplo 16, la velocidad
de enrollamiento siendo de 80 m/min y la relación velocidad
de enrollamiento/velocidad media de extrusión: 7,0.

20. Se obtiene un hilo presentando las características
siguientes:

- título: 1,61 dtex.

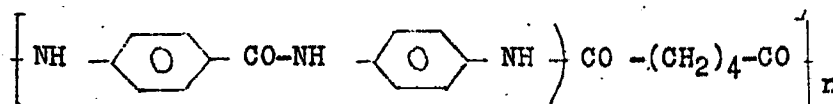
- tenacidad: 47,3 g/tex.

- alargamiento a la rotura: 7,6%.

- módulo de elasticidad inicial: 1290 g/tex.

25. Ejemplo 19

Se prepara una copoliámida semi-ordenada de fórmu-
la:



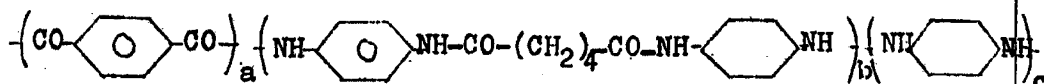
conteniendo 33,3% de segmentos flexibles.

5. A una solución enfriada a -9°C conteniendo 215,56 partes de diamino-4,4'-benzanilida y 40,2 partes de cloruro de litio en 1680 partes de una mezcla exametilfosfotriamida/N-metilpirrolidona (70/30 en peso), se añaden en 40 minutos 173,6 partes de cloruro de adipilo, la temperatura de la mezcla reaccional siendo mantenida inferior a 11°C . El polímero obtenido presenta una viscosidad inherente de 1,90.

10. Una composición sulfúrica conteniendo 34,5% de este polímero es fluida y ópticamente anisotropa alrededor de 50°C .

Ejemplo 20

15. Se prepara una copoliámida esencialmente estadística presentando las unidades de recurrencia siguientes:



25. en las cuales la proporción de segmentos flexibles $(b/(a+3b+c))$ es del 10%.

A una solución refrigerada a -5°C conteniendo:

- 25.
- 326,40 partes de diamina 4,4'-adipanilida,
 - 324,43 partes de p-fenilendiamina,
 - 8295 partes de una mezcla 65/35 en peso de exametilfosfotriamida y de N-metilpirrolidona, se añaden en 20 segundos y bajo muy fuerte agitación 812, 10 partes de cloruro de tereftaloilo pulverulento, la temperatura de la mezcla reaccional elevándose a 20°C .
- 30.

Al cabo de 45 minutos de agitación a temperatura ambiente, la mezcla pulverulenta obtenida se trata por 5000 partes de agua. Una vez filtrada y lavada, se seca la copoli-amida bajo vacío a 140°C hasta peso constante. Su viscosidad inherente es de 3,99.

5.

Una solución ópticamente anisotropa conteniendo 185 partes de la previa copoli-amida y 815 partes de ácido sulfúrico puro (99,85%) se extruye a 66°C en húmedo como en el ejemplo 1, pero con las modificaciones siguientes:

10.

- hilera de 100 orificios de 0,060 mm de diámetro localizada a 10 mm por encima de un baño de agua a 5°C, el haz de filamentos formado y el medio coagulante pasando por un tubo de 150 mm de largo, 6 mm de diámetro cuyo orificio de entrada se sitúa a 28 mm debajo de la superficie del agua. Velocidad del enrollamiento: 100 m/min. Relación velocidad de enrollamiento/velocidad media de extrusión: 7,4.

15.

Tras un lavado prolongado y un secado en carrete a temperatura ordinaria, el hilo obtenido presenta las características mecánicas siguientes (medidas sobre cabos unitarios-promedios de 5 medidas):

20.

- título: 1,27 dtex.
- tenacidad: 180 g/tex.
- alargamiento: 5,2 %
- módulo de elasticidad inicial: 3850 g/tex.

25.

Ejemplo 21

A una solución enfriada a 0°C conteniendo:

- 33,83 partes de diamino-4,4'-adipánilida,
- 11,23 partes de p-fenilendiamina,
- 1110 partes de una mezcla 50/50 en peso de hexametilfosfortriamida y de N-metilpirrolidona anhidras (≤ 55 ppm H₂O) se

30.

5. añaden de una vez y bajo fuerte agitación 42,08 partes de cloruro de tereftaloilo pulverulento lo que conduce a una proporción de segmentos flexibles de 16,6%. Al terminar de añadir los cloruros, se retira el baño de hilo sirviendo para la refrigeración. Se agita la mezcla viscosa homogénea obtenida durante 2 horas a temperatura ordinaria, luego se precipita, lava y seca bajo vacío a 140°C la copoliámida obtenida. Su viscosidad inherente es de 1,73.

10. Se disuelve luego a temperatura ordinaria ($\leq 25^{\circ}\text{C}$) en ácido sulfúrico al 99,85% para obtener una solución concentrada al 18% que presenta por agitación a pequeña velocidad una opalescencia pronunciada (brillo, reflejo metálico plateado). Al examen microscópico en luz polarizada, esta solución presenta campos extensos muy colorados y revela una anisotropía óptica elevada. Esta solución fluida se extruye en condiciones similares a las del ejemplo 1 pero con las modificaciones siguientes:

- 15.
- temperatura de extrusión: 25-30°C
 - baño de coagulación: agua a 15°C
- 20.
- velocidad estimada del baño en el tubo vertical: 100 m/min
 - velocidad media de extrusión (estimada): 21 m/min
 - relación velocidad de enrollamiento/velocidad media de extrusión: 4,7.
 - velocidad de arrastre del hilo coagulado: 100 m/min.

25. Después de lavar, secar y acondicionar, el hilo así obtenido presenta las características siguientes (medidas sobre cabos unitarios - promedios de 20 medidas).

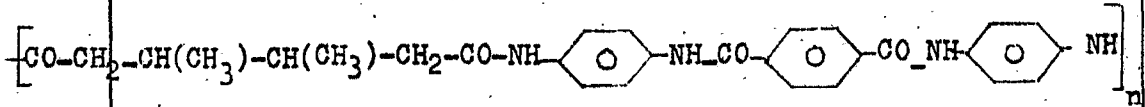
- título: 2,23 dtex.
 - tenacidad: 64 g/tex.
- 30.
- alargamiento a la rotura: 7,1 %.

- módulo de elasticidad inicial: 2035 g/tex.

Ejemplo 22

Se prepara una copoliámidada ordenada de fórmula:

5.



10.

conteniendo 25% de segmentos flexibles derivados del ácido dimetil-3,4 adípico por adición lenta en 25 minutos a 20°C de 46 partes del cloruro de ácido a 75,5 partes de diamino-,4',4'-tereftanilida disueltas en 930 partes de una mezcla exametil-fosfotriamida/N-metilpirrolidona/LiCl a 70/28/2. Viscosidad inherente del polímero: 1,55.

15.

Una solución al 18,0% en ácido sulfúrico puro al 99,87% es fluida y ópticamente anisotropa a temperatura ambiente.

20.

Se extruye esta solución como en el ejemplo 1 pero a temperatura ambiente con una velocidad de arrollamiento de 75 m/min y una relación velocidad de arrollamiento/velocidad media de extrusión de 4,8.

Tras lavado, los filamentos presentan las características siguientes:

25.

- título en dtex	1,9
- tenacidad en g/tex	44
- alargamiento %	5,4
- módulo de elasticidad inicial en g/tex	1750

NOTA

30.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse

5. constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Francia, con fecha 24 de mayo de 1.974, bajo el número 74 18524; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre:
10. PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE COPOLIAMIDAS ESTADISTICAS U ORDENADAS; caracterizándose por lo siguiente:

15. 1.- Procedimiento de obtención de copoliamidas estadísticas u ordenadas, capaces de formar composiciones conformables sulfúricas, fluidas, góticamente anisotropas a temperatura inferior a 100°C, con una viscosidad inherente de al menos 1, y constituidas por las unidades siguientes:

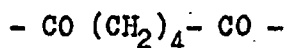


20. y eventualmente $- CO - R'' - NH -$ en las cuales al menos 5% y preferentemente de 5 a 35 % en moles del total de los radicales R, R' y R'' son radicales flexibles tetrametileno u butenileno, eventualmente sustituidos por uno u varios radicales alcoilos inferiores o átomos de halógeno, el resto de los radicales R, R' y R'' estando constituido por segmentos
25. rígidos, pudiendo ser idénticos o diferentes, cuya mayor parte elijese entre los segmentos p-fenileno, trans-ciclohexileno-1,4, trans-trans-butadienileno-1,4, piridileno-2,5 y 1,4- $\sqrt{2,2,2}$ -biciclooctileno o sus derivados sustituidos y n puede ser
30. 0 ó 1; caracterizándose porque se hace reaccionar uno o varios cloruros de diácido de fórmula $ClCO-R_n-COCl$ solos, en

estado fundido o en solución, con una o varias diaminas de fórmula $H_2N-R'-NH_2$ en solución en un disolvente polar, pudiéndose reemplazar una parte de la diamina y/o del cloruro de diácido por un cloruro, clorhidrato de aminoácido de fórmula $Cl-CO-R''-NH_2$, HCl, en donde R, R' y R'' se definen como anteriormente.

5.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las unidades recurrentes son de fórmula:

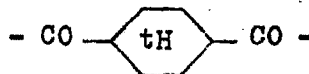
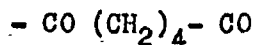


10.



3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las unidades recurrentes son de fórmula:

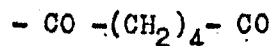
15.



20.



4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizada porque las unidades recurrentes son de fórmula:

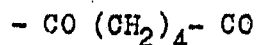


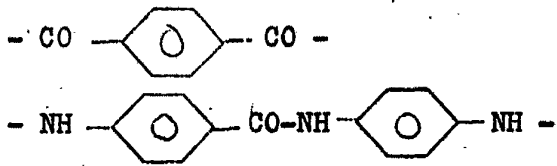
25.



5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las unidades recurrentes son de fórmula:

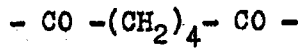
30.





5.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las unidades recurrentes son de fórmula:

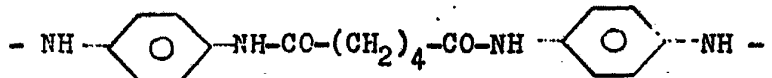


10.

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las unidades recurrentes son de fórmula:

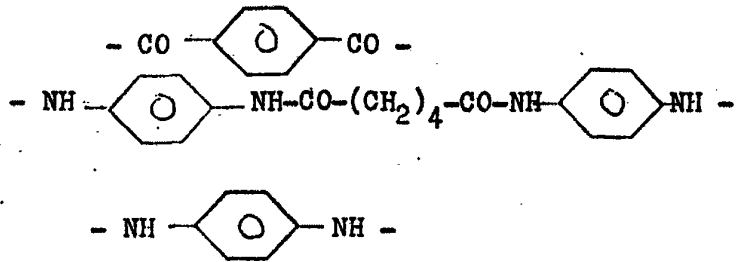


15.



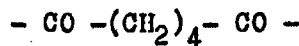
8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las unidades recurrentes son de fórmula:

20.

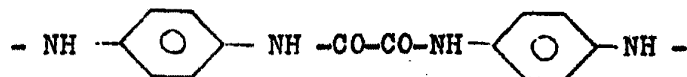


25.

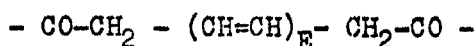
9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las unidades recurrentes son de fórmula:



30.

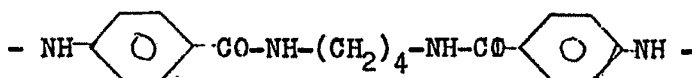


10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las unidades recurrentes son de fórmula:



5.

11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las unidades recurrentes son de fórmula:



10.

12.- Procedimiento de obtención de copoliamidas estadísticas u ordenadas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15.

Esta Memoria consta de 40 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 23 OCT. 1975

RHONE_POULENC_TEXTURE.

Firmado: L. Goeta Fernández

